

# Reações de oxidação de derivados de *cis*-octalinas mediadas por TTN

Helena M. C. Ferraz (PQ),<sup>†</sup> Vânia M. T. Carneiro (PG), Luiz F. Silva Jr. (PQ)\*

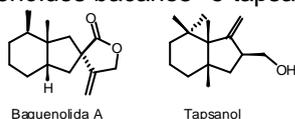
\* luizfsjr@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo SP, Brasil.

Palavras Chave: trinitrato de tálio, *cis*-octalinas, *cis*-hidrindanos.

## Introdução

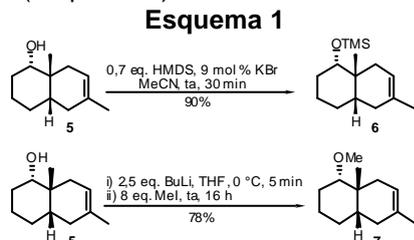
Muitos produtos naturais possuem um sistema *cis*-hidrindânico em sua estrutura molecular, tais como os sesquiterpenóides bacanos<sup>1</sup> e tapsanos<sup>2</sup>.



Na última década, nosso grupo de pesquisa estudou a construção de sistemas *cis*-hidrindânicos através de reações de contração de anel promovidas por tálio(III).<sup>3,4</sup> Neste trabalho apresentaremos os resultados do estudo sobre a reatividade de uma série de *cis*-octalinas e de *cis*-octalonas com trinitrato de tálio (TTN) em MeCN e peneira molecular 3Å a 0 °C.

## Resultados e Discussão

Os substratos **1**, **2**, **3**, **4**, e **5** foram preparados seguindo procedimentos descritos na literatura.<sup>4,5</sup> O álcool **5** foi transformado no éter de silício **6** e no éter metílico **7** (Esquema 1).



Ao serem submetidos à reação com TTN em MeCN a 0 °C na presença de peneira molecular 3Å, os substratos **1** e **2** levaram aos produtos de contração **8** e **9**, respectivamente, em rendimentos moderados (Tabela 1, entradas 1 e 2). O produto **8** foi obtido como uma mistura de diastereoisômeros na proporção de 9:2 e o produto **9** como uma mistura *cis:trans* 1:1. Em condições semelhantes, o álcool **5** levou a formação de uma mistura de diversos produtos, da qual foi possível isolar apenas o derivado glicólico **10**, como uma mistura de diastereoisômeros na proporção de 5:1, em 20 % de rendimento (entrada 3). O éter metílico **7** levou ao produto de contração **11**, porém em apenas 17% rendimento (entrada 4). Já o éter de silício **6** levou ao derivado glicólico **10** (entrada 5) em rendimento superior ao obtido com o substrato não protegido **5**. Na reação das octalonas **3**

e **4** foi possível isolar apenas os produtos de adição **12** e **13**, respectivamente (entradas 6 e 7). Os produtos **11**, **12** e **13** foram isolados como um único diastereoisômero.

**Tabela 1.** Oxidação de olefinas com 1,1 eq. de TTN em MeCN e peneira molecular 3Å a 0 °C.

| Entrada | Substrato | Produto (Rendimento)                       |
|---------|-----------|--|
| 1       |           | <br><b>8</b> (50%)                         |
| 2       |           | <br><b>9</b> (40%)<br><i>cis:trans</i> 1:1 |
| 3       |           | <br><b>10</b> (20%)                        |
| 4       |           | <br><b>11</b> (17%)                        |
| 5       |           | <br><b>10</b> (54%)                        |
| 6       |           | <br><b>12</b> (16%)                        |
| 7       |           | <br><b>13</b> (30%)                        |

## Conclusões

A reação de diversas octalinas e octalonas com tálio(III) leva a diferentes produtos, dependendo principalmente do padrão de substituição do substrato. Estes resultados poderão ser úteis na síntese de terpenóides contendo o esqueleto *cis*-hidrindânico ou *cis*-decalínico.

## Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Silva, L. F., Jr. *Synthesis* **2001**, 671.

<sup>2</sup> Rasmussen, U. et al. *Planta Med.* **1981**, 43, 336.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>3</sup> Ferraz, H. M. C.; Silva, L. F., Jr. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 548.

<sup>4</sup> Ferraz, H. M. C.; Vieira, T. O.; Silva, L. F., Jr. *Synthesis* **2006**, 2748.

<sup>5</sup> Ferraz, H. M. C. et al. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1990.  
† in memoriam, 1948-2007.