

Utilização do linalol para a preparação de éteres cíclicos

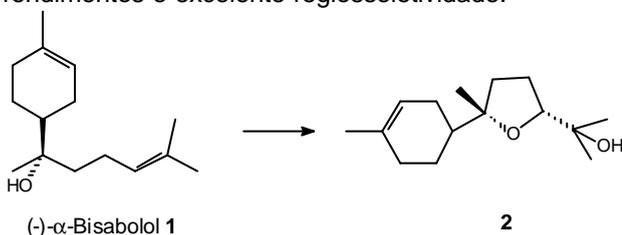
Lúcia Helena Brito Baptistella (PQ)*, Cintia Hansen Volpato (IC)

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Unicamp - *lhbb@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: linalol, cicloeterificação, tetraidrofurano.

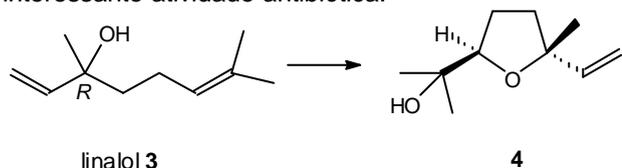
Introdução

Estudos anteriores realizados pelo grupo demonstraram que álcoois γ,δ -insaturados como aquele presente no sesquiterpeno bisabolol **1** (esquema 1) podem ser utilizados em reações de cicloeterificação catalisadas por titanoceno (Cp_2TiCl_2), formando tetraidrofuranos como **2** em bons rendimentos e excelente regiosseletividade.¹



Esquema 1. Ciclieterificação do bisabolol

No presente trabalho apresentamos os resultados iniciais de estudos de cicloeterificação do linalol **3**, um monoterpene com odor agradável presente em uma grande variedade de óleos essenciais, visando a preparação de sistemas tetraidrofurânicos como **4** que, por sua vez, contém os requisitos estruturais adequados para a preparação de um importante fragmento da tuberina, um alcalóide terpênico com interessante atividade antibiótica.²



Esquema 2. Cicloeterificação do linalol

Resultados e Discussão

Recentes pesquisas revelam uma nova fonte natural de linalol, o óleo extraído do manjeriço³ (*Ocimum basilicum*), aparentemente bastante condizente às exigências de conservação ambiental de nossos dias.

A purificação do óleo de manjeriço para extração do linalol é feita em coluna de sílica. Os melhores resultados foram obtidos com eluente hexano/diclorometano, onde o monoterpene de interesse representa 35% em massa do óleo bruto.

A partir do linalol puro, vários testes foram efetuados para a reação de oxidação, que poderia permitir a cicloeterificação.

Inicialmente, foram utilizadas as mesmas condições empregadas com o bisabolol **1**, isto é, hidroperóxido de *tert*-butila e titanoceno empregando heptano como solvente. Os resultados (tabela 1, entrada 1) não foram satisfatórios, observando-se a formação do produto desejado em baixíssimo rendimento. Modificações foram realizadas, como o tipo de solvente, a quantidade do catalisador e a utilização ou não de peneira molecular,⁵ no entanto os resultados também não foram adequados, com baixos rendimentos de **4** ou então decomposições (tabela 1, entradas 2 e 3).

Tabela 1. Reações para cicloeterificação do linalol **3**

Entrada	Condições	Resultados
1	heptano, 2,5 eq. t-BuOOH, 65°C, 1h, 0,2 eq. Cp_2TiCl_2	26% de 4
2	diclorometano, 1,5 eq. t-BuOOH, t.a., 48h, 0,05 eq. Cp_2TiCl_2 , peneira molecular	1% de 4
3	heptano, 1,5 eq. t-BuOOH, de 0°C (3,5h) a t.a (22h), 0,05 eq. de Cp_2TiCl_2	Decomposição
4	diclorometano, 1,2 eq. AmCPB, 0°C, 30min	81% de 4

* Devido aos múltiplos produtos de difícil separação originados, os rendimentos apresentados são cromatográficos

Testou-se então uma reação com ácido *meta*-cloroperbenzóico⁶ e, com o emprego de condições bastante suaves (entrada 4, tabela 1), observou-se a formação do tetraidrofurano desejado de forma bastante seletiva, em bons rendimentos.

Conclusões

Conforme esperado, em ambos os métodos testados não há seletividade estérica, gerando diastereoisômeros na proporção 1:1. A separação dos enantiômeros será feita posteriormente por derivatização.

Agradecimentos

Ao SAE-Unicamp pela bolsa

¹ Baptistella, L. H. B.; Giunti-Dias, A. J. L.; 27ª Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador, Ba, 2004, QO-255.

² Taber, D.F.; Bhamidipati, R.S.; Thomas, M.L. *J.Org.Chem.* **1994**, 59, 3442.

³ Ereno, D. “Perfume de manjerição” em *Pesquisa FAPESP* **2006** (120), 72. Projeto desenvolvido pelo Dr. Nilson Borlina Maia, do Instituto Agronômico de Campinas, em cooperação com a empresa Linax, de Votuporanga. SP.

⁴ Della Sala, G.; Giordano, L.; Lattanzi, A.; Proto, A.; Scettri, A. *Tetrahedron*, **2000**, 56, 3567

⁵ Lattanzi, A.; Della Sala, G.; Russo, M.; Scettri, A. *Synlett* **2001**, 9, 1479

⁶ Urones, J.G.; Díez, D.; Marcos, I. S.; Basabe, P.; Lithgow, A. M.; Moro, R. F.; Garrido, N. M.; Escarena, R. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 3691