

CLIVAGEM OXIDATIVA DE LIGAÇÕES DUPLAS CARBONO-CARBONO. ÁLCOOIS ALÍLICOS: UM CASO PARTICULAR

Maria Lucília dos Santos e Gouvan C. de Magalhães

Departamento de Química - Universidade de Brasília - 70.910 - Brasília - DF

Recebido em 3/7/91; cópia revisada em 10/12/91

General synthetic methods used for the oxidative cleavage of carbon-carbon double bonds will be considered with emphasis on the oxidative cleavage of the allylic alcohols, which conduce to the formation of the products containing fewer than the expected number of carbon atoms.

Keywords: Allylic alcohols; oxidative cleavage; carbon-carbon double bond cleavage.

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Alquenos totalmente substituídos por grupos alquila, na presença de certos oxidantes fornecem duas moléculas de cetonas; por outro lado, alquenos menos substituídos produzem aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, dependendo das condições de reação e do agente oxidante.

Em virtude da resistência relativa das cetonas a oxidações posteriores, muitos oxidantes são capazes de produzir as cetonas esperadas a partir de alquenos tetrassubstituídos. Oxidantes mais seletivos são requeridos quando aldeídos são almejados como fragmentos da oxidação de alquenos menos substituídos.

A literatura registra clivagens oxidativas de álcoois alílicos gerando diferentes produtos.

Muitos produtos naturais são álcoois alílicos, que são ou podem ser utilizados em sínteses. A maioria dos exemplos citados nesta revisão são etapas de processos de transformação de produtos naturais.

O objetivo dessa revisão é apresentar de forma sintética os procedimentos mais usados para a clivagem da ligação dupla carbono-carbono, dando ênfase à quebra oxidativa de álcoois alílicos.

2. MÉTODOS CONVENCIONAIS UTILIZADOS NA CLIVAGEM OXIDATIVA DE LIGAÇÕES DUPLAS CARBONO-CARBONO.

Uma variedade de procedimentos consagrados é usada na clivagem oxidativa de ligações duplas carbono-carbono. Cetonas e/ou ácidos carboxílicos podem ser preparados a partir de alquenos por meio de ozônio, permanganato de potássio-metaperiodato de sódio e tetróxido de rutênio-metaperiodato de sódio.

Fragmentos aldeídicos podem ser obtidos pelo uso de ozônio, tetróxido de ósmio-metaperiodato de sódio, permanganato de potássio sob condições neutras e, menos comumente, de tricloroacetato de cromo.

2.1. Ozonólise

Dos oxidantes seletivos, ozônio é, talvez, o mais amplamente utilizado para a clivagem de ligações duplas carbono-carbono¹.

A ozonólise de olefinas tem início pela adição da molécula de ozônio à ligação dupla. A interação do ozônio com a molécula de olefina pode atingir o estado de transição semipolar (1a) através de uma adição concertada² ou via um estágio reversível pela formação do complexo- π (1b)³ (Figura 1).

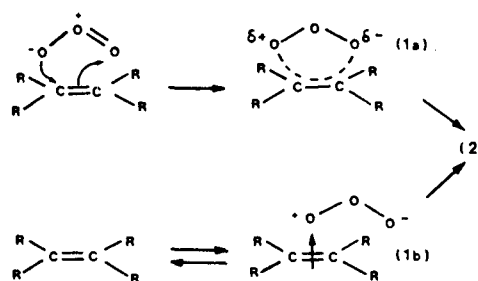


Figura 1

O aduto (2) no qual a ligação carbono-carbono ainda persiste, é chamado de ozonídeo primário. Três prováveis estruturas de ozonídeos primários têm sido discutidas (Figura 2).

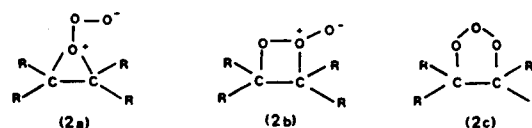


Figura 2

A formação do peroxiepóxido (2a) parece ser favorecida na ozonização de olefinas impedidas, quando os produtos das reações são epóxidos⁴.

O estudo do espectro de RMN ¹H do ozonídeo primário do trans-1,2-di-butil-etileno, a baixas temperaturas, confirma a existência do intermediário 1,2,3-trioxalano (2c)⁵.

De acordo com um mecanismo postulado por Criegee⁶ o ozonídeo primário (2c) sendo altamente instável, fragmenta-se dando um aldeído ou cetona (3) e o zwitterion (4) (Figura 3), que poderá sofrer várias reações, três das quais podem levar à formação dos produtos esperados; são elas:

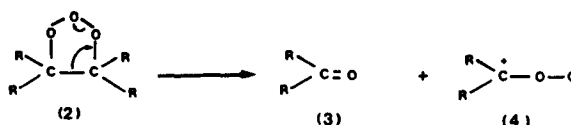


Figura 3

1^a) recombinação com 3 para dar o ozonídeo (5);
 2^a) dimerização com formação de 6 ou 7, e
 3^a) em solventes próticos, reação com solvente dando o hidroperóxido (8) (Figura 4).

