

Reatividade de dienófilos derivados da 2,5-dimetil-*para*-benzoquinona em reações de Diels-Alder com o ciclopentadieno.

Marciana P. Uliana (PG), Ygor W. Vieira (PG), Maria C. Donatoni (PG), Laís B. Silva (IC), Timothy J. Brocksom (PQ) *.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos – SP, Brasil.

*e-mail: brocksom@terra.com.br

Palavras Chave: Diels-Alder, *para*-benzoquinonas, reatividade.

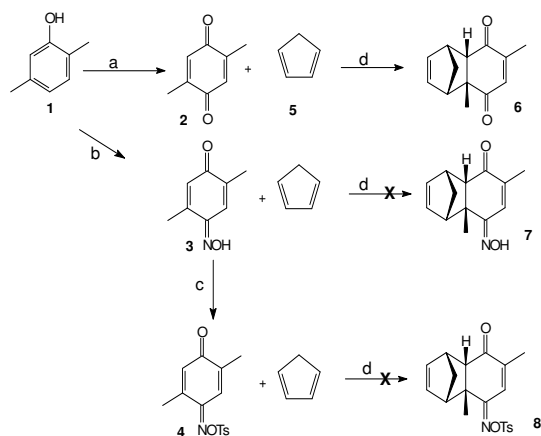
Introdução

A reação de Diels-Alder¹ continua sendo de enorme utilidade em síntese orgânica pela sua eficiência, e seu estudo aliado a novas tecnologias é essencial para seu entendimento.

Neste trabalho foram realizados estudos da síntese de dienófilos derivados da 2,5-dimetil-*para*-benzoquinona através de modificações estruturais simples² e de suas reatividades frente às reações de Diels-Alder com o ciclopentadieno.

Resultados e Discussão

O estudo da síntese e a reatividade dos diferentes dienófilos frente às reações de Diels-Alder está representada no esquema abaixo.



Esquema 1. reações e condições: a) O₂, Co(II)salen, DMF, 90% b) NaNO₂, HCl 10M, EtOH, 84% c) TsCl, Py, N₂, CH₂Cl₂, 88% d) dienófilo: ciclopentadieno (1:2) em diversas condições (Tabela 1).

As condições reacionais e as conversões ao cicloaduto estão apresentadas na Tabela 1, onde a relação molar entre o dienófilo e o ciclopentadieno é de 1:2. Todas as reações foram efetuadas pelo menos duas vezes.

Tabela 1. Conversão das reações de Diels-Alder entre 2,5-dimetil-*para*-benzoquinona e o ciclopentadieno.

Condições	(h)	Cicloaduto 6
t.a em CH ₂ Cl ₂	24	13
	48	28
	72	41
refluxo em CH ₂ Cl ₂	24	16
	48	35
	72	56
microondas	0,5	36*
	1,0	42*
	1,0	32**
	1,0	99***

* 100°C, 80W, MeOH

** 100°C, 55W, CH₂Cl₂

*** 100°C, 80W, sem solvente

Os dienófilos mono-oximas e oximas tosiladas não apresentaram reatividade frente às reações de Diels-Alder com o ciclopentadieno, mesmo sob efeito de microondas.

Conclusões

Concluimos que as mono-oximas e oximas tosiladas não apresentam reatividade nas condições testadas frente a reações de Diels-Alder inclusive sob o efeito de microondas. A falta de reatividade pode ser devido à diferença da energia dos orbitais LUMO dos três dienófilos.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

¹ Brocksom, T. J.; Nakamura, J.; Ferreira, M. L. *et al. J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 597.

² Uliana, M. P.; Vieira, Y. W.; Donatoni, C. M.; Corrêa, A. G.; Brocksom, U.; Brocksom, T. J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 1484.