

Recentes Avanços na Síntese de Anidridos Malêicos Mono e Diarilados através da reação de Heck utilizando Sais de Arenodiazônio.

Karen Canto (PG), Patrícia Prediger (PG), Carlos Roque Duarte Correia (PQ)*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, C.P. 6154, CEP. 13084-917, Campinas, SP
roque@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Anidrido malêico, maleimidas, reação de Heck, paládio, sais de arenodiazônio.

Introdução

Anidridos malêicos e maleimidas arilados representam uma importante classe de compostos orgânicos cujo esqueleto está presente na estrutura de muitos compostos fluorescentes¹ e produtos naturais de origem marinha (Figura 1).

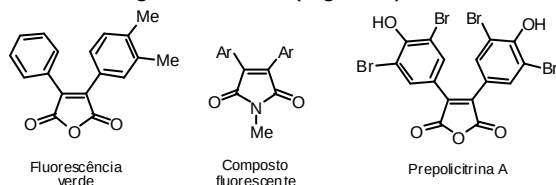


Figura 1. Anidridos malêicos e maleimidas arilados.

Neste trabalho são relatados os últimos avanços na preparação de anidridos malêicos substituídos.

Resultados e Discussão

Como relatado anteriormente,² os adutos de monoarilados foram obtidos em bons rendimentos por meio da reação de Heck com anidro malêico e diversos sais de arenodiazônio. Afim de obter anidridos malêicos diarilados não simétricos, realizamos a reação de Heck a partir de adutos monoarilados na presença do catalisador POPd (Tabela 1).

Tabela 1. Síntese de Anidridos malêicos diarilados.

#	Aduto Monoarilado (R ¹)	Sal de Arenodiazônio (R ²)	Rend. (%)
1	OMe	Me	49
2	OMe	F	30
3	OMe	Cl	65
4	OMe	OMe	85
5	OMe	SMe	52
6	OMe	I	17
7	OMe	CF ₃	40
8	OMe	NO ₂	42
9 ^a	NHCO ₂ Me	Me	50
10 ^a	NHCO ₂ Me	OMe	65

^a Pd(OAc)₂, NaOAc, MeCN, refluxo, 1h.

Os anidridos malêicos diarilados não simétricos foram obtidos em rendimentos de moderados a bons. Sendo que os melhores resultados foram obtidos com sais de diazônio contendo grupos doadores de elétrons. A seguir investigamos a reação de Heck utilizando sais de diazônio substituídos nas posições *orto* e *meta* e também sais de arenodiazônio dissustituídos (Tabela 2).

Tabela 1. Reação de Heck entre anidrido malêico e sais de arenodiazônio.

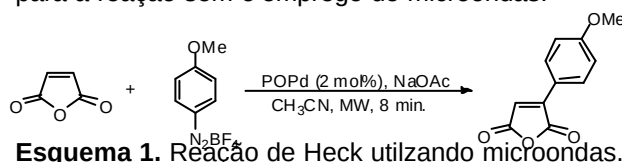
#	Sal de Arenodiazônio	Rend. (%)
1	p-CN	70
2	o-OMe	20
3	3,4-Dimetóxi	30
4	3-OMe, 4-	33
5	3,4-Dicloro	<10
6	o-F	23
7	m-F	12
8 ^a	p-NHCO ₂ Me	75
9 ^b	p-Me	60

^a Pd(OAc)₂, anisol, DHF, NaOAc, MeCN, refluxo, 1h.

^b Pd₂(dba)₃dba, NaOAc, MeCN, t.a., ultrassom, 1h.

Foram obtidos anidridos malêicos monoarilados com diferentes padrões de substituição no anel aromático, com rendimentos variando de moderados a bons.

Foi investigada ainda a reação de Heck utilizando-se microondas. O produto monoarilado foi obtido 65% de rendimento em apenas 8 min de reação, contra 1h para a reação sem o emprego de microondas.



Esquema 1. Reação de Heck utilizando microondas.

Conclusões

Foram obtidos anidridos malêicos diarilados não simétricos e monoarilados com diferentes padrões de substituição em rendimentos de moderados a bons através da reação de Heck utilizando sais de diazônio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ e CAPES.

¹ Chen, C.; Yeh, H.; Wu, W. *Chem. Commun.* **2003**, 3, 404.

² Burtoloso, A. C. B.; Garcia, A. L. L.; Miranda, K. C.; Correia, C. R. D. *Synlett* **2006**, 18, 3145.