Síntese de diarilmetanos via acoplamento de Stille a partir de cloretos de benzila.

Tatiana Zarichta Nichele[1] (PG)* e Adriano Lisboa Monteiro[2] (PQ)

[1] tatizn@iq.ufrgs.br, [2] almonte@iq.ufrgs.br

Palavras Chave: *Reação de Stille, acoplamento carbono-carbono, diarilmetano.*

Introdução

O acoplamento de Stille catalisado por paládio utilizando haletos de arila e reagentes organoestanínicos é de fundamental importância na formação de ligações carbono-carbono visando sua aplicação em síntese de produtos naturais, na química de carboidratos, na bioquímica e na síntese orgânica moderna[1], principalmente devido às vantagens de usar espécies organoestanínicas: estão disponíveis e são estáveis ao ar e umidade, e toleram muitos grupos funcionais.[2]

Diferentemente dos haletos de arila os haletos de benzila tem sido bem menos estudados frente às reações de acoplamento Stille, embora os produtos obtidos, diarilmetanos sejam estruturas importantes em vários compostos orgânicos. Apesar de existir trabalhos mostrando que brometo de benzila sofre reações de acoplamento com feniltrimetilestanho e alqueniltributilestanho quando catalisados por paládio[3], há interesse em melhorar a eficiência da reação e a sua extensão para os cloretos de benzila.[4]

Resultados e Discussão

Primeiramente partiu-se de uma reação de Stille modelo com cloreto de benzila, $PhSnBu_3$, $Pd(OAc)_2$, PPh_3, CsF, 1,4-dioxano e 18h. Para alcançar alta conversão e rendimento foram mudados alguns parâmetros como tipo de base e ligante.

Nas condições otimizadas [0,25mmol de cloreto de benzila, 1,5 equiv. de $PhSnBu_3$, $Pd(OAc)_2$ (4%), dppf (8%), KF (1mmol), 3mL de 1,4-dioxano] obteve-se o produto de acoplamento com rendimentos altos em apenas 3h e 80°C.

Nas reações posteriores foram variados o substrato benzílico e o substrato de estanho com substituições no anel aromático.

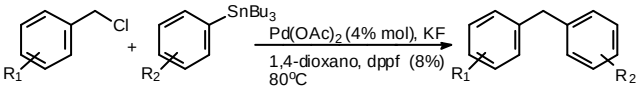
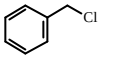
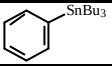
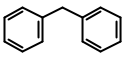
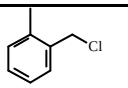
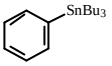
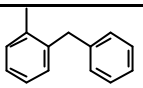
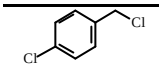
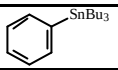
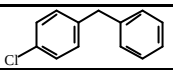
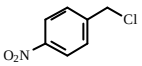
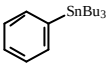
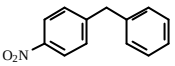
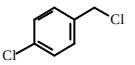
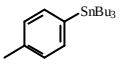
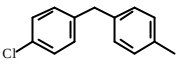
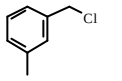
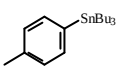
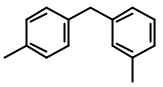
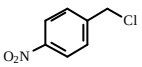
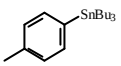
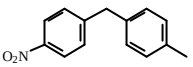


Figura 1. Esquema de acoplamento de Stille estudado.

Tabela 1. Resultados das reações de Stille

ArX	R'SnBu$_3$	Diarilmetanos	Rend. Isol.
			79
			90
			66
			93
			74
			74
			92

Para isolar produto as reações foram feitas com 1mmol de substrato benzílico.

Conclusões

Em resumo, foi desenvolvido um sistema geral para síntese de vários derivados de diarilmetanos via reação de acoplamento de Stille que utiliza cloretos de benzila.

A obtenção destas substâncias é de grande interesse, pois na literatura encontram-se apenas brometos de benzila[7] como substrato para as reações de acoplamento de Stille visando síntese de diarilmetanos.

Agradecimentos

UFRGS, CAPES, CNPq.

[1] Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *JACS* **1986**, *108*, 3335.

[2] Su, W. S.; McLaughlin, P. A.; Verkade, J. G. *JACS* **2004**, *126*, 16433.

[3] Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.

[4] Milstein, D.; Stille, J. K. *JACS* **1979**, *101*, 4992.

[5] Crawforth, M. C.; Fairlamb, I. J. S.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*,461.