

## "APLICAÇÕES DE SAIS DE TÁLIO (III) EM SÍNTESE ORGÂNICA"

## Parte II

Helena M. C. Ferraz

Instituto de Química — Universidade de São Paulo

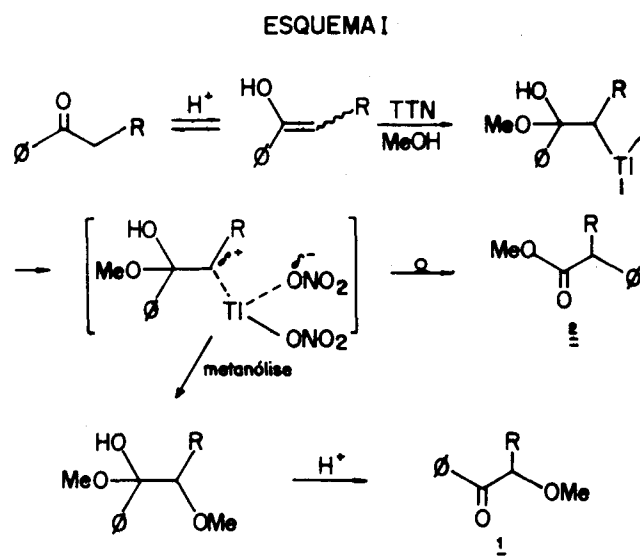
C.P. 20780 — São Paulo — SP

Recebido em 08/07/87; cópia revisada em 28/09/88

## 1. INTRODUÇÃO

Na primeira parte deste trabalho<sup>1</sup> foram discutidos os diversos tipos de reações de sais de tálio (III) com substratos olefínicos. Nesta segunda parte serão apresentadas as reações de sais de tálio (III) com substratos carbonílicos e acetilênicos.

Semelhantemente às olefinas, cetonas enolizáveis também podem ser oxidadas por reagentes de tálio (III). Os produtos finais da oxidação, neste caso, serão a cetona alfa-oxidada **1** ou o derivado de ácido carboxílico **2**, proveniente do rearranjo oxidativo do aduto taliado (ESQUEMA I).



Acetilenos também são oxidados por sais de tálio (III), sendo que a natureza do produto formado depende fundamentalmente da estrutura do acetileno de partida e das condições reacionais empregadas. Os mecanismos propostos para estas oxidações serão vistos detalhadamente mais tarde,

## 2. SUBSTRATOS CARBONÍLICOS

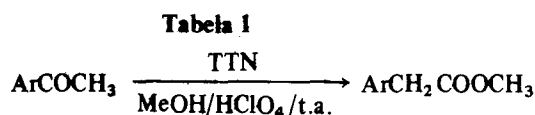
## 2.1. Reações com cetonas acíclicas

Conforme foi apresentado no ESQUEMA I, cetonas

enolizáveis reagem com sais de tálio (III) levando a ácidos (ou ésteres) carboxílicos e a alfa-cetonas.

Acetofenonas, por exemplo, reagem com trinitrato de tálio (TTN) em MeOH/HClO<sub>4</sub> formando os arilacetatos de metila provenientes de um rearranjo oxidativo<sup>2,3</sup>. O rendimento da transformação depende da natureza do substituinte no anel aromático: a reação apresenta baixos rendimentos quando o anel contém grupos atraentes de elétrons, e falha para compostos contendo o grupo amina como substituinte. A formação do produto alfa-oxidado, nestas condições, é um processo minoritário.

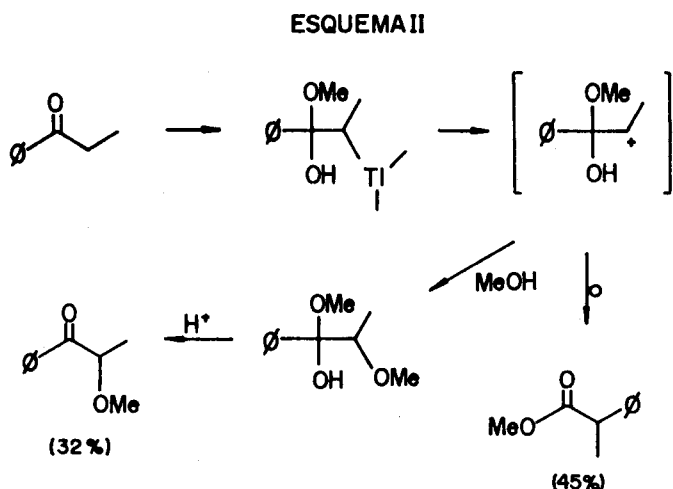
A Tabela 1 relaciona alguns exemplos representativos<sup>3</sup>.



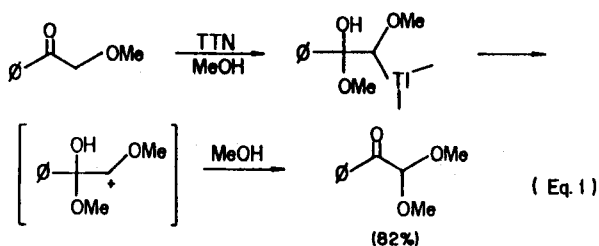
| Ar                     | Tempo de reação (h) | rendimento (%) |
|------------------------|---------------------|----------------|
| fenila                 | 5                   | 84             |
| 4-bromofenila          | 15                  | 35*            |
| 4-fluorfenila          | 17                  | 44*            |
| 4-hidroxifenila        | 2                   | 64*            |
| 2-metoxifenila         | 12                  | 62*            |
| 3-metoxifenila         | 12                  | 68             |
| 4-metoxifenila         | 1                   | 89             |
| 3,4-dimetoxifenila     | 1                   | 88             |
| 3-nitro-4-metoxifenila | 15                  | 59             |
| 1-acetilnaftila        | 2                   | 91             |

\* Produto isolado após hidrólise alcalina.

Nas mesmas condições reacionais, a oxidação da propiufenona é bem menos seletiva, fornecendo quantidades substanciais do produto alfa-oxidado. A obtenção deste produto é explicada pela formação de um carbocation secundário (portanto mais estabilizado do que no caso da acetofenona) favorecendo a solvólise em detrimento do rearranjo. (ESQUEMA II).

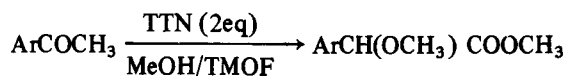


No mesmo trabalho<sup>3</sup> mostra-se ainda que a alfa-metoxiacetofenona fornece o dimetilacetal-fenilglicoxal com 82% de rendimento, não sendo observado o produto de rearranjo. Neste caso, o carbocátion é estabilizado pelo grupo metoxila, favorecendo ainda mais a metanólise (Eq. 1).



Por outro lado, utilizando-se trimetilortoformiato (TMOF) como co-solvente, acetofenonas reagem com 2 equivalentes de TTN, fornecendo como único produto o alfa-metoxiarilacetato de metila correspondente, conforme exemplos mostrados na Tabela 2<sup>4</sup>.

