

Metátese de Fechamento de Anéis Tensionados, de Derivados da *R*-(-)-Carvona.

André L. Desiderá (PG), Leandro de C. Alves (PG), Kleber T. Oliveira (PQ), Timothy J. Brocksom (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 13565-905, Brasil.

brocksom@terra.com.br

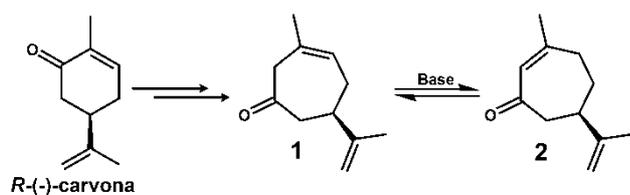
Palavras Chave: Carvona, Metátese de Fechamento de Anel, Anéis tensionados.

Introdução

Os sistemas biciclo[5.3.0] decano, espiro [5.4] undecano e biciclo [4.4.1] undecano são *motifs* estruturais presentes em muitos produtos naturais e representam importantes alvos sintéticos¹. Este trabalho mostra a versatilidade da reação de metátese de fechamento de anel em síntese destas estruturas com anéis tensionados.

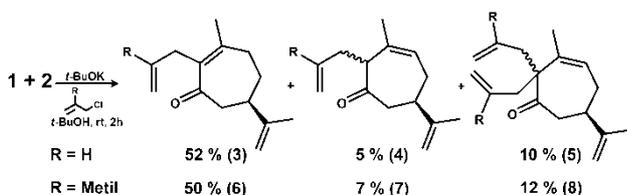
Resultados e Discussão

As cicloeptenonas **1** e portanto **2** são sintetizadas a partir da *R*-(-)-carvona (Esquema 1).²



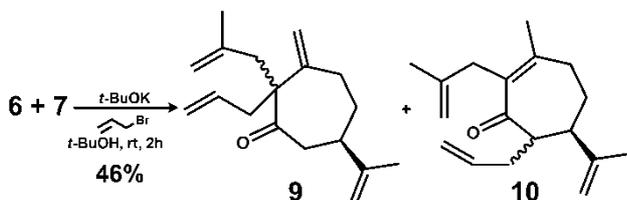
Esquema 1. Síntese das cicloeptenonas **1** e **2**.

A partir das cicloeptenonas **1** e **2**, obtivemos os derivados mono e bis alíladados **3** a **8** (Esquema 2), utilizando condições usuais.



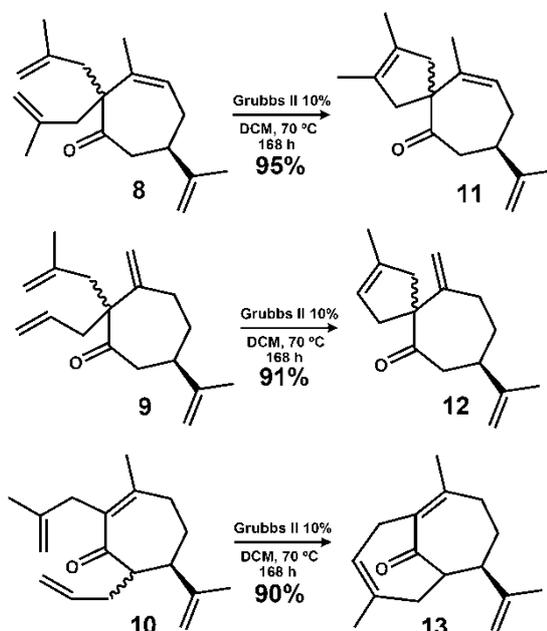
Esquema 2. Alílações de **1** e **2**.

Uma segunda alílação de **6** e **7** foi feita mudando-se apenas o grupo de saída do alíladante. Observamos que além do produto de alílação esperada em α (**9**), obtivemos um produto de alílação em α' (**10**), numa proporção de aproximadamente 1:1.



Esquema 3. Segunda alílação de **6** e **7**.

Então, aproveitando a formação destes produtos bis-alíladados, os submetemos a reações de metátese de fechamento de anel utilizando os catalisadores de Grubbs. O composto espiro não substituído originário de **5** já foi sintetizado pelo grupo³ utilizando o catalisador de Grubbs de 1ª geração. Os substratos **8**, **9** e **10** ciclizaram em excelentes rendimentos (a **11**, **12** e **13** respectivamente), porém requerendo o catalisador de Grubbs da 2ª geração (Esquema 4).



Esquema 4. Metátese de fechamento de anel.

Conclusão

A reação de metátese de fechamento de anel (RCM) demonstra excelente perfil para a formação de anéis tensionados do tipo espiro e com ponte.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, e Firmenich S.A.

¹ Foley, D. A.; Maguire, A. R. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1131.

² Brocksom, T. J.; Brocksom, U.; Sousa, D. P.; Frederico, D. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, *16*, 3628.

³ Brocksom, T. J.; Brocksom, U.; Frederico, D. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 9289.