

Oxidação de 1,2-di-hidronaftalenos com I(III) em alcoóis fluorados

Andréa T. Faccio (IC), Vânia M. T. Carneiro (PG), Luiz F. Silva Jr. (PQ)*

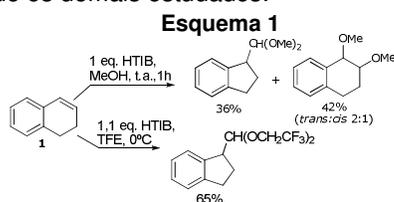
* luizfsjr@iq.usp.br

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

Palavras Chave: trifluoroetanol, hexafluoropropanol, iodo(III), contração de anel.

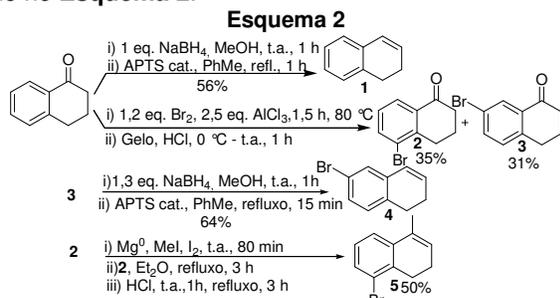
Introdução

Indanos estão presentes em diversas moléculas com atividade biológica de interesse¹. Atualmente, a síntese de indanos tem sido estudada pelo nosso grupo através de reações de contração de anel de 1,2-dihidronaftalenos mediadas pelo reagente de iodo(III) hidróxi-tosilóxi-iodobenzeno (HTIB – PhI(OTs)OH)². O aumento da polaridade do solvente levou ao aumento do rendimento do produto de contração de anel (Esquema 1)². Neste trabalho mostramos resultados adicionais sobre o efeito dos solventes fluorados: 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) e 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-propanol (HFIP), que é um solvente mais polar que os demais estudados.



Resultados e Discussão

Os substratos foram preparados conforme mostrado no **Esquema 2**.



Os substratos foram submetidos à reação de contração de anel com HTIB em diversas condições (**Tabela 1**). Na entrada 1, observou-se a formação do aldeído **6** como o produto de contração ao invés de um acetal como no **Esquema 1**, com um rendimento um pouco abaixo ao obtido em TFE. O aldeído formado é instável e então, testou-se a redução *in situ* do mesmo, como se pode ver na entrada 2, onde se observou uma diminuição do rendimento do produto de contração. A reação em HFIP é muito rápida e testou-se misturá-lo com CH₂Cl₂, a fim deixá-la mais lenta, como se pode ver na entrada 3, onde se obteve um maior rendimento após a redução *in situ*, quando comparado à entrada 2. Testou-se a reação de contração com substratos com um grupo retirador de elétrons como substituinte do anel aromáti-

co nas entradas 4, 5 e 6. Os resultados foram os melhores já obtidos para esses tipos de substratos, embora não sejam elevados.

Tabela 1. Reação com HTIB em alcoóis fluorados.

Entrada	Substrato	Condições	Produto (rendimento)
1	1	1,1 eq. HTIB, HFIP, 0 °C, 1 min	6 (58%)
2	1	i) 1,1 eq. HTIB, HFIP, 0 °C, 1 min ii) NaBH ₄ , 0°C-t.a., 0,5 h	7 (34%)
3	1	i) 1,3 eq. HTIB, CH ₂ Cl ₂ , HFIP (4:1), 0 °C, 14 min ii) NaBH ₄ , t.a., 22 min	8 (48%)
4	4	1,1 eq. HTIB, TFE, 0 °C, 16 min	9 (33%), 10 (9%), 11 (11%) 4:1
5	4	i) 1,1 eq. HTIB, HFIP, 0 °C, 6 min ii) NaBH ₄ , t.a., 1 h	12 (17%), 11 + 4 (49%), 1-2
6	5 ^a	1,1 eq. HTIB, TFE, 0 °C, 15 min	13 (58%), 14 (8%)

^a O substrato estava impuro com o isômero de dupla exocíclica, assim o produto de contração continha 15% do produto de expansão de anel do alceno exo.

Conclusões

As reações de contração de 1,2-dihidronaftalenos com HTIB são influenciadas pelo solvente e pelo padrão de substituição do substrato. Com a utilização do TFE e do HFIP, observou-se melhoras significativas quanto aos rendimentos, principalmente para os compostos com substituintes retiradores de elétrons no anel aromático.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

^{2a} Silva, L. F., Jr.; Siqueira, F. A.; Pedrozo, E. C.; Vieira, F. Y. M.; Doriguetto, A. C.; *Org. Lett* **2007**, *9*, 1433. ^{2b} Silva, L. F., Jr.; Ishikawa, E. E.; Almeida, A. F., N.; Carneiro, V. M. T.; *RASBQ* **32** *2012*.