

Síntese de sililaril triflatos iodados com aplicação na produção de carbazóis e dibenzofuranos

Bárbara V. Moreira¹ (IC) e Cristiano Raminelli¹ (PQ)*

¹Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil

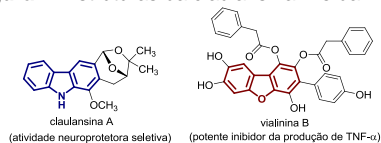
*raminelli@unifesp.br

Palavras Chave: química de benzino, 2-(trimetilsilil)aril triflatos iodados, carbazóis e dibenzofuranos

Introdução

Devido à considerável importância de 2-(trimetilsilil)aril triflatos no atual contexto da química de benzino, pretende-se preparar sililaril triflatos iodados (**3**), visando o emprego de tais precursores de arinos em reação de acoplamento de Suzuki, seguida de ciclizações intramoleculares, produzindo carbazóis e dibenzofuranos (**9**), os quais constituem as estruturas básicas de inúmeras substâncias com atividades biológicas pronunciadas como, por exemplo, a claulansina A e a vialinina B (**Figura 1**).

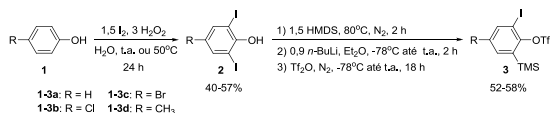
Figura 1. Estruturas da claulansina A e da vialinina B.



Resultados e Discussão

Inicialmente, os fenóis **1** foram submetidos à reação com iodo molecular (1,5 equiv.) e H₂O₂ 30% (3 equiv.) em H₂O destilada, a temperatura ambiente ou 50°C por 24 horas,¹ resultando na formação seletiva dos compostos diiodados **2** em rendimentos de 40-57% (**Esquema 1**).

Esquema 1. Síntese de sililaril triflatos iodados (**3**).



A sequência de reações *one-pot* que leva à formação dos sililaril triflatos iodados **3**, obtidos em rendimentos de 52-58% (**Esquema 1**), foi otimizada por experimentos apresentados na **Tabela 1**.²

Tabela 1. Otimização da sequência de reações *one-pot* para a produção do sililaril triflato iodado **3a**.

Exp.	<i>n</i> -BuLi	Solv.	Tempo (h)	Produto (CG/EM)	Observação
1	1,1	THF	18	Formado	Mistura reacional viscosa e pouco miscível em solventes
2	1,1	THF	0,5	Não Formado	M.P. recuperado
3	1,1	Et ₂ O	18	Formado	3a não pode ser isolado
4	1,0	Et ₂ O	18	Formado	3a não pode ser isolado
5	0,9	Et ₂ O	18	Formado	3a obtido em 53% de rendimento isolado

A reação de Suzuki³ que será necessária para a síntese dos carbazóis e dibenzofuranos **9** foi otimizada de acordo com a **Tabela 2**.

Tabela 2. Síntese do composto **5** via reação de Suzuki.



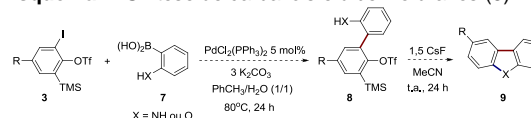
Exp.	Cat. de Pd (%mol)	K ₂ CO ₃ (equiv.)	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. isolado 5 (%)
1	Pd(PPh ₃) ₄ (5)	3	tolueno/água (1:1)	80	24	15
2	Pd(PPh ₃) ₄ (5)	3	tolueno/água (1:1)	M.O. ^a	3	25
3	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	3	tolueno/água (1:1)	M.O. ^a	3	25
4	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5)	3	tolueno/água (1:1)	80	24	60
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5)	3	tolueno/água (1:1)	M.O. ^a	3	36
6	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (10)	3	tolueno/água (1:1)	M.O. ^a	3	44
7	Pd(OAc) ₂ (1)	2,5	acetona/água (1:1)	refluxo	24	15 ^b
8	Pd(OAc) ₂ (1)	2,5	acetona/água (1:1)	refluxo	2	20 ^b
9	Pd(OAc) ₂ (1)	2,5	acetona/água (1:1)	t.a.	2	6 ^b
10	Pd/C 10% (5)	2,0	água	t.a.	24	0 ^c
11	Pd/C 10% (5)	2,0	metanol	t.a.	24	0 ^c

^a50W e 150°C. ^bO composto **6** foi obtido como produto principal da reação (CG/EM).

^cA reação não ocorreu e o M.P. foi recuperado.

Posteriormente, as condições reacionais para a reação de Suzuki apresentadas na Exp. 4 da **Tabela 2** serão empregadas na obtenção dos compostos bifenílicos **8** que serão submetidos a ciclizações intramoleculares, resultando nos correspondentes carbazóis e dibenzofuranos **9** (**Esquema 2**).

Esquema 2. Síntese de carbazóis e dibenzofuranos (**9**).



Conclusões

Os sililaril triflatos iodados **3** foram obtidos em bons rendimentos (40-57%). Pretende-se submeter os sililaril triflatos iodados **3** à reação de acoplamento de Suzuki para posteriores ciclizações intramoleculares, visando a obtenção de carbazóis e dibenzofuranos (**9**). Todas as substâncias sintetizadas até o momento foram identificadas e caracterizadas por EMBR, IV, RMN de ¹H e de ¹³C e EMAR (compostos inéditos).

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro. À FAPESP pela bolsa de iniciação científica.

¹ Gallo, R. D. C.; Gebara, K. S.; Muzzi, R. M.; Raminelli, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 770.

² Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

³ Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.