

REAÇÕES DE CONTRAÇÃO DE ANEL PROMOVIDAS POR SAIS DE TÁLIO(III)

Helena M. C. Ferraz* e Luiz F. Silva Jr.

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 16/3/99; aceito em 9/6/99

RING CONTRACTION REACTIONS PROMOTED BY THALLIUM(III) SALTS. Thallium(III) salts promote a number of different reactions useful in organic synthesis. In this paper, the ring contraction of ketones and olefins, mediated by thallium(III) salts, is exhaustively reviewed.

Keywords: thallium(III) salts; ring contraction; oxidative rearrangement.

INTRODUÇÃO

O número de publicações relacionadas com o uso de tálio(III) para promover transformações em moléculas orgânicas teve seu ápice na década de 70, quando foram realizadas inúmeras reações com uma grande variedade de moléculas orgânicas. Nos últimos anos, o número de trabalhos voltou a crescer, após uma queda ao longo da década de 80¹.

Existem inúmeros artigos de revisão abordando o uso de tálio(III) em síntese orgânica¹⁻¹⁹. Um dos artigos mais importantes, e dos mais citados, foi publicado por McKillop e Taylor⁸ em 1982. Esta revisão, com 231 referências, mostra com clareza o uso de compostos de tálio em síntese orgânica. Posteriormente, três artigos foram publicados por nós^{12,15,16} em Química Nova.

Apesar do grande número de revisões sobre tálio(III) em síntese orgânica, nenhuma delas aborda especificamente as reações de contração de anel. Além disso, o número de artigos sobre esta reação, publicados desde as últimas revisões, corresponde a quase 40% do número total.

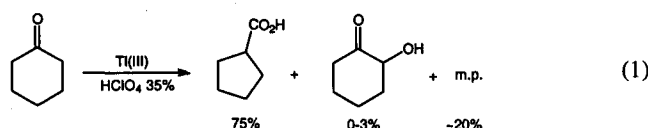
A presente revisão engloba os trabalhos publicados do início da década de 60 até o ano de 1998, e está dividida em dois itens: o primeiro aborda a reação de contração de anéis de cetona (incluindo as α,β -insaturadas), enquanto que o segundo trata da contração de anéis contendo ligações duplas.

Durante o texto, os sais de tálio(III) mais utilizados serão chamados pelas seguintes abreviaturas: triacetato de tálio, TTA; trinitrato de tálio, TTN; e trifluoracetato de tálio, TTFA.

CONTRAÇÃO DE ANÉIS CONTENDO CARBONILA

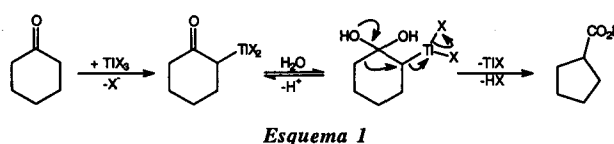
Cicloexanonas

O primeiro trabalho que descreveu a contração de uma cetona cíclica, usando tálio(III) como oxidante, foi publicado em 1966 por Wiberg e Koch²⁰. Trata-se da reação da cicloexanona com Tl(III), em solução de ácido perclórico 35%, fornecendo como produto principal o ácido ciclopentanocarboxílico em 75% de rendimento (Equação 1).



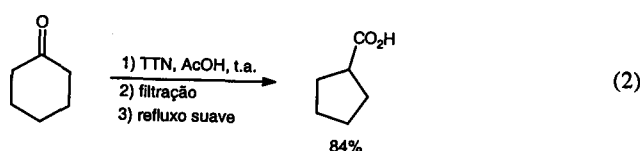
A contração da cicloexanona ocorre, segundo os autores,

por um mecanismo onde o primeiro passo seria a formação de um derivado α -taliado, que após ataque da água à carbonila, sofreria um rearranjo, fornecendo o ácido ciclopentanocarboxílico (Esquema 1).



A reação de alquilocicloexanonas com tálio(III) também foi descrita nessa comunicação (Tabela 1). Cabe ressaltar que a 2,2-dimetilcicloexanona levou ao ácido 2,2-dimetilciclopentanocarboxílico, enquanto que a 2-metilcicloexanona não forneceu o produto de contração. Infelizmente, não foram fornecidos diversos dados nesse trabalho, tais como rendimentos, tempos de reação e configuração relativa dos produtos formados. A contração de ciclohexanona, cicloheptanona e ciclooctanona aos respectivos ácidos não ocorreu nas condições utilizadas.

Em 1972, McKillop et al.²¹ também estudaram a reação da cicloexanona com tálio(III), porém utilizando TTN em ácido acético glacial. O ácido ciclopentanocarboxílico foi obtido em 84% de rendimento (Equação 2).



Os autores propuseram, nesse artigo, um mecanismo diferente daquele de Wiberg (cf. Esquema 1). A principal diferença consiste na formação de 1 como intermediário (Esquema 2).

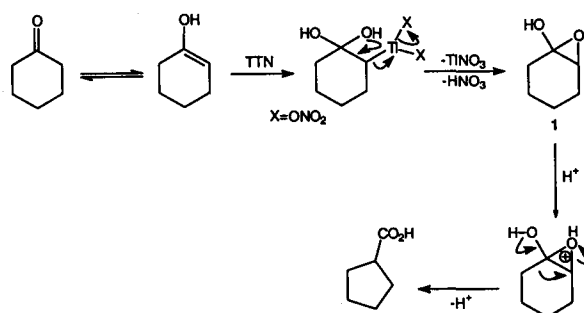
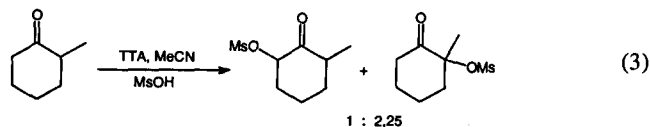


Tabela 1. Reação de Alquilcicloexanonas com Tálío(III) em HClO₄ 35%.

