

## MODOS REACIONAIS DO METILENOCICLOPROPANO COM CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Ulf Schuchardt

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

(Recebido em 21/08/80)

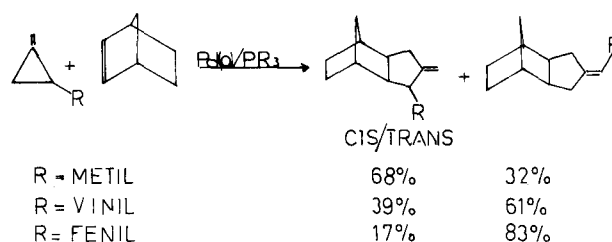
Os metilenociclopropanos são olefinas altamente reativas que, na presença de catalisadores de metais de transição, sofrem interessantes transformações; podem ser ciclodimerizadas e ciclotrimerizadas, envolvendo intermediários do tipo metalociclopentanos e metalocicloheptanos. Em certos casos ocorre a clivagem da ligação  $\sigma$  carbono-carbono<sup>1</sup>.

No metilenociclopropano (1), estão presentes dois grupos funcionais, a ligação dupla carbono-carbono e o ciclo de três membros contendo os três átomos de carbono. Como as ligações  $\sigma$  no anel não são equivalentes, existem três modos reacionais segundo os quais 1 pode reagir com metais de transição (esquema 1).

Somente dois deles, ou seja, a reação da ligação dupla (passo A) e a abertura do anel na ligação C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> do anel de três membros (passo C), ocorrem através do ataque direto do metal, embora a abertura do anel na vizinhança da ligação dupla (passo B) ocorra durante os rearranjos (passo D e E).

Compostos de níquel (0) reagem com duas moléculas de 1, através de uma adição oxidativa para formar o derivado níquelaciclopentano (passo A). A partir deste intermediário, é formado o dispiro|2,1,2|octano 2 através de uma eliminação redutiva, embora o 5-metileno-spiro|4,2|heptano 3 seja produzido através do rearranjo ciclopropilmetil/3-butenil (passo E), seguido de uma eliminação redutiva<sup>2</sup>.

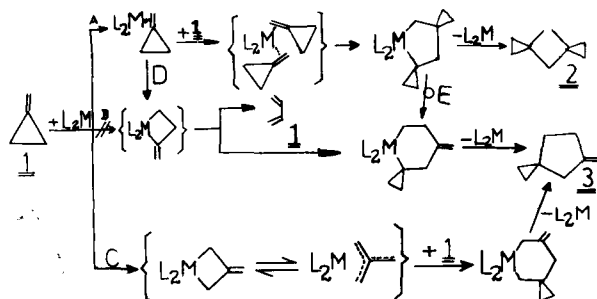
Se o ligante no composto de níquel (0), L<sub>2</sub>Ni (L = tris-(o-fenil-fenil)fosfito), ou o próprio metilenociclopropano (i.e. 2,2,3,3-tetrametil-metilenociclopropano) for muito volumoso, somente uma olefina pode coordenar-se ao com-



Esquema 2 - Codimerização de metilenociclopropano substituído na posição 2, com norborneno, catalisada por paládio (0).

posto de níquel. Aquecendo-se então o complexo  $\pi$  formado, o níquel insere-se na ligação C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> do anel de três membros (passo D), e butadieno<sup>3</sup> e 2,3,3-trimetil-1,4-pentadieno<sup>4</sup> serão formados, respectivamente.

A clivagem da ligação C-C oposta à ligação dupla torna-se a única reação quando a ciclo- ou codimerização de 1, ou então, de metilenociclopropanos substituídos na posição 2 é efetuada na presença de catalisadores de paládio (0) (passo C)<sup>5</sup>. O complexo organometálico intermediário de paládio com tris(metileno)metano é formado, e este complexo reage em seguida com uma segunda molécula de 1, através de uma inserção da ligação dupla. A eliminação redutiva produz então o composto 3 com rendimento quantitativo. Olefinas tensionadas tais como norborneno, norbornadieno, ou dicitlopentadieno, ou o próprio etileno (mas não 1-, 2- ou n-alcenos sem ligação dupla tensionada) são também inseridas no tris(metileno)metano intermediário, resultando na formação de metilenociclopentanos substituídos nas posições<sup>6</sup> 3,4. Também olefinas ativadas tais como acrilato de metila, fumarato de dialquila, maleato de dialquila e sorbiato de metila, podem ser codimerizadas com 1, para formar os respectivos metilenociclopentanos substituídos<sup>7</sup>, tornando essa reação muito versátil. Na reação de 1 com aleno, catalisada por paládio, são formados não somente o codímero 1,3-dimetilenociclopentano, mas também o cotrímero 1,3,6-trimetilenocicloheptano<sup>8</sup>. O 1,1-dimetilaleno e o 1,2-ciclononadieno formam também codímeros de cadeia aberta, através da transferência do hidrogênio na posição<sup>8</sup>  $\beta$ .