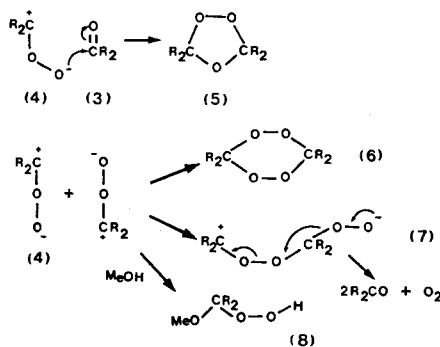
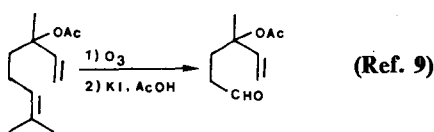
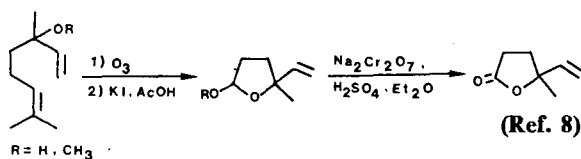


Figura 4

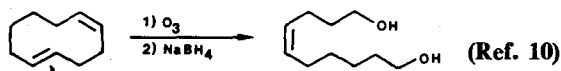
A hidrólise do ozonídeo (5) e do bisperóxido (6) leva à formação de compostos carboxílicos. A decomposição de 7 ocorre espontaneamente dando compostos carbonilados e oxigênio. Em solventes próticos, 4 pode ser convertido no hidroperóxido (8) e este poderá ser isolado, fato que evidencia o mecanismo de Criegee.

Ozonólise é uma reação geral de alquenos, incluindo compostos cíclicos onde a clivagem resulta em produtos bifuncionais (Tabela 1).

Olefinas cujas ligações duplas são conectadas a grupos eletrôn-ativantes reagem muitas vezes mais rápido do que aquelas que estão ligadas ou próximas a grupos eletrôn-desativantes⁷⁻⁹.



Observou-se, ainda, que quando um hidrocarboneto cíclico contém ligações duplas de geometrias diferentes existe regio-seletividade na reação de ozonólise, sendo a ligação transóide atacada preferencialmente¹⁰.



Além de alquenos, ozônio pode reagir com uma variedade de outros grupos funcionais como sistemas aromáticos, fosfinas, tio-éteres, aminas, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e ácidos carboxílicos¹¹.

A vantagem da ozonólise sobre os demais métodos alternativos para clivagem oxidativa de ligações duplas carbono-carbono, reside no fato que dependendo das condições de reação, podem ser obtidos a partir de olefinas, compostos carbo-

nílicos¹², álcoois^{9,13}, ácidos carboxílicos¹⁴ e derivados correspondentes¹⁵, epóxidos⁴, aminas¹⁶, e ainda compostos bifuncionais¹⁷ (Tabela 1).

TABELA 1 - Produtos da Ozonólise de Alquenos

Substrato	Condições	Produto	Rend(%)	Ref
	1. CH2Cl2, -5°C 2. Zn, AcOH		(72-90)	12a
R=CH2Ph, CH2CH2CN, CH3				
	1. CH3OH/-30°C 2. KI/AcOH		70	12b
	1. CH3OH/-35 a -75°C 2. NaI/CH3OH/HOAc		75	12c
CH3(CH2)5CH=CH2	1. CH3OH/-30 a -60°C 2. (CH3)2S	CH3(CH2)5CHO	75	12d
	1. CH3OH/-30°C 2. NaBH4		63	10
CH3(CH2)5CH=CH2	1. n-C5H12/-38 a -42°C 2. LiAlH4/Et2O	CH3(CH2)5CH2OH	93	13a
CH3(CH2)7CH=CH2	1. CH2Cl2 2. BH3 - (CH3)2S	CH3(CH2)7CH2OH	95	3b
	1. CH2Cl2/-70°C 2. H2O2/HCO2H		85	14
	1. DMF 2. (CH3)2S		70	15a
	1. CH3OH/HCl/-70°C		85	15b
	1. n-C5H12		71	4
CH3(CH2)13CH=CH2	1. ROH 2. H2NI 3. H2/(CH3)2NH/NI	n-C15H31N(CH3)2	65	16
	1. CH3OH/NaHCO3 2. Ac2O/Et3N		90	17
	1. CH3OH/pTSAH 2. NaHCO3/(CH3)2S		90	17
	1. CH3OH/pTSAH 2. Ac2O/Et3N		92	17

2.2. Método de Lemieux - Rudloff

O método de Lemieux-Rudloff envolve o conceito de hidroxilação da olefina e clivagem do glicol resultante. O alqueno é submetido a agitação em uma solução de permanganato de potássio (quantidade catalítica) e metaperiodato de sódio

dio¹⁸. O permanganato hidroxila o alqueno e o ácido periódico quebra o glicol formado. O íon permanganato é reduzido a manganato e reoxidado, continuamente, pelo ácido periódico (Figura 5).

