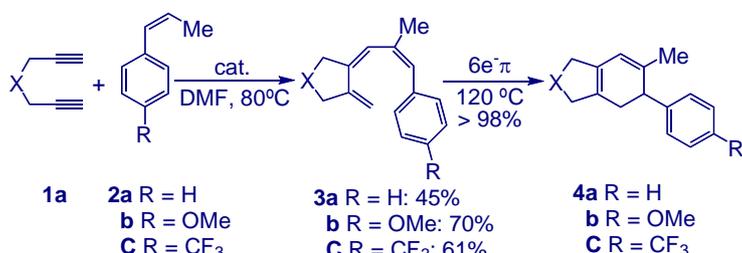


Silvia García-Rubín, Jesús A. Varela, Luis Castedo y Carlos Saá*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela
Av. das Ciencias s/n, CP: 15782 Santiago de Compostela, España
qocsaa@usc.es

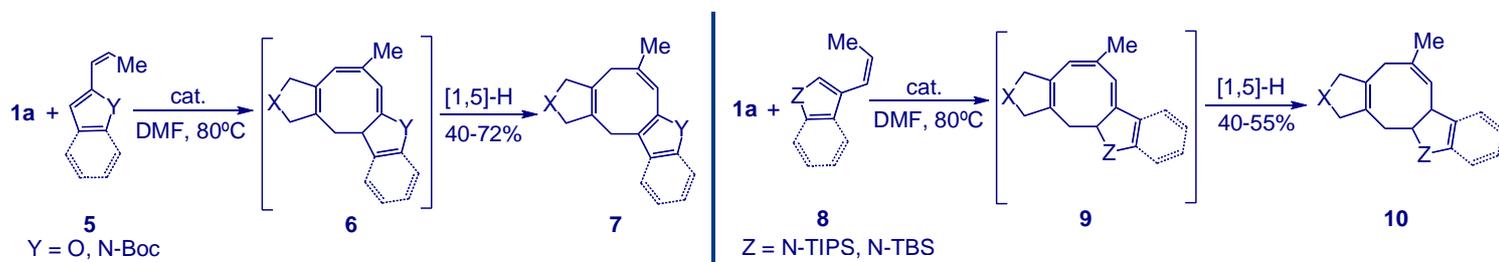
Reacciones de cicloadición "formales" catalizadas por rutenio entre 1,6-diinos y *cis*- β -metilestirenos



X = C(CO₂Me)₂ cat.: 10% [Cp**Ru*(CH₃CN)₃]PF₆ / 10% Et₄NCl

La reacción entre el 1,6-diino **1a** y el *cis*- β -metilestireno **2a** catalizada por Ru(II) dio lugar al ariltrieno **3a**, el cual, tras cierre electrocíclico de 6 e⁻ π disrotatorio, se convirtió cuantitativamente en el ciclohexadieno **4a**.¹ Se obtuvieron resultados similares con los estirenos sustituidos **2b** y **2c**.

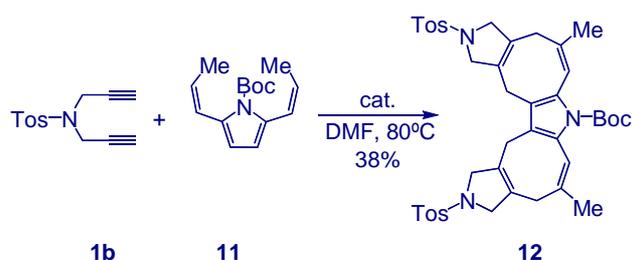
Reacciones de cicloadición "formales" catalizadas por rutenio entre 1,6-diinos y vinilheteroarenos



Cuando la reacción se llevó a cabo con otros sistemas aromáticos como los 2-(*cis*-1-propenil)heteroarenos **5** y los 3-(*cis*-1-propenil)heteroarenos **8**, se obtuvieron los ciclooctatrienos **7** y **10** con buenos rendimientos. La reacción transcurre a través de la formación inicial de los ciclooctatrienos **6** y **9** (vía cierre electrocíclico de 8 e⁻ π conrotatorio de los análogos de **3**)² seguida de una migración [1,5] de hidrógeno.

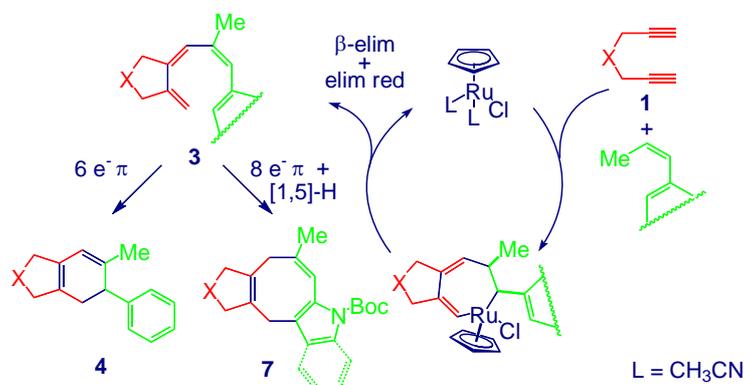
Doble reacción de cicloadición "formal" [4+2+2] catalizada por rutenio

Cuando se llevaron a cabo dos reacciones de cicloadición "formales" [4+2+2] consecutivas entre el diino **1b** y el pirrol difuncionalizado **11** se obtuvo el derivado nitrogenado pentacíclico **12** con moderado rendimiento.



Mecanismo de las reacciones de cicloadición "formales"

El mecanismo propuesto supone el acoplamiento lineal catalizado por Ru entre los diinos **1** y los arenos vinílicos para formar los arenos poliénicos **3**. Estos evolucionan, dependiendo de la naturaleza del anillo aromático, a través de un cierre electrocíclico de 6 e⁻ π o 8 e⁻ π a los compuestos ciclohexadiénicos **4** o ciclooctatriénicos **7**, respectivamente.



Agradecimientos: Este trabajo está financiado por el M.E.C. (CTQ2005-08613), Consolider Ingenio 2010 (CSD2007-00006) y por la Xunta de Galicia (2007/XA084). S.G.-R. y J.A.V. también agradecen al M.E.C. por una beca FPU y un contrato de investigador Ramón y Cajal, respectivamente.

Referencias: ¹ J.A. Varela, S. G. Rubín, C. González-Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9262.

² J.A. Varela, L. Castedo, C. Saá, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2841.