

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)⁹.

Metileno-ciclopropanos que apresentam grupos metilas nas posições 2 e 3 sofrem abertura do anel na ligação C¹-C², 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 ciclodimerização⁹.

¹P. 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).

²M. J. Doyle, J. McMeeking e Paul Binger, J. Chem. Soc., Chem. Comum. 1976, 376.

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

⁴P. Binger, resultados não publicados.

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

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

⁷P. Binger e U. Schuchardt, publicação em preparação.

⁸Binger e U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, 1063 (1980).

⁹A. Germer, Tese de doutoramento, Universidade de Bochum (1978).

NOVIDADE CIENTÍFICA

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

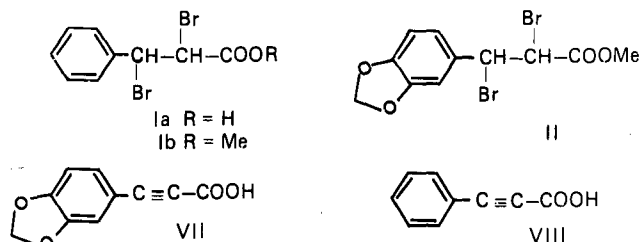
J. Rego de Sousa e M. A. Diamantino Boaventura

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

(Recebido em 01/09/80)

Com o objetivo de preparar bicíclon 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 eliminação¹.

A reação de adição de bromo ao ácido trans-cinâmico em CCl₄ em ebulição, dá um produto limpo que vai cristalizando no decurso da reação. Entretanto, devido à insolubilidade do ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico em CCl₄ 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

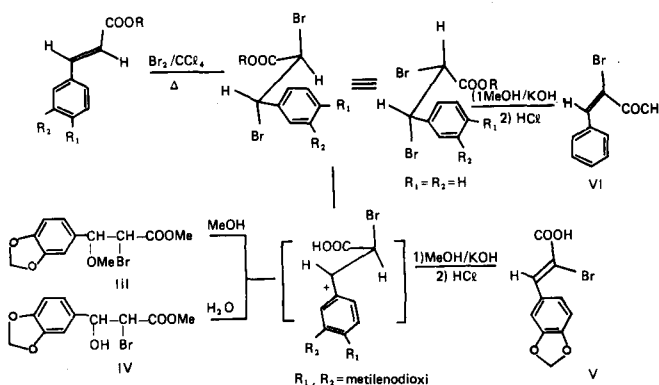


éter etílico e tratada com uma solução a 10% de tiosulfato de sódio para eliminar o excesso de bromo, no entanto, a substância branca, resultante após elaboração, foi identificada como o α-bromo-β-hidroxi-β-(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila (IV). Em vista destes resultados submeteu-se o α,β-dibromo-β-fenilpropionato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

substituição de bromo por metoxila e hidroxila em II, envolveu um mecanismo SN_1 , com uma significativa participação do grupo metilenodioxi na estabilização do carbocation benzílico. Assim, para a reação de eliminação posterior, foi utilizado o α,β -dibromo- β -(3,4-metilenodioxi-fenil)-propionato de metila sem purificação prévia.

A influência do grupo metilenodioxi se fez notar igualmente no mecanismo das reações de eliminação, através da estereoquímica das olefinas obtidas. Assim, tratamento do α,β -dibromo- β -(3,4-metilenodioxi-fenil)-propionato de metila (II) e do ácido α,β -dibromo- β -fenilpropiónico (Ia) com hidróxido de potássio metanólico em ebulição², conduziu apenas aos ácidos trans- α -bromo-3,4-metilenodioxi-cinâmico (V) e cis- α -bromocinâmico (VI) respectivamente, acompanhados dos ácidos 3,4-metilenodioxi-fenilpropíonico (VII) e fenilpropíonico (VIII). Quando o tempo de aquecimento foi prolongado, a eliminação foi total, sendo obtidos somente os produtos VII e VIII.

Mecanicamente, estas reações poderiam ser representadas conforme o esquema abaixo:



A estereoquímica do produto de eliminação depende também da base utilizada. Assim, uma solução do ácido α,β -dibromo- β -fenilpropíonico (Ia) em piridina, deixada em repouso durante 13 dias em ausência de luz³, conduziu aos ácidos trans-cinâmico e trans- α -bromocinâmico. De fato, uma reação de desidroalogenação E_1 acompanhada de uma reação de desalogenação se justifica neste caso, já que a piridina é uma base relativamente fraca com alto grau de nucleofilicidade, daí a estereoquímica preferencialmente trans para a olefina resultante da desidroalogenação.

O ácido cis- α -bromocinâmico foi convertido em seu isômero trans, por aquecimento em solução de CCl_4 , em presença de bromo, em quantidade catalítica.

O quadro seguinte apresenta um resumo da presente comunicação.

REAGENTE	PRODUTO	P.F. do Produto C	Rendimento (%)
MeOH		101	75
H ₂ O		88	66
KOH/MeOH 25%		109	60
KOH/MeOH 25%		171	8
KOH/MeOH 25%		120	54
KOH/MeOH 25%		138	12
N ₃		132	15
N ₃		126	45

¹Maria Amélia Diamantino, Boaventura. *Reações de Diel-Alder do 6,6-dimetilfulveno e do 6,6-difenilfulveno com alguns dinófilos*. Belo Horizonte, Instituto de Ciências Exatas da UFMG, 1979. Tese de Mestrado.

²M. Reimer. Preparation of phenylpropionic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 :2510, 1942.

³G. F. H. Green & A. G. Long. Compounds related to the steroid hormones. Part II. The action of hydrogen bromide on 2-bromo-3-oxo- Δ^1 -5 α -steroids. *J. Chem. Soc.*, :2532, 1961.

* Trabalho patrocinado na UFMG pelo CNPq, CAPES e convênio Departamento de Química-FINEP.