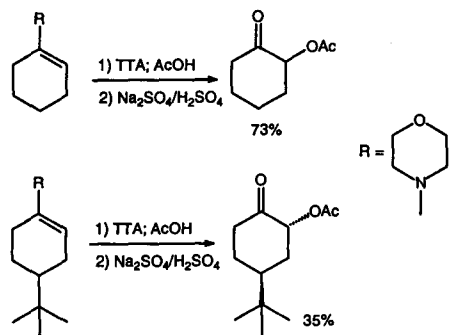
Substrato	Produto(s) ^a
	+

^a rendimentos não fornecidos.

Cabe lembrar que a reação de cicloexanonas com tálío(III) levou a outros produtos, quando diferentes condições experimentais foram utilizadas²¹⁻²⁵. Khanna et al.²⁴, por exemplo, obtiveram α -mesiloxi-cetonas, ao realizarem a reação da 2-metilcicloexanona com TTA e ácido metanossulfônico em acetonitrila (Equação 3).

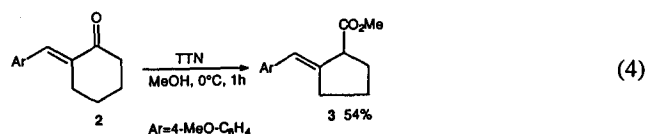


A reação de uma série de enaminas cíclicas com TTA levou a α -acetoxi-cetonas em rendimentos de baixos a bons^{26,27}. Esta reação foi realizada em diferentes solventes, como clorofórmio, ácido acético e benzeno. Exemplos representativos são mostrados no Esquema 3.



Esquema 3

A contração da cicloexanona 2 levou ao éster 3, com rendimento moderado²⁸ (Equação 4). Além disso, outros produtos de rearranjo foram observados em menor proporção (3 a 8%).



Recentemente, a reação de alquilcicloexanonas com TTN foi reinvestigada²⁹ (Tabela 2).

Tabela 2. Reação de Alquilcicloexanonas com TTN.3H₂O em CH₂Cl₂ a 25°C.

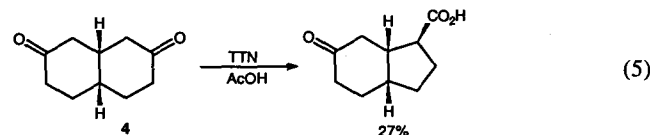
Substrato	Condições*	Produto (rendimento; proporção)
	a	+ (97%; 4 : 1)
	a	(87%)
	b	+ (98%, 2 : 1)
	b	(65%)
	c	(36%) ^a

*Condições: a) 1,1 eq. TTN 1 dia; b) 1,5 eq. TTN 2 dias; c) 2 eq. TTN 3 dias; ^adeterminado por C. G.

A diastereosseletividade observada nestas reações é melhor explicada pelo mecanismo de McKillop²¹ (Esquema 2) do que pelo de Wiberg²⁰ (Esquema 1), já que a contração da 4-metilcicloexanona, por exemplo, levaria ao ácido *cis* segundo o mecanismo de McKillop, e ao ácido *trans* segundo Wiberg (Esquema 4).

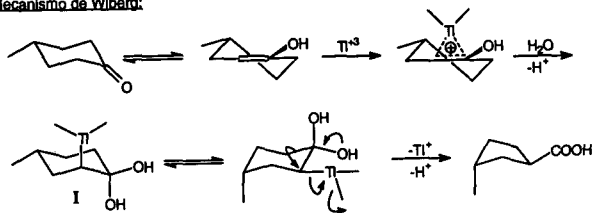
Cetonas Bicíclicas

Recentemente, Bird e Cooper^{30,31} obtiveram o sistema *cis*-hidrindânico pela contração da decalona 4, utilizando TTN em ácido acético glacial (Equação 5).

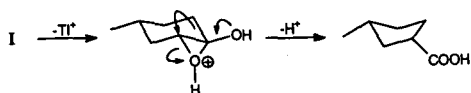


Já a reação de *trans*-2-decalonas com TTN, utilizando diclorometano como solvente, forneceu os correspondentes

Mecanismo de Wilcox:



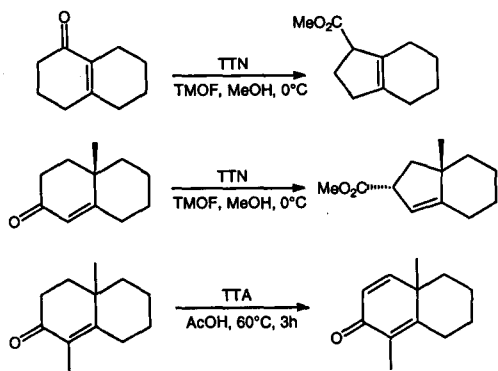
Mecanismo de McKillop:



Esquema 4

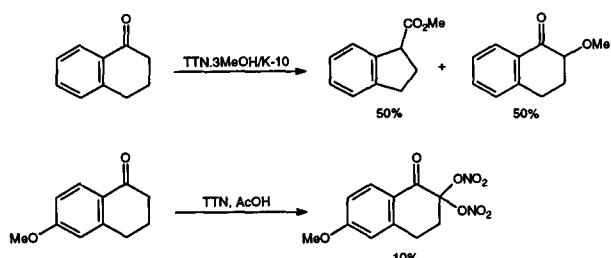
produtos de contração com excelentes rendimentos e diastereosseletividade, desde que não houvesse um grupo metila em α à carbonila³² (Tabela 3).

Octalonas forneceram produtos de contração quando tratadas com TTN em uma mistura de trimetilortoformiato (TMOF) e metanol³³, mas quando se utilizou TTA, foram obtidos produtos de desidrogenação³⁴ (Esquema 5).