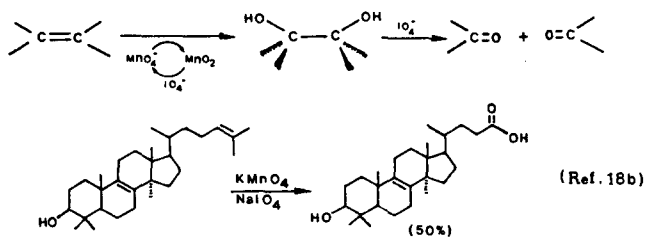


Figura 5

2.3 Método de Lemieux - Johnson

Uma modificação do método de Lemieux-Rudloff utiliza metaperiodato de sódio e tetróxido de ósmio em quantidade catalítica, onde de forma similar ao anterior, o tetróxido de ósmio reduzido é continuamente reoxidado pelo metaperiodato de sódio²⁰. Este procedimento tem uma vantagem sobre o método permanganato-periodato, porque permite o isolamento de aldeídos (Figura 6), que poderiam ser oxidados a ácidos carboxílicos por permanganato de potássio.

Tetróxido de ósmio é muito tóxico, e caro para trabalhos

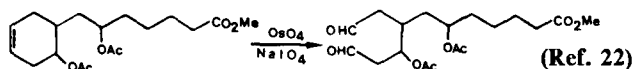
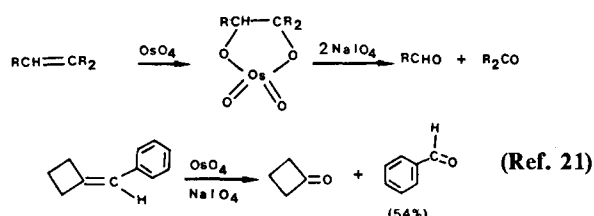
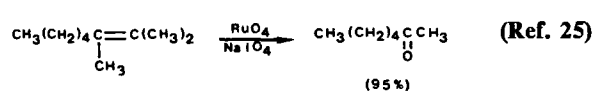
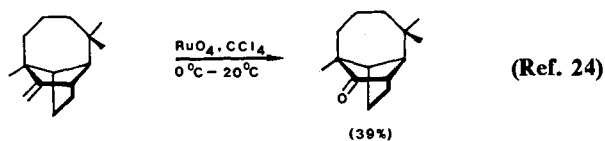


Figura 6

de rotina, daí o interesse em metodologias que utilizam apenas quantidades catalíticas deste reagente.

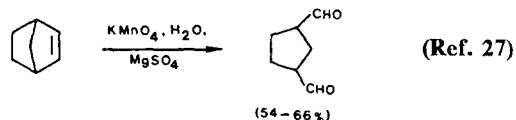
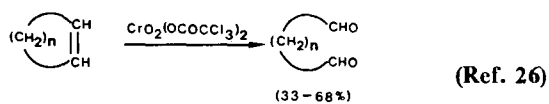
2.4. Tetróxido de Rutênio

Tetróxido de rutênio quebra ligações duplas carbono-carbono fornecendo cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos. Porém, a literatura registra relativamente poucas aplicações estequiométricas deste reagente, talvez pelo fato de existir um método alternativo que o utiliza apenas em quantidades catalíticas, associada com metaperiodato de sódio²³.

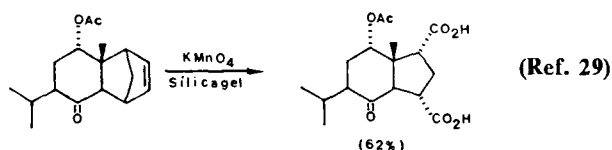
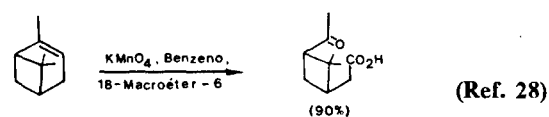


2.5. Outros Métodos

Tricloroacetato de cromo e permanganato de potássio sob condições neutras são relatados como oxidantes seletivos para síntese de aldeídos a partir de alquenos.



Mais recentemente, foi introduzido o uso do permanganato de potássio, em solvente não aquoso na presença de catalisador de transferência de fase ou suportado em sílica gel, como métodos sintéticos de preparação de ácidos carboxílicos a partir de olefinas.



3. CLIVAGEM OXIDATIVA DE ÁLCOOS ALÍLICOS

Numerosas publicações citam a clivagem oxidativa de álcoois alílicos por ozonólises, como geradora de consideráveis quantidades de produtos "anômalos" formados pela quebra de ligação C₂-C₃, juntamente com a dupla ligação (Figura 7).

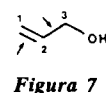


Figura 7

Estaremos considerando, neste trabalho, "anômalos" os produtos da oxidação de álcoois alílicos contendo um átomo de carbono a menos que o esperado. Neste ponto, convém esclarecer que não só álcoois alílicos sofrem clivagens anômalas, mas também outros derivados alílicos, cetocompostos α , β - insaturados, ésteres do ácido cinâmico, benzofuranos e certos indóis^{11b} (Figura 8).

