

L. Escalante E., C. González-Rodríguez †, J. A. Varela, C. Saá\*

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España

†Departamento de Química Orgánica, Universidad de Oxford, 12 Mansfield Road, Oxford, OX1 3TA, Inglaterra.

e-mail: calos.saa@usc.es

Recientemente hemos descrito la carbociclación de 5-, 6- y 7-alquinales en presencia de cantidades variables de ácido trifluoroacético para dar las correspondientes cicloalquenonas (esquema 1).<sup>1</sup>

Se ha observado que los alquinales terminales dan lugar a *endo* cicloalquenonas mientras que los alquinales no terminales dan lugar a *exo* cicloalquenonas (Tabla 1)

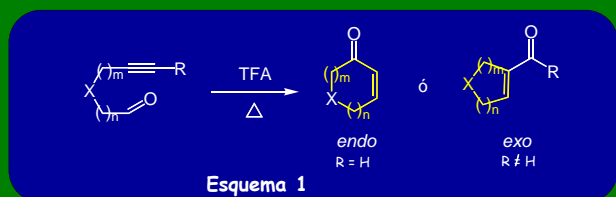


Tabla 1.- Carbociclación de 5- y 6-alquinales en TFA

Entrada	Alquinal	Cicloalquenona	Rendimiento (%)
1 <sup>a</sup>			90
2 <sup>a</sup>			70
3 <sup>a</sup>			65
4 <sup>a</sup>			82
	1d' X=C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> 1d' X=NTs		62
5 <sup>a</sup>			60
	1f R=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		60
	1g R=Ph		83
6 <sup>b</sup>			90
7 <sup>c</sup>			63
	4b R=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		67
8 <sup>c</sup>			57

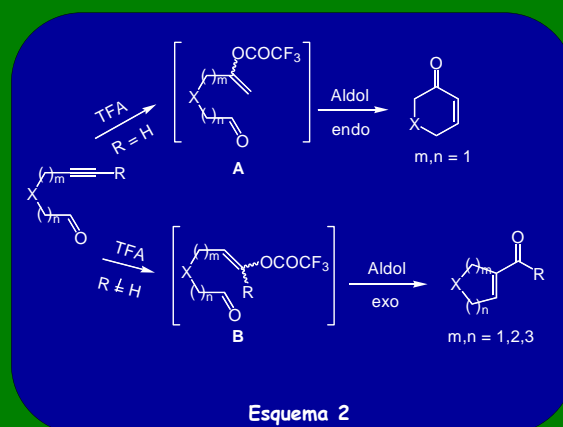
<sup>a</sup> Condiciones A: 0.5 mmol del alquinal en 3 mL de TFA en un tubo sellado a 90 °C durante 1-2 h. <sup>b</sup> Condiciones B: 0.5 mmol del alquinal en DCE y 20 eq. de TFA en un tubo sellado a 90 °C durante 1-2 h. E = CO<sub>2</sub>Me

Tabla 2.- Cicloisomerización de 7-alquinales no terminales en TFA

Entrada	Alquinal	Cicloheptenona	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1			92
2			74
3			56
4			74
5			59
6			77 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Condiciones A. <sup>b</sup> Condiciones B. X = C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>

## Mecanismo de la Carbociclación



**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por el MICINN (CTQ2008-06557) y la Xunta de Galicia (2007/XA084 y INCITE08PXIB209024PR). C.G.R. también agradece a la Xunta de Galicia por el contrato postdoctoral Ánxeles Alvariño (AA.08-68) y L.E. Agradece a la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho (Fundayacucho -Venezuela) por la beca predoctoral.

**Referencias:** <sup>1</sup> González-Rodríguez, C.; Escalante, L.; Varela, J.; Castedo, L.; Saá, C. *Org. Lett.*, 2009, 11, 7, 1531.