

## Reatividade de *N*-tosiliminas em reações de Diels-Alder com o ciclopentadieno.

Marciana P. Uliana (PG)\*, Kleber Thiago de Oliveira (PQ), Timothy J. Brocksom (PQ)

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

\*e-mail: marcianaquimica@yahoo.com.br

Palavras Chave: Diels-Alder, *N*-tosiliminas, para-benzoquinonas, reatividade.

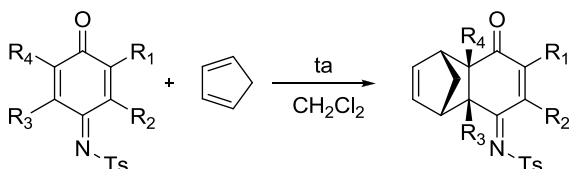
### Introdução

A reação de Diels-Alder<sup>1,2</sup> continua sendo de enorme utilidade em síntese orgânica. Neste trabalho o objetivo é estudar a reatividade de *N*-tosiliminas de para-benzoquinonas, frente a reações de Diels-Alder com o ciclopentadieno.

As *N*-tosiliminas de para-benzoquinonas são obtidas a partir dos respectivos fenóis simples em cinco etapas como comunicado anteriormente.<sup>3</sup> Os cicloadutos formados são de grande interesse como intermediários de produtos naturais<sup>4</sup>.

### Resultados e Discussão

O estudo da reatividade dos diferentes dienófilos frente às reações de Diels-Alder está representada no esquema 1.



1a= R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=H  
1b=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=H  
1c =R<sub>1</sub>= *i*-Pr, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=Me, R<sub>4</sub>=H

**Esquema 1:** condições: dienófilo: ciclopentadieno (1:2) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à ta.

A reação foi realizada a temperatura ambiente durante 24 e 48 horas, usando diclorometano como solvente.

As conversões dos cicloadutos estão apresentados na Tabela 1, sendo determinadas pelas análises quantitativas dos espectros de RMN de hidrogênio, por comparação de sinais característicos do material de partida e cicloaduto formado.

Os sinais para comparação por RMN, são dos hidrogênios olefinicos das *N*-tosiliminas de para-benzoquinonas em 6,50-6,75 ppm, e 6,00-6,10 ppm dos hidrogênios olefinicos dos cicloadutos. Também foram comparados os sinais dos hidrogênios metílicos, tanto dos dienófilos como dos cicloadutos.

**Tabela 1.** Conversão das reações de Diels-Alder.

Cicloaduto	Conversão (24h)	Conversão (48h)
<b>1a</b>	74	84
<b>1b</b>	60	73
<b>1c</b>	35	51

Podemos observar que as *N*-tosiliminas testadas apresentam melhor reatividade, quando comparado com as para-benzoquinonas.<sup>5</sup>

Como extensão deste trabalho, estamos estudando a quimio- regio- e estereosseletividade das reações de Diels-Alder destes dienófilos com dienos simples e não simétricos.

### Conclusões

A obtenção dos cicloadutos pela reação de Diels-Alder das *N*-tosiliminas com o ciclopentadieno foi realizada com excelentes conversões.

As *N*-tosiliminas são mais reativas que as para-benzoquinonas, o que permite utilizar condições mais suaves e aumentar a seletividade da reação de Diels-Alder.

### Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

<sup>1</sup> Brocksom, T. J.; Nakamura, J.; Ferreira, M. L. *et al. J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 597.

<sup>2</sup> Brocksom, T. J.; Donatoni, M. C.; Uliana, M. P.; Vieira, Y. W.; *Quim. Nova*, **2010**, *33*, 2211.

<sup>3</sup> Uliana, M. P.; Brocksom, T. J. *33 RASBQ*, org 259, **2010**.

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> Uliana, M. P.; Vieira, Y. W.; Donatoni, M. C.; Silva, L. B.; Brocksom, T. J. *32 RASBQ*, **2009**.