Esquema 1 - Modos reacionais do metilenociclopropano catalisado por metais de transição<sup>1</sup>.

Evidência para a formação do complexo intermediário tris(metileno)metano-paládio é dada pela reação de metileno-ciclopropano substituído na posição 2 com, por exemplo, norborneno, onde são formados dois produtos diferentes (esquema 2)<sup>9</sup>.

Metileno-ciclopropanos que apresentam grupos metilas nas posições 2 e 3 sofrem abertura do anel na ligação C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>, em presença de compostos de paládio (0), em contraste com o que ocorre com o composto 1 sem substituinte. Através da eliminação β e da transferência de um próton, são formados penta-1,4-dienos que apresentam grupos metila como substituintes, não ocorrendo nenhuma ciclodimerização<sup>9</sup>.

<sup>1</sup>P. 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).

<sup>2</sup>M. J. Doyle, J. McMeeking e Paul Binger, J. Chem. Soc., Chem. Comum. 1976, 376.

<sup>3</sup>W. Englert, P. W. Jolly e G. Wilke, Angew. Chem. 83, 84 (1971); Angew. Chem. Internat. Edit. 16, 77 (1971).

<sup>4</sup>P. Binger, resultados não publicados.

<sup>5</sup>P. Binger e U. Schuchardt, Angew. Chem. 89, 254 (1977); Angew. Chem. Internat. Edit., 16, 249 (1977).

<sup>6</sup>P. Binger e U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, no prelo (1980).

<sup>7</sup>P. Binger e U. Schuchardt, publicação em preparação.

<sup>8</sup>Binger e U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, 1063 (1980).

<sup>9</sup>A. Germer, Tese de doutoramento, Universidade de Bochum (1978).

## NOVIDADE CIENTÍFICA

### REATIVIDADE DE DERIVADOS DIBROMADOS DO ÁCIDO CINÂMICO E ESTEREOQUÍMICA DOS PRODUTOS DE ELIMINAÇÃO\*

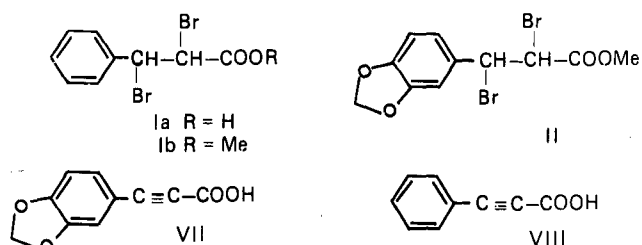
J. Rego de Sousa e M. A. Diamantino Boaventura

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

(Recebido em 01/09/80)

Com o objetivo de preparar bicíclis tipo norbornadieno através de reações de Diels-Alder com o 6,6-dimetilfulveno, foram sintetizados derivados monobromados dos ácidos trans-cinâmico e trans-3,4-metilenodioxicinâmico. As seqüências de reações que conduziram a estes dienófilos mostraram alguns aspectos interessantes, seja na reatividade dos derivados dibromados I e II, seja na estereoquímica dos produtos de eliminação<sup>1</sup>.

A reação de adição de bromo ao ácido trans-cinâmico em CCl<sub>4</sub> em ebulição, dá um produto limpo que vai cristalizando no decurso da reação. Entretanto, devido à insolubilidade do ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico em CCl<sub>4</sub> a quente, o bromo foi adicionado ao seu éster metílico. Parte da massa escura resultante, após evaporação do solvente, foi tratada com metanol como tentativa de purificação, porém o produto cristalino obtido foi identificado como o α-bromo-β-metoxi-β-(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila (III). O restante da massa escura foi dissolvida em



éter etílico e tratada com uma solução a 10% de tiosulfato de sódio para eliminar o excesso de bromo, no entanto, a substância branca, resultante após elaboração, foi identificada como o α-bromo-β-hidroxi-β-(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila (IV). Em vista destes resultados submeteu-se o α,β-dibromo-β-fenilpropionato de metila (Ib) a tratamento semelhante, todavia recuperou-se o material de partida. Estes resultados pressupõem que a