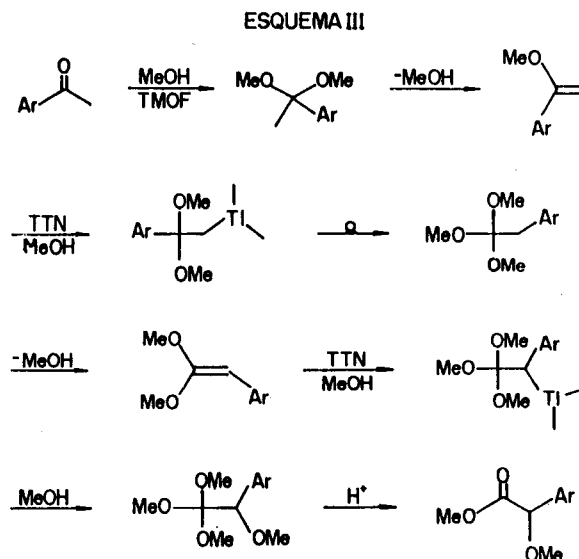
**Tabela 2**



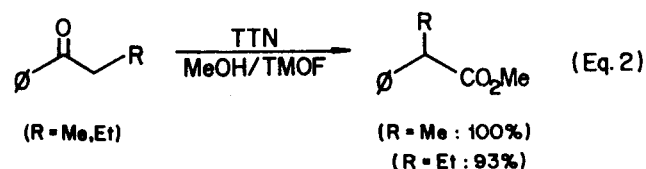
| Ar             | rendimento (%) |
|----------------|----------------|
| fenila         | 70             |
| 4-metoxifenila | 81             |
| 4-nitrofenila  | 81             |
| 3-fenoxifenila | 97             |

Tais resultados sugerem que em presença de TMOF a reação se processe através da formação "in situ" do ce-

tal, seguida por uma perda de metanol, formando o alfa-metoxiestireno, que seria então convertido no produto final através da sequência mostrada no ESQUEMA III.



Propiofenona e butirofenona, por sua vez, sofrem o rearranjo "normal" quando tratadas com TTN em MeOH/TMOF, não se observando a alfa-metoxilação, aparentemente por razões de maior impedimento estérico (Eq. 2)<sup>4</sup>.

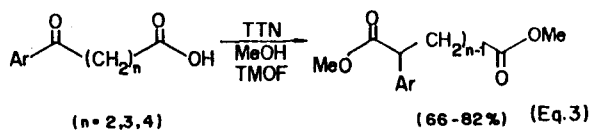


Resultados semelhantes foram obtidos pelo tratamento de propiofenona e butirofenona com TTN adsorvido em suporte sólido (Montmorillonite K-10); acetofenonas também foram convertidas, nestas condições, aos arilacetatos de metila correspondentes em ótimos rendimentos<sup>5</sup>.

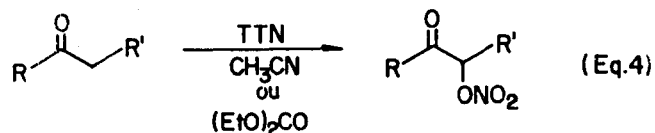
Éteres enólicos de arilalquilcetonas são oxidados seletivamente a 2-aril-alcanoatos por vários sais de tálio, hidratados ou anidros, mesmo na ausência de TMOF ou de um suporte sólido<sup>6</sup>. A formação do produto alfa-oxidado é praticamente inexistente, conforme se pode constatar na Tabela 3.

Estes resultados vêm confirmar a participação de éteres enólicos como intermediários nas transformações anteriormente descritas<sup>4,5</sup>.

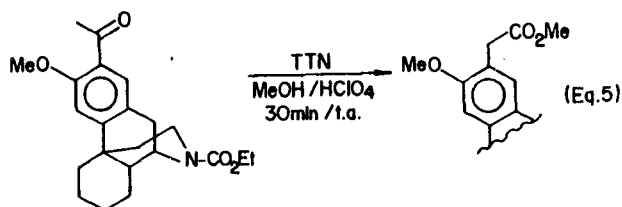
Uma extensão do rearranjo de acetofenonas, levando a alfa-arildiósteres, foi recentemente descrita<sup>7</sup>. O procedimento envolve a reação de ácidos w-arilalcanóicos com TTN/MeOH/TMOF, conforme o exemplo geral mostrado a seguir (Eq. 3).



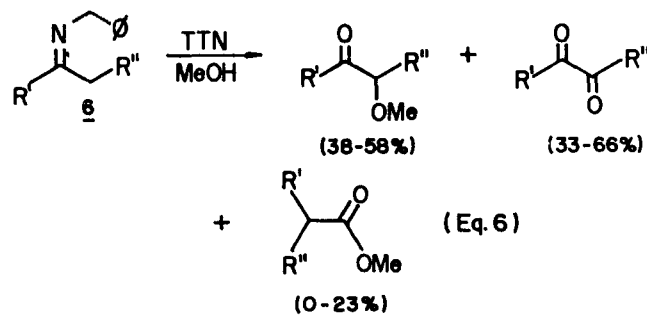
A oxidação de cetonas com TTN em solventes não nucleofílicos, tais como acetonitrila ou dietilcarbonato, fornece com bons rendimentos os alfa-nitratos, em vez de um rearranjo do esqueleto; as cetonas estudadas incluem acetofenonas substituídas, propiofenona e algumas cetonas alifáticas (Eq. 4)<sup>8</sup>.



A transformação de arilalquilcetonas em ésteres, promovida por TTN, foi aplicada com sucesso à síntese de um derivado da morfina (Eq. 5)<sup>9</sup>.



Em contraste com a oxidação da cetona correspondente, a imina **6** leva a pequenas quantidades dos ésteres de rearranjo, havendo predominância dos produtos alfa-oxidados (Eq. 6)<sup>10</sup>.

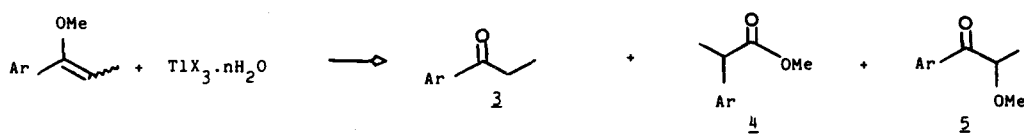


## 2.2. Reações com cetonas cíclicas

O mecanismo de oxidação de cetonas cíclicas com sais de tálio (III) foi investigado por diversos autores, sendo que inicialmente houve algumas controvérsias a respeito.

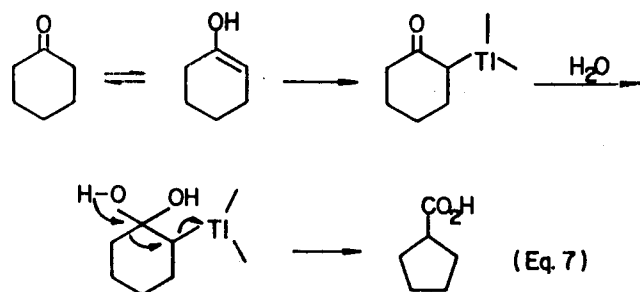
Estudando a reação de ciclohexanona com íons  $\text{Tl}^{+3}$  em  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , Littler<sup>11</sup> obteve como principal produto a alfa-hidroxi-ciclohexanona. Resultados semelhantes haviam sido obtidos utilizando-se TTA em  $\text{AcOH}$ <sup>12</sup>. Em contraste com estes resultados, Wiberg e Koch<sup>13</sup> relatam que o principal produto obtido em meio ácido é o