Esquema 5

Utilizando TTN adsorvido em K-10 (Montmorilonite), Taylor et al.³⁵ realizaram a contração da 1-tetralona, obtendo o 1-indanocarboxilato de metila, juntamente com a 2-metoxi-1-tetralona. A reação deste mesmo substrato com TTN em metanol levou a uma mistura de mais de dez produtos³⁵, enquanto que a reação da 6-metoxi-1-tetralona com TTN em ácido acético forneceu a 2,2-dinitrato-6-metoxi-1-tetralona em baixo rendimento³⁶ (Esquema 6).



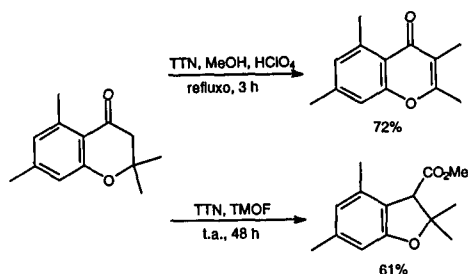
Esquema 6

Uma característica do TTN/K-10 é que, nas condições de reação, tanto o TTN quanto o $TiNO_3$ que se forma estão firmemente ligados ao suporte e, conseqüentemente, não há contaminação (medida por absorção atômica) do solvente nem do produto³⁵.

Tabela 3. Reação de trans-2-decalonas com TTN.3H₂O em CH₂Cl₂ a 25°C

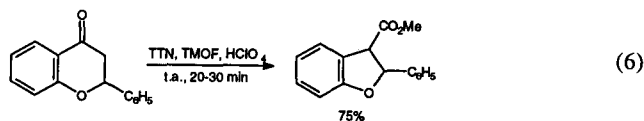
Substrato	Condições	Produto (rendimento; proporção)
	1,1 eq. TTN	 (93%)
	1,1 eq. TTN	 (90%)
	1,5 eq. TTN	 (93%)
	1,5 eq. TTN	 (20%)
	2 eq. TTN	 (50%)
	1,6 eq. TTN	mistura complexa

A reação de uma série de cromanonas foi estudada em 1982 por Ciattini et al.³⁷. Quando a reação foi realizada com TTN em metanol acidificado com ácido perclórico, foi observada a formação de produtos de desidrogenação, enquanto que a reação com TTN em TMOF forneceu produtos de contração e de α -metoxilação (Esquema 7).

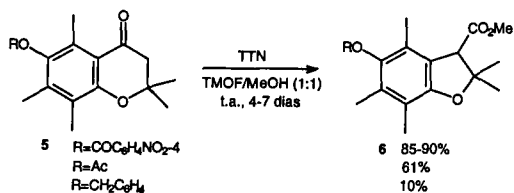


Esquema 7

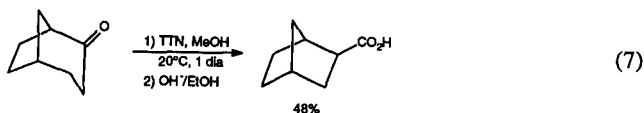
Analogamente ao observado com as cromanonas, o rearranjo oxidativo de flavanonas mediado por TTN, na presença de $\text{HClO}_4/\text{TMOF}$, forneceu 2,3-desidro-2-arylbenzofuran-3-carboxilatos de metila como principais produtos³⁸ (Equação 6). A configuração relativa dos produtos não foi fornecida.



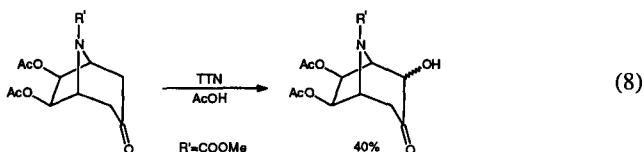
Grisar et al.³⁹ realizaram a contração das cetonas aromáticas **5** aos ésteres **6**, utilizando TTN em TMOF/MeOH , como etapa na síntese de análogos do tocoferol (Esquema 8).



Utilizando TTN em metanol como oxidante, Irwin e Jones⁴⁰ mostraram que a reação de contração da (1S,5S)-biciclo[3.2.1]-2-octanona pode ser realizada com bons rendimentos (Equação 7).



Just e Donnini⁴¹, entretanto, não tiveram o mesmo sucesso na contração de um sistema análogo a este, ao utilizarem TTN em ácido acético glacial (Equação 8).



Cetonas Esteroidais

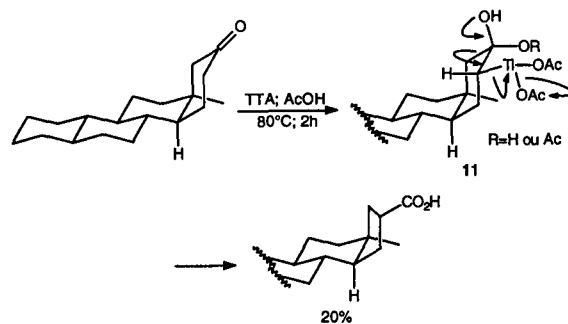
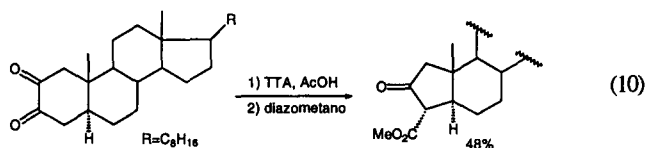
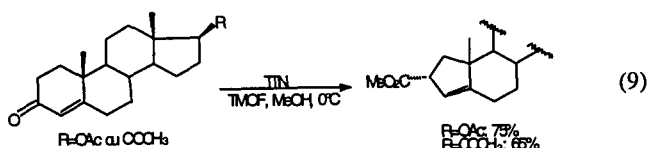
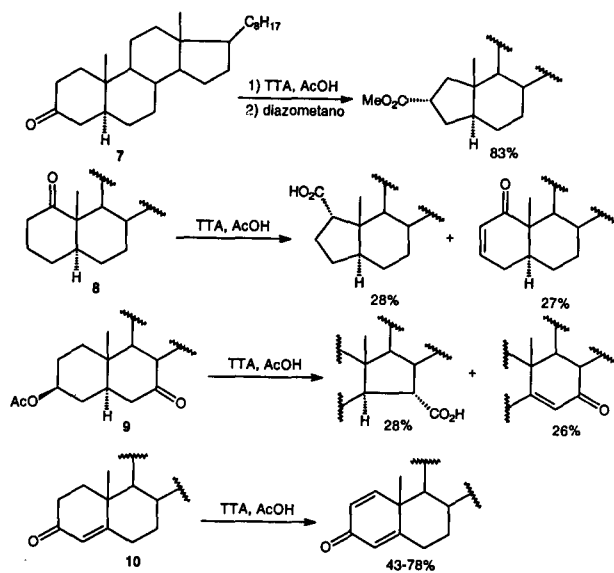
As reações de cetonas esteroidais com sais de tálio(III) fornecem produtos de contração, α -oxidação e desidrogenação, conforme o substrato e as condições utilizadas.

