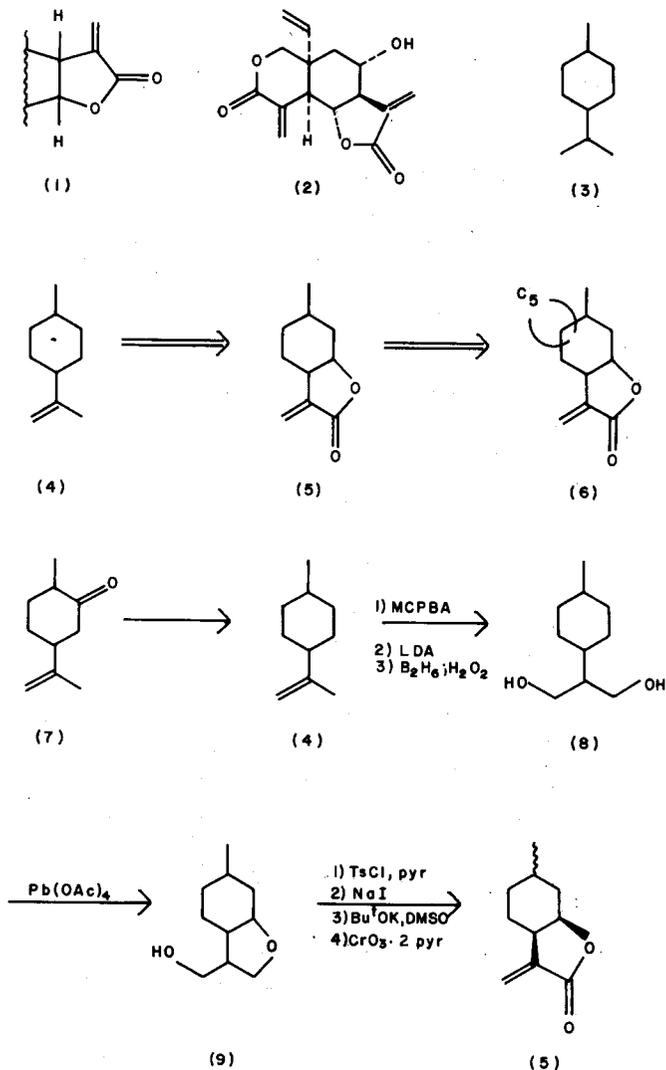


pela reação de Wolff-Kischner. Por reações convencionais o composto (4) foi oxidado ao diol 1,3 (8), ciclizado oxidativamente ao tetrahidrofurano (9) e desidratado e oxidado à lactona desejada (5)¹⁰, conforme mostrado no esquema 1. Análise cromatográfica e espectroscópica demonstrou a formação da lactona (5) na configuração relativa *cis*, presente na forma dos dois epímeros do metílico secundário.

Demonstrada a viabilidade da transformação em questão, (4) a (5), passou-se a estudar a sua aplicação em um modelo mais complexo (10), o etileno cetal de dihidrocarvona (7). Este estudo permite verificar a estereoseletividade da ciclização (configuração relativa da lactona), a regioseletividade da ciclização (não existe mais eixo de simetria) e a viabilidade na presença de uma função mascarada. Assim seguiu-se



ESQUEMA 1

NOVIDADE CIENTÍFICA

OXIDAÇÃO DE ÁLCOOS ALÍLICOS E α -EPOXI ÁLCOOS POR TETRAACETATO DE CHUMBO

J. Tércio B. Ferreira, Timothy J. Brocksom e Antonio L. Braga

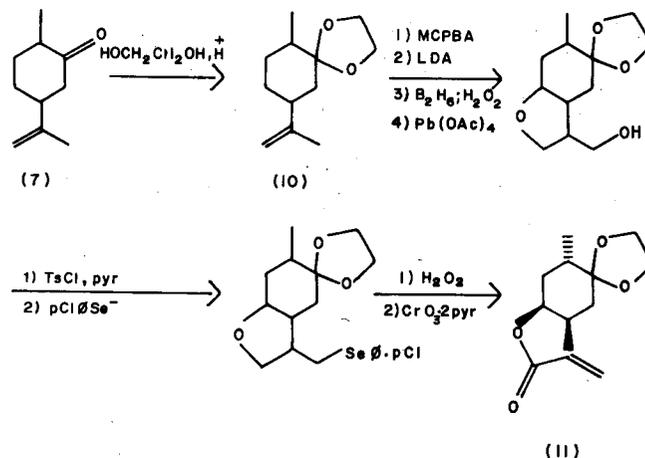
Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal - 676 - 13560 - São Carlos, SP - Brasil
(Recebido em 16/10/81)

