

Estudo mecanístico da reação da formação de Cumarinas pela reação de fenóis com propiolato de etila na presença de ácidos de Lewis

Paula F. Moraes(IC), Marcella C. B. de C. Pedro(IC), Raquel A. C. Leão(PQ), Paulo R. R. Costa(PQ)*

prrcosta@ism.com.br

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Centro de Ciências da Saúde, Bloco H, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21.941-590 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

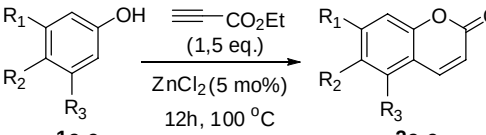
Palavras Chave: Cumarina, fenóis, ácido de Lewis.

Introdução

Na comunicação precedente estudamos o escopo da reação entre fenóis e o propiolato de etila, na presença de 1 eq. de ZnCl_2 .¹ Neste trabalho mostramos que o ZnCl_2 pode ser usado em quantidades subestequiométricas. Quando essas reações foram realizadas na presença de 1 eq. de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, levam a formação de cinamatos ao invés de cumarinas. Uma racionalização mecanística é proposta.

Resultados e Discussão

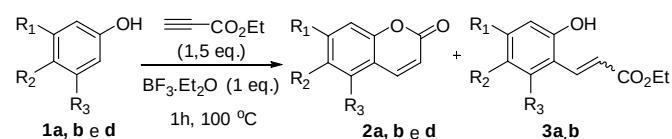
Foram efetuadas as reações do floroglucinol (**1a**), do resorcinol (**1b**) e do 5,7-dimetoxifenol (**1c**) com o propiolato de etila na presença catalítica de ZnCl_2 (5 mol%) levando às cumarinas **2a-c** nos mesmos tempos reacionais e rendimentos observados para o uso de ZnCl_2 em escala estequiométrica (Tabela 1).²

Tabela 1. Preparação das cumarinas **2a-c**.


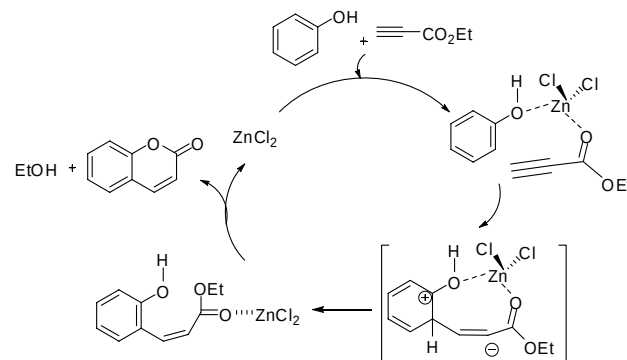
ent.	1	R ₁	R ₂	R ₃	2(%)
1	a	OH	H	OH	85
2	b	OH	H	H	83
3	c	OMe	H	OMe	73

Por outro lado, as reações na presença de 1 eq. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ conduzem a misturas de *trans*- e *cis*-cinamatos **3a-b** como produtos predominantes (Tabela 2), exceto para a reação do sesamol (**1d**) que conduziu à cumarina **2d**. As adições conjugadas de carbânions ao propiolato de etila fornecem olefinas *trans* via estados de transição estericamente menos impedidos do que os que conduzem ao produto *cis*.³ Assim sendo, e tendo em vista que o curso reacional é dependente do ácido de Lewis, propomos uma interpretação mecanística para os resultados observados (Esquema 1). O papel primordial do ácido de Lewis é complexar com o propiolato, tornando a ligação tripla mais reativa (diminuição da energia do LUMO).³ Entretanto, no caso do ZnCl_2 , o metal tem a capacidade de se complexar também com a porção