

# Reações de Arilação de Heck de Acrilatos Cíclicos e Acíclicos com Sais de Arenodiazônio

Julio Cezar Pastre (PG) e Carlos Roque Duarte Correia\* (PQ).

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil. \*roque@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Arilação de Heck, Sais de diazônio, acrilatos cíclicos e acíclicos.

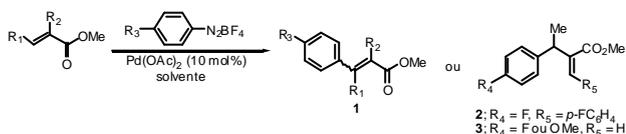
## Introdução

A arilação de Heck é uma das mais importantes reações para a formação de ligações C-C catalisadas por Pd e apresenta aplicações sintéticas bastante diversificada<sup>1</sup>. O acoplamento de acrilatos substituídos já é descrito na literatura, porém o uso de substratos mais complexos é escasso, geralmente resultando em baixas conversões e rendimentos. Deste modo, decidimos investigar a arilação de Heck empregando sais de diazônio de acrilatos mais substituídos.

## Resultados e Discussão

Alguns exemplos selecionados são apresentados na tabela 1.

**Tabela 1.** Arilação de Heck em acrilatos acíclicos substituídos.

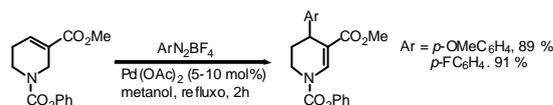


Inserir a tabela aqui!

Em todos os casos foi observada a formação do produto desejado, contudo a reação foi mais eficiente e rápida em metanol sob refluxo. As arilações foram completadas em 2 horas levando a formação dos correspondentes ésteres *b,b*-diarilpropionicos em bons rendimentos. Como pode ser observado, melhores diastereoseletividades foram alcançadas com o sal de diazônio contendo o grupo retirador de elétrons *p*-fluoro (entradas 2 e 4).

A arilação de Heck com tiglató de metila (entradas 6-8) levaram a formação do aduto de uma bis-arilação em 64 % de rendimento. Contudo, a formação exclusiva do aduto de monoarilação foi obtida com o emprego de excesso da olefina (> 10 equiv.). Já a arilação do itaconato de metila ocorreu em menos de 15 min. para a formação do aduto de Heck monoarilado na forma de um único estereoisômero (entradas 10-11).

Acrilatos mais congestionados foram menos reativos (entrada 9) levando a formação do aduto de Heck em apenas 31 % de rendimento. Para a avaliação da arilação de Heck em acrilatos cíclicos aplicaram-se as condições estabelecidas anteriormente, levando a formação dos adutos de Heck em altos rendimentos com exclusiva formação do produto monoarilado. Provavelmente, a baixa reatividade da olefina formada aliada ao alto impedimento estereo dos adutos de Heck previne a arilação adicional.



**Figura 2.** Arilação de Heck em acrilatos aza-endocíclicos.

## Conclusões

As reações de Heck entre acrilatos substituídos cíclicos e acíclicos e sais de diazônio ocorreram em rendimentos moderados a elevados, permitindo o desenvolvimento de uma metodologia prática e eficiente que apresenta muitas vantagens sobre os protocolos tradicionais.

## Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP e a CAPES pelo apoio financeiro.

As reações com cinamato de metila foram realizadas usando CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (1:1), EtOH e MeOH como solvente (entradas 15) sem adição de base.

<sup>1</sup> Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771.

	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub><sup>a</sup></b>	<b>Solvente</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (h)</b>	<b>Rend. % (ds.)</b>
<b>1</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	OMe	CH <sub>3</sub> CN	refluxo	8	40 (36:64)
<b>2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	F	CH <sub>3</sub> CN -H <sub>2</sub> O (1:1)	60	24	43 (95:5)
<b>3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	OMe	MeOH	refluxo	2	71 (26:74)
<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	F	MeOH	refluxo	2	67 (93:7)
<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	OMe	MeOH	t.a.	8	50 (85:15)
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub> CN -H <sub>2</sub> O (1:1)	60	8	64 (47:53) <sup>b</sup>
<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub> CN -H <sub>2</sub> O (1:1)	60	7	59 <sup>c</sup>
<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OMe	MeOH	refluxo	2	66 <sup>c</sup>
<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Me	OMe	MeOH	refluxo	5.5	31
<b>10</b>	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	F	MeOH	refluxo	0.25	91 <sup>d</sup>
<b>11</b>	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	OMe	MeOH	refluxo	0.25	86 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> 1.0-1.2 equiv. do sal de diazônio. <sup>b</sup> produto de bis-arilação **2**. <sup>c</sup> rendimentos para o correspondente aduto de Heck isomerizado **3**. <sup>d</sup> apenas estereoisômero (*E*).