Durante os estudos empreendidos em nosso laboratório, no desenvolvimento de novos métodos sintéticos de

praticamente o mesmo caminho sintético, conforme esquema 2, obtendo-se a lactona (11) numa maneira estereo e regioseletiva¹¹.

Nestas duas sínteses demonstramos a utilização do grupo isopropenílico, presente em monoterpenos simples, como sinton para a função α -metileno- γ -lactônica *cis*, incorporado num precursor conveniente de alguns grupos de sesquiterpenos *via* reação de anelação. Como sub-produto destas sínteses desenvolvemos um método simples para determinar a configuração relativa das lactonas¹⁰.

Agradecemos o apoio concedido pelo CNPq e ao IQ-USP, São Paulo, onde parte deste trabalho foi desenvolvido.



ESQUEMA 2

REFERÊNCIAS

- H. Yoshioka, T. J. Mabry, B. N. Timmermann, "Sesquiterpene Lactones", University of Tokyo Press, (1973).
- S. Hayashi em "Methodicum Quimicum, vol. 11, parte 3, cap. 2, pp 50-65, International Academic Printing C^o L^{td}, Tokyo, (1978).
- E. Rodrigues, G. H. N. Towers e J. C. Mitchell, Phytochemistry, 15, 1573 (1976).
- E. Rodrigues, Rev. Latinoamer. Quim., 8, 56 (1977).
- G. A. Cordell e O. Sticher, em "New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical Activity, Ed., H. Wagner e P. Wolff, pp 55-57, 157-165, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- P. A. Grieco, Synthesis, 67 (1975).
- R. B. Gammill, C. A. Wilson e T. A. Bryson, Synth. Commun., 5, 245 (1975).
- S. S. Newaz, Aldrichimica Acta, 10, 64 (1977).
- S. M. Kupchan, Trans. N. Y. Acad. Sci., 32, series II, 85 (1970).
- T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, Synth. Commun., 11, 105 (1981).
- T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, Synth. Commun., 11, 0000 (1981).

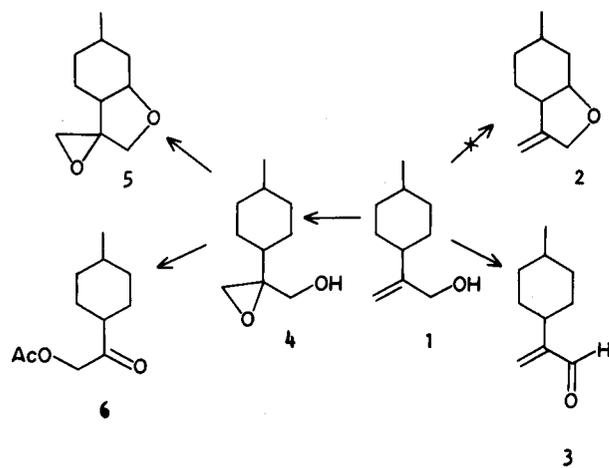
α -metileno- γ -lactonas^{1,2}, tentamos ciclizar o p-ment-8-en-10-ol (1), utilizando o tetraacetato de chumbo (LTA) em

benzeno. Ao invés de obter o éter tetrahydrofuranílico (2), o produto isolado foi o aldeído (3). Uma vez que o álcool saturado, quando submetido às mesmas condições de reação, produzia o éter correspondente como produto principal, procuramos então proteger a dupla ligação, na forma de epóxido e tentamos ciclar o epóxi-álcool (4), esperando obter o éter (5).

