

Estudos Direcionados para a Síntese de um Modelo para o Núcleo Estrutural de Furanoeliangolídeos

Gíllian M. Angreves¹ (IC), Dênis P. de Lima¹ (PQ), Mauricio G. Constantino² (PQ) e Adilson Beatriz¹ (PQ)* e-mail: adilson@nin.ufms.br

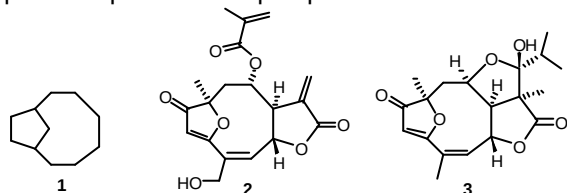
¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

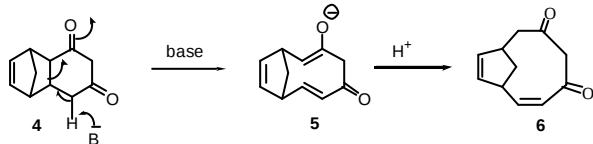
Palavras Chave: furanoeliangolídeos, retro-michael, biciclo[6.2.1]undecano

Introdução

Sistemas bicíclicos com ponte possuem aspectos estruturais de considerável interesse, tanto do ponto de vista teórico como sintético. A elaboração de métodos eficientes para a preparação desses sistemas tem sido um desafio para os químicos orgânicos sintéticos. O esqueleto carbônico biciclo[6.2.1]undecano (**1**) é objeto de estudos de vários grupos de pesquisas, pois a estrutura é um bom precursor de produtos naturais como taxanos e seus derivados¹. Outros produtos naturais como goiazensolídeo (**2**), eremantolídeo (**3**) e diversos outros furanoeliangolídeos contêm em suas estruturas este núcleo e suas sínteses têm sido exploradas por diversos pesquisadores².



Intencionados em preparar estes sistemas bicíclicos, imaginamos que isso poderia ser efetuado por fragmentação de uma ligação interna entre os anéis de um triciclo[6.2.1.0]undecano do tipo **3**, funcionalizado adequadamente, conforme mecanismo apresentado abaixo:

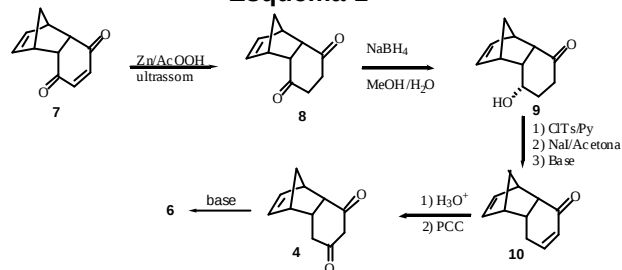


Resultados e Discussão

O esquema **1** mostra a rota sintética escolhida para a preparação do triciclo **4**, afim de submetê-lo à fragmentação desejada através de uma reação de retro-Michael (**4** → **6**): O ceto-álcool **9** foi preparado a partir do aduto de Diels-Alder **7**. A cetona α,β-insaturada **10** seria obtida após 3 etapas. No entanto, quando tentamos a substituição do grupo mesilato do álcool correspondente, por iodo, seguido de aquecimento com a intenção de promover uma

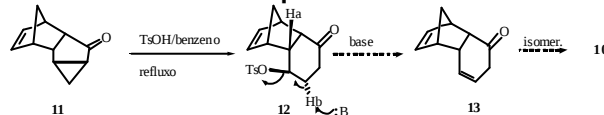
reação de eliminação para produzir **10**, apenas misturas complexas foram obtidas.

Esquema 1



A reação do mesilato do álcool **9** com NaH em THF anidro, levou à obtenção do ciclopropano **11** (esquema **2**). O tratamento de **11** com excesso de *p*-TsOH, em benzeno, produziu o tosilato **12**, que possui uma estrutura adequada para sofrer uma reação de eliminação na porção esperada para nossos futuros propósitos:

Esquema 2



Encontram-se em andamento os estudos da reação de eliminação do composto **12**, usando-se várias bases. Uma outra maneira de preparar **10** está sendo conduzida em nosso laboratório, usando-se uma rota descrita na literatura³.

Após purificação por cromatografia de coluna de sílica gel, todas as substâncias foram caracterizadas por dados de RMN de ¹H e de ¹³C.

Conclusões

A etapa-chave para a obtenção do sistema biciclo[6.2.1]undecano não foi ainda bem sucedida. No estágio atual, estamos contornando alguns problemas na rota planejada, de forma a atingir nossos objetivos.

Agradecimentos

À Fundect, CNPq, e Kardol Ind. Química Ltda.

¹ Constantino, M. G. et al. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 264.

² Minnaard, A. et al. *Tetrahedron* **1999**, 55, 2146.

³Takano, S. *et al.* Synthesis **1993**, 948-950.