Romeo e Ortar obtiveram o produto de contração ao reagirem o esteróide **7** com TTA em ácido acético⁴², enquanto que produtos de contração e desidrogenação foram formados para esteróides como **8** e **9**⁴³. No caso de Δ^1 ou Δ^4 -3-ceto esteróides, como **10**, por exemplo, foram obtidos apenas produtos de desidrogenação⁴² (Esquema 9).

Outro grupo de pesquisadores, entretanto, realizou a contração de Δ^1 -3-ceto esteróides, utilizando TTN em TMOF/MeOH ⁴⁴ (Equação 9), de modo análogo à reação de octalona (Esquema 5).

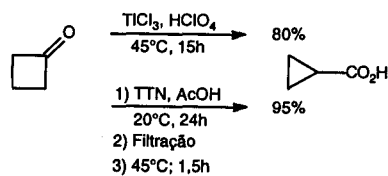
1,2-Dicetonas também levaram a produtos de contração, conforme relatado por Maione et al.⁴⁵ (Equação 10).

Em um trabalho publicado em 1988, Auclair e Gramain⁴⁶ realizaram a contração de um esteróide não natural, utilizando TTA como oxidante. Para explicar a estereoquímica do produto formado, os autores propuseram o intermediário **11** (Esquema 10).



Ciclobutanona

A formação do ácido ciclopropanocarboxílico, através da contração da ciclobutanona com tálio(III), foi realizada com sucesso em duas condições diferentes⁴⁷. Os autores aplicaram tanto a condição de Wiberg²⁰ quanto a de McKillop²¹ (Esquema 11).

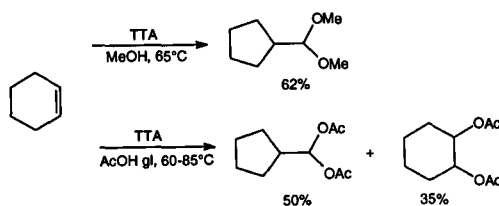


CONTRAÇÃO DE ANÉIS CONTENDO LIGAÇÕES DUPLAS

Cicloexenos

No início da década de 60 foram publicados diversos trabalhos sobre a reação do cicloexeno com sais de tálio(III)^{22,48-50}.

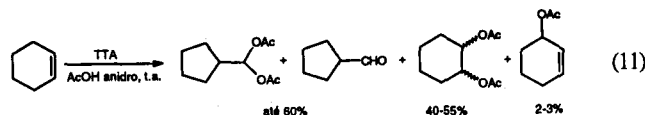
O exemplo pioneiro na reação de contração de olefinas promovida por sais de tálio(III) foi realizado por Kabbe, que em 1962 relatou a oxidação do cicloexeno com TTA em dois solventes diferentes²². O principal produto obtido na reação em metanol foi o (dimetoximetil)-ciclopentano, enquanto que a reação em ácido acético levou a uma mistura do 1,2-diacetoxicicloexano e do (diacetoximetil)-ciclopentano (Esquema 12).



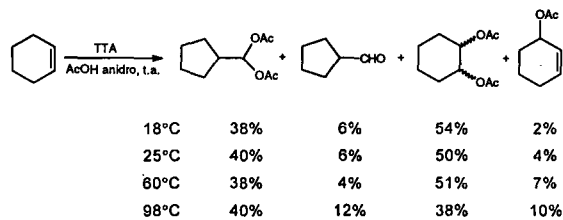
Esquema 12

Este trabalho, que trata também da oxidação de outros substratos, tornou-se um importante ponto de referência, sendo citado em inúmeros artigos.

No ano seguinte, Anderson e Winstein⁴⁸ estudaram a reação do cicloexeno com TTA em ácido acético, obtendo como produtos o *cis* e *trans*-1,2-diacetoxicicloexano, o ciclopentanocarboxaldeído e o (diacetoximetil)-ciclopentano, além de 2-3% do d²-cicloexenilacetato (Equação 11). Estes resultados são similares aos relatados por Kabbe.



Lee e Price^{49,50} realizaram a reação do cicloexeno em condições análogas às anteriores, mas analisaram também o possível efeito da temperatura na distribuição dos produtos. O aumento da temperatura provocou um aumento na proporção do produto de oxidação alílica, e uma diminuição do produto de adição, porém não alterou a distribuição dos produtos de contração (Esquema 13).

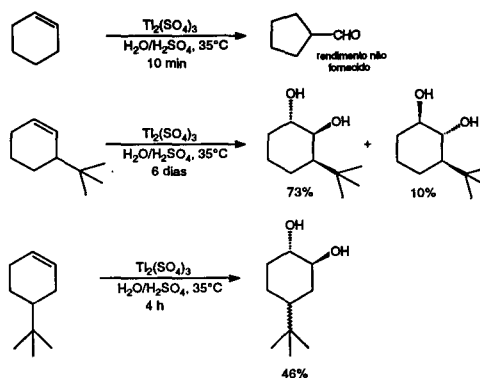


Esquema 13

O início da década de 70 marca o surgimento de novos trabalhos sobre a contração de cicloexenos com sais de tálio(III).