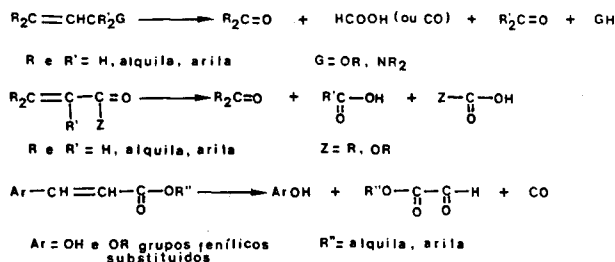
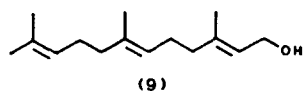
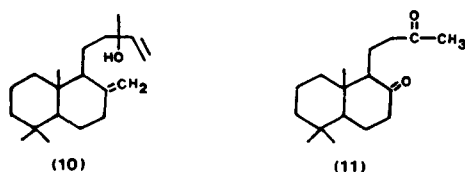


Figura 8

O exemplo mais antigo de oxidação anômala de álcoois alílicos, que conhecemos, foi descrito por Harries e Haarmann³⁰ quando detectaram o ácido fórmico como fragmento da ozonólise total do farnesol (9).



Hosking³¹ isolou o composto 11 como produto anômalo da ozonólise de 10 com rendimento de 35-55%.



De forma similar, Demole³² obteve o composto 13 a partir da ozonólise do epóxido (12) com 24% de rendimento.



Young e colaboradores³³ fizeram um extensivo estudo de ozonólises anômalas com compostos alílicos do tipo $RCH=CHCR'_2G$ (Tabela 2). Embora os autores tenham usado um tratamento oxidativo (Ag_2O e $NaOH$), obtiveram, igualmente, produtos anômalos quando trabalharam em condições redutivas.

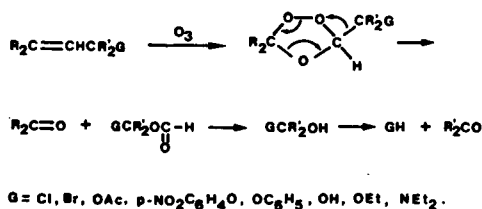


Figura 9

Para estes casos sugeriram um rearranjo dos ozonídeos antes da decomposição oxidativa (Figura 9).

Segundo Young, o grupo "G" influencia a formação de produtos anômalos na seguinte ordem: Cl, Br ou $OAc < p-NO_2C_6H_4O < OC_6H_5 < OH < OEt < NEt_2$. Esta ordem coincide com o aumento da aptidão migratória do grupo CR'_2G .

Knights e Waight³⁴ ao determinarem a estrutura de alguns compostos insaturados, via ozonólise e quantificação dos aldeídos produzidos, verificaram que os rendimentos de formaldeído para álcoois alílicos eram surpreendentemente altos (Tabela 3).

TABELA 2 - Produtos da Ozonólise de Compostos Alílicos^A

Composto	Produto Anormal ^B	Rendimento (%)
$CH_3CH=CHCH_2Cl$	HCOOH	0
$CH_3CH=CHCH_2Br$	HCOOH	0
$CH_3CH=CHCH_2OC(=O)CH_3$	HCOOH	0
$CH_3CH=CHCH_2OC_6H_4NO_2-p$	HCOOH	8
$CH_3CH=CHCH_2OC_6H_5$	HCOOH	15
$CH_3CH=CHCH_2OH$	HCOOH	23
	$H_2C=O^C$	17
$CH_3CH=CHCH_2OC_2H_5$	HCOOH	25
$CH_3CH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$	HCOOH	54
$C_6H_5CH=CHCH_2OH$	HCOOH	60
$CH_3CHOHCH=CH_2$	CH_3COOH	25
$CH_3CH(OC_2H_5)CH=CH_2$	CH_3COOH	35
$CH_3CH_2CHOHCH=CH_2$	CH_3CH_2COOH	15
	$H_2C=O^C$	20
$CH_3(CH_2)_2CHOHCH=CH_2$	$CH_3(CH_2)COOH$	50
	$CH_3(CH_2)_2CHO^C$	35
$CH_3(CH_2)_3CHOHCH=CH_2$	$CH_3(CH_2)_3COOH$	38
	$CH_3(CH_2)_3CHO^C$	50

A. Reproduzido de Young et al. 33

B. Rendimentos obtidos pelo tratamento oxidativo com Ag_2O $NaOH$

C. Rendimento obtido após hidrogenação da mistura reacional da ozonólise.

Com base nesses resultados, Knights e Waight chegaram à conclusão que os substituintes alílicos afetam o curso da ozonólise, por meio de rearranjo do ozonídeo, conforme já havia sido proposto por Young e colaboradores³³ (Figura 9).

Mulholland³⁵ sintetizou o composto 15 por meio de uma ozonólise anômala de 14, com rendimento de 10-20%.

