

Preparação de Dienos Multissubstituídos a Partir de Brometos Alílicos

Lidiane Meier (PG),* Marcus Mandolesi Sá (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC 88040-900

lidiane@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: Reação de Wittig, butadienos trissubstituídos, brometos alílicos

Introdução

Compostos orgânicos com propriedades biológicas, ou precursores sintéticos para a preparação de substâncias biologicamente ativas, como heterociclos e produtos naturais, têm sido intensamente explorados. Os produtos da reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) e seus derivados são importantes intermediários na síntese de uma variedade destes compostos com importância biológica.¹

Já a reação de Wittig é muito usada na Química Orgânica Sintética por gerar duplas ligações carbono-carbono com alta diastereosseletividade.²

O presente trabalho envolve o estudo de condições brandas para a preparação de dienos multifuncionalizados a partir de brometos alílicos derivados da reação de MBH e sua posterior aplicação na síntese de sistemas cíclicos.

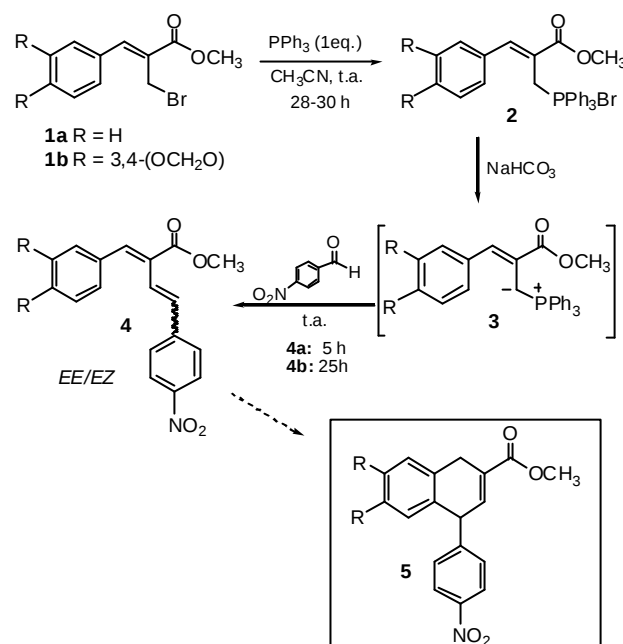
Resultados e Discussão

Os brometos alílicos **1** (previamente preparados a partir do tratamento dos produtos da reação de MBH com HBr/H₂SO₄ ou Amberlist-15®/LiBr)³ foram reagidos com trifetilfosfina,⁴ fornecendo os respectivos sais de fosfônio **2** em rendimento quantitativo e com alto grau de pureza, após a simples evaporação do solvente (Esquema). Na próxima etapa da síntese houve a formação do ílideo **3** (não isolado) pela desprotonação do sal **2** com solução aquosa de NaHCO₃,⁵ subsequente reação com *p*-nitrobenzaldeído forneceu os correspondentes dienos como produtos da reação de Wittig. O dieno **4a** foi obtido como mistura de diastereoisômeros (*EE/EZ*) na razão de aproximadamente 1,5:1 (determinado por RMN-¹H), que foram facilmente separados por recristalização com CH₂Cl₂/hexano. Já a separação dos isômeros **4b** ainda está sendo otimizada.

Há indícios de que a reação de Wittig possa ser acelerada pela adição de um solvente orgânico como éter etílico, visto que o aparecimento do dieno **4a** começou a ser observado somente minutos após a adição deste ao meio reacional.

Os resultados estão em processo de otimização e uma série de outros brometos alílicos, incluindo aqueles possuindo substituintes doadores e

retiradores de elétrons, estão sendo submetidos a reações com PPh₃ para posterior reação de Wittig com aldeídos sob diferentes condições reacionais.



Esquema

Estudos futuros abordarão a utilização dos dienos **4** em diversas transformações de interesse sintético, como reações de Diels-Alder com diferentes dienófilos e eletrociclação para obtenção de derivados de naftalenos (**5**).

Conclusões

Estão sendo estudadas condições brandas e eficientes para a síntese seletiva de dienos trissubstituídos **4** partindo de brometos alílicos **1**, para sofrerem futuras modificações estruturais com formação de compostos cíclicos.

Agradecimentos

DQ/UFSC, CNPq, FAPESC, CAPES

¹ Ciganek, E. *Organic Reactions*; New York: Wiley, 1997, Vol. 51, p. 201.
b) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 81.

² Maryanoff, B.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863.

- ³ a) Buchholz, R.; Hoffmann, H. M. R. *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1213. b) Fernandes, L.; Bortoluzzi, A. J.; Sá, M. M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 9983. c) Sá, M. M.; Ramos, M. D.; Fernandes, L. *Tetrahedron* **2006**, 62, 11652.
- ⁴ Crist, R. M.; Reddy, P. V.; Borhan, B. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 619.
- ⁵ El-Batta, A.; Jiang, C.; Zhao, W.; Anness, R.; Cooksy, A.; Bergdahl, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5244.