Tabela 3

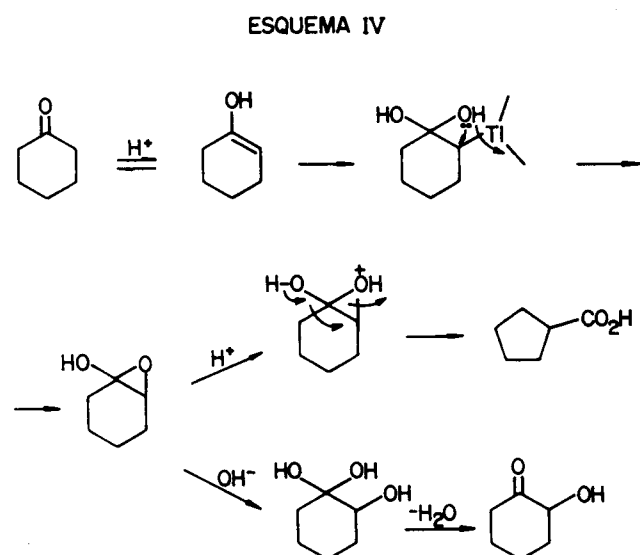


| Sal  | Condições                                       | Produto (proporção)<br>3 : 4 : 5 |
|--|---|----------------------------------|
| TTN.3H <sub>2</sub> O  | 1,1 eq., MeOH, HClO <sub>4</sub> aq., 0°, 5 min | 24 72 ~1                         |
|  | 1,1 eq., MeOH, t.a., 5 min                      | 7 92 <1                          |
| Tl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O | 1,1 eq., MeOH, 0°, 5 min                        | 42 56 <1                         |
|  | 1,7 eq., MeOH, 0°, 5 min                        | 11 89 <1                         |
| Tl(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O              | 1,1 eq., MeOH, 0°, 5 min                        | 16 78 <1                         |
| TTA.1,5 H <sub>2</sub> O   | 1,1 eq., AcOH aq., 25°, 20 min                  | 25 72 <1                         |
|  | 2,0 eq., AcOH aq., 25°, 30 min                  | 8 89 <1                          |

ácido ciclopentanocarboxílico, que se forma em 75% de rendimento, e sugerem o seguinte mecanismo para a formação do produto de contração do anel (Eq. 7).

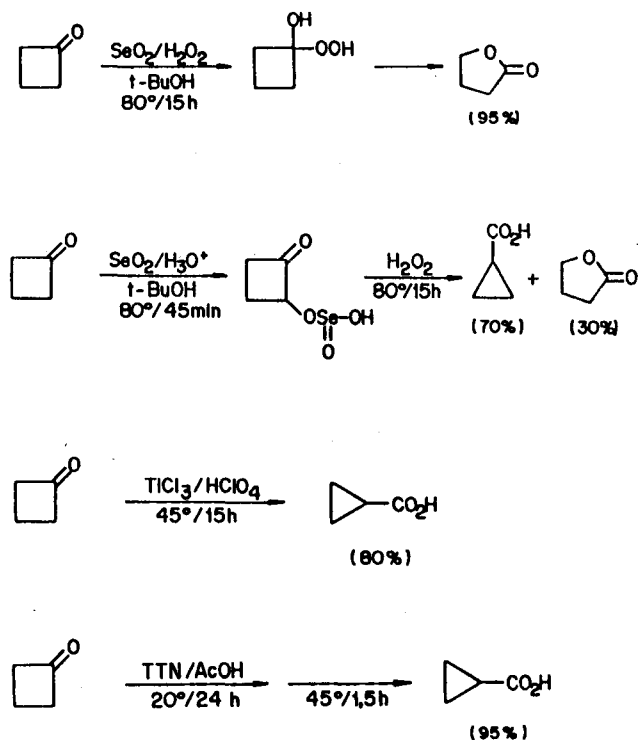


Mais tarde, McKillop e Taylor<sup>14</sup> demonstraram que a formação de diferentes produtos está relacionada com a temperatura, e que ambos os trabalhos anteriores estavam parcialmente corretos. Assim, a oxidação de ciclohexanona com TTN à temperatura ambiente, seguida de remoção do nitrato de tálio (I) por filtração e neutralização do filtrado com  $\text{NaHCO}_3$ , resulta na formação da alfa-hidroxi-ciclohexanona em 84% de rendimento; por outro lado, aquecendo-se o filtrado a  $40^\circ$  por alguns minutos, obtém-se como único produto o ácido ciclopentanocarboxílico. Os autores sugerem que o mecanismo destas transformações pode ser melhor representado como se mostra no ESQUEMA IV.

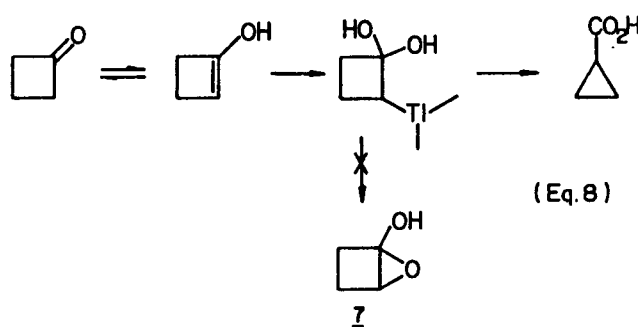


Examinando a reação de ciclobutanona com sais de tálio (III) e com dióxido de selênio, Conia et al.<sup>15</sup> chegaram aos resultados mostrados no ESQUEMA V.

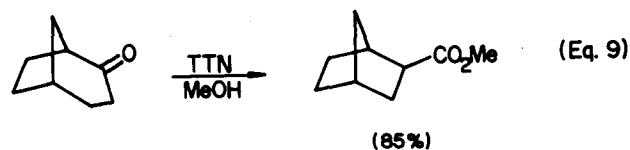
ESQUEMA V



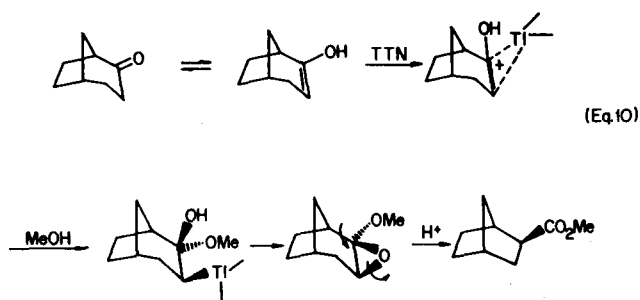
Neste caso, a formação do epóxido intermediário 7 é pouco provável (Eq. 8), e os autores sugerem que o mecanismo da contração seja semelhante àquele proposto anteriormente por Wiberg e Koch<sup>13</sup>.



Tratamento da biciclo [3.2.1]-2-octanona com TTN em MeOH forneceu o produto de contração de ciclo em 85% de rendimento (Eq. 9)<sup>16</sup>.

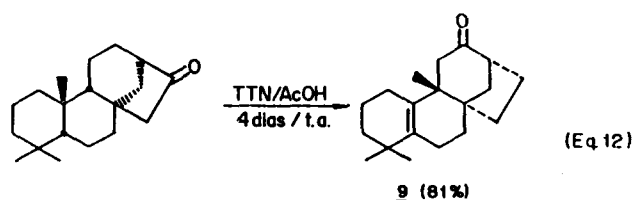
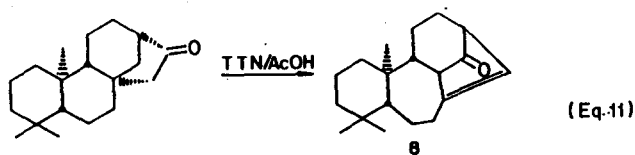


A obtenção exclusiva do isômero exo é consistente com o mecanismo proposto por McKillop<sup>14</sup>, ou seja, de que haja formação de um epóxido intermediário (Eq. 10).



Dos exemplos discutidos acima, pode-se concluir que não é possível fazer uma generalização sobre o mecanismo da contração de anel em cetonas cíclicas.

