

Uso de CTF em reações de abertura de epóxidos de adutos alquilbenzoquinonas-ciclopentadieno.

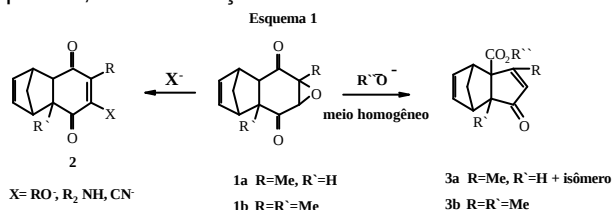
José Eduardo Pandini Cardoso Filho (PG), Andreas Albert von Richthofen (IC), Liliana Marzorati (PQ), Blanka Wladislaw (PQ), Júlio Zukerman-Schpector (PG), Claudio Di Vitta* (PQ)
 "e-mail: cldvitta@iq.usp.br"

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 destes compostos seria: i) abertura o epóxido **1**, com nucleófilos, para obter **2** (Esquema 1); ii) pirólise dos adutos **2**. Porém, reações de **1** com alcóxidos, em meio homogêneo, produziram somente os compostos **3**² (Esquema 1). Assim, tomamos por objetivo deste trabalho estabelecer condições de reação do aduto **1** com nucleófilos de oxigênio, nitrogênio e carbono, nas quais ocorressem apenas a abertura do anel do epóxido, com formação exclusiva de **2**.



Para atingir este intento, decidimos empregar condições de CTF, que podem propiciar um aumento da relação nucleofilicidade/basicidade³.

Resultados e Discussão

Os compostos **1a** e **1b** foram preparados pela epoxidação, usando-se $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_3^{2-}$, dos adutos entre a toluoquinona e a 2,5-dimetilbenzoquinona e o ciclopentadieno, conforme descrito na literatura⁴.

As reações com nucleófilos de nitrogênio (aziridina) e carbono (sal de sódio do malonato de dietila e cianeto de sódio) foram realizadas em CTF (catalisador Aliquat 336/benzeno/ H_2O) mas, não levaram à formação de qualquer produto, mesmo sob aquecimento.

Posteriormente, empregamos nucleófilos de oxigênio (EtO^- e MeO^-), em condições de CTF. Após consumo total de **1** (acompanhamento por CCD), as fases foram separadas, e o solvente foi evaporado. A análise do produto de reação, por RMN de ^1H , indicou que este não mais continha os hidrogênios do sistema norbornênico e que apenas uma carbonila estava presente. Após obter este produto em forma cristalina, a sua difração de raios

X (Figura 1) revelou a estrutura **4** para este composto.

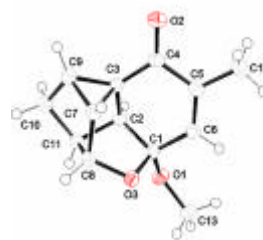
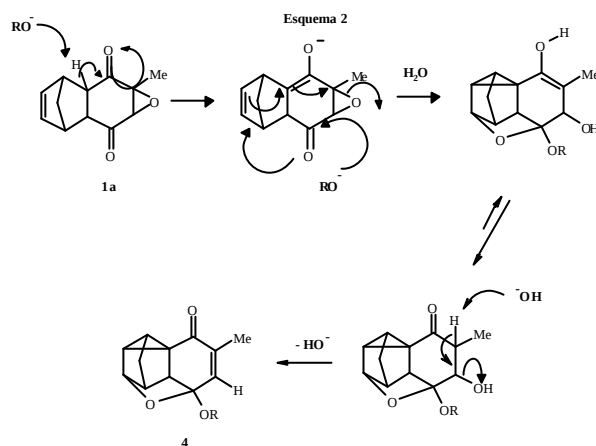


Figura 1 - Difratoograma obtido para **4** (R=Me)

Um possível mecanismo para a formação de **4** está mostrado no Esquema 2.



Conclusões

O aduto **1a** reagiu com alcóxidos, em CTF, levando a um produto resultante do ataque do nucleófilo sobre a carbonila, e não de abertura do anel do epóxido.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas.

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

² Herz, W.; Iyer, V. S.; Nair, M. G. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3519.

³ Starks, C. H.; Liotta, C. L.; Halpern, M. *Phase-Transfer Catalysis*, Chapman & Hall Inc, New York, **1994**, p. 421.

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