

Reação de Barbier em Meio Aquoso Mediado por Estanho com Aldeídos Aromáticos e Alifático

Maria Ester Barros* (IC), Ricardo L. Guimarães (PG), Lothar W. Bieber (PQ), Ivani Malvestiti (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

* m_esterbbarros@yahoo.com.br

Palavras Chave: reação de Barbier, água, estanho.

Introdução

O estudo de reações organometálicas tem seu interesse renovado com o uso da água como (co)-solvente. Por exemplo, a reação de Barbier, geralmente desenvolvida em meio anidro, tem sido amplamente estudada em meio aquoso mediada por diversos metais tais como zinco, estanho e índio.¹ O uso de água tem diversas vantagens, principalmente devido à crescente importância de metodologias que não agridam o meio ambiente.²

Em geral, a alilação de compostos carbonílicos mediados por estanho tem sido descrita como sendo mais lenta que reações análogas mediadas por outros metais, tais como zinco, com tempos reacionais entre 8 e 24 horas.³ Além disso, estas reações necessitam de catalisadores. Nós descrevemos aqui a reação de Barbier em solução aquosa mediada por estanho com tempos reacionais de 1 minuto a 2 horas com alguns aldeídos aromáticos e alifáticos.

Resultados e Discussão

Devido aos bons resultados anteriores envolvendo aldeídos aromáticos substituídos por grupos OH e OCH₃, com tempos reacionais de 1 minuto,⁴ foram testados outros aldeídos aromáticos, tais como o 3,4-dimetoxi- (1a) e o 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído (1b), bem como o aldeído alifático, heptanaldeído (1c), com os haletos alílicos: brometo de alila (2a) e brometo de crotila (2b), segundo o esquema da figura 1.

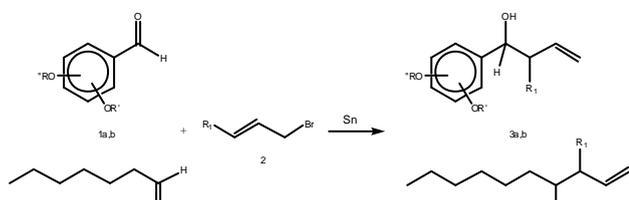


Figura 1. Reação de Barbier mediado por estanho com haletos alílicos.

A reação com o 3,4-dimetoxibenzaldeído apresentou ótimos resultados tanto com brometo de alila, quanto com o crotila (linhas 1 e 2, tabela 1) com tempos de reação de apenas 1 minuto. Já com o 3-hidroxi-4-metoxibenzaldeído, a reação com alila apresentou um rendimento moderado, contrastando com o ótimo rendimento na reação com crotila (linhas

3 e 4). Da mesma forma, o aldeído alifático apresentou um rendimento moderado na reação com brometo de alila e um bom rendimento quando crotila foi usado (linhas 4 e 5), assim como uma boa seletividade *syn:anti*. Para este último aldeído, o tempo reacional foi de 2 horas, menor que os tempos comumente encontrados na literatura para aldeídos alifáticos, uma vez que são menos reativos que os aromáticos.

Tabela 1. Formação de álcoois homoalílicos da reação de Barbier mediado por estanho em meio aquoso

	1	2	Time (min)	3 (%)	Syn : Anti
1	1a	2a	1	100	–
2	1a	2b	1	98	70 : 30
3	1b	2a	1	60	–
4	1b	2b	1	93	70 : 30
5	1c	2a	2 horas	62	–
6	1c	2b	2 horas	85	50 : 50

* Procedimento padrão: o haleto alílico (1,0 mmol) e o estanho (0,5 mmol) foram adicionados ao aldeído (0,2 mmol) em 2 mL de água e agitados por 1 minuto (2 horas para o heptanal). As reações foram acidificadas com 1 mL de HCl (aq) 2 mol L⁻¹, agitados por 5 min, e então extraídos com 1 mL de CHCl₃ contendo 0,05 mmol de ciclohexano, ou 0,18 mmol de anisol, como padrão interno quantitativo. Os extratos foram analisados por RMN¹H.

Conclusões

Novas condições conduziram a menores tempos reacionais para as reações de Barbier mediadas por estanho em meio aquoso, bem como ao aumento na diastereosseletividade, comparada às reações realizadas em 24 horas.

Agradecimentos

CNPq e Capes.

¹ Li, C.-J. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 5643

² Anastas, P. T. e Kirchoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686

³ Wang, Z.; Zha, Z. e Zhou, C. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1683

⁴ Guimarães, R. L; Bieber, L. W. e Malvestiti, I. **A flash aqueous Barbier reaction mediated by tin.** 2005. Trabalho apresentado ao *11th Brazilian Meeting on Organic Synthesis*, Canela, 2005