

Reações em CTF do epóxido do aduto toluoquinona-ciclopentadieno com nucleófilos de enxofre.

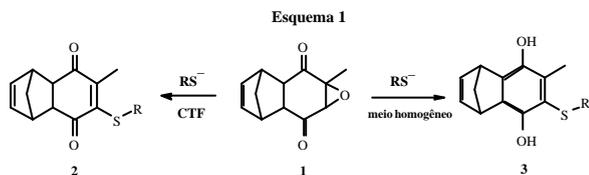
José Eduardo Pandini Cardoso Filho (PG), Andreas Albert von Richthofen (IC),
Liliana Marzorati (PQ), Blanka Wladislaw (PQ), Claudio Di Vitta* (PQ)
“e-mail: cldvitta@iq.usp.br”

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05641 900, São Paulo, SP.

Palavras Chave: benzoquinona, catálise de transferência de fase, epóxido

Introdução

1,4-Benzoquinonas 2,3-substituídas, embora amplamente distribuídas na natureza¹, não são trivialmente sintetizadas em laboratório. Uma possível rota de síntese de 2-metil-3-tiobenzoquinonas seria: i) abertura o epóxido **1**, com NaSR, para obter **2** (Esquema 1); ii) pirólise dos adutos **2**. Porém, reações de **1** com NaSR, em meio homogêneo, produziram somente os aromáticos **3**². Assim, tomamos por objetivo deste trabalho estabelecer condições de reação do aduto **1** com nucleófilos de enxofre nas quais ocorresse apenas a abertura do anel do epóxido, com formação exclusiva de **2**.



Em uma comunicação anterior, relatamos que a reação de **1** com NaSMe, em CTF (DCM/água/NaOH), havia rendido uma mistura de compostos, provavelmente dissulfanilados, porém livre de **3** ($R=Me$)³.

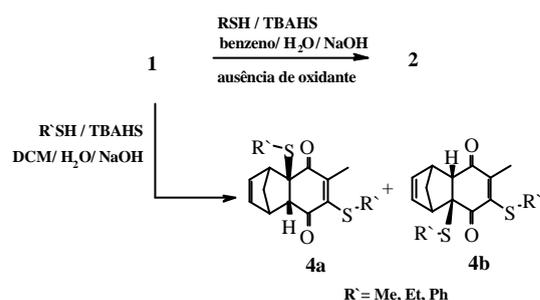
Resultados e Discussão

O aduto **1** foi preparado⁴ e tratado com nucleófilos usando-se o sistema DCM/água/NaOH, sob intensa agitação, na presença de quantidades catalíticas de $(n-Bu)_4NHSO_4$, utilizando-se, como precursores dos nucleófilos o metanotiol, etanotiol e o tiofenol. Após o consumo total de **1** (por CCD), as fases foram separadas, o solvente foi evaporado e o resíduo foi separado em coluna cromatográfica. A análise, por RMN de H, dos produtos isolados mostrou que estes realmente se tratavam de compostos bis-sulfanilados, nos quais os hidrogênios das junções dos anéis apresentam-se na forma de dubletes ($J=3,9\text{Hz}$). Portanto, propõe-se, para estes compostos as estruturas *cis-endo* **4a** e **4b**⁵ (Esquema 2).

Uma possível explicação para a formação dos adutos **4** seria: i) produção intermediária de **2** conforme Esquema 2; ii) sulfanilação *in situ* de **2**, nos carbonos das junções dos anéis, devido à

presença, no meio reacional, de espécies eletrofílicas de enxofre. Estas últimas seriam dissulfetos, formados devido à existência de ar no sistema, ou eletrófilos produzidos pela reação de RS^- com DCM⁶. Para evitar a formação destes eletrófilos, decidimos trabalhar sob atmosfera inerte e usar benzeno em vez de DCM. Com tais modificações foi possível evitar a formação de **4**, obtendo-se os adutos mono-sulfanilados **2**, em bons rendimentos (Esquema 2).

Esquema 2



R' = Me, Et, Ph

Outros epóxidos de adutos (2,5- e 2,6-dimetilbenzoquinona-ciclopentadieno e benzoquinona-ciclopentadieno⁴) também foram submetidos às reações com NaSPh, em CTF, e forneceram apenas os adutos do tipo **2**, conforme Esquema 2.

Conclusões

O uso de DCM, como solvente, em condições de CTF, levou à obtenção de compostos dissulfanilados. Para a produção dos adutos mono-sulfanilados, o uso de benzeno, em atmosfera inerte, mostrou-se adequado.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas.

¹ Thompson, R.H. *Naturally Occurring Quinones*, 2nd ed, Academic: New York, 1971.

² Gates Jr., J. W.; O'Brien, D. F. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2593.

³ Di Vitta, C. Livro de resumos, p.30, QO-13, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2006.

⁴ Alder, K.; Flock, F.H.; Beumling, H.; *Ber.* **1960**, 93, 1896.

⁵ Wladislaw, B.; Di Vitta, C.; Marzorati, L.; Campos, I. P. A.; Luchini, V. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2625.

⁶ Wenschuh, E.; Hesselbarth, F. *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1991**, 59, 133; Hesselbarth, F.; Wenschuh, E. *Heteroatom Chem.* **1992**, 3, 631.