

Ciclização de Alcoóis Homoalílicos com Iodo(III)/Iodo: Obtenção de Tetra-hidrofuranos Desfavorecidos pelas Regras de Baldwin.

Ramon S. Vasconcelos^{1,2} (PG), Luiz F. Silva Jr^{2*} (PQ), Athanassios Giannis^{1*} (PQ).

e-mail: luizfsjr@iq.usp.br ou giannis@uni-leipzig.de

1. Fakultät für Chemie und Mineralogie – Universität Leipzig, D-04103 Leipzig, Alemanha.

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

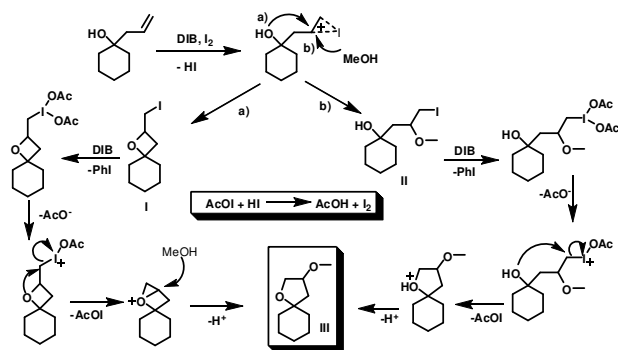
Palavras Chave: ciclização, tetra-hidrofuranos, iodo hipervalente.

Introdução

Derivados tetra-hidrofurânicos estão presentes em vários produtos naturais.¹ Esses heterociclos podem ser obtidos por diversas reações, como ciclizações. Apesar de desfavorecidas,² as ciclizações 5-endo-trig podem ser possíveis com eletrófilos.³ Aqui apresentamos a reação de ciclização de alcoóis homoalílicos promovidas por reagentes de iodo(III) e catalisada por iodo, que fornece o produto de ciclização tipo 5-endo-trig.

Resultados e Discussão

Os álcoois homoalílicos utilizados no estudo foram preparados à partir da reação das cetonas correspondentes com brometo de alilmagnésio,⁴ com exceção do álcool **6**, que foi preparado por reação de Barbier⁵ (Tabela 1). Os substratos foram submetidos à reação com diacetóxi-iodobenzeno (DIB) e hidróxi-tosilóxi-iodobenzeno (HTIB) na presença de iodo fornecendo os derivados tetra-hidrofurânicos **9-16** (Tabela 1). Também foi possível obter o hidróxi-composto **17**, utilizando solvente aquoso (Entrada 9). Dois caminhos divergentes podem explicar a formação dos produtos: a) uma ciclização 4-exo-trig (favorável), gerando a oxetana **I** e b) uma adição à ligação dupla, formando **II**. Em seguida, **I** sofre expansão de anel e **II** sofre uma ciclização 5-endo-tet (favorável), convergindo para o mesmo tetra-hidrofurano **III** (Esquema 1).



Esquema 1.

¹ Boivin, T. L. B. *Tetrahedron* **1987**, 43, 3309.

² Johnson, C. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 476.

³ Bedford, S. B.; Bell, K. E.; Bennett, F.; Hayes, C. J.; Knight, D. W.; Shaw, D. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2143.

Tabela 1. Ciclização de 3-alquenóis com I(III)/I₂.

Entrada	Substrato	Produto (Rendimento)
1		 60% ^a 35% ^b 64% ^c
2		 44% ^c
3		 46% ^a 38% ^b 55% ^c
4		 44% ^a 39% ^b 47% ^c
5		 50% ^a 31% ^b 57% ^c
6		 60% ^c
7		 43% ^d
8		 50% ^d
9		 33% ^e

a) 4.0 eq. de DIB e 50 mol% of I₂ em MeOH; b) 4.0 eq. de DIB e 20 mol% of I₂ em MeOH; c) 2.0 eq. de HTIB e 20 mol% of I₂ em MeOH; d) 3.0 eq. de HTIB e 20 mol% de I₂ em MeOH; e) 2.0 eq. de HTIB e 20 mol% de I₂ em MeCN/H₂O.

Conclusões

Foi possível obter espiro-tetra-hidrofuranos pela ciclização de alcoóis homoalílicos utilizando reagentes de iodo(III) na presença de iodo catalítico.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e CNPq.

⁴ Shao, Z. H.; Peng, F. Z.; Chen, J. B.; Wang, C. Y.; Huang, R.; Tu, Y. Q.; Li, L.; Zhang, H. B. *Synth. Commun.* **2004**, 34, 2031.

⁵ Petrier, C.; Luche, J. L. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 910.

⁶ a) Jung, M. E.; Nichols, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 43, 7667, b) Abo, T.; Sawagushi, M.; Senboku, H.; Hara, S. *Molecules*, **2005**, 10, 183.