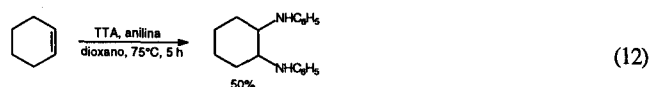
A reação do cicloexeno com sulfato de tálio(III) em meio aquoso levou ao ciclopentanocarboxaldeído como produto principal, enquanto que a reação com 3 e 4-*t*-butilcicloexeno forneceu dióis *trans* como produtos majoritários, não sendo detectada a presença de produtos de contração^{51,52} (Esquema 14).

A reação do cicloexeno com sais de tálio pode ser direcionada

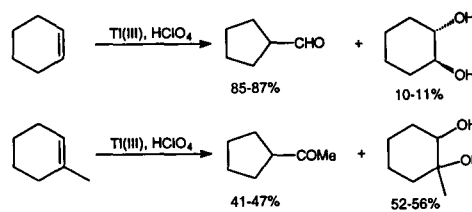


Esquema 14

para a obtenção de produtos de adição diferentes de 1,2-dióis^{53,54}. Barluenga et al.⁵³, por exemplo, realizaram a adição de aminas aromáticas ao cicloexeno, na presença de TTA (Equação 12).

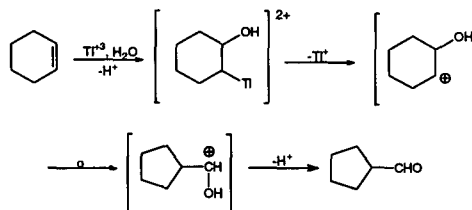


A contração do cicloexeno com tálio(III) em solução de HClO₄ foi realizada com bom rendimento por Halpern et al.⁵⁵, em 1973. Contudo, a reação do 1-metilcicloexeno levou a uma mistura do produto de contração e do 1,2-diol (Esquema 15).



Esquema 15

Os autores propuseram, nesse artigo, um mecanismo que passaria por um carbocátion livre (Esquema 16).

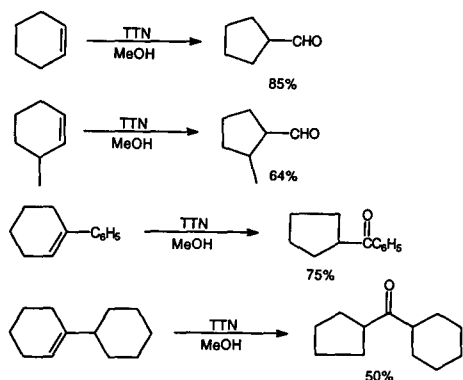


Esquema 16

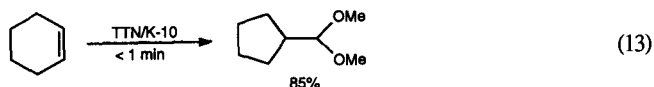
McKillop et al.^{56,57} realizaram a contração do cicloexeno com TTN, utilizando metanol como solvente. Os resultados foram superiores aos obtidos anteriormente. Cicloexenos substituídos também levaram aos respectivos produtos de contração, com rendimentos de razoáveis a bons (Esquema 17).

Neste mesmo trabalho, a reação do cicloexeno e do 3-metilcicloexeno com TTFA em éter também foi relatada. Os produtos de contração foram obtidos em 66 e 57%, respectivamente.

O mesmo grupo de pesquisa mostrou que a contração do cicloexeno pode ser realizada com 85% de rendimento, utilizando TTN/K-10 como oxidante³⁵ (Equação 13).

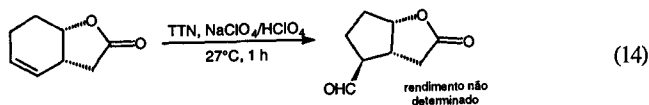


Esquema 17

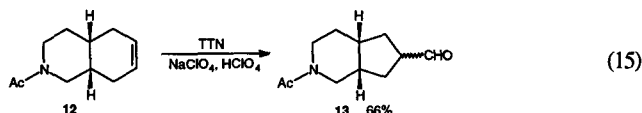


Biciclos e Policiclos

Corey et al.^{58,59} utilizaram o TTN na preparação de um intermediário chave para a síntese de 11-desoxiprostaglandinas. Segundo os autores, as tentativas de aplicação do método de McKillop et al.⁵⁶ (cf. Esquema 17) sempre produziram uma complexa mistura de produtos. A melhor condição encontrada foi quando se utilizou solução aquosa de ácido perclórico (Equação 14).

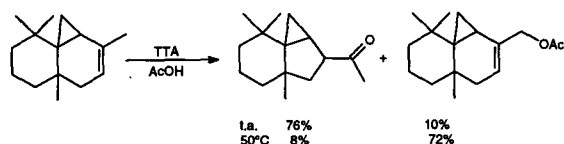


A contração do biciclo 12 com TTN levou a uma mistura diastereomérica dos aldeídos 13, em 66% de rendimento⁶⁰ (Equação 15).



Em um trabalho publicado em 1978, Sekizaki et al.⁶¹ mostraram que o aumento da temperatura desfavorece a formação do produto de contração do tujopseno (Esquema 18), contrastando com os resultados anteriormente obtidos por Lee e Price⁵⁰ (cf. Esquema 13).

A reação de olefinas esteroidais não foi tão estudada quanto a das correspondentes cetonas, e, além disso, não se observaram produtos de contração em nenhum dos diversos exemplos estudados⁶²⁻⁶⁴.