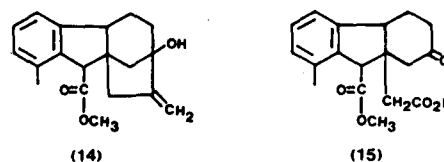
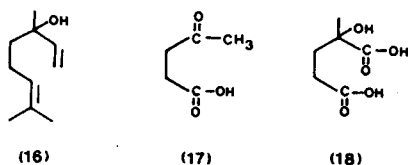


TABELA 3 - Sumário dos resultados da Ozonólise^A

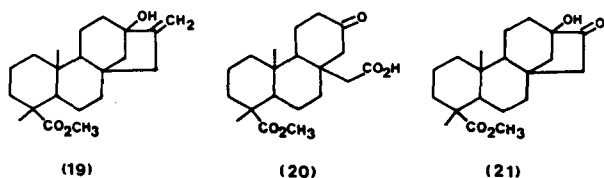
Substrato	CH ₂ O (%)
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CCH ₃ =CHCH ₂ OH	- 22
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CCH ₃ =CHCH ₂ OAc	< 3
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CHCH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	- 5
(CH ₃) ₂ C=CHCO ₂ H	1,5
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ OAc	3
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ OH	- 23
CH ₃ CH=CHCH ₂ OH	- 13
CH ₃ CH=CHCHO	- 3
(CH ₃) ₂ C=CHCHOHCH ₃	- 8
CH ₃ CH=CHCHOHC ₂ H ₅	< 2
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CCH ₃ OHCH=CH ₂	50-56
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃ C=CHCH ₂ CH ₂ CCH ₃ OHCH ₂ CH=CH ₂	49-62
CH ₂ =CHCHOHC ₂ H ₅	- 55
CH ₂ =CHCHOHC ₅ H ₁₁	- 50
CH ₂ =CCH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₃	99

A. Reproduzido de Knight e Waight³⁴

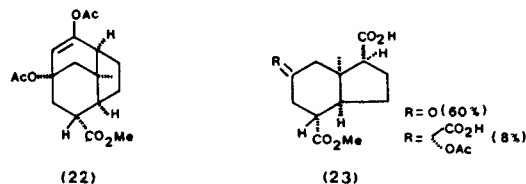
Vlad e Soucek³⁶ isolaram o ácido levulínico¹⁷ da ozonólise do linalol (16), quando o produto esperado era o diácido (18).



Mosettin e outros³⁷ obtiveram o composto 20 com rendimento de 46% da ozonólise de 19, quando o esperado era a α -hidróxi-cetona (21).



Contrariando os trabalhos que citam a ozonólise normal de acetatos alílicos, Aoki e outros³⁸ prepararam um intermediário chave para uma síntese (23), a partir da ozonólise anômala do acetato alílico (22), sob várias condições, incluindo aquelas reportadas por Young e colaboradores³³.



Para justificar a obtenção do produto anômalo, fizeram a ozonólise de vários acetatos alílicos e chegaram à conclusão que em adição ao já estabelecido efeito eletrônico do substituinte ligado ao átomo de carbono adjacente à dupla ligação, o grupo diretamente ligado à insaturação é um fator importante e decisivo no curso da reação.

Os produtos da oxidação de álcoois alílicos, ditos "anômalos", por ozonólise, são também obtidos pelos métodos de clivagem oxidativa que utilizam agentes oxidantes como permanganato de potássio, tetróxido de ósmo e tetróxido de rutênio em combinação com metaperiodato de sódio, pois este último tem propriedades de quebrar ligações carbono-carbono contendo grupos OH em carbonos adjacentes (Figura 10).

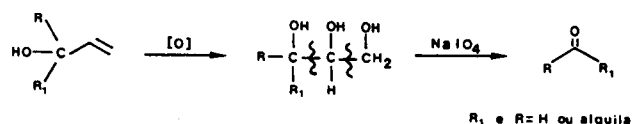
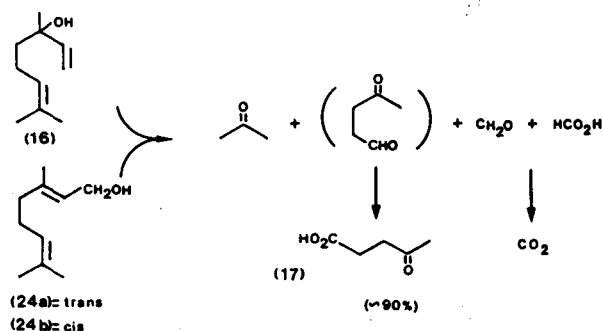


Figura 10

Von Rudloff³⁹ chegou ao ácido levulínico (17) partindo do linalol (16), geraniol (24a) e nerol (24b), usando a associação permanganato de potássio-metaperiodato de sódio.



Suga e Von Rudloff⁴⁰ produziram ácido glutárico (26), com rendimento de 98%, por meio da oxidação do ciclo-hexenol (25) em presença de permanganato de potássio.



Zurflüh e colaboradores⁴¹ obtiveram **28** como resultado da oxidação de **27** pelo método de Lemieux-Johnson com 51% de rendimento.



Webster e colaboradores⁴² obtiveram, igualmente a Zurflüh e colaboradores⁴¹, uma série de produtos anômalos de oxidação de álcoois alílicos, usando a combinação tetróxido de urânio-metaperiodato (Tabela 4).

