

Hidrólise, aromatização e descarbonilação: processo sintético ou anti-sintético?

Andreas A. von Richthofen* (PG), Liliana Marzorati (PQ), Cláudio Di Vitta (PQ)

andreas.albert.87@gmail.com

Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: Reações em cascata, extrusão queletrópica, descarbonilação

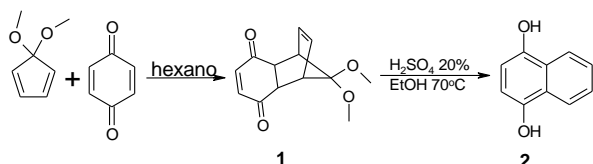
Introdução

Transformações em cascata são importantes do ponto de vista sintético, pois propiciam a formação de várias ligações químicas em apenas uma etapa, economizando tempo, solvente, operações unitárias, etc. Usualmente busca-se o rápido aumento da complexidade molecular, como exemplificado em diversos relatos¹. Neste trabalho, exploramos uma sequência de reações em cascata, na qual, apesar da redução da complexidade molecular, obtêm-se compostos aromáticos com padrão de substituição pouco trivial, dificilmente acessíveis por outros métodos.

Resultados e Discussão

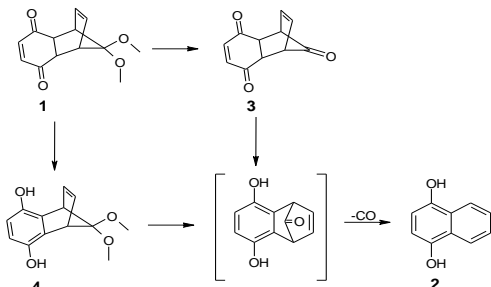
O aduto **1**, obtido pela cicloadição entre benzoquinona e 1,1-dimetoxiciclopentadieno², quando aquecido em solução aquosa ácida, é rápida- e quantitativamente transformado no composto aromático **2** (Figura 1).

Figura 1: Preparação do naftaleno-1,4-diol



Porém, se a temperatura for cuidadosamente controlada (55°C), é possível isolar uma mistura dos compostos **2** e **3** (Figura 2). Assim, acreditamos que a desacetilização de **1** seja a etapa inicial, seguida pela enolização/aromatização e pela extrusão de CO.

Figura 2: Possíveis etapas na formação de **2**



Ainda que não se possa descartar a possibilidade de parte do aduto **1** sofrer enolização/aromatização antes da hidrólise da função cetal, resultando no composto **4** (Figura 2), esta hipótese nos parece improvável, pois a presença de **4** nunca foi constatada, espectroscopicamente.

Embora a sequência da Figura 2 pareça sinteticamente desfavorável, pois a complexidade estrutural de **1** é perdida, se empregarmos como dieno o 1,1-dimetóxi-2-bromociclopentadieno², o processo gera produtos de difícil obtenção por outras vias³ (por exemplo: o ainda inédito 5-bromonaftaleno-1,4-diol (Tabela 1; Entrada 3), que podem servir algumas finalidades como eletrônica molecular⁴).

Tabela 1. Reagentes utilizados e produtos obtidos.

Entrada	Dieno	Dienófilo	Produto
1			
2			
3			
4			

Conclusões

O processo em cascata apresentado neste trabalho pode conduzir à formação de sistemas aromáticos com funcionalização peculiar.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

¹ Parsons P. J. e outros *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195 e referências citadas.

² Eaton P. E., Hudson R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2769.

³ Kita Y. e outros *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6208; Fries K., Kohler E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 496.

⁴ Weber E. e outros *New J. Chem.* **2013**, *37*, 601.