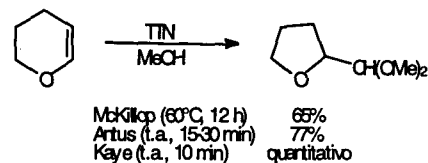


Esquema 18

Heterociclos

A reação do 3,4-diidro-2H-pirano com tálio(III) foi estudada em condições similares por três grupos de pesquisa. Todos

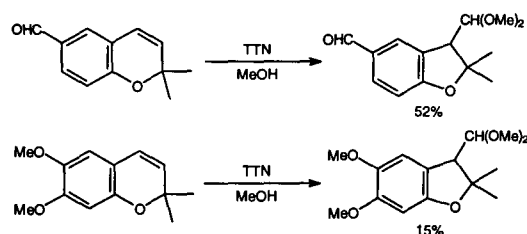
eles utilizaram como oxidante TTN e, como solvente, metanol. McKillop et al.⁵⁷ obtiveram o 2-(dimetoximetil)tetraidrofurano em 65% de rendimento, enquanto que Antus et al.⁶⁵ conseguiram um rendimento de 77% do produto. Posteriormente, Kaye et al.⁶⁶ prepararam o mesmo composto em rendimento quantitativo (Esquema 19).



Esquema 19

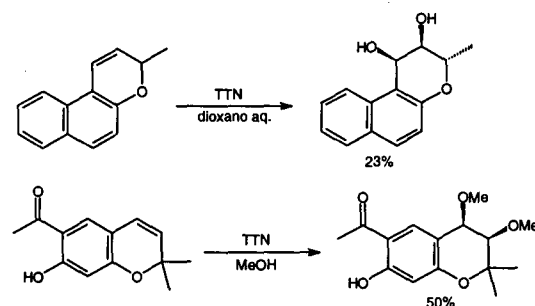
A reação do 3,4-diidro-2H-pirano com TTA em tiocianato de potássio e metanol foi estudada por Mitani et al.⁶⁷. Neste caso, um tiocianato foi obtido com baixo rendimento (8%).

A oxidação de 2,2-dimetil-2H-cromenos com TTN levou a produtos de contração em rendimentos de moderados a baixos⁶⁵ (Esquema 20).



Esquema 20

Por outro lado, ocorreu exclusivamente a formação de dióis *cis* quando se reagiram outros cromenos com TTN⁶⁸ (Esquema 21).



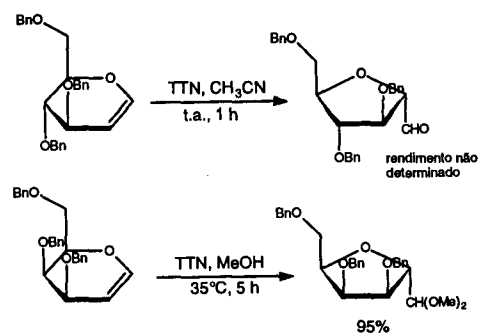
Esquema 21

A síntese esterosselativa de tetraidrofuranos foi realizada através de uma reação de contração de anel, utilizando como oxidante TTN^{66,69} (Esquema 22). Foram empregados dois solventes diferentes: acetonitrila⁶⁶ e metanol⁶⁹.

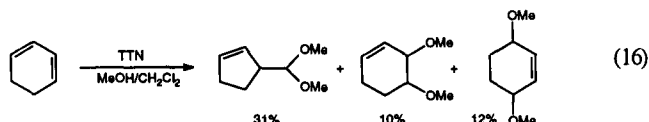
Dienos

Da mesma forma que olefinas, dienos também reagem com sais de tálio(III) levando a produtos de contração e/ou adição.

Murakami e Nishida⁷⁰ realizaram a reação do cicloexadieno com TTN em uma mistura de metanol e diclorometano, obtendo o produto de contração em 31%, juntamente com dois produtos de adição (Equação 16). Outros pesquisadores também estudaram a reação do mesmo substrato com TTA e TTFA, chegando somente aos produtos de adição⁷¹⁻⁷³.

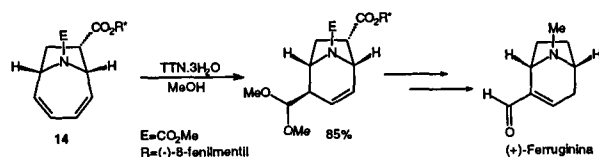


Esquema 22



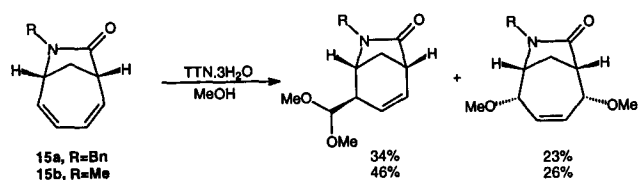
Posteriormente, Rigby e Pigge publicaram dois artigos sobre a reação de dienos com TTN em metanol^{74,75}.

O dieno **14** levou a um único produto, em 85% de rendimento⁷⁴, permitindo a síntese total da (+)-ferruginina (Esquema 23). Neste trabalho, também foi realizada a contração de outros dienos.



Esquema 23

Por outro lado, a reação dos dienos **15a** e **b**, nas mesmas condições, forneceu o produto de contração, juntamente com o 1,4-diol metoxilado⁷⁵ (Esquema 24). Os motivos que causam a diferença de comportamento entre os dienos **14** e **15** frente à reação com TTN não estão esclarecidos.



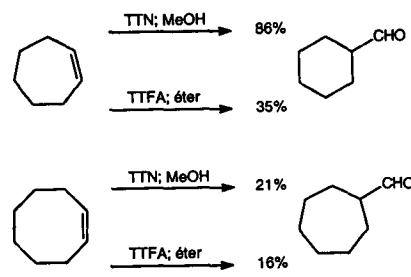
Esquema 24

A reação de outros dienos cíclicos com TTA e TTN também foi estudada, porém não foram obtidos produtos de contração^{76,77}.

