

Estudos das condições reacionais da clivagem oxidativa de beta-hidróxi-éteres por tetróxido de rutênio

Bruno T. Vilalba¹ (IC), Alessandra C. Scalfo² (PG), Adriana K. C. A. Reis¹ (PQ), Luiz S. Longo Jr^{1*} (PQ).
luiz.longo@unifesp.br

¹Universidade Federal de São Paulo, CEP 09972-270, Diadema – SP – Brasil ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CEP 05508-900, São Paulo – SP – Brasil

Palavras Chave: lactonas de anel médio, clivagem oxidativa, tetróxido de rutênio.

Introdução

Lactonas de anel médio (8 a 11 membros) são alvos sintéticos importantes e unidades estruturais presentes em um grande número de produtos naturais.¹ Como exemplos de decalactonas naturais podemos citar a putaminoxina (Figura 1),^{2a} extraída do fungo *Phoma putaminum* e que apresenta atividade fitotóxica, e o estagonolideo^{2b} extraído do fungo *Stagonospora cirsi*, um fitopatôgeno da erva daninha *Cirsium arvense* (L).

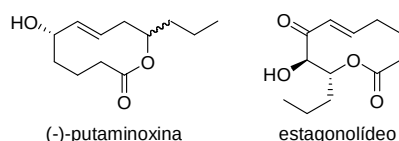
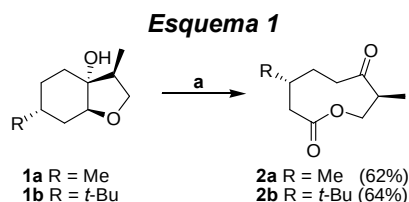


Figura 1. Decalactonas naturais.

Recentemente demonstramos que β -hidróxi-éteres bicíclicos, quando submetidos à reação de clivagem oxidativa por RuO_4 , levam à obtenção de ceto-lactonas de anel médio.³ Este trabalho descreve os resultados obtidos com uso de solventes não clorados na reação de clivagem oxidativa de β -hidróxi-éteres promovida por RuO_4 .

Resultados e Discussão

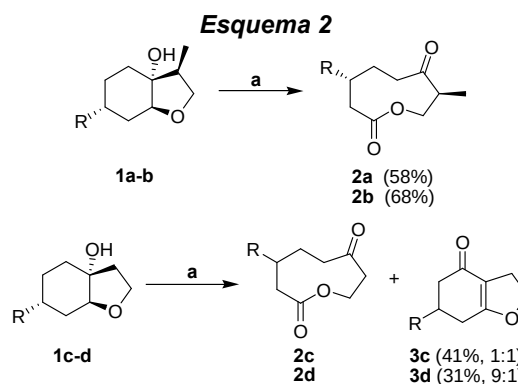
As reações de oxidação com RuO_4 são comumente realizadas em um sistema solvente bifásico composto por $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$.^{4a} Em 2003, Cornely e col.^{4b} relataram a oxidação de alcoóis por RuO_4 utilizando carbonato de dimetila (*dimethyl carbonate*, DMC) e água como solvente, uma alternativa ambientalmente aceitável ao emprego de solventes clorados. Nesse sistema solvente a reação dos β -hidróxi-éteres **1a-b**⁵ com 3 mol% de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 4,1 equiv. de NaIO_4 levou à obtenção das ceto-lactonas de nove membros **2a** e **2b** em 62% e 64% de rendimento, respectivamente (Esquema 1).



Reagentes e Condições: (a) 3,0 mol% $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4,1 equiv. NaIO_4 , DMC/ H_2O (1:1), t.a., 5 horas.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O uso de CH_3CN como co-solvente em reações promovidas por RuO_4 previne a formação de complexos insolúveis de espécies de rutênio de baixa valência com compostos carbonílicos (produtos de oxidação).⁶ Deste modo, também investigamos a utilidade da mistura de solventes composta por $\text{AcOEt}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ nas reações de clivagem oxidativa por RuO_4 . A reação de **1a-b** nessas condições forneceu as respectivas ceto-lactonas **2a-b** em rendimentos moderados. Para **1c-d** também foi observada a formação de pequenas quantidades das enonas **3c** e **3d** (Esquema 2).



Reagentes e Condições: (a) 3,0 mol% $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4,1 equiv. NaIO_4 , $\text{AcOEt}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (2:2:3), t.a., 45-70 min.

Conclusões

A utilização de sistemas solventes não clorados nas reações com RuO_4 , tais como DMC/ H_2O e $\text{AcOEt}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ levou a obtenção das ceto-lactonas de nove membros esperadas, embora em rendimentos inferiores aos originalmente descritos com o uso de $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$.³

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPESP.

¹ (a) Ferraz, H. M. C.; Bombonato, F. I.; Longo Jr, L. S. *Synthesis* **2007**, 2007, 3261; (b) Ferraz, H. M. C.; Bombonato, F. I.; Sano, M. K.; Longo Jr, L. S. *Quim. Nova* **2008**, 31, 885.

² (a) Evidente *et al. Phytochemistry* **1995**, 40, 1637; (b) Yuzikhin, O.; Mitina, G.; Berestetskiy, A. *J. Agric. Food. Chem.* **2007**, 55, 7707.

³ Ferraz, H. M. C.; Longo Jr, L. S. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2945.

⁴ (a) Plietker, B. *Synthesis* **2005**, 2453; (b) Cornely *et al. Green Chem.* **2003**, 5, 34.

⁵ Preparação de **1a-d**: Ferraz, H.M.C.; Longo Jr, L. S.; Zukerman-Schpector, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3518.

⁶ Carlsen *et al. J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3936.