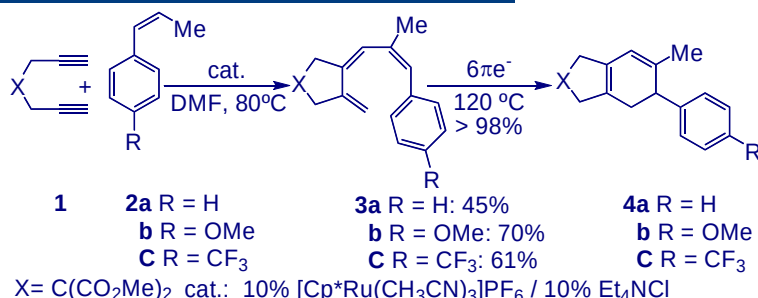


Cicloadiciones “formales” catalizadas por rutenio entre 1,6-diinos y arenos vinílicos

Carlos Saá*, Jesús A. Varela, Silvia G. Rubín, Carlos González-Rodríguez, Alejandro Varela-Fernández y Luis Castedo
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela
15782 Santiago de Compostela, Spain. Email: qocsaa@usc.es; qojavc@usc.es

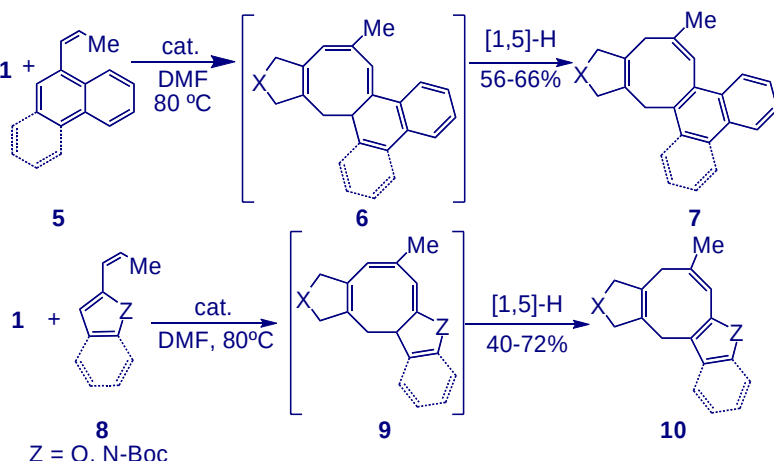
Reacciones de cicloadición “formales” catalizadas por Ru(II) entre 1,6-diinos y *cis*- β -metilestirenos

La reacción entre el 1,6-diino **1** y el *cis*- β -metilestireno **2a** catalizada por Ru(II) dio lugar al ariltieno **3a**, el cual, tras cierre electrocíclico de $6 e^- \pi$ 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 Ru(II) entre 1,6-diinos y *cis*-1-propenilarenos y *cis*-1-propenilheteroarenos

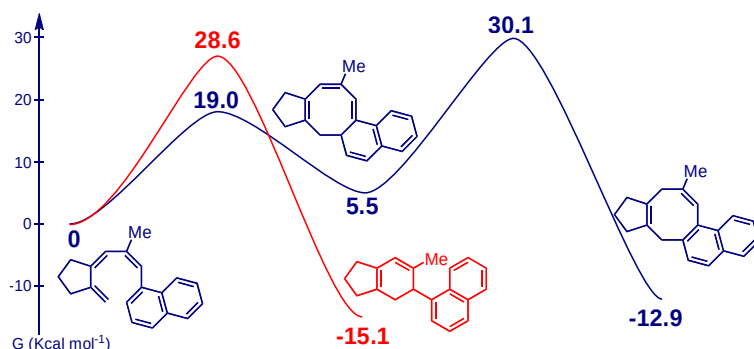
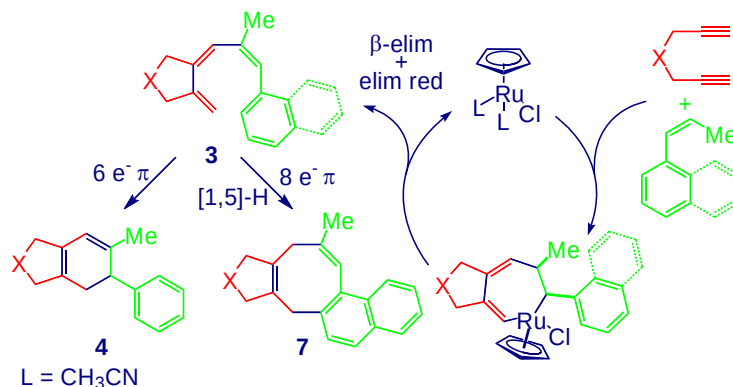
Sin embargo, cuando se emplearon sistemas policíclicos aromáticos del tipo *cis*-1-propenilarenos **5** se obtuvieron los ciclooctatrienos **7** con buenos rendimientos. La reacción transcurre a través de la formación inicial de los ciclooctatrienos **6** (vía cierre electrocíclico de $8 e^- \pi$ conrotatorio de los análogos de **3**)² seguida de una migración [1,5] de hidrógeno.



Análogos resultados se obtuvieron con los *cis*-1-propenilheteroarenos **8**.

Mecanismo de reacción y cálculos DFT

El mecanismo más probable de esta reacción implicaría el acoplamiento lineal catalizado por Ru entre el diino **1** y los arenos vinílicos para formar los arenos poliénicos de tipo **3**. Estos evolucionarían, dependiendo de la naturaleza del anillo aromático, a través de un cierre electrocíclico de $6 e^- \pi$ o $8 e^- \pi$ a los sistemas ciclohexadiénicos **4** o ciclooctatriénicos **7**, respectivamente.



Se han estudiado las reacciones de cierre electrocíclico de $6 e^- \pi$ frente a la de $8 e^- \pi$ seguida de la migración [1,5] de hidrógeno para un sistema *cis*-1-propenilarénico del tipo **5** mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G(d) (C, H, Cl), LANL2DZ (Ru), G y G[‡] a 298 K, energías en Kcal mol⁻¹).

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el M.E.C. (CTQ2005-08613) y la Xunta de Galicia (PGIDT06PXIC209041PN). S. G. R., C. G.-R. y A. V. F. agradecen al M.E.C. y a la Xunta de Galicia por becas predoctorales y J. A. V. agradece al M.E.C. por un contrato del programa Ramón y Cajal. También agradecemos al CESGA por el tiempo de computación.

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

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