

SÍNTESE DE 6,6-DIMETIL-3-OXABICICLO[3.1.0]HEXAN-2-ONA

André L. Desiderá (IC), Elson S. de Alvarenga (PQ)*, Vânia M. T. Carneiro (PG), Diego P. Sangi (IC).

elson@ufv.br

Departamento de Química - CCE, UFV, Viçosa – MG.

Palavras Chave: piretróides, furfural, γ -lactonas.

Introdução

Devido ao desenvolvimento de mecanismos de resistência aos inseticidas piretróides¹, torna-se necessária a constante pesquisa em busca de compostos biologicamente mais ativos que os encontrados comercialmente. A 6,6-dimetil-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-ona [1] pode ser convertida facilmente em vários derivados do ácido *cis*-crisantêmico [2]^{2,3,4}, precursor na síntese de piretróides. Desta forma, este trabalho consiste na síntese da lactona bicíclica [1] a partir do furfural [3] utilizando reação de fotoadição de isopropanol a γ -lactona (5*H*)furan-2-ona [4] como etapa chave nesta rota sintética.

Resultados e Discussão

A primeira reação desta rota sintética consiste na conversão do furfural [3] em (5*H*)furan-2-ona [4] por meio de oxidação de Baeyer-Villiger⁵. A γ -lactona [4] foi dissolvida em isopropanol dentro de um recipiente de quartzo e irradiada ($\lambda = 254$ nm) utilizando-se lâmpada de mercúrio de baixa pressão levando a obtenção de 4-(1'-hidroxi-1'-metiletil)-4,5-dihidro-2(3*H*)furanona [5] em rendimento quantitativo (Veja Figura 1).

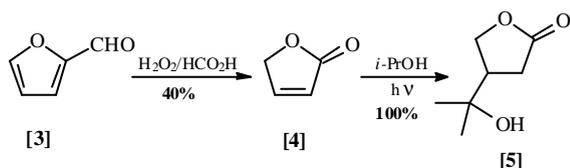


Figura 1. Síntese de 4-(1'-hidroxi-1'-metiletil)-4,5-dihidro-2(3*H*)furanona [5] a partir do furfural [3].

O álcool terciário [5] foi submetido a reação de desidratação com PCl_5 em diclorometano produzindo os alquenos [6a] e [6b] em 90% de rendimento global, sendo o alqueno [6a] o produto principal da reação. A mistura de alquenos [6] foi submetida à reação com PBr_3 e sílica gel em diclorometano levando ao produto da adição de HBr 4-(1'-bromo-1'-metiletil)-4,5-dihidro-2(3*H*)furanona [7] em 39% de rendimento. Como alternativa para conversão do composto [5] em [7] pode-se dissolver [5] em diclorometano na presença de 1 equi. molar de piridina e adicionar lentamente 2/3 equi. molar de PBr_3 seguido da adição de sílica gel levando a

formação do composto [7] em 50% de rendimento. A última etapa da síntese de 6,6-dimetil-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-ona [1] consiste na adição de *tert*-butóxido de potássio a uma solução de [7] em THF para retirada de um H α à carbonila e subsequente formação do anel de 3 átomos de carbono com eliminação de Br formando o composto [1] em 40% de rendimento (Ver Figura 2).

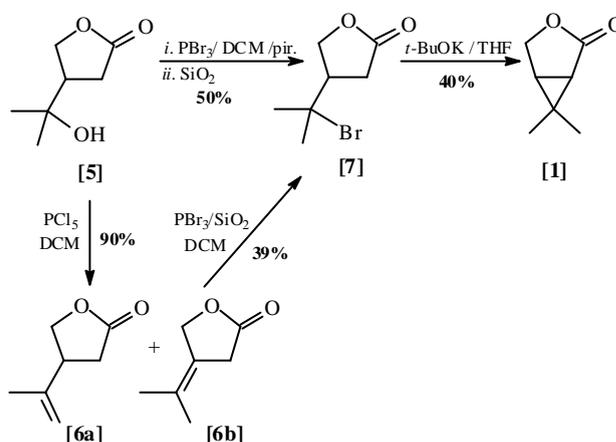


Figura 2. Síntese de 6,6-dimetil-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-ona [1] a partir de [5].

Os produtos de cada etapa da rota sintética foram purificados por cromatografia em coluna e identificados pelo uso de espectroscopia IV, RMN ¹H, RMN ¹³C e EM.

Conclusões

A 6,6-dimetil-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-ona [1], importante precursor para síntese de piretróides, foi sintetizada a partir do furfural [3] em 8% de rendimento global utilizando-se como etapa chave desta síntese uma reação de adição fotoquímica de isopropanol a (5*H*)furan-2-ona [4].

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPEMIG.

¹ Pridgeon, J. W. *et al.* *Pestic. Biochem. & Physiol.* **2002**, 73, 149.

² Sevrin, M.; Hevesi, L.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3915.

³ Takano, S. *et al.* *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 931.

⁴ Mann, J.; Weymouth-Wilson, A. *Carbohydr. Res.* **1991**, **216**, 511.

⁵ Näsman, J. H. *Org. Synth.* 2002, 68, 162.