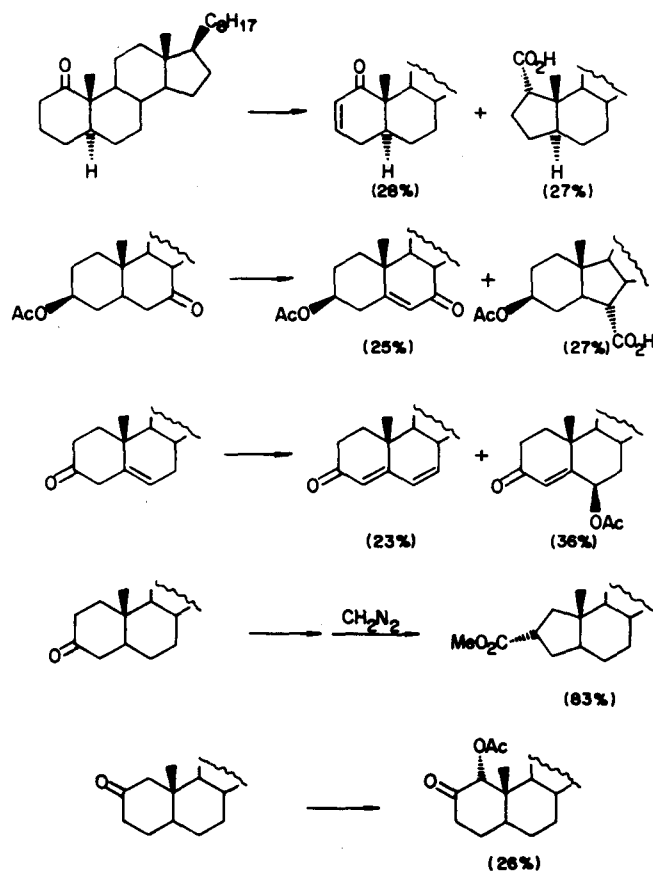
O tratamento de ent-17-norkauran-16-ona com TTN/AcOH fornece como principal produto o composto 8<sup>17</sup>, ao passo que a 17-norkauran-16-ona leva ao produto 9<sup>18</sup> (Eq. 11 e 12).



A oxidação de cetonas estereoidais por sais de tálio (III) foi objeto de estudo de vários pesquisadores, sendo que também nestes casos não é possível fazer uma generalização dos resultados obtidos. A formação de diferentes produtos depende intimamente da estrutura do substrato e das condições utilizadas.

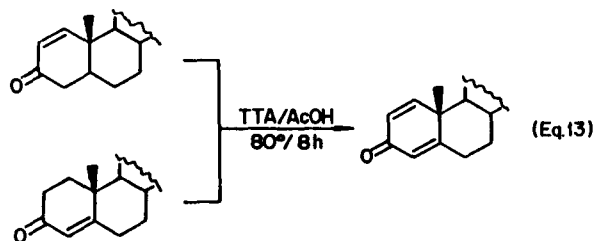
Assim é que a oxidação de uma série de cetonas estereoidais, estudada por Romeo e Ortar<sup>19,20</sup>, forneceu diferentes produtos, dependendo da posição da carbonila (ESQUEMA VI).

#### ESQUEMA VI

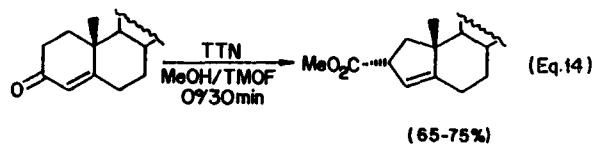


(Condições utilizadas : TTA/AcOH/80°C)

A principal reação sofrida por 3-ceto- $\Delta^1$  ou  $\Delta^4$ -esteróides, quando tratados com TTA, é a desidrogenação, levando às 1,4-dien-3-onas correspondentes (Eq. 13)<sup>19</sup>.

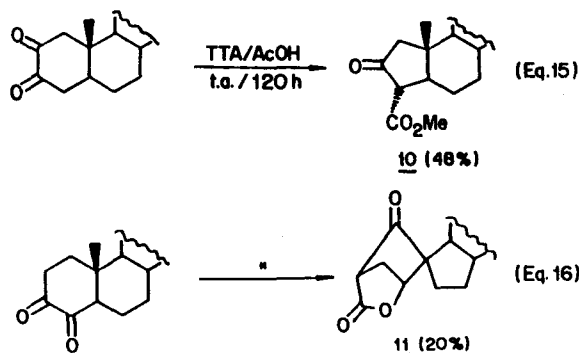


A utilização de TTN em MeOH/TMOF, entretanto, promove a contração-de anel de 3-ceto- $\Delta^4$ -esteróides, com rendimentos razoáveis (Eq. 14)<sup>21</sup>.



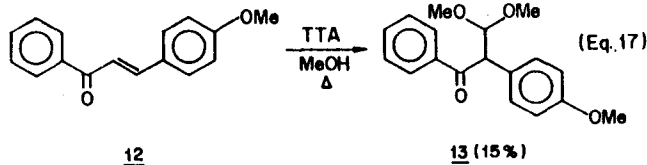
Dicetonas estereoidais, por sua vez, fornecem como produtos de rearranjo o alfa-oxo-éster 10 (Eq. 15), ou o

espíro-derivado 11 (Eq. 16), conforme a posição das carbonilas<sup>22</sup>.



### 2.3. Reações com cetonas alfa, beta-insaturadas

Os primeiros estudos sobre a oxitaliação de cetonas alfa, beta-insaturadas foram efetuados no final da década de sessenta, por Ollis et al.<sup>23-25</sup>, que descrevem a síntese de isoflavonas baseada na oxidação de chalconas com triacetato de tálio (TTA). Anteriormente, Uemura et al.<sup>26</sup> haviam relatado que cetonas alfa, beta-insaturadas não reagem com sais de tálio (III). Ollis et al, entretanto, mostraram que o tratamento de chalconas ativadas, tais como o derivado 4-metoxilado 12, com TTA/MeOH a refluxo por 100 horas, resulta na formação do acetal 13, embora em baixo rendimento (Eq. 17)<sup>24</sup>.

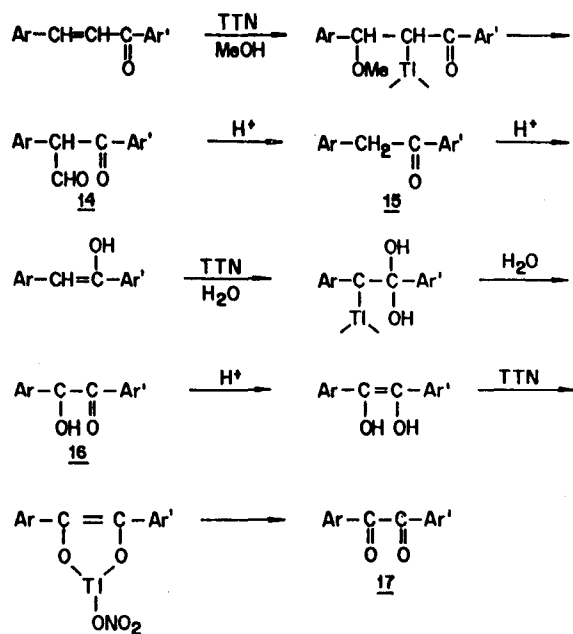


Posteriormente, McKillop e Taylor<sup>27,28</sup> verificaram que chalconas simples sofrem rearranjo quando tratadas com 3 equivalentes de TTN, levando aos derivados alfa-dicarbonílicos correspondentes, segundo o mecanismo esquematizado a seguir (ESQUEMA VII).

