

REACCIONES DE CICLOADICIÓN "FORMALES" [2+2+2] ENTRE 1,6-DIINOS Y ALQUENOS

S. García Rubín, C. González, J. A. Varela, L. Castedo y C. Saá*

Departamento de Química Orgánica y Unidad Asociada al CSIC, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela 15782 Santiago de Compostela, España qocsaa@usc.es

Las reacciones de cicloadición "formales" [2+2+2] catalizadas por rutenio entre 1,6-diinos y alquenos dieron lugar a los ciclohexadienos 3 y 4 dependiendo de la naturaleza del alqueno utilizado:

$$X = \prod_{\substack{k \in C(CO_2Me)_2}}^{R_1} \frac{ [Cp*Ru(CH_3CN)_3]PF_6 (10\%)}{Et_4NCl (10\%)} \times X = \prod_{\substack{k \in C(CO_2Me)_2}}^{R_1} \frac{R_1}{R_2}$$

Entrada	Alqueno	Producto	Rdto. (%)
1		XXXXXX	54
2			
3	↑	XXXXX	52
4	OMe	X OMe	57
5	CO ₂ Me	X OMe OMe	47

$$X = + \bigvee_{n} Y = \frac{[Cp*Ru(CH_3CN)_3]PF_6 (10\%)}{Et_4NCl (10\%)}$$

$$X = C(CO_3Me)_3$$
Acetona, 46°C

Entrada	Alqueno	Producto	Rdto. (%)
		XXX	29
2	\bigcirc	XXXX	92
3	Ů	N N	37
4	Ů		11
5	Å.	and .	60

La formación de los ciclohexadienos 3 y 4 puede ser explicada a partir del rutenaciclo intermedio III: a) en el caso de alquenos cíclicos, III sufriría una eliminación reductora para dar los ciclohexadienos 4, b) en el caso de alquenos acíclicos, una β -eliminación seguida de una eliminación reductora daría lugar a los 1,3,5-hexatrienos 2, que experimentan un cierre electrocíclico de $6\pi e^{-}$ para dar los ciclohexadienos tipo 3.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el M.E.C. (Proyecto BQU2002-02135), FEDER y Xunta de Galicia (Proyecto PGIDT03PXIC20909PN). J. A.Varela y C. González también agradecen al M.E.C. por un Contrato Ramón y Cajal y una beca F.P.I. (BES-2003-0839) respectivamente. S. García Rubín agradece a la Fundación Segundo Gil Dávila por una beca predoctoral.

Referrencias: 1 Varela, J. A.; Castedo, L.; Saá, C. J. Org. Chem. 2003, 68, 8595.

² a) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Ogawa, R.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1998, 63, 9610. b) Yamamoto, H.; Ogawa, R.; Kawaguchi, K.; Tatsumi, K.; Itoh, K. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4310.