TABELA 4 - Resultados de oxidações obtidos por Webster e Col⁴²

Substrato	Condições	Produto	Rend.(%)
	RuO ₄ /NaIO ₄ 5h		60
	RuO ₄ /NaIO ₄ 21h		66
	RuO ₄ /NaIO ₄ 5h		76
	RuO ₄ /NaIO ₄ 5h		78

4. ALTERNATIVAS PARA OXIDAÇÃO NORMAL DE ÁLCOOS ALÍLICOS.

Alguns resultados normais de oxidação de álcoois alílicos, com bons rendimentos, podem ser encontrados na literatura, seja por modificação das condições reacionais⁴³ seja por intermédio da proteção de hidroxila⁴⁴⁻⁴⁷.

Milas-Nolan^{43a} e Raulins-Sibert^{43b} conseguiram produtos normais de ozonólise na maioria dos compostos estudados por Young e colaboradores³³, passando o fluxo de ozônio a baixas temperaturas e processando o tratamento redutivo de imediato na solução reacional a frio. Milas e Nolan^{43a} obtiveram produtos normais inclusive quando trabalharam em condições oxidativas (Tabela 5).

Para Milas e Nolan o curso da ozonólise em solventes hidroxílicos não se processaria conforme sugerira Young e colaboradores, anteriormente citados, mas como representado abaixo (Figura 11).

Neste caso, o zwitterion (30) seria estabilizado pela interação com o álcool e não teria oportunidade de rearranjar-se e decompor-se anormalmente. Os produtos 31 e 32 (hemiperacetais ou hemiperceais) poderiam então decompor-se com ácido sulfúrico ou bissulfito de sódio gerando as cetonas ou aldeídos esperados.

TABELA 5 - Produtos Normais de ozonólise obtidos por Milas e Nolan^A

Substrato	Produto anormal	Rend.(%) ^B	Produtos normais	Rend.(%)
álcool cinâmico	ácido fórmico	60	aldeído glicólico benzaldeído	77 84
α -metil alil etil éter	ácido acético	35	α -etoxi-propional formaldeído	96 34
aldeído crotonico	ácido fórmico	10	acetaldeído glioxal	97,6 93,6
cumarona	catecol	10	aldeído salicílico	97
geraniol	formaldeído	23	aldeído glicólico aldeído levulínico acetona	62,3 90,5 40,8

A. Reproduzido de Milas e Nolan^{43a}.
B. Rendimento percentual obtido por Young e col.³³
C. Resultados normais obtidos por Milas e Nolan.

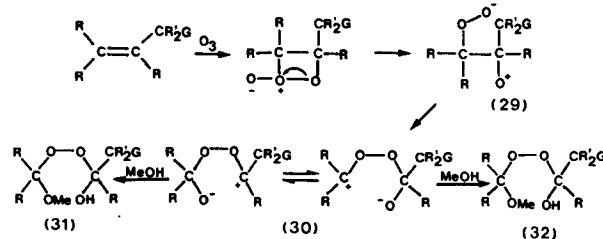
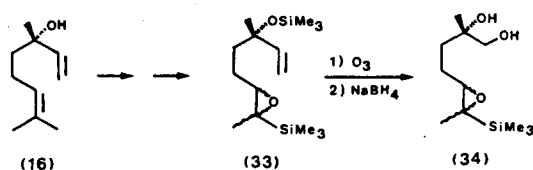
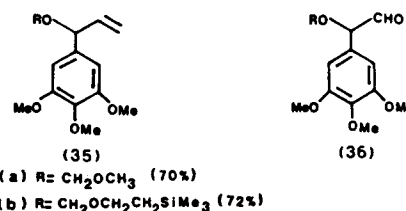


Figura 11

Cooke⁴⁴ descreveu a ozonólise redutiva normal de silil éter do linalol (33) com rendimento de 65% trabalhando a -78°C em metanol.



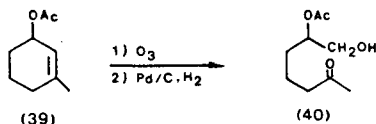
Marino e Jaen⁴⁵ publicaram um novo e eficiente procedimento para clivagem oxidativa de álcoois alílicos protegidos (35) a α -alcóxi-aldeídos (36) usando a combinação tetróxido de ósmio-metaperiodato de sódio em benzeno e água, catalisada por dibenzo-18-coroína-6.



Kraus e Thurston⁴⁶ obtiveram o aldeído (38) com rendimento de 74% a partir do acetóxi-2-ciclohexeno por ozonólise em cloreto de metileno a 78°C, seguido por adição de trifluoroacetato de dibenzilamônio.



Recentemente, Avellar e Magalhães⁴⁷ obtiveram o produto normal (40), a partir da ozonólise redutiva do acetóxi-3-metil-ciclohexeno, com 60% de rendimento



5. CONCLUSÃO

A clivagem oxidativa de ligações duplas carbono-carbono ocupa uma posição singular entre as principais reações orgânicas, pois uma gama de compostos diferentes pode ser obtida a partir de alquenos, dependendo dos métodos empregados.

A ozonólise de álcoois alílicos apresenta uma peculiaridade adicional que é a formação de produtos contendo um átomo de carbono a menos que o esperado. Entretanto, essa perda poderá ser evitada dependendo do método empregado e das condições da reação.