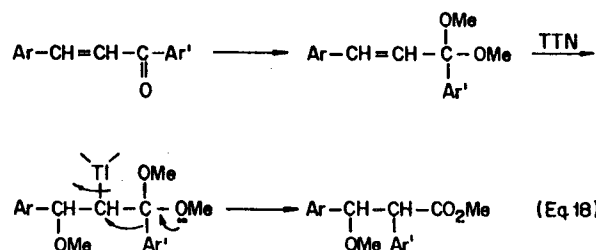
Três distintas oxidações são, portanto, envolvidas nesta conversão: rearranjo oxidativo da chalcona, levando ao beta ceto-aldeído 14, que é convertido à deoxibenzoína 15, através de uma clivagem retro-Claisen catalisada por ácido; oxitaliação de 15, através de sua forma enólica, levando à benzoína 16; e, finalmente, oxidação de 16 com outro equivalente de TTN, fornecendo o benzilo 17.

Por outro lado, a conversão prévia das chalconas aos dimetilcetais correspondentes — efetuada “in situ” usando-se TMOF como co-solvente — seguida de reação com TTN, leva aos 2,3-diaril-3-metoxipropanoatos de metila, através da migração do grupo Ar’ (Eq.

### ESQUEMA VII



18)<sup>29,30</sup>. Cinamaldeídos sofrem o mesmo tipo de rearranjo<sup>4</sup>.

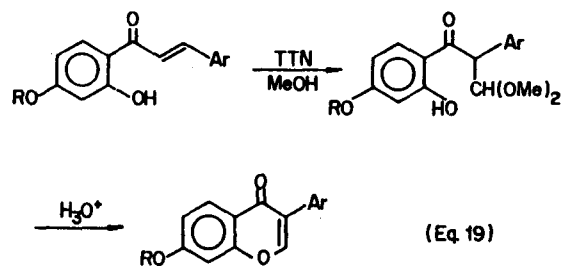


Alguns exemplos representativos desta conversão são mostrados na Tabela 4<sup>30</sup>.

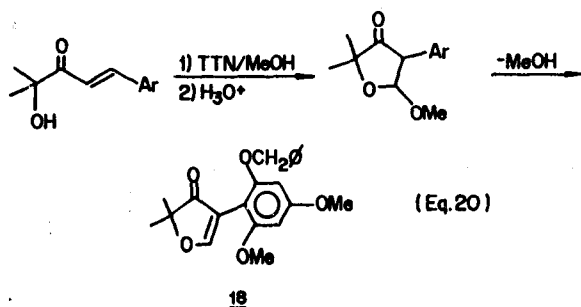
Tabela 4.

| Ar            | Ar'            | rendimento (após recristalização) |
|---------------|----------------|-----------------------------------|
| fenila        | fenila         | 31%                               |
| fenila        | 4-metoxifenila | 37%                               |
| fenila        | 4-metilfenila  | 59%                               |
| 4-clorofenila | fenila         | 81%                               |
| 4-clorofenila | 4-metoxifenila | 61%                               |
| 2-clorofenila | fenila         | 45%                               |
| 4-nitrofenila | fenila         | 62%                               |
| 4-nitrofenila | 4-metoxifenila | 32%                               |
| 3-nitrofenila | 4-metoxifenila | 64%                               |

Farkas, Antus et al.<sup>31-35</sup> aplicaram o rearranjo oxidativo de 2'-hidroxi-chalconas à síntese de várias isoflavonas, conforme o exemplo geral esquematizado a seguir (Eq. 19).

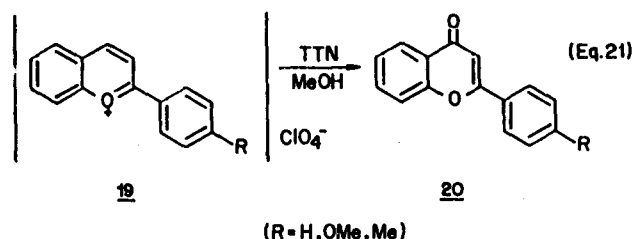


O produto 18, intermediário-chave para a síntese da flavona Tacrosin, foi obtido de maneira análoga (Eq. 20)<sup>36</sup>.

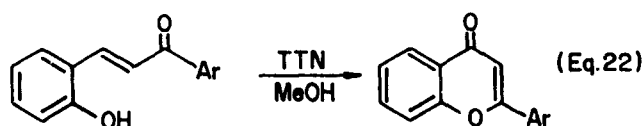


A aplicação de TTN à síntese de diversos flavonóides foi explorada também por Roux et al.<sup>37-39</sup>.

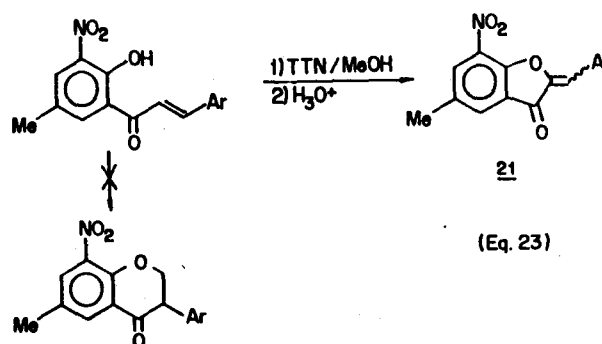
A oxidação do perclorato de flavílio 19 com TTN em MeOH leva a flavonas de fórmula geral 20 (Eq. 21)<sup>40</sup>.



Os mesmos autores observaram que 2-hidroxi-chalconas, ao contrário das 2'-hidroxi-chalconas, são transformadas com bons rendimentos nas flavonas correspondentes (Eq. 22)<sup>40</sup>.

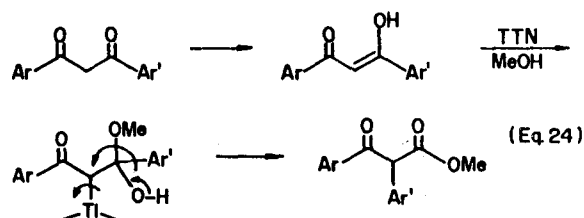


Varma<sup>41,42</sup> observou que a presença de um grupo nitro na posição 3' de hidroxi-chalconas induz a formação de produtos ciclizados do tipo 21, não ocorrendo, portanto, o rearranjo oxidativo que levaria à isoflavona correspondente (Eq. 23).

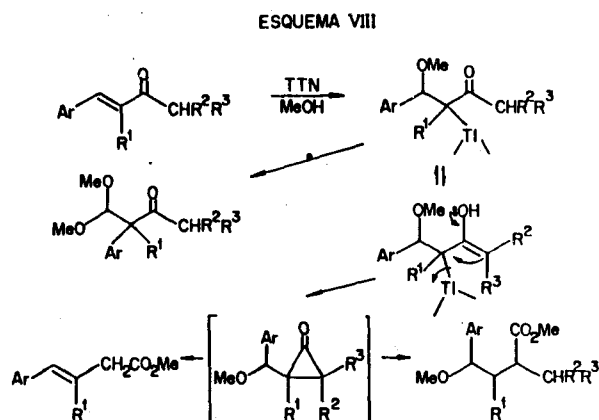


Os autores afirmam que apenas os 3'-nitro-derivados é que levam a este tipo de produto. Nas mesmas condições reacionais, 5'-nitro e 4-nitro-chalconas não fornecem as auronas 21 correspondentes.

