

**MODOS REACIONAIS DO 3,3-DIMETILCICLOPROPENO
COM CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

Ulf Schuchardt

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
13.100 Campinas, S. P., Brasil*

(Recebido em 21/08/1980)

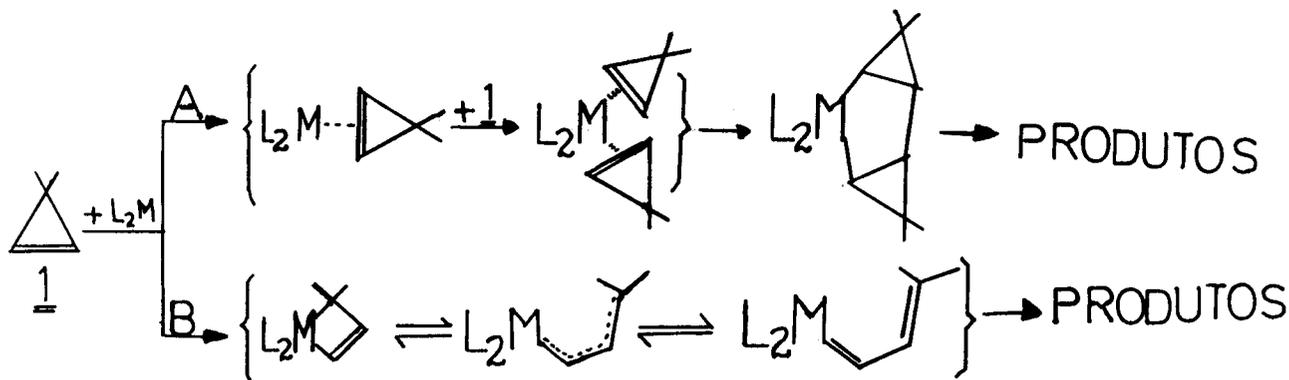
Os ciclopropenos têm uma ligação dupla carbono-carbono altamente tensionada e são, portanto, muito reativos com compostos de metais de transição. Um complexo de platina, onde o ciclopropeno está ligado através de sua ligação dupla, é conhecido já há muitos anos¹.

3,3-dimetilciclopropeno **1** tem dois grupos funcionais, a ligação dupla e o anel de três membros, que devem interagir com o composto de metal de transição. Ambas as possibilidades podem ser verificadas, dependendo do metal e dos outros ligantes ligados ao metal (esquema 1)².

No passo A ocorre a ligação sucessiva de duas moléculas de **1** por meio de ligações π com o metal. Através da adição oxidativa, o derivado metalaciclopentano é formado, o qual, através de uma reação posterior com **1**, produz ciclooligomeros. Este tipo de reação pode ser realizada na presença de catalisadores de níquel (0) e paládio (0).

Na presença de complexos de níquel (0) modificados com triorganilfosfano, **1** é ciclodimerizado para 3,3,6,6-tetrametil-*trans*-tricyclo[3,1,0,0^{2,4}]hexano³ **2**. Níquel bis(ciclooctadieno-1,5), sozinho, leva à formação de diferentes oligomeros de cadeia aberta⁴. Os compostos de paládio (0) sem o ligante triorganilfosfano, também ciclodimerizam **1** para **2**. Ao contrário do que ocorre com o catalisador de níquel (0), também a ciclotetramerização de **1** é verificada numa extensão de 15%, formando três isômeros de **3**, mas nenhum ciclotrímero⁵. O ciclotrímero 3,3,6,6,9,9-hexametil-*trans*- σ -trishomobenzeno **4** pode ser sintetizado a partir de **1**, com rendimento aproximadamente quantitativo, utilizando-se um catalisador de paládio (0) modificado com triorganilfosfano³ (esquema 2).

