

Preparação de 2-(trimetilsilil)aril triflatos visando à reação de inserção em tributil(fenilselanyl)estanana via formação de benzino e derivados

Fabiano T. Toledo¹ (PG), João V. Comasseto¹ (PQ) e Cristiano Raminelli^{2*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

²Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS

*cristiano@usp.br

Palavras Chave: 2-(trimetilsilil)aril triflatos, reação de selenoestanição, benzino, arinos

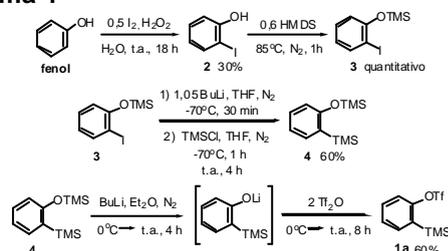
Introdução

2-(Trimetilsilil)aril triflatos podem ser considerados reagentes de fácil preparação e estocagem, com aplicação na formação de arinos em condições reacionais brandas, os quais têm sido utilizados em inúmeras reações de inserção em ligações s.^{1,2} Dentro deste contexto, decidimos executar a preparação de 2-(trimetilsilil)aril triflatos a partir de fenol e derivados, visando explorar a reação de inserção de arinos em tributil(fenilselanyl)estanana.

Resultados e Discussão

Inicialmente, a preparação de 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**1a**) a partir de fenol foi realizada por meio da rota sintética delineada no **Esquema 1**.

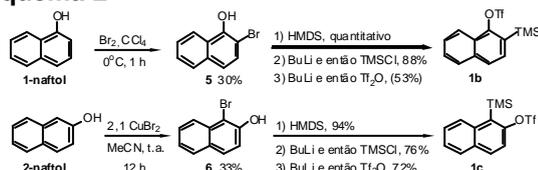
Esquema 1



Embora a reação de iodação do fenol tenha resultado na formação de 2-iodofenol (**2**) em rendimento de apenas 30%, as reações subseqüentes de proteção, troca iodo-lítio, sililação, desproteção e esterificação apresentaram rendimentos satisfatórios (**Esquema 1**).

Movidos pelo sucesso obtido na preparação do sililaril triflato **1a**, executamos a síntese dos sililaril triflatos derivados do 1-naftol (**1b**) e do 2-naftol (**1c**) (**Esquema 2**).

Esquema 2



Como pode ser visto no **Esquema 2**, as etapas de bromação dos anéis aromáticos apresentaram rendimentos modestos na faixa de 30%. No entanto, 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

as reações subseqüentes apresentaram rendimentos consideráveis.

Posteriormente, permitindo a reação da tributil(fenilselanyl)estanana (**7**) com 1,5 equivalentes de 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**1a**) e 3 equivalentes de CsF em acetonitrila a temperatura ambiente, obtivemos traços da tributil(2-(fenilselanyl)fenil)estanana (**8**) (Tabela 1, experimento 1). Na tentativa de melhorar o rendimento inicialmente obtido (experimento 1), trabalhamos na otimização das condições da reação (Tabela 1).

exp.	1a (equiv)	base (equiv)	solvente	temp. (°C) _{BuLi}	rendimento isolado (%)
2	1,5 7	KF/18-coroa-6 (1,5/1,5)	MeCN solvente, temperatura ambiente, 24 h	t.a.	traços
3	1,5	<i>n</i> -Bu ₄ NF (1,8)	THF	t.a.	0 ^b
4	2	KF/18-coroa-6 (2/2)	THF	0	62
5	2	KF/18-coroa-6 (2/2)	THF	t.a.	57
6	2,5	KF/18-coroa-6 (2,5/2,5)	THF	0	60
7	2	18-coroa-6 (2)	THF	0	0

Tabela 1. Otimização da síntese da tributil(2-(fenilselanyl)fenil)estanana (**8**) (Eq. 1).^a

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de tributil(fenilselanyl)estanana (**7**), a quantidade indicada do precursor de benzino **1a**, a quantidade indicada de base e 3 mL de solvente foram mantidos sob agitação a temperatura apresentada por 24 h. ^bEsta reação foi mantida sob agitação por 3 h.

As condições otimizadas para a reação de selenoestanição do sililaril triflato **1a** consistem no uso de excesso de KF e éter 18-coroa-6 em THF a 0°C (Tabela 1, experimento 4).

Conclusões

A preparação de 2-(trimetilsilil)aril triflatos está sendo realizada com sucesso a partir de fenol e derivados. Adicionalmente, a otimização das condições para a reação de selenoestanição do sililaril triflato **1a** foi realizada e a tributil(2-(fenilselanyl)fenil)estanana (**8**) foi obtida em rendimento de 62%, quando excesso de KF e éter 18-coroa-6 em THF a 0°C foi empregado.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹Toledo, F. T.; Marques, H.; Comasseto, J. V.; Raminelli, C. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8125.

²Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579.