Derivados de 1,3-diaril-1,3-propanodionas sofrem o mesmo tipo de rearranjo oxidativo das chalconas, através de sua forma enólica, fornecendo beta-ceto-ésteres em bons rendimentos (Eq. 24)<sup>43</sup>.



Os mesmos autores<sup>44</sup> descrevem ainda o rearranjo oxidativo de arilidenocetonas por tratamento com TTN em metanol, levando à mistura de produtos mostrados no Esquema VIII.

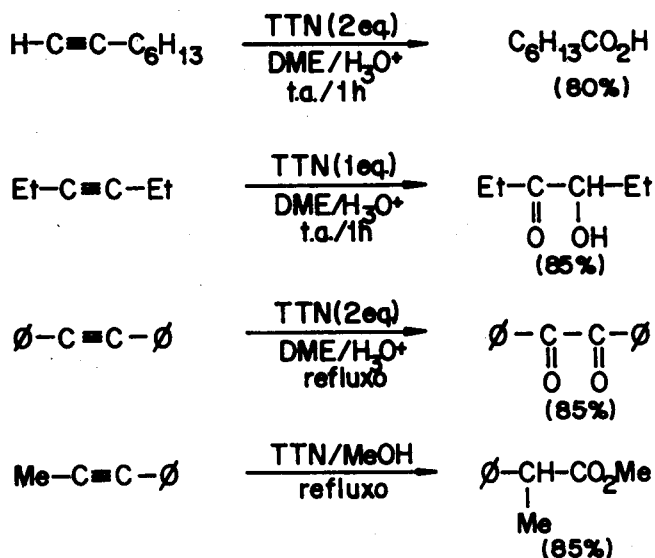


### 3. SUBSTRATOS ACETILÉNICOS

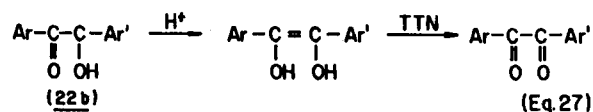
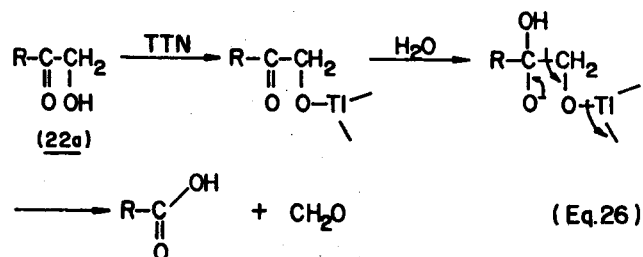
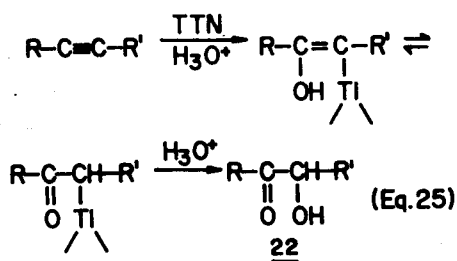
Estudando a reação de vários tipos de acetilenos com trinitrato de tálio, McKillop et al.<sup>45,46</sup> observaram que a hidratação da tripla ligação, ao contrário do que ocorre na reação com sais de mercúrio (II), é um processo minoritário. Acetilenos são oxidados por sais de tálio (III), sendo que a natureza do produto formado depende fundamentalmente da estrutura do acetileno de partida e das condições reacionais empregadas.

Assim, acetilenos monoalquilados reagem exotermicamente com 2 equivalentes de TTN, em dimetoxietano e meio ácido, levando ao ácido carboxílico contendo um carbono a menos do que o material de partida. Nas mesmas condições reacionais, dialquilacetilenos são convertidos em aciloinas por tratamento com 1 equivalente de TTN. Diarilacetilenos, por sua vez, reagem com 2 equivalentes de TTN formando benzilos. Finalmente, alquil-arilacetilenos fornecem uma mistura de produtos; em solução etanólica, entretanto, ocorre rearranjo oxidativo, formando arilacetatos de metila. Exemplos ilustrativos são dados no ESQUEMA IX<sup>45</sup>.

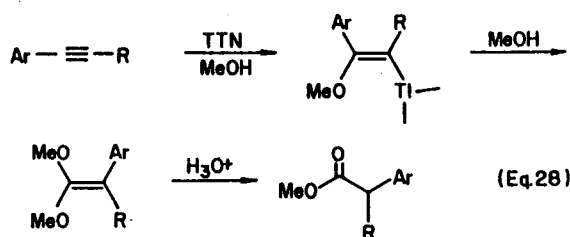
#### ESQUEMA IX



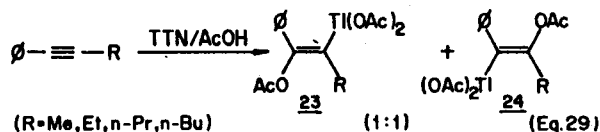
Os autores sugerem o mecanismo esquematizado a seguir para explicar a formação dos diferentes produtos. Inicialmente há formação da aciloina 22, a qual pode ou não reagir com outro equivalente de TTN, dependendo da natureza dos substituintes (Eq. 25, 26 e 27).



O rearranjo oxidativo, por sua vez, ocorre apenas com arilalquilacetilenos em meio metanólico, através do seguinte mecanismo (Eq. 28).

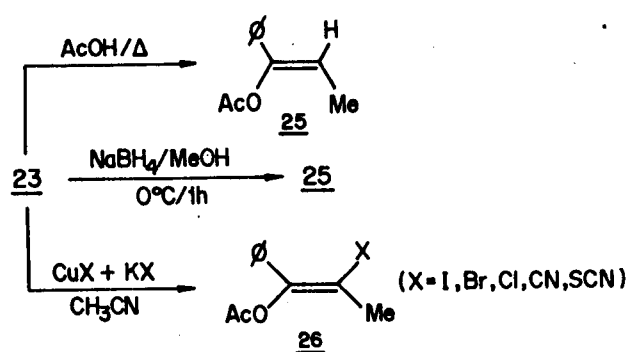


A oxidação de vários acetilenos com TTA em ácido acético foi estudada por Uemura et al.<sup>47-49</sup>, que conseguiram isolar e caracterizar os adutos oxitáliados de alquilfenilacetilenos (Eq. 29).



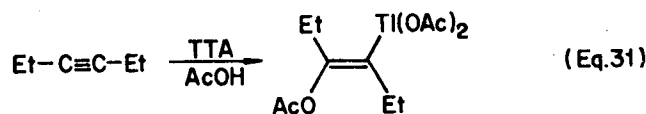
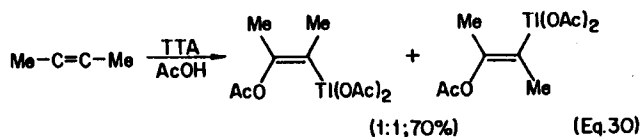
O adulto 23 (R = Me), após refluxo em ácido acético por 2 horas, forneceu 25 como principal produto, com retenção total de configuração<sup>48</sup>. O mesmo produto 25 foi obtido em bom rendimento pelo tratamento de 23 com hidreto de boro e sódio, enquanto que sua reação com sais de cobre levou ao produto de substituição correspondente 26 (ESQUEMA X)<sup>49</sup>.