Surpreendentemente, verificamos ser o composto isolado, a acetóxi cetona (6), um produto de degradação do material de partida.

Oxidação de Álcoois Aliícos³

É conhecido que álcoois contendo hidrogênios em carbono δ , quando tratados com tetraacetato de chumbo em solventes apolares dão como produto principal éteres tetrahydro furanílicos⁴. Quando esses álcoois não possuem hidrogênios δ ou a reação é efetuada em piridina, o produto principal obtido é um composto carbonílico correspondente⁵. Os resultados por nós obtidos são mostrados na Tabela 1.



ESQUEMA 1

Estes resultados inesperados nos despertaram para uma investigação mais detalhada dessas reações.

TABELA 1 - Oxidação de álcoois aliícos por tetraacetato de chumbo

Produto	Matéria prima	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
		1,5 12 12	41 48 42
$\text{Me}[\text{CH}_2]_3\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{O}$	$\text{Me}[\text{CH}_2]_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2	53
		10 10	65 72
		1,5 2,5 12	34 38 45
?		0,83 0,33 1	- - f
$\text{Me}[\text{CH}_2]_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$ (E + Z)	$\text{Me}[\text{CH}_2]_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ Z		

Estes resultados demonstram uma extensão dos métodos disponíveis para oxidação de álcoois aliícos a aldeídos α,β -insaturados, usando diretamente um oxidante comercial em solventes não polares e em condições muito brandas.

Oxidação de α,β -epoxi-álcoois⁶

A obtenção da acetoxi-cetona (6), por tratamento do α,β -epoxi-álcool (4) com LTA, nos levou a verificar a generalidade da reação. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 2.

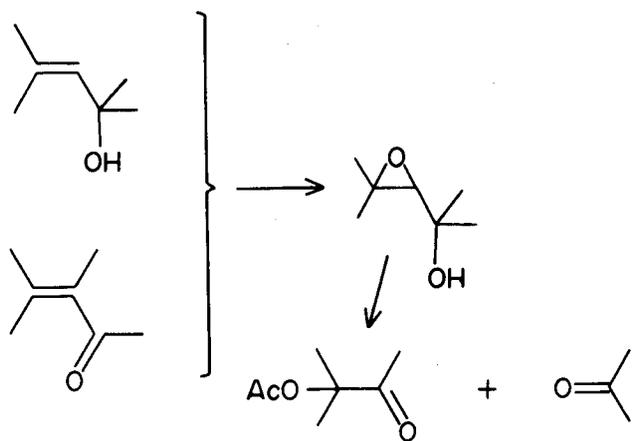
TABELA 2 - Oxidação de α,β -epoxi álcool por tetraacetato de chumbo

	Epóxi-álcool	Produto	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
1			2,0	87
2			2,0	69
3			2,0	91
4			1,0	43
				52
5			1,0	66
				45
6		matéria prima	2,0 24,0	-
7		matéria prima	2,5	-
8		não identificado	1,0	-

Nas primeiras cinco reações, onde não há relação estérica rígida entre a hidroxila e o epóxido, os produtos são obtidos com altos rendimentos. Nesta oxidação a ligação C-C ($\text{C}\alpha$ do epóxido e C-carbinólico) é clivada levando à produção de dois fragmentos carbonílicos (reações 4 e 5). Nas reações (1-3) supomos que o outro composto formado é o formaldeído, sem, entretanto, procurar isolá-lo.

Esta especificidade no local da clivagem e a facilidade de isolamento dos produtos formados, sugere que esta reação poderia ser empregada como método degradativo de determinação de estruturas de cetonas ou álcoois α,β -insaturados, especialmente chalconas, flavononas e isoflavonas.

Nas reações (6 e 7) onde existe uma relação estérica rígida entre a hidroxila e o epóxido, dificultando a aproximação do átomo de chumbo ao oxigênio do epóxido, o produto de partida é recuperado, mesmo após prolongado tempo de reação. Este requerimento da aproximação do chumbo ao epóxido, conforme mecanismo por nós proposto⁷, foi recentemente reforçado em trabalho de Sharpless e colaboradores⁸.



