

Acoplamentos Cruzados de Enol fosfatos Alifáticos Catalisados por Pd(0)

Daniel Lins de Sales (PG), Karla Ceodaro Pais (PG) e Alessandro B. C. Simas (PQ)*

*e-mail: abcsimas@nppn.ufrj.br

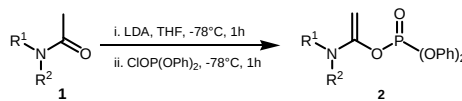
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais (NPPN), Laboratório Roderick A. Barnes, Ilha da Cidade Universitária, CCS, bloco H, Rio de Janeiro, RJ, 21941-590, Brasil.

Palavras Chave: Enolfosfato, Sonogashira, Stille, paládio, catálise.

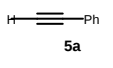
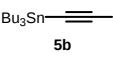
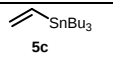
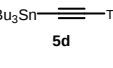
Introdução

Os enol fosfatos podem ser considerados uma alternativa valiosa para seus análogos triflatos em reações de ACC (Acoplamento Cruzado Catalisado)¹. Apenas recentemente² surgiram os primeiros relatos sobre o uso de enolfosfatos alifáticos para a formação de ligações C-C via ACC, sendo um desses, proveniente dos esforços do nosso grupo.³ A seleção prévia de um enol fosfato (**2c**: Tabela 1) estável demandou um esforço substancial de experimentação.³ Relatamos aqui o uso de **2c** em reações de ACC.

Tabela 1



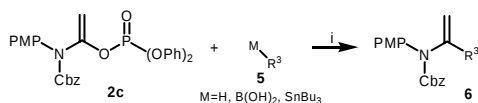
Entrada	R ¹	R ²	Estabilidade	Produto
1	Bn	Boc	Muito Baixa	2a
2	Bn	Bz	Baixa	2b
3	PMP	Cbz	Boa	2c
4	PMP	Boc	Moderada	2d

Ent.	M-R ³	Condições (i)	Rend.
1		Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , ZnCl ₂ , THF/TEA (2:1) 24h	39%
2		Pd ₂ dba ₃ .CHCl ₃ , AsPh ₃ , DIPEA, NMP, 2h	65%
3		Pd ₂ dba ₃ .CHCl ₃ , AsPh ₃ , DIPEA, NMP, 2h	83%
4		Pd ₂ dba ₃ .CHCl ₃ , AsPh ₃ , DIPEA, NMP, 24h	46%
5		PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , Na ₂ CO ₃ , EtOH, THF, 80°C, 20 min	64%

Resultados e Discussão

Apesar da reação de Sonogashira⁴ entre **2c** e o acetileno **5a** ter se mostrado viável (Tabela 2, entrada 1), não conseguimos ainda torná-la eficiente o bastante, apesar dos inúmeros esforços. Resolvemos, então, pré-ativar o co-participante eletrofílico por meio de estanilação. Os bons resultados dos ACC com os acetilenos **5b** e **5c** (Entradas 2, 3) sugerem um comprometimento da etapa de transmetalração na reação anterior. Os bons resultados em reações de Stille (Entrada 4) e Suzuki (Entrada 5) sugerem a possibilidade de um escopo amplo para as ACC envolvendo **2c**.

Tabela 2



Conclusões

Este estudo mostrou a viabilidade da síntese de eninos via acetilenos 1-estanilados. Produtos com este perfil funcional podem constituir interessantes blocos de síntese.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, LASESB-NPPN, Central Analítica-NPPN e CNRMN-IBM/UFRJ.

¹ Occhiato, E. G. *Mini-Reviews in Org. Chem.* **2004**, 01, 149.

² (a) Gillaizeau, I. et al. *Synlett* **2007**, 1925. (b) Fuwa & Sasaki, *Org. Lett.* **2007**, 17, 3347.

³ (a) Sales, D. L. *Dissertação de Mestrado*, NPPN-UFRJ, **2006**. (b) Sales, D. Lins; Simas, A. B. C. 30^o Reunião da SBq, 2007.

⁴ (a) Sonogashira, K. J. *Organometal. Chem.* **2002**, 653, 46. (b) Negishi, E.; Anastasia L. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3111.