#### ESQUEMA X





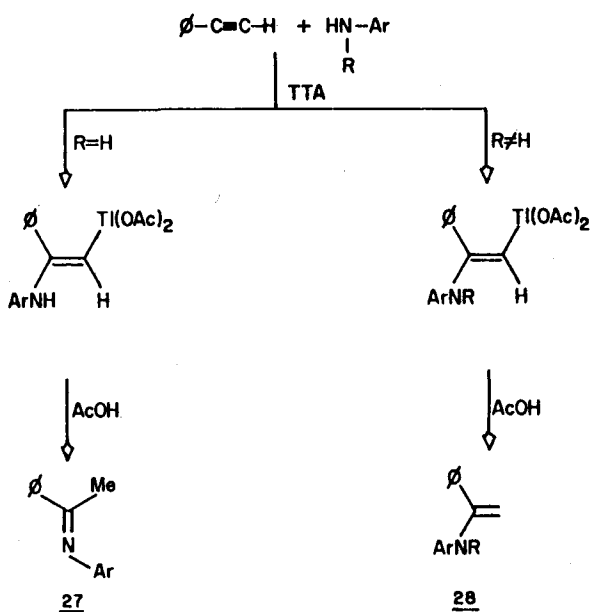
Adutos oxitaliados estáveis foram também obtidos pela reação de dialquilacetenos com TTA em ácido acético (Eq. 30 e 31)<sup>50</sup>.



Estudos cinéticos sobre a oxidação de fenilacetilenos com sais de tálio (III) foram efetuados por Deschamps e Zador<sup>51</sup>.

A adição de aminas aromáticas a fenilacetilenos, promovida por TTA, leva à imina 27 ou à enamina 28, dependendo da amina utilizada (ESQUEMA XI)<sup>52,53</sup>.

ESQUEMA XI

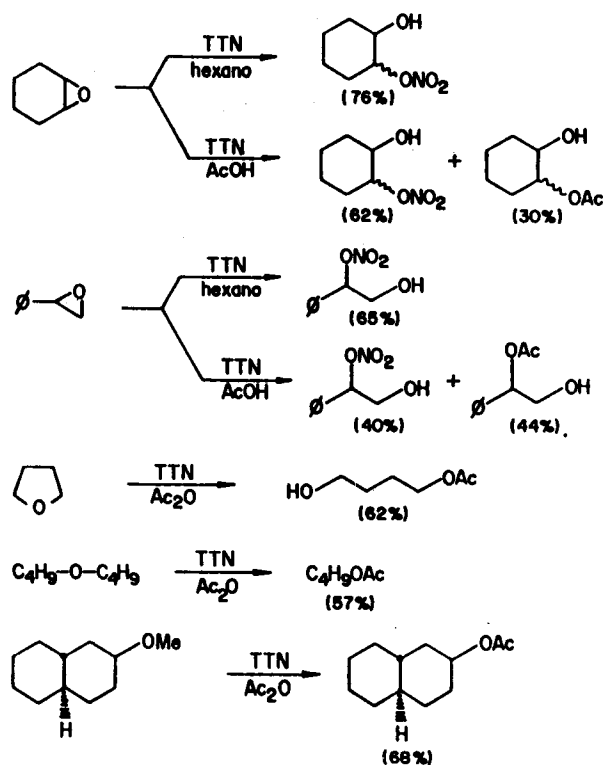


#### 4. REAÇÕES DIVERSAS

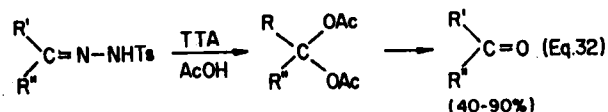
Outras reações envolvendo sais de tálio (III) e substratos insaturados não-aromáticos, e que não se enquadram nos itens anteriores, serão mostradas a seguir.

A clivagem de éteres e epóxidos foi efetuada com bons rendimentos usando-se TTN em diversos solventes<sup>54</sup>; alguns exemplos representativos são mostrados no ESQUEMA XII.

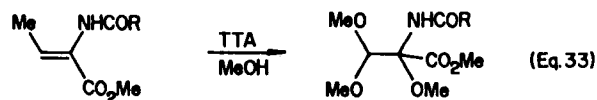
ESQUEMA XII



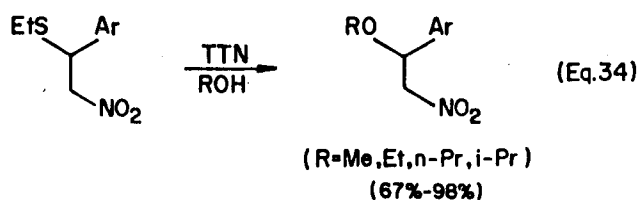
O tratamento de hidrazonas com TTA revelou-se um eficiente método de regeneração do composto carbonílico (Eq. 32)<sup>55</sup>.



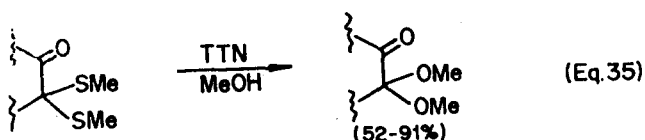
A reação de alfa-acilaminocrotonatos com TTA em metanol levou à formação de uma mistura diastereomérica de derivados alfa, beta-dimetoxilados, com rendimentos da ordem de 50% (Eq. 33)<sup>56</sup>.



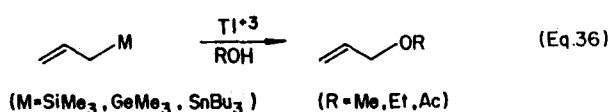
A transformação de tioéter em éter, pelo emprego de TTN em diversos álcoois, foi descrita por Fujita et al. (Eq. 34)<sup>57</sup>.



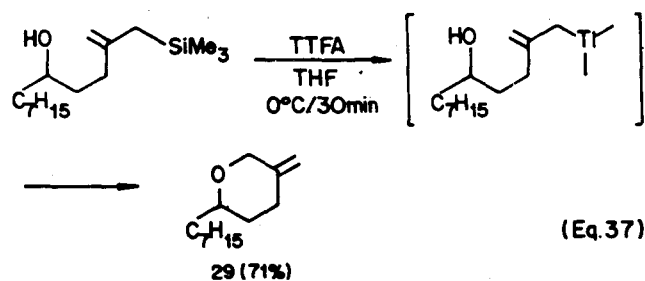
Numa extensão deste procedimento, tiocetais foram convertidos em cetais por tratamento com TTN em metanol (Eq. 35)<sup>8</sup>.



A obtenção de éteres e acetatos alílicos a partir de derivados alilmetálicos do grupo IVb, por reação com sais de tálio em álcool ou ácido acético, foi recentemente descrita (Eq. 36)<sup>9</sup>.



Esta reação foi aplicada à síntese do éter cíclico 29, através de uma substituição intramolecular do intermediário taliado (Eq. 37).



## REFERÊNCIAS

- 1 Ferraz, H.M.C.; *Química Nova* (1987) 10, 106.
- 2 McKillop, A. Swann, B.P.; Taylor, E.C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1971) 93, 4919.
- 3 McKillop, A.; Swann, B.P.; Taylor, E.C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973) 95, 3340.
- 4 Taylor, E.C.; Robey, R.L.; Liu, K.T.; Favre, B.; Bozimo, H.T.; Conley, R.A.; Chiang, C.S.; McKillop, A.; Ford, M.E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 98, 3037.
- 5 Taylor, E.C.; Chiang, C.S.; McKillop, A.; White, J.F.; *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 98, 6750.
- 6 Walker, J.A.; Pillai, M.D.; *Tetrahedron Lett.* (1977) 3707.
- 7 Taylor, E.C.; Conley, R.A.; Katz, A.H.; McKillop, A.; *J. Org. Chem.* (1984) 49, 3840.