Este comportamento dos álcoois alílicos frente aos tratamentos de clivagens oxidativas conduziu à formulação de diversos mecanismos e tentativas de explicações para racionalizar resultados aparentemente conflitantes, como veremos a seguir:

1. Mecanismo de ozonólise proposto por Young e colaboradores³³

Suportado parcialmente pelo mecanismo de Criegee⁶, essa proposta de Young³³ prevê que um composto insaturado possuindo grupos elétron-doadores ligados ao átomo de carbono adjacente à dupla ligação ao formar o zwitterion (29), sofreria rearranjo de maneira a gerar produtos anômalos. A aptidão migratória de CR₂G dependeria do seu caráter doador de elétrons, e determinaria se o processo seria anômalo ou não (Figura 12).

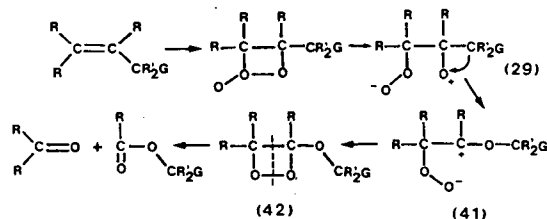


Figura 12

2. Mecanismo de ozonólise proposto por Milas e Nolan^{43a}

Neste caso, o uso da ozonólise em solventes hidroxilados não se processaria através do zwitterion (41), mas sim envol-

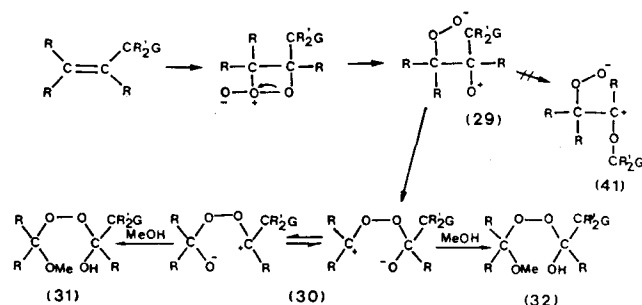


Figura 13

veria a formação do zwitterion (30) que seria estabilizado pela interação com o solvente. Os hemipercetais (31) e (32) poderiam ser, facilmente, decompostos nos aldeídos e/ou cetonas esperados (Figura 13).

O mecanismo de Young explica a obtenção de produtos anômalos, enquanto que o mecanismo de Milas e Nolan justifica a obtenção de produtos normais.

Young reportou a não obtenção de produtos anômalos da ozonólise de acetatos alílicos, mas Aoki e outros³⁸, contrariando os resultados de Young, obtiveram resultados anômalos da ozonólise de acetatos alílicos contendo um segundo grupo acetóxi ligado diretamente ao átomo de carbono insaturado. Para superar essa contradição, Aoki sugeriu que além do efeito eletrônico do grupo CR₂G, o fator estrutural seria importante e decisivo no curso da ozonólise.

A obtenção do produto normal de ozonólise de um álcool alílico como descrito por Cooke⁴⁴, contrária, inequivocamente, o mecanismo proposto por Young, uma vez que Cooke protege a hidroxila no linalol (16) com o grupo Si(CH₃)₃; e Young defende que quanto maior o caráter doador do substituinte ligado ao átomo de carbono adjacente à dupla ligação, maior a possibilidade de rearranjo do zwitterion e, portanto, de formação de produtos anômalos.

Do que foi exposto nesta revisão, conclui-se que ainda há necessidade de estabelecimento de consenso na interpretação desse problema. Entretanto, o conhecimento prévio das alternativas factuais é de grande valia, uma vez que o seu domínio fornece ao químico orgânico opções valiosas por simples variações de reagentes e/ou das condições de reação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Roberto Alves de Lima por ter lido o manuscrito e feito valiosos comentários, bem como aos dois consultores "ad hoc" de *Química Nova* pelas recomendações, todas muito pertinentes.

REFERÊNCIAS

- Odinokov, V.N.; Tolstikov, G.A.; *Russ. Chem. Rev.* (1987), **50**, 636.
- Huisgen, R.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1963), **2**, 633.
- Vrbaski, T.; Cvetanovic, R.J.; *Can. J. Chem.* (1960), **38**, 1053.
- Bailey, P.S.; Lane, A.G.; *J. Am. Chem. Soc.* (1967), **89**, 4473.
- Bailey, P.S.; Carter, T.P. Jr.; Fischer, C.M.; Thompson, J.A.; *Can. J. Chem.* (1973), **51**, 1273.
- Criegee, R.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1975), **14**, 745.
- Prior, W.A.; Giamalva, D.; Church, D.F.; *J. Am. Chem. Soc.* (1983), **105**, 6858.
- a) Montavon, M.; Teisseire, P.J.; *Ger. Offen.* **2**, 233, 244, (1973); apud *Chem. Abstr.* 91973), **78**, P9747a.
b) Plattier, M.; Giudicelli, M.; Teisseire, P.; *Recherches.* (1971), **18**, 21; apud *Chem. Abstr.* (1972), **76**, 139904k.