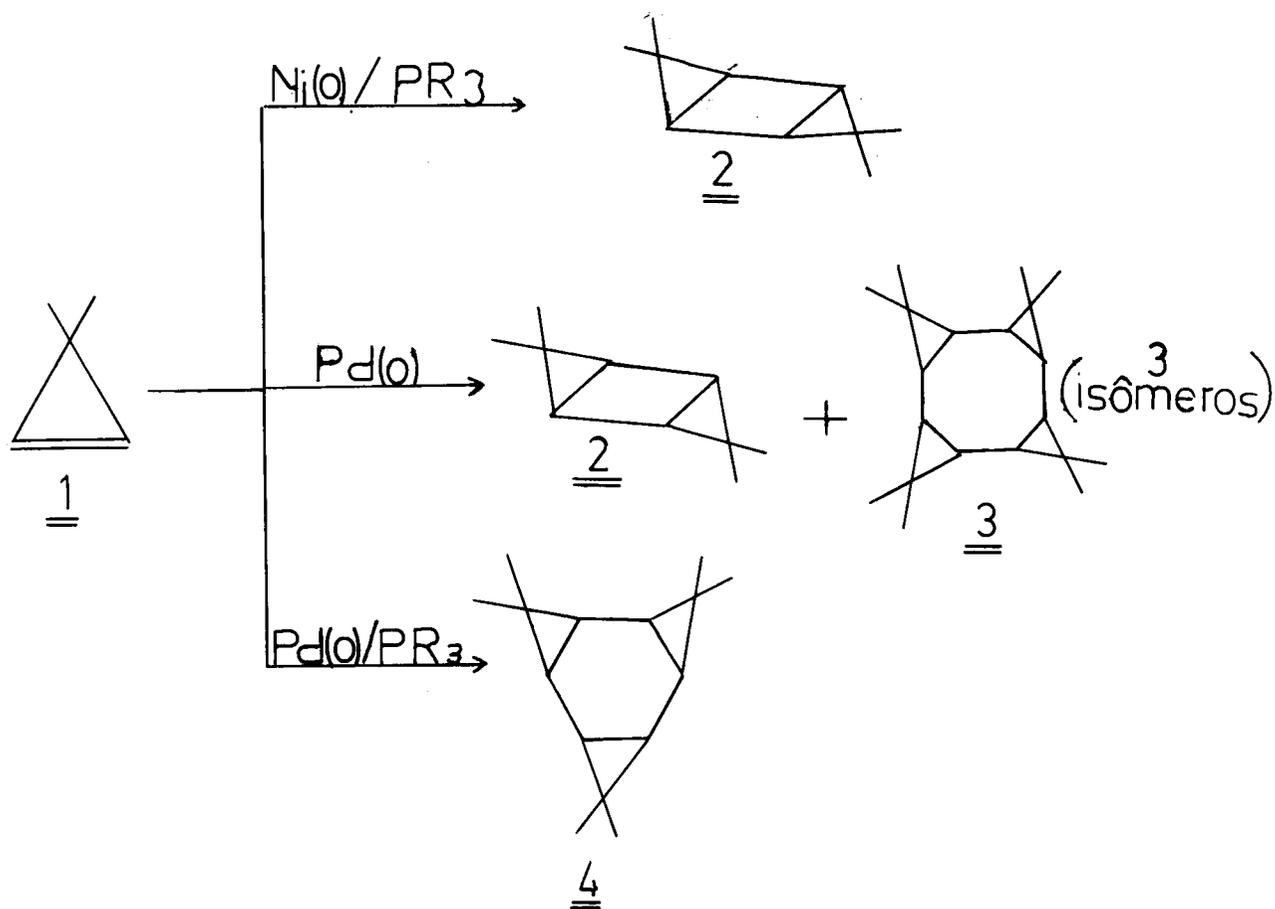
Na presença de catalisadores de níquel (0) modificados com triorganilfosfano, **1** pode ser cooligomerizado com



Esquema 1. Modos reacionais do 3,3-dimetilciclopropeno **1** com catalisadores de metais de transição.

acrilato de metila fornecendo cotrímeros⁶: quatro 2:1 e dois 1:2. Mudando-se os grupos organil do fosfano, pode-se dirigir a reação no sentido da formação dos produtos desejados. Níquel tetracarbonilo cataliza a ciclotrimerização de duas moléculas de **1** com uma de CO, à temperatura ambiente, para formar tetrametil- σ -bishomopentadienona com

rendimentos⁷ de até 54%, enquanto que um catalisador de paládio (0) modificado com trialquilfosfano forma, sob as mesmas condições, a hexametil- σ -trishomotropona, com rendimento de 89%, a partir⁸ de três moléculas de **1** e uma de CO. Pode ser mostrado que o mecanismo destas ciclo- e cooligomerizações de **1** envolve um intermediário



Esquema 2. Ciclooligomerização de 3,3-dimetilciclopropeno com catalisadores de metais de transição.

metalacíclopentano (ver esquema 1) isolando-se o composto α, α' -dipiridil-niquelacíclopentano, sob a forma de cristais de coloração verde-escuro, com um rendimento⁹ de 92%. O derivado rodia-cicloheptano também foi isolado, a partir da reação do cloreto de ródio tris(trifenilfosfina) com três moléculas¹⁰ de 1. Ambos os complexos foram bem caracterizados através de métodos físicos, incluindo análises de raio-X. Através da reação com compostos fortemente coordenantes, eles sofrem eliminação redutiva, formando os ciclooligômeros 2 e 4.

Além da reação da ligação dupla, 1 pode também sofrer a abertura do anel, através da interação com metal de transição (passo B do esquema 1). Isso é observado quando 1 reage com os dialquilesteres dos ácidos fumárico ou maleico, na presença de bis(ciclooctadieno)níquel (0), como catalisador. Nestas codimerizações, a estereoquímica do éster é mantida e obtém-se os ésteres *trans*- ou *cis*-3-dimetilvinilciclopropano-1,2-dicarboxílico com rendimentos de 70% e 55%, respectivamente⁴. Quando 1 reage com Fe₂(CO)₉, a abertura do anel pode ser conseguida de maneira estequiométrica e o dimetilvinilcarbeno ligado ao metal de transição é capturado através da inserção de CO.

Obtém-se assim o (4,4-dimetibuta-1,3-dienona)ferro tricarbonylo, sob a forma de um composto amarelo, estável ao ar, com um rendimento¹⁰ de 70%.

- ¹J. P. Visser, A. J. Schipperijn, J. Lukas, D. Bright e J. J. de Boer, J. Chem. Soc. D, 1266 (1971); J. Organomet. Chem. 47, 433 (1973).
- ²P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer e U. Schuchardt "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis", Vol. 3 p. 271, Plenum Press, New York (1979).
- ³Paul Binger, G. Schroth e J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. Internat. Edit. 13, 465 (1974).
- ⁴P. Binger e J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. Internat. Edit. 13, 466 (1974).
- ⁵P. Binger, J. McMeeking e U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, no prelo (1980).
- ⁶P. Binger, resultados não publicados.
- ⁷P. Binger e A. Brinkmann, Chem. Ber. 111, 2689 (1978).
- ⁸P. Binger e U. Schuchardt, Angew. Chem. 87, 715 (1975); Angew. Chem. Internat. Edit. 14, 706 (1975).
- ⁹P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger e Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 135, 404 (1977).
- ¹⁰P. Binger, B. Cetinkaya e C. Krüger, J. Organomet. Chem. 159, 63 (1978).