- 8 McKillop, A.; Young, D.W.; Edwards, M.; Hug, R.P.; Taylor, E.C.; *J. Org. Chem.* (1978) 43, 3773.
- 9 Bélanger, P.C.; Rooney, C.S.; Robinson, F.M.; Sarett, L.H.; *J. Org. Chem.* (1978) 43, 906.
- 10 Ahlbrecht, H.; Hagena, D.; *Chem. Ber.* (1976) 109, 2345.
- 11 Littler, J.S.; *J. Chem. Soc.* (1962) 827.
- 12 Kabbe, H.J.; *Ann.* (1962) 656, 204.
- 13 Wiberg, K.B.; Koch, W.; *Tetrahedron Lett.* (1966) 1779.
- 14 McKillop, A.; Hunt, J.D.; Taylor, E.C.; *J. Org. Chem.* (1972) 37, 3381.
- 15 Salaun, J.; Garnier, B.; Conia, J.M.; *Tetrahedron* (1974) 30, 1423.
- 16 Irwin, A.J.; Jones, J.B.; *J. Org. Chem.* (1977) 42, 2176.
- 17 Fujita, E.; Ochiai, M.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1977) 1182.
- 18 Fujita, E.; Ochiai, M.; *Can. J. Chem.* (1978) 56, 246.
- 19 Romeo, A.; Ortar, G.; *Tetrahedron* (1972) 28, 5337.
- 20 Ortar, G.; Romeo, A.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1976) 111.
- 21 Mincione, E.; Barraco, P.; Forcellese, M.L.; *Gazz. Chim. Ital.* (1980) 110, 515.
- 22 Maione, A.M.; Romeo, A.; Cerrini, S.; Fedeli, W.; Mazza, F.; *Tetrahedron* (1981) 37, 1407.
- 23 Ollis, W.D.; Ormand, K.L.; Sutherland, I.O.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1968) 1237.
- 24 Ollis, W.D.; Ormand, K.L.; Sutherland, I.O.; *J. Chem. Soc. (C)* (1970) 119.
- 25 Ollis, W.D.; Ormand, K.L.; Redman, B.T.; Roberts, R.J.; Sutherland, I.O.; *J. Chem. Soc. (C)* (1970) 125.
- 26 Uemura, S.; Kito, R.; Ichikawa, K.; *Nippon Kagaku Zasshi* (1966) 87, 986; *C.A.* 65: 19962 (1966).
- 27 McKillop, A.; Swann, B.P.; Taylor, E.C.; *Tetrahedron Lett.* (1970) 5281.
- 28 McKillop, A.; Swann, B.P.; Ford, M.E.; Taylor, E.C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973) 95, 3641.
- 29 Taylor, E.C.; Conley, R.A.; Johnson, D.K.; McKillop, A.; *J. Org. Chem.* (1977) 42, 4167.
- 30 Taylor, E.C.; Conley, R.A.; Johnson, D.K.; McKillop, A.; Ford, M.E.; *J. Org. Chem.* (1980) 45, 3433.
- 31 Farkas, L.; Gottsegen, A.; Nógrádi, M.; Antus, S.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1972) 825.
- 32 Farkas, L.; Gottsegen, A.; Nógrádi, M.; Antus, S.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1974) 305.
- 33 Antus, S.; Farkas, L.; Bologh, Z.K.; Nógrádi, M.; *Chem. Ber.* (1975) 108, 3883.
- 34 Antus, S.; Farkas, L.; Gottsegen, A.; Bologh, Z.K.; Nógrádi, M.; *Chem. Ber.* (1976) 109, 3811.
- 35 Antus, S.; Nógrádi, M.; *Chem. Ber.* (1979) 112, 480.
- 36 Antus, S.; Farkas, L.; Nógrádi, M.; Sohár, P.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1974) 799.
- 37 Fourie, T.G.; Ferreira, D.; Roux, D.G.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1977) 125.

- <sup>38</sup> Oberholzer, M.E.; Rall, G.J.H.; Roux, D.G.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1977) 423.
- <sup>39</sup> Van Heerden, F.R.; Brandt, E.V.; Roux, D.G.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1978) 137.
- <sup>40</sup> Meyer-Dayan, M.; Bodo, B.; Vallet, C.D.; Molho, D.; *Tetrahedron Lett.* (1978) 3359.
- <sup>41</sup> Varma, R.S., *Chem. Ind.* (London) (1982) 56.
- <sup>42</sup> Varma, R.S.; Varma, M.; *Tetrahedron Lett.* (1982) 23, 3007.
- <sup>43</sup> Antus, S.; Gacs, E.B.; Boross, F.; Nógrádi, M.; Solyom, A.; *Ann.* (1980), 1271.
- <sup>44</sup> Antus, S.; Boross, F.; Peredy, M.K.; Radics, L.; Nógrádi, M.; *Ann.* (1980), 1283.
- <sup>45</sup> McKillop, A.; Oldenziel, O.H.; Swann, B.P.; Taylor, E.C.; Robey, R.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1971) 93, 7331.
- <sup>46</sup> McKillop, A.; Oldenziel, O.H.; Swann, B.P.; Taylor, E.C.; Robey, R.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973) 95, 1296.
- <sup>47</sup> Uemura, S.; Kitoh, R.; Fujita, K.; Ichikawa, K.; *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1967) 40, 1499.
- <sup>48</sup> Uemura, S.; Sohma, K.; Tara, H.; Okano, M.; *Chem. Lett.* (1973) 545.
- <sup>49</sup> Uemura, S.; Tara, H.; Okano, M.; Ichikawa, K.; *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1974) 47, 2663.
- <sup>50</sup> Sharma, R.; Fellers, N.H.; *J. Organomet. Chem.* (1973) 49, C69.
- <sup>51</sup> Deschamps, C.; Zador, M.; *J. Organomet. Chem.* (1981) 217, 303.
- <sup>52</sup> Barluenga, J.; Aznar, F.; *Synthesis* (1975) 704.
- <sup>53</sup> Barluenga, J.; Aznar, F.; *Synthesis* (1977) 195.
- <sup>54</sup> Mincione, E.; Lanciano, F.; *Tetrahedron Lett.* (1980) 21, 1149.
- <sup>55</sup> Butler, R.N.; O'Donohue, A.M.; *Tetrahedron Lett.* (1979) 4583.
- <sup>56</sup> Paradisi, M.P.; Zecchini, G.P.; *Tetrahedron* (1977) 33, 1729.
- <sup>57</sup> Nagao, Y.; Kaneko, K.; Ochiai, M.; Fujita, E.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1976) 202.
- <sup>58</sup> Nagao, Y.; Kaneko, K.; Kawabata, K.; Fujita, E.; *Tetrahedron Lett.* (1978) 5021.
- <sup>59</sup> Ochiai, M.; Fujita, E.; Arimoto, M.; Yamaguchi, H.; *Chem. Pharm. Bull.* (1984) 32, 5027.

#### ERRATA

- (Relativa à Parte I deste trabalho, publicado em Q. Nova (1987) 10, 106)
- Nas páginas: 107, último parágrafo, 6ª linha;  
116, primeiro parágrafo, 5ª linha;  
117, último parágrafo, 5ª linha;  
onde se lê ÉSTERES, leia-se ÉTERES.
- Na página 108, último parágrafo, 3ª linha:  
onde se lê TTDA, leia-se TTFA.
- Na página 118, 1ª linha:  
onde se lê Iapachol, leia-se lapachol.
- A ref. nº 1 é: Chemistry in Britain (1973), 9, 4.
- A ref. nº 66 é: J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, 7814.