Outros Cicloalcenos

Ao contrário do observado com as cetonas, cuja contração foi realizada quase que exclusivamente em anéis de seis membros, a contração de diversos cicloalcenos já foi estudada.

McKillop et al.^{56,57} realizaram a contração do cicloepteno e do cicloocteno em duas condições diferentes. Ao ser tratado com TTN em metanol, o cicloepteno originou o ciclohexanocarboxaldeído em 86% de rendimento; já o cicloptanocarboxaldeído foi formado em apenas 21%, a partir do cicloocteno. Utilizando TTFA em éter, os mesmos produtos foram obtidos em rendimentos mais baixos (Esquema 25).

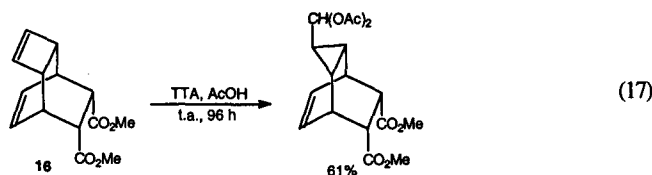


Esquema 25

Quase que simultaneamente, outro grupo de pesquisa publicou seus estudos sobre a contração de diversos cicloalcenos^{55,78}. As reações foram realizadas em solução de ácido perclórico, propiciando a contração de ciclobutenos, -eptenos e -octenos. Somente com os ciclopentenos o rearranjo oxidativo que leva à contração não foi o caminho predominante (Tabela 4).

Um interessante resultado mostrado na tabela 4 é que, em contraste com o comportamento do ciclopenteno, o 1-metilciclopenteno leva ao produto de contração, a ciclobutilmetilcetona. Neste caso, a estabilização adicional, devida ao substituinte metila, do carbocátion formado na contração é, aparentemente, suficiente para compensar (ao menos em uma pequena proporção) a energia torsional associada com a formação do anel de 4 membros.

Sasaki et al.⁷⁹ realizaram a reação do triciclo **16** com TTA e TTN. Ao contrário do normalmente observado em reações de contração de anel promovidas por tálio(III), o melhor resultado foi obtido quando se utilizou TTA em ácido acético (Equação 17).

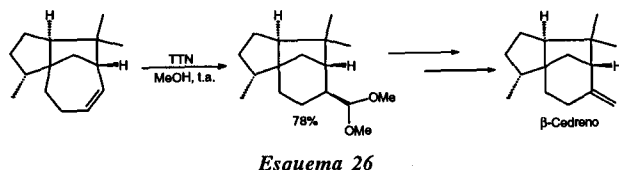


Utilizando a metodologia desenvolvida por McKillop et al.⁵⁷ (cf. Esquema 17), Rigby e Kirova-Snover⁸⁰ realizaram, em 1997, a síntese do β-cedreno, através da contração de um cicloepteno (Esquema 26). Cabe ressaltar que os autores

Tabela 4. Reação de Cicloalcenos com Tálio(III) em Solução Aquosa de HClO₄.

Alceno	Produto carbonílico	Rendimentos	
		Carbonílico	1,2-diol
ciclobuteno	ciclopropanocarboxaldeído	75-85	—
ciclopenteno	ciclopentanona	21-27	72-75
cicloepteno	ciclohexanocarboxaldeído	81-83	9-11
1-metilciclobuteno	ciclopropilmetilcetona	88-92	—
1-metilciclopenteno	ciclobutilmetilcetona	16-24	76-79
1-metilcicloepteno	cicloxilmetilcetona	86-92	5-10

tentaram, sem sucesso, a contração de um dieno, de modo análogo ao realizado na síntese da (+)-ferruginina⁷⁴ (cf. Esquema 23).



Recentemente, a reação de contração de uma série de álcoois homoalifáticos, utilizando TTN em ácido acético/água, foi estudada por nós⁸¹.

CONCLUSÃO

Conforme mostrado neste trabalho, o uso de sais de tálio(III) continua sendo um método viável, juntamente com as conhecidas reações de Favorskii e de Wolf, para promover a contração de anel de diversos tipos de compostos cíclicos. Dentre estas contrações, destaca-se a construção de ciclopentanos funcionalizados, que estão presentes em muitos produtos naturais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos.

REFERÊNCIAS

- Ferraz, H. M. C.; Silva Jr., L. F.; Vieira, T. de O.; *Synthesis* **1999**, 2001.
- Taylor, E. C.; McKillop, A.; *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 338.
- Rawlinson, D. J.; Sosnovsky, G. *Synthesis* **1973**, 567.
- McKillop, A.; Taylor, E. C.; *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 147.
- McKillop, A.; Taylor, E. C.; *Chem. Ber.* **1973**, *9*, 4.
- McKillop, A.; *Pure Appl. Chem.* **1975**, 463.
- McKillop, A.; Taylor, E. C.; *Endeavor* **1976**, *35*, 88.
- McKillop, A.; Taylor, E. C. In *Comprehensive Organomet. Chem.*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon Press: New York, 1982; Vol. 7, p 465.
- Uemura, S. In *Synthetic Reagents*; Horwood, E., Ed.; J. J. Pizey: 1983; Vol. 5, p 164.
- Butler, R. N.; *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 249.
- McKillop, A.; Taylor, E. C. In *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*; Miss, W. J., De Jonge, Cornelis, R. H. I., Eds.; Plenum: New York, 1986, p 695.
- Ferraz, H. M. C.; *Quim. Nova* **1987**, *10*, 106.
- Merkushev, E. B.; *Synthesis* **1988**, 923.
- Usyatinskii, A. Y.; Bregadze, V. I.; *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57*, 1054.
- Ferraz, H. M. C.; *Quim. Nova* **1989**, *12*, 155.
- Ferraz, H. M. C.; Ribeiro, C. M. R.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 88.
- Douglas, K. T.; Bunni, M. A.; Baidur, S. R.; *Int. J. Biochem.* **1990**, *22*, 429.
- Markó, I. E.; Leung, C. W. In *Comprehensive Organomet. Chem.*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: New York, 1994; Vol. 11, p 437.
- Prakash, O.; *Aldrichimica Acta* **1995**, *28*, 63.
- Wiberg, K. B.; Koch, W.; *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1779.
- McKillop, A.; Hunt, J. D.; Taylor, E. C.; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3381.
- Kabbe, H. -J.; *Ann.* **1962**, *656*, 204.
- Littler, J. S.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 827.
- Khanna, M. S.; Garg, C. P.; Kapoor, R. P.; *Synlett* **1992**, 393.

