

## Contração de olefinas cíclicas mediadas por Iodo(III) em CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

Luiz F. Silva Jr. (PQ)\*, Eloisa E. Ishikawa (IC), André F. Almeida Neto (IC), Vânia M. T. Carneiro (PG).

\* luizfsjr@iq.usp.br

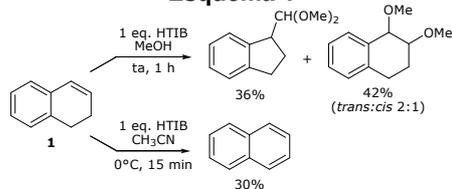
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo SP, Brasil.

Palavras Chave: 2,2,2-trifluoroetanol, iodo(III), 1,2-di-hidronaftalenos, contração de anel.

### Introdução

Diversas moléculas com atividade biológica apresentam em sua estrutura unidades indânicas<sup>1</sup>. Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem estudado a síntese de indanos através da contração de anel de 1,2-di-hidronaftalenos mediada pelo reagente de iodo(III) hidróxi-tosilóxi-iodobenzeno (HTIB) (Esquema 1)<sup>2</sup>. Os resultados mostram que o solvente exerce efeito importante sobre o tipo de produto formado. Desta maneira, apresentaremos um estudo sobre o efeito do 2,2,2-trifluoroetanol (TFE)<sup>3</sup> como solvente em tais reações.

#### Esquema 1



### Resultados e Discussão

Os substratos da Tabela 1 foram submetidos à reação com HTIB em TFE a 0 °C. Para o alceno **1**, observou-se um aumento significativo no rendimento do produto de contração (entrada 1) quando comparado com o resultado em CH<sub>3</sub>OH (Esquema 1). No caso dos substratos **2**, **3** e **4**, os produtos de contração foram isolados com rendimentos baixos (entradas 2, 3 e 4). O composto **5** originou o produto **14** (*trans:cis* 5:1) em bom rendimento (entrada 5). A contração das olefinas cíclicas com dupla ligação trissubstituída resultou em resultados satisfatórios (entradas 6, 7 e 8). Para **15** e **17** houve um aumento no rendimento em relação ao obtido em CH<sub>3</sub>CN<sup>2</sup>, entretanto o produto **16** foi obtido como mistura *trans:cis* 2:1. A menor diastereosseletividade durante a formação de **14** e **16**, em relação às reações em CH<sub>3</sub>OH (**14** foi isolado como o isômero *trans*) e em CH<sub>3</sub>CN (**16** foi obtido como mistura *trans:cis* 10:1)<sup>2a</sup> se deve à maior polaridade do TFE, favorecendo o mecanismo via carbocátion (Esquema 2).

#### Esquema 2

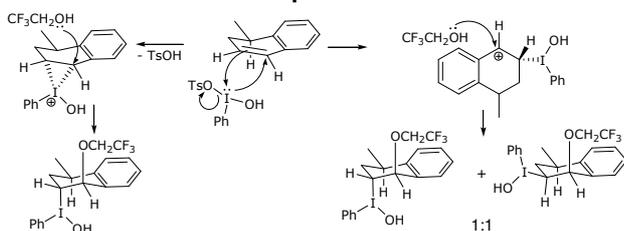


Tabela 1. Oxidação de olefinas com 1,1 eq. de HTIB em TFE a 0 °C.

Entrada	Substrato	Produto (Rendimento)
1		 <b>9</b> (65%)
2		 <b>10</b> (33%)
3		 <b>11</b> (3%)
4		 <b>12</b> (11%)
5		 <b>14</b> (70%) <i>trans:cis</i> 5:1
6		 <b>15</b> (72%)
7		 <b>16</b> (53%) <i>trans:cis</i> 2:1
8		 <b>17</b> (62%)

### Conclusões

As reações de contração de olefinas cíclicas com HTIB são influenciadas pelo solvente e pelo padrão de substituição do substrato. Com a utilização do TFE, apesar de ter ocorrido uma diminuição na diastereosseletividade da reação, observou-se melhoras significativas quanto aos rendimentos, como no caso do di-hidronaftaleno **1** onde o rendimento foi praticamente duplicado.

### Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Ferraz, H. M. C.; Aguilar, A. M.; Silva, L. F., Jr.; Craveiro, M. V.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 703.

<sup>2a</sup> Silva, L. F., Jr.; Siqueira, F. A.; Pedrozo, E. C.; Vieira, F. Y. M.; Doriguetto, A. C.; *Org. Lett* **2007**, 9, 1433. <sup>2b</sup> Silva, L. F., Jr.; Siqueira, F. A.; *12<sup>th</sup> BMOS 2007*, PS75.

<sup>3</sup> Correa, A.; Tellitu, I.; Domínguez, E.; SanMartin, R. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8316.