ESQUEMA 2

Epoxicarveol (*Cis e Trans*) reação (8) sofreu decomposição exaustiva, sem possibilidade de identificar qualquer produto formado.

Agradecemos o apoio do CNPq e da FAPESP (bolsa de iniciação científica – A.L.B.)

BIBLIOGRAFIA

- ¹T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, *Synth. Commun.*, **11**, 105 (1981)
- ²T. J. Brocksom, J. T. B. Ferreira, *Synth. Commun.*, **11**, 0000 (1981)
- ³T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, *J. Chem. Res. (S)*, 412 (1980)
- ⁴K. Heusler e J. Kalvoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **3**, 527 (1964)
- ⁵P. E. Partch, *Tetrahedron Lett.*, 3071 (1964)
- ⁶T. J. Brocksom, J. T. B. Ferreira e A. L. Braga, *J. Chem. Res. (S)*, 000 (1981)
- ⁷J. T. B. Ferreira, Tese de Doutorado, Instituto de Química – USP (1979)
- ⁸D. J. Morgans, Jr., K. B. Sharpless e S. G. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 462 (1981)

ARTIGO

EPITAXIA SOBRE SUBSTRATOS COM CAMADA GASOSA ADSORVIDA

Sérvulo Folgueras-Domínguez

*Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676 – 13560 – São Carlos – S.P.
(Recebido em 05/06/81)*

1. INTRODUÇÃO

O termo epitaxia foi introduzido em 1928 por Royer¹ para designar o crescimento orientado de cristais de uma espécie química, chamada “depósito”, sobre outra denominada “substrato”. Na epitaxia o crescimento pode ser realizado a partir de uma fase líquida do depósito (em fusão ou em solução) ou de uma fase gasosa do mesmo (por evaporação a pressões que variam entre a pressão ambiente e o vácuo ultra-alto (UHV). Estas técnicas de crescimento epitaxial podem ser combinadas com uma redução em fase líquida ou gasosa, conduzindo a uma “deposição química” sobre a superfície do substrato. Outras técnicas, como a deposição eletroquímica, modificam alguns parâmetros do processo de crescimento adequando-o a certos sistemas epitaxiais depósito/substrato específicos.

As primeiras observações de crescimento orientado de cristais foram realizadas em minerais². Os cristais tetragonais de rutilo TiO_2 têm duas faces (100) acopladas sobre os planos (111) da hematita trigonal, direção [001] paralela a um dos três planos de simetria da hematita. Define-se assim a orientação textural pelo paralelismo dos planos (100) TiO_2 // (111) Fe_2O_3 e a orientação azimutal pelo paralelismo da direção [001] do rutilo com um dos três planos de simetria da hematita.

Outro exemplo de epitaxia de minerais é o da cianita, triclínica (Al_2SiO_5), sobre a estauroлита $\text{AlFe}_2\text{O}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{Al}_2[\text{O}|\text{SiO}_4]$, monoclínica, do grupo espacial $C2/m$ (embora pseudo-ortorrômbica por ter o ângulo $\beta = 90^\circ$). Neste caso, a orientação textural é (100) // (010) e a orientação azimutal [001] // [001]. Este último exemplo caracteriza-se por uma semelhança acentuada entre os retículos cristalinos do depósito e do substrato tendo a estauroлита camadas do tipo cianita alternadas com outras de $\text{AlFe}_2\text{O}_3(\text{OH})$. Este sistema epitaxial, em particular, mostra claramente a epitaxia como um mecanismo de prolongamento do retículo cristalino do substrato no próprio retículo do depósito, como um meio de diminuir a energia do sistema por eliminação da energia superficial do substrato.

Os primeiros trabalhos experimentais em epitaxia foram realizados em 1836 por Frankenheim³ que observou a orientação dos cristais de nitrato de sódio crescidos a partir de sua solução aquosa sobre um substrato de calcita. Trabalhos posteriores foram registrados de forma bastante detalhada por Neuhaus⁴ em 1950 e Pashley⁵ em 1956.