

Síntese eficiente de mono-tosiliminas de *para*-benzoquinonas.

Marciana P. Uliana (PG), Timothy J. Brocksom (PQ) *

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

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

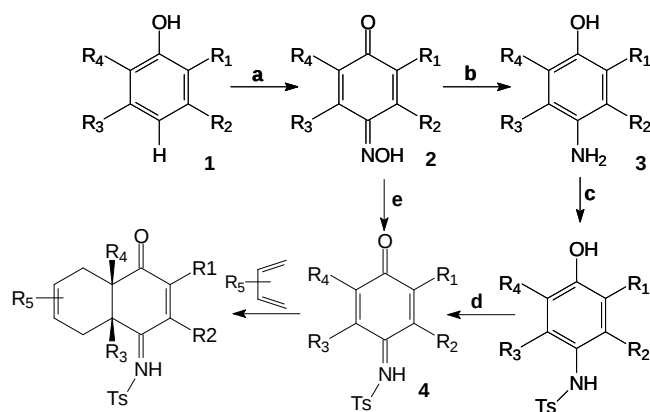
Palavras Chave: *N*-Tosiliminas, Diels-Alder.

Introdução

Neste trabalho realizamos a síntese de mono-tosiliminas de *para*-benzoquinonas,¹ a partir dos mono-fenóis correspondentes, por um caminho simples e eficiente. O objetivo desta síntese é obter estes dienófilos mais ativados,² e submetê-los à reações de Diels-Alder com dienos simples. Os cicloadutos formados são de grande interesse como intermediários de produtos naturais.³

Resultados e Discussão

Os resultados da síntese das mono-tosiliminas das *para*-benzoquinonas, a partir dos mono-fenóis correspondentes (Esquema 1) estão resumidos na Tabela 1.



Condições:

a) NaNO₂, HCl, EtOH, 2h b) SnCl₂, HCl, CH₂Cl₂, 16h
c) TsCl, Py, 5h d) Ag₂O, CH₂Cl₂, 1h e) TsCN, Et₃N.

Esquema 1.

As mono-oximas (2) foram sintetizadas através da nitrosona dos respectivos fenóis (1) com nitrito de sódio em meio ácido. A redução das oximas (2) aos amino fenóis (3) foi realizada com SnCl₂ em meio ácido. Em seguida foi realizada a tosililação e a oxidação com óxido de prata, obtendo-se assim as mono-tosiliminas (4). Alternativamente, a reação das mono-oximas (2) com TsCN permite obter diretamente as mono-tosiliminas (4).

Estamos estudando a quimio- régio- e estereosseletividade das reações de Diels-Alder destes dienófilos com dienos simples e não simétricos.

Tabela 1. Síntese das mono-tosiliminas

				Etapas-Rendimentos (%)			
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	a	b	c	d
<i>i-pr</i>	H	CH ₃	H	65	90	90	94
CH ₃	H	<i>i-pr</i>	H	63	91	92	90
CH ₃	H	H	CH ₃	83	71	78	92
CH ₃	H	CH ₃	H	84	81	80	95
H	CH ₃	CH ₃	H	60	60	98	97

Conclusões

A obtenção das mono-tosiliminas foi realizada com bons rendimentos totais, numa sequência sintética mais curta de que estudada antes. A substituição da função mono-oxima em mono-tosilimina por reação com TsCN é o caminho ideal a partir dos mono-fenóis, apesar do custo relativamente alto do reagente. As mono-tosiliminas são ainda mais reativas de que as próprias *para*-benzoquinonas, o que permite utilizar condições mais suaves e aumentar as seletividades da reação de Diels-Alder.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, e CNPq.

¹ Alexopoulos, O. G.; Brocksom, U.; Brocksom, T. J. 10th BMOS, p. 110, 2003.

² Uliana, M. P.; Vieira, Y. W.; Moda, T. L.; Brocksom, T. J. 13th BMOS, p. 70, 2009.

³ Brocksom, T. J. et al., Diels-Alder Reactions in the Synthesis of Higher Terpenes, em *Organic Synthesis: Theory and Applications*, ed. T. Hudlicky, JAI Press/Elsevier, vol. 5, 39-87, 2001.