

## Síntese “one pot” de (Z)-Selenobutenoinos via Hidrosselenação de Espécies Diacetilênicas

Palimécio G. Guerrero Jr. (PQ)<sup>a</sup>, Miguel J. Dabdoub (PQ)<sup>b</sup>, Josilaine E. Santos (IC),<sup>a</sup> Gabriela R. Hurtado (PQ)<sup>b</sup> e Andréia Morandim (PQ)<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Síntese Orgânica – Universidade Estadual Paulista/UNESP/Unidade de Registro- Rua Tamekishi Takano, 5, Registro/SP; <sup>b</sup>Laboratório de Compostos Organocalcogênicos – Departamento de Química – FFCLRP/USP, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto/SP. <sup>c</sup> Centro Universitário da FEI- CENTROP – Av. Humberto Alencar 3972, São Bernardo do Campo/SP.

PalavrasChave: Hidrosselenação, (Z)-Selenobutenoinos, Regioquímica

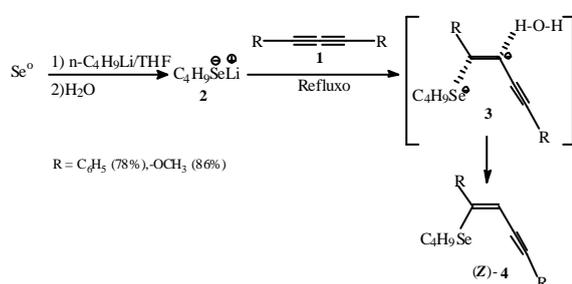
### Introdução

O desenvolvimento de novas metodologias visando a síntese de (Z)-telurobutenoinos foram realizadas devido principalmente a aplicação desses compostos na síntese total de importantes moléculas bioativas como a Macrolactina A.<sup>1</sup> Podemos destacar a reação de hidroteluração de espécies diacetilênicas com C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>TeNa que forneceram os (Z)-1-organoil-1-teluro(butil)-but-1-en-3-ino.<sup>2</sup> Entretanto, metodologias envolvendo a obtenção de (Z)-selenobutenoinos foram pouco exploradas até o momento.<sup>3</sup>

### Resultados e Discussão

A adição do ânion fenilselenolato de sódio gerado “in situ” através da redução de disseleneto de difenila com NaBH<sub>4</sub> em dímeros acetilênicos conjugados forneceram exclusivamente os (Z)-1-seleno(fenil)-1,4-di(organoil)-but-1-en-3-inos.<sup>3</sup> No sentido de desenvolvermos uma metodologia para obtenção “one pot” de (Z)-selenobutenoinos descrevemos nesta comunicação a reação de hidrosselenação de dímeros acetilênicos simétricos **1** utilizando o ânion butilselenolato de lítio **2** (Esquema 1).

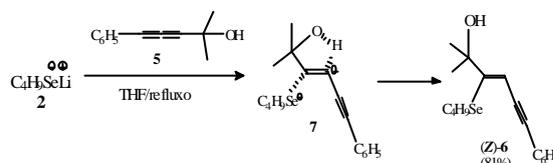
Esquema 1



O ânion butilselenolato de lítio **2** (gerado “in situ” pela inserção de selênio elementar em n-butil lítio à 0°C) foi adicionado de maneira *anti*-estereoespecificamente nos 1,4-diorganoil-1,3-butadieno simétricos **1**, originando o intermediário (Z)-seleno(butil) but-1-en-3-ino **3**, o qual foi protonado em meio aquoso fornecendo os (Z)-1-seleno(butil)-1,4-di(organoil)-but-1-en-3-inos **4** em bons rendimentos.

A importância de estudar a metodologia de adição do ânion butilselenolato de lítio **2** em dímeros acetilênicos era observar o comportamento dessa reação na presença de um co-solvente prótico. A hidrosselenação envolvendo diacetilenos simétricos contendo grupamentos metoxilas e aromáticos não ocorreu na ausência de água. Entretanto, quando realizamos a hidrosselenação do 2-hidroxi-2-metil-6-fenil-3,5-hexadieno **5** na ausência de meio prótico, a reação ocorreu fornecendo o (Z)-2-(hidroxi)-2-metil-3-seleno(butil)-6-fenil-hex-3-en-5-ino exclusivamente (Esquema 2).

Esquema 2



Neste caso, observou-se a adição quimiosseletiva do ânion butilselenolato no carbono *sp* contendo o grupamento derivado do álcool propargílico. Atualmente estamos estudando a hidrosselenação envolvendo outros exemplos de espécies diacetilênicas não simétricas do tipo **5**.

### Conclusões

A adição quimiosseletiva do ânion butilselenolato de lítio em espécies diacetilênicas contendo grupamentos derivados do álcool propargílico ocorre na ausência de co-solvente prótico devido a protonação intramolecular do intermediário **7** com provável formação de uma anel de cinco membros.

### Agradecimentos

FUNDUNESP, FAPESP

<sup>1</sup> Marino, J. P.; McLure, M.S.; Holub, D. P.; Comassetto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.

<sup>2</sup> Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron* **1995**, *36*, 9839.

<sup>3</sup> Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardao, E. J.; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4271.