- Lee, J. C.; Park, C.; Choi, Y.; *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 4079.
- Kuehne, M. E.; Giacobbe, T. J.; *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3359.
- Corbani, F.; Rindone, B.; Scolastico, C.; *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3253.
- Antus, S.; Boross, F.; Kajtár-Peredy, M.; Radics, L.; Nógradi, M.; *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1283.
- Ferraz, H. M. C.; Silva Jr, L. F.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1899.
- Bird, C. W.; Cooper, R.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 237.
- Cabe ressaltar que não tivemos acesso ao artigo, mas apenas ao seu *abstract*.
- Ferraz, H. M. C.; Silva Jr, L. F.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1716.
- Mincione, E.; Bovicelli, P.; Gil, J. B.; Forcellese, M. L.; *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 37.
- Banerjee, A. K.; Carrasco, M. C.; Peña-Matheud, C. A.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 94.
- Taylor, E. C.; Chiang, C. -S.; McKillop, A.; White, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6750.
- Miles, D. H.; Lho, D. -S.; Chittawong, V.; Payne, A. M.; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4034.
- Ciattini, G.; Morera, E.; Ortar, G.; *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 395.
- Khanna, M. S.; Singh, O. V.; Garg, C. P.; Kapoor, R. P.; *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 585.
- Grisar, J. M.; Bolkenius, F. N.; Petty, M. A.; Verne, J.; *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 453.
- Irwin, A. J.; Jones, J. B.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2176.
- Just, G.; Donnini, G. P.; *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2998.
- Romeo, A.; Ortar, G.; *Tetrahedron Lett.* **1972**, *28*, 5337.
- Ortar, G.; Romeo, A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 111.
- Mincione, E.; Barraco, P.; Forcellese, M. L.; *Gazz. Chim. Ital.* **1980**, *110*, 515.
- Maione, A. M.; Romeo, A.; Cerrini, S.; Fedeli, W.; Mazza, F.; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1407.
- Auclair, J. -P.; Gramain, J. -C.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 23.
- Salaun, J.; Garnier, B.; Conia, J. M.; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1423.
- Anderson, C. B.; Winstein, S.; *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 605.
- Lee, J. B.; Price, M. J.; *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1155.
- Lee, J. B.; Price, M. J.; *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1017.
- Freppel, C.; Favier, R.; Richer, J. -C.; Zador, M.; *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2586.
- Freppel, C.; Favier, R.; Richer, J. -C.; Zador, M.; *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2590.
- Aranda, V. G.; Barluenga, J.; Aznar, F.; *Synthesis* **1974**, 504.
- Emmer, G.; Zbiral, E.; *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 796.
- Abley, P.; Byrd, J. E.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2591.
- McKillop, A.; Hunt, J. D.; Taylor, E. C.; Kienzle, F.; *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5275.
- McKillop, A.; Hunt, J. D.; Kienzle, F.; Bigham, E.; Taylor, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3635.
- Corey, E. J.; Ravindranathan, T.; *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4753.
- Corey, E. J.; Snider, B. B.; *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 256.
- Holick, W.; Jenny, E. F.; Heusler, K.; *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3421.
- Sekizaki, H.; Ito, M.; Inoue, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2439.
- Cocton, B.; de Paulet, A. C.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2947.
- Glotter, E.; Schwarts, A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1660.

64. Schwartz, A.; Glotter, E.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2470.
65. Antus, S.; Gottsegen, A.; Nógrádi, M.; Gergely, A.; *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3879.
66. Kaye, A.; Neidle, S.; Reese, C. B.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1841.
67. Mitani, H.; Ando, T.; Yukawa, Y.; *Chem. Lett.* **1972**, 455.
68. Begley, M. J.; Mohamed, S. E.; Whiting, D. A.; D'Souza, F.; Hatam, N. A. R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 883.
69. Bettelli, E.; D'Andrea, P.; Mascanzoni, S.; Passacantilli, P.; Piancatelli, G.; *Carbohydr. Res.* **1998**, *306*, 221.
70. Murakami, M.; Nishida, S.; *Chem. Lett.* **1981**, 997.
71. Uemura, S.; Tabata, A.; Okano, M.; Ichikawa, K.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1630.
72. Emmer, G.; Zbiral, E.; *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1415.
73. Uemura, S.; Miyoshi, H.; Tabata, A.; Okano, M.; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 291.
74. Rigby, J. H.; Pigge, F. C.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7392.
75. Rigby, J. H.; Pigge, F. C.; *Synlett* **1996**, 631.
76. Bach, R. D.; Holubka, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7814.
77. Bach, R. D.; Holubka, J. W.; Willis, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3980.
78. Byrd, J. E.; Cassar, L.; Eaton, P. E.; Halpern, J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 40.
79. Sasaki, T.; Kanematsu, K.; Kondo, A.; Okada, K.; *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2231.
80. Rigby, J. H.; Kirova-Snover, M.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8153.
81. Ferraz, H. M. C.; Santos, A. P.; Silva Jr., L. F.; Vieira, T. de O.; *Synth. Commun.*, no prelo.