

Reações de álcoois terciários derivados de naftoquinonas, com trifenilfosfina e iodo.

Andrea R. da Silva (PG)*, Aurélio B. B. Ferreira (PQ). (andrea.rosane@oi.com.br)

Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 23851-970.

Palavras Chave: Naftoquinonas, trifenilfosfina-iodo.

Introdução

A alilação, benzilação e metilação de compostos carbonilados gerando álcool, consiste em um importante método para formação de ligação C-C.¹ Reações deste tipo vem sendo desenvolvidas pelo nosso grupo utilizando-se naftoquinonas como a β -lapachona (1), α -lapachona (2), lapachol (3) e 2-metoxi-lapachona (4) gerando álcoois terciários.

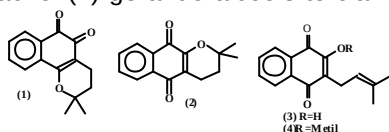


Figura 1: Naftoquinonas.

Segundo dados encontrados na literatura, a combinação de trifenilfosfina e iodo (ver abaixo) consiste em método para a obtenção de olefinas a partir de álcoois e ésteres terciários^{2,3}.

Com base nesses dados resolvemos estudar as reações de álcoois terciários sintetizados por nós (figura 2) com trifenilfosfina e iodo.

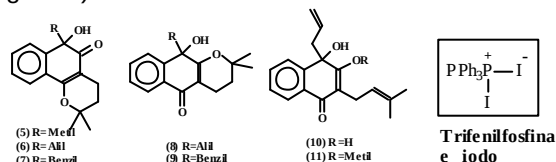


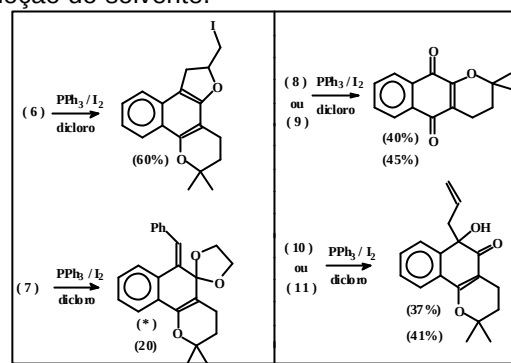
Figura 2: Álcoois terciários. Sistema Trifenilfosfina-iodo.

Resultados e Discussão

As reações foram feitas em diclorometano, agitação magnética (em alguns casos até 48 horas) e temperatura ambiente. A trifenilfosfina e o iodo foram usados com um excesso de 0,2 mmol em relação a naftoquinona. Após o tempo de reação foi adicionado ao meio, solução 5% de NaHSO₃ mantendo-se a agitação por 10 minutos, em seguida fez-se extração com água, adicionou-se sulfato de sódio anidro. A purificação foi feita em coluna de sílica tendo como eluente hexano/acetato.

Observou-se que o composto (5) praticamente não reagiu, foram isolados ainda outros dois produtos que não foram caracterizados ainda, porém em pouquíssima quantidade. O álcool (6) gerou um composto onde ocorreu uma ciclização com a adição de um iodo a dupla ligação. Com o composto (7) observa-se a desidratação esperada, contudo o produto só pôde ser caracterizado após a proteção da carbonila com etilenoglicol, pois antes

disso ocorria a degradação do mesmo após a remoção do solvente.



(*) Foi caracterizado após a proteção da carbonila,

Figura 3: Produtos obtidos.

Com os reagentes (8) e (9) o sistema trifenilfosfina-iodo, age como um eliminador dos grupos alil e benzil, regenerando a naftoquinona (2).

Com os álcoois (10) e (11) obteve-se a formação do composto (6), o que é esperado para reações do lapachol (3) em meio ácido, porém é inesperado neste caso. Houve também a formação de outros dois sub-produtos que ainda estão sendo analisados.

Conclusões

Obteve-se a olefina esperada apenas na reação do composto (7). Nas outras reações os resultados foram distintos. Para o reagente (5) praticamente não houve formação de produto. A reação de maior rendimento foi onde ocorreu a ciclização e adição de iodo a dupla ligação, porém este produto foi inesperado. Com os álcoois (8) e (9) ocorreu a regeneração da α -lapachona. Nas reações com (10) e (11) ocorreu a formação do composto (6), porém ainda falta caracterizar dois subprodutos.

Agradecimentos

Capes. _____

¹ Chan, T. H. e Yang, Y. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3863.

² Alvarez-Manzaneda, E. J.; Chahbo un, R.; Torres, E. C.; Alvarez, E.; Alvarez-Manzaneda, R.; Haidour, A. e Ramos, J. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45,4453.

³ Alvarez-Manzaneda, E. J.; Chahbo un, R.; Torres, E. C.; Alvarez, E.; Alvarez-Manzaneda, R.; Haidour, A. e Ramos, J. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46,1075.