

# Estudo da reação de Heck em orto-iodo-benzamidas

Helena M. C. Ferraz\* (PQ), Luiz F. Silva Jr (PQ), Fernanda I. Bombonato (PG)

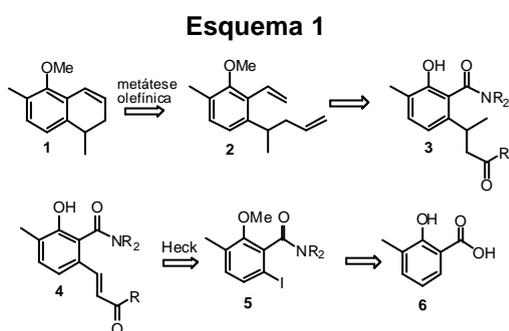
\*hmferraz@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CEP 05508-900, São Paulo - SP - Brasil

Palavras-Chave: Reação de Heck, o-iodo-benzamida, acroleína, metilvinilcetona, crotonato de etila

## Introdução

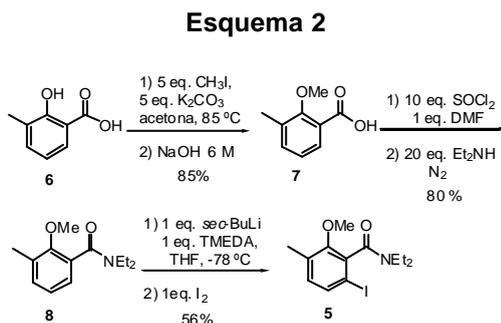
Durante nossos estudos visando à síntese de sesquiterpenos fenólicos,<sup>1,2</sup> nos deparamos com a necessidade de obter o diidronaftaleno **1**. Uma proposta viável de síntese deste intermediário envolve como uma das etapas-chave uma reação do tipo Heck com a orto-iodo-benzamida **5**, como mostrado na retrosíntese do Esquema 1.



Desta maneira, decidimos realizar um estudo do acoplamento de Heck entre **5** e várias olefinas desativadas, conforme discutido a seguir.

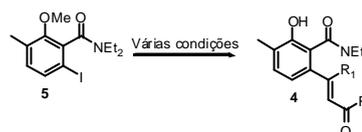
## Resultados e Discussão

A preparação do substrato **5** foi efetuada através da seqüência mostrada no Esquema 2.



O composto **5** foi então submetido à reação de Heck, utilizando como catalisadores Pd(OAc)<sub>2</sub> e PdCl<sub>2</sub> e como olefinas a acroleína, a metilvinil cetona (MVK), o acrilato de etila e o crotonato de etila (Tabela 1). Resultados satisfatórios foram obtidos com MVK e acrilato de etila (entradas 1, 2 e 4.), enquanto que com acroleína houve recuperação do material de partida (entrada 3). O produto da reação com crotonato de etila mostrou-se bastante instável, não sendo possível seu isolamento (entrada 5).

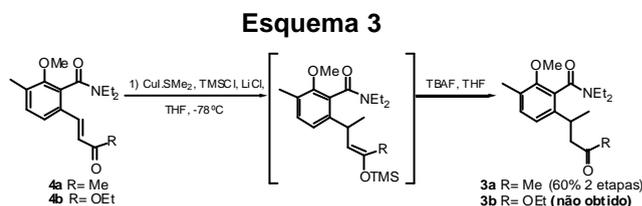
Tabela 1. Reações de Heck com o substrato **5**



Entrada	Catalisador	Aditivo	Olefina	Produto (Rendimento)
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	n-Bu <sub>4</sub> NBr NaHCO <sub>3</sub>	MVK	<b>4a</b> (R <sub>1</sub> = H; R <sub>2</sub> = Me) (85%)
2	PdCl <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P Et <sub>3</sub> N	MVK	<b>4a</b> (R <sub>1</sub> = H; R <sub>2</sub> = Me) (93%)
3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	n-Bu <sub>4</sub> NBr NaHCO <sub>3</sub>	Acroleína	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =H (mp)
4	PdCl <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P Et <sub>3</sub> N	Acrilato de etila	<b>4b</b> (R <sub>1</sub> =H; R <sub>2</sub> =OEt) (64%)
5	PdCl <sub>2</sub>	o-(tolil) <sub>3</sub> P Et <sub>3</sub> N	Crotonato de metila	<b>4c</b> (R <sub>1</sub> = Me; R <sub>2</sub> =OMe)*

\*O produto **4c** (mistura Z+E) é formado, porém é instável, dificultando o isolamento e a purificação.

Dando continuidade à seqüência proposta, **4a** e **4b** foram submetidos à reação com dimetilcuprato. Apenas o derivado carbonílico α,β-insaturado **4a** reagiu satisfatoriamente, fornecendo o produto de adição **3a** em 60% de rendimento (duas etapas). O éster α,β-insaturado **4b** mostrou-se resistente às condições testadas (Esquema 3).



## Conclusões

A partir do intermediário **3**, acreditamos ser possível preparar o diidronaftaleno **1** em poucas etapas.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES.

<sup>1</sup> Bohlman, F.; Zdero, C.; *Phytochemistry*, **1977**, *16*, 239.

<sup>2</sup> Bombonato, F. I.; Ferraz, H. M. C.; Silva Jr., L. F.; "Studies toward the synthesis of jungiano!". 11<sup>th</sup> BMOS, **2005**, PS-113, p. 165.

