

Addizione regioselettiva del complesso Pd-etenyliciclopropano a bifenoli idrossilati di origine naturale

Giovanna Delogu^a, Cristina de Candia^a, Davide Fabbri^a, Maria Antonietta Dettori^a

^e
Jacques Salaün^b, Jean Ollivier^b

^aC.N.R. Istituto di Chimica Biomolecolare-Sez. Sassari, Trav. La Crucca 3, Loc. Balduca - Li Punti, 07040 SASSARI

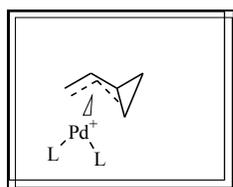
^bC.N.R.S. Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay – Lab. des Carbocycles (UMR 8615). Bât.420 Université de Paris-Sud, 91405 ORSAY

L'anello ciclopropanico e il bifenile idrossilato sono due strutture ampiamente diffuse in Natura. Ciascuna di queste strutture è presente in molti estratti vegetali i quali manifestano importanti proprietà agrochimiche e farmacologiche. Sebbene siano presenti solo limitati esempi, sono stati isolati e caratterizzati bifenoli legati ad unità ciclopropaniche o a piccoli cicli (ciclobutani, ciclopentani) [1].

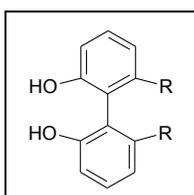
Il progetto in corso ha applicato la procedura, messa a punto dal gruppo francese, di addizione del complesso Pd-etenyliciclopropano **1** a nucleofili [2]. La regioselettività dell'attacco nucleofilo è strettamente correlabile con il carattere *soft* o *hard* del nucleofilo utilizzato.

I bifenoli utilizzati (**2-5**) presentano un asse di simmetria C_2 [3] la cui struttura è reminiscente di strutture naturali, o nel caso del deidrodieugenolo **5**, il bifenile è presente in Natura.

Tutti i bifenoli utilizzati hanno mostrato elevata reattività nei confronti del complesso Pd-etenyliciclopropano **1**. Il prodotto maggioritario o esclusivo della reazione è un bifenile idrossilato, a simmetria C_2 , con due unità ciclopropilideniche la cui regiochimica è governata da un attacco *soft* del dianione del bifenolo, ovvero alla posizione 3 del complesso Pd-etenyliciclopropano **1**.



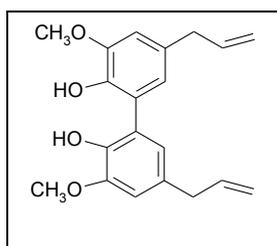
1



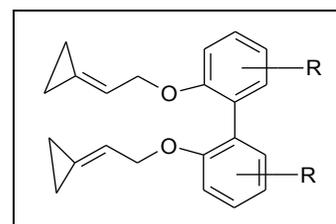
2 R = H

3 R = OH

4 R = OCH₃



5



attacco soft

E' stata osservata, seppure in basse concentrazioni e in determinate condizioni sperimentali, la presenza del prodotto con una sola unità ciclopropilidenica derivante da un attacco alla posizione 1 del complesso Pd-etenyliciclopropano (attacco *hard*). La regiochimica della reazione che porta all'isomero con attacco *hard* è stata indagata approfonditamente al fine di individuare i fattori che governano questo comportamento, inusuale, per anioni con caratteristiche *soft*.

E' in corso lo studio dell'attività agrobiologica dei nuovi derivati bifenilici. L'unità ciclopropilidenica presente nel bifenile permetterà la trasformazione in altri derivati biologicamente attivi (ciclobutanoni, ammino acidi).

Bibliografia

[1] Shiruzi, Y.; Yamada, K. *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1385. Fukuyama, Y.; Asakawa, Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1991**, 2737. Degnan, A. P.; Meyers, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2762. [2] Stolle, A.;

Ollivier, J.; Piras, P.P.; Salaün, J.; de Meijere, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4051-4067. [3] Delogu, G.; Fabbri, D. *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, *8*, 759.