

Síntese de Anéis Oxepânicos a partir de Teluretos Vinílicos

Juliano C. R. de Freitas (PG)*, Suelle Gisian F. de Assis (IC), e Paulo H. Menezes (PQ)

Universidade Federal de Pernambuco, Depto. de Química Fundamental – CCEN, Recife-PE
julianocrufino@yahoo.com.br

Palavras Chave: teluretos vinílicos, anéis oxepânicos.

Introdução

Éteres cíclicos de sete-, oito- e nove- membros são uma unidade estrutural bastante comum em uma grande variedade de toxinas marinhas. Como exemplo, pode-se destacar o (+)-isolaurepan,¹ um dos metabolitos do gênero *Laurencia* membros representativos de acetogeninas C15 contendo um anel oxepânico α,α -*cis*-disubstituído (Figura 1).

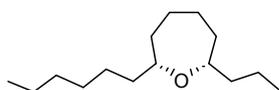


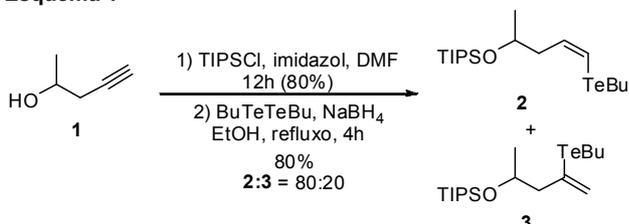
Figura 1: (+)-isolaurepan

A dificuldade na síntese de anéis de 7-membros ou superiores nos motivou a propor uma nova metodologia para a sua preparação.

Resultados e Discussão

A primeira parte do trabalho foi baseada no estudo inicial da reação de hidroteluração de alcoóis homopropargílicos. Em um estudo anterior, foi observado que o grupo protetor TIPS possui o tamanho ideal para levar a melhores regio-seletividades na reação de hidroteluração de alcoóis propargílicos.² Desse modo, **1** foi transformado no éter de silício correspondente e submetido à reação de hidroteluração para levar aos regioisômeros **2** e **3** na proporção de 80:20 e em bom rendimento, os quais foram separados através de coluna cromatográfica (Esquema 1).

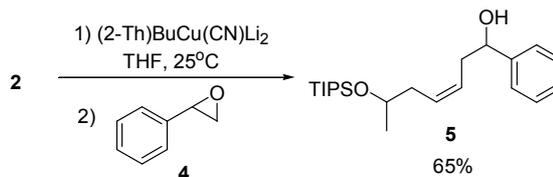
Esquema 1



Quando a reação foi realizada sem a presença de TIPS como grupo protetor, **2** e **3** foram obtidos na forma de uma mistura na proporção de 50:50. A reação de transmetalção³ utilizando-se um cianocuprato de ordem superior levou ao vinilcuprato correspondente com retenção de

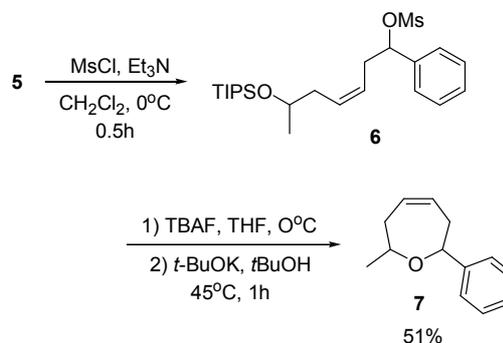
configuração da dupla ligação, ao qual foi adicionado o epóxido **4** para levar ao álcool **5** (Esquema 2).

Esquema 2



Com a obtenção de **5** foram iniciados estudos com o objetivo de sintetizar os anéis oxepânicos. Para isso inicialmente foi utilizado cloreto de mesila para a formação do mesilato **6**.⁴ A posterior reação de remoção do grupamento TIPS utilizando-se TBAF seguido de tratamento com uma base apropriada levou ao composto cíclico desejado **7** em rendimento moderado (Esquema 3).

Esquema 3



Conclusões

Uma nova metodologia para a preparação de anéis oxepânicos foi descrita a partir de teluretos vinílicos. A versão assimétrica da reação, bem como a sua aplicação na síntese de produtos naturais encontra-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq, FACEPE, CAPES

¹ Blunt, J. W.; Copp, B. R.; Munro, M. H. G.; Northcote, P. T.; Prinsep, M. R. *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *20*, 1.

² Oliveira, J. M.; Souza, D. J. P. Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* submetido.

³ Chieffi, A.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V.; Marino, J. P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4975.

⁴ Flamme, E. M.; Roush, W. R. *Beil. J. Org. Chem.* **2005**, 1.