

Reações de ciclopropanação de benzilidenomalononitrilas promovidas por brometo de índio(I)

Lurian Caetano David¹ (IC), Clovis Peppe² (PQ), Rafael Pavão das Chagas¹ (PQ)*

*rpchagas@ufg.br

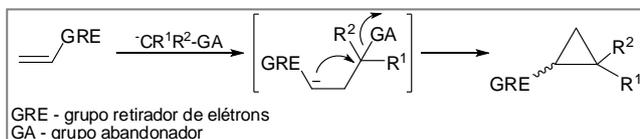
¹Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131 CEP 74001-970, Goiânia-GO

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS

Palavras Chave: Brometo de índio, benzilidenomalononitrilas, ciclopropanos, organometálicos de índio.

Introdução

A utilização de haletos de índio(I) para gerar espécies organometálicas capazes de promover reações de formação de ligações carbono-carbono, tem sido extensamente investigada pelo nosso grupo. Compostos organoíndio(III), $X_2InCR^1R^2X$, derivados da reação de inserção oxidativa de haletos de índio(I) em ligações carbono-halogênio de di-haletos geminais, $X_2CR^1R^2$, possuem um substituinte nucleofílico carregando um grupo abandonador (halogênio) e, portanto, devem reagir com alcenos deficientes em elétrons, através de uma reação do tipo MIRC (*Michael-initiated ring closure*), produzindo derivados ciclopropanos (Esquema 1).¹



Esquema 1. Reação do tipo MIRC

Já descrevemos a preparação estereosseletiva de ciclopropanos através das reações entre α,α -dicloroacetofenona e aldeídos ou alcenos, promovidas por InBr.² No presente trabalho apresentamos os resultados de nossos estudos das reações de ciclopropanação com compostos organoíndio(III), derivados da reação entre InBr e tricloroacetoneitrila ou 2,2-dicloromalonato de dietila.

Resultados e Discussão

Os intermediários organometálicos de índio (**1**), obtidos através da reação entre InBr e tricloroacetoneitrila ou 2,2-dicloromalonato de dietila, reagem com benzilidenomalononitrilas levando à formação de anéis ciclopropanos penta-substituídos, seguindo rigorosamente um mecanismo MIRC (Tabela 1).

As reações são realizadas na razão estequiométrica de 1:1:1 de InBr, di-haleto geminal e benzilidenomalononitrila, utilizando THF anidro como solvente. A efetividade é dependente da capacidade retiradora de elétrons dos substituintes

do alceno. Nas reações com tricloroacetoneitrila foi obtido exclusivamente o diastereoisômero *cis* (**2a-c**, Tabela 1).

Tabela 1. Reações de ciclopropanação de benzilidenomalononitrilas promovidas por InBr

R ¹	R ²	R ³	2 (%)
CN	Cl	C ₆ H ₅	68, 2a
CN	Cl	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	71, 2b
CN	Cl	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	63, 2c
CN	Cl	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	traços
EtOCO	EtOCO	C ₆ H ₅	45, 2d
EtOCO	EtOCO	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	64, 2e
EtOCO	EtOCO	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	traços
PhCO	PhCO	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	-

Conclusões

O derivado organometálico de índio, obtido da reação de inserção oxidativa de InBr em uma ligação carbono-cloro de tricloroacetoneitrila ou dicloromalonato de dietila, promove eficientemente a ciclopropanação de benzilidenomalononitrilas. A reação leva à formação de ciclopropanos funcionalizados penta-substituídos que são importantes intermediários sintéticos para a síntese de derivados biologicamente ativos e com importância farmacológica. Sobretudo, este trabalho evidencia o potencial de aplicação de InBr para a formação de ligações carbono-carbono através de reações organometálicas promovidas por derivados organoíndio.

Agradecimentos

PIBIC/PRPI/UFG, LabSiM, CNPq, PPGQ-UFG, IQ-UFG.

¹ Lebel, H.; Marcoux, J.-F.; Molinaro, C.; Charette, A.B. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977.

² Peppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3441.