9. Santos, M.L.; Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UnB, Brasília (1991).
10. Odínokov, V.N.; Kakeeva, R.S.; Tolstikov, G.A.; *Izv. Akad. Nank. SSSR, Ser. Khim.* (1978), 2836; apud Odínokov, V.N.; Tolstikov, G.A.; *Russ. Rev.*
11. a) Bailey, P.S.; *Chem. Rev.* (1958), 58, 925.
b) Bailey, P.S.; "Ozonation in Organic Chemistry", Academic Press; New York (1978).
12. a) Mahajan, J.R.; Botelho, J.R.; Resck, I.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* (1990), 1, 13;
b) Bailey, P.S.; Erickson, R.E.; *Org. Syn. Coll. Vol. V* (1973), 489.
c) Bailey, P. S.; *Chem. Ber.* (1955), 88, 796.
d) Pappas, J.J.; Keaveney, W.P.; Gancher, E.; Berger, M.; *Tetrahedron Lett.* (1966), 4273.
13. a) Greenwood, F.L.; *J. Org. Chem.* (1955), 20, 803.
b) Flippin, L.A.; Gallagher, D.W.; Jalali-Araghi, K.; *J. Org. Chem.* (1989), 54, 1430.
14. Magalhães, G.C.; Fétizon, M.; *Química Nova* (1985), 8, 67.
15. a) Pinto, A.C.; resultado ainda não publicado, informação pessoal.
b) Neumeister, J.; Keul, H.; Saxena, M.P.; Griesbaum, K.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1978), 17, 939.
16. White, R.W.; King, S.W.; O'Brien, J.L.; *Tetrahedron Lett.* (1971), 3591.
17. Schreiber, S.L.; Claus, R.E.; Reagan, J.; *Tetrahedron Lett.* (1982), 23, 3867.
18. a) Lemieux, R.U.; von Rudloff, E.; *Can. J. Chem.* (1955), 33, 1701.
b) Fatiadi, A.J.; *Synthesis* (1987), 85.
19. Bernassau, J.M.; Fétizon, M.; *Synthesis* (1975), 795.
20. Pappo, R.; Allen, D.S. Jr.; Lemieux, R.U.; Johnson, W.S.; *J. Org. Chem.* (1956), 21, 478.
21. Graham, S.H.; Williams, A.J.S.; *J. Chem. Soc. C.* (1966), 655.
22. Magalhães, G.C.; Fétizon, M.; *Química Nova.* (1985), 8, 129.
23. Sarel, S.; Yanuka, Y.; *J. Org. Chem.* (1959), 24, 2018.
24. Munavalli, S.; Ourisson, G.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1964), 729.
25. Carlsen, P.H.J.; Katsuki, T.; Martin, V.S.; Sharpless, K.B.; *J. Org. Chem.* (1981), 46, 3936.
26. Schildknecht, H.; Föttinger, W.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1962), 659, 20.
27. Wiberg, K.B.; Saegbarth, K.A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1975), 79, 2822.
28. Sam, D.J.; Simmons, H.E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1972), 94, 4024.
29. Ferreira, J.T.B.; Cruz, W.O.; Vieira, P.C.; Yonashiro, M.; *J. Org. Chem.* (1978), 52, 3698.
30. Harries, C.; Haarmann, R.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1913), 46, 1737; apud *Chem. Abstr.* (1913), 7, 2753.
31. Hosking, J.R.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1936), 69, 780; apud *Chem. Abstr.* (1936), 30, 4493 6.
32. Demole, E.; *Experientia* (1964), 20, 609.
33. Young, W.G.; McKinnis, A.C.; Webb, I.D.; Roberts, J.D.; *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 68, 293.
34. Knights, J.; Waight, E.S.; *J. Chem. Soc.* (1955), 2830.
35. Mulholland, T.P.C.; *J. Chem. Soc.* (1958), 2693.
36. Vlad, P.; Soucek, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1962), 27, 1726; apud *Chem. Abstr.* (1963), 58, 1496d.
37. Mosetting, E.; Beglinger, U.; Dolder, F.; Lichti, H.; Quitt, P.; Waters, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 85, 2305.
38. Aoki, K.; Kato, M.; Suzuki, M.; Hayakawa, Y.; Nakamura, H.; Yamada, K.; Hirata, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1973), 618.
39. von Rudloff, E.; *Can. J. Chem.* (1965), 43, 2660.
40. Suga, T.; von Rudloff, E.; *Can. J. Chem.* (1969), 47, 3682.
41. Zurflüh, R.; Dunham, L.L.; Spain, V.L.; Siddall, J.B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1970), 92, 425.
42. Webster, F.X.; Rivas-Exterrius, J.; Silverstein, R.M.; *J. Org. Chem.* (1987), 52, 689.
43. a) Milas, N.A.; Nolan, J.T. Jr.; *Adv. Chem. Ser.* (1959), 21, 136.
b) Raulins, N.R.; Sibert, L.A.; *J. Org. Chem.* (1961), 26, 1382.
44. Cooke, F.; Roy, G.; Magnus, P.; *Organometallics* (1982), 1, 893.
45. Mariano, J.P.; Jaen, J.C.; *Synth. Commun.* (1983), 13, 1057.
46. Kraus, G.A.; Thurston, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1989), 111, 9203.
47. Avellar, I.G.J.; Magalhães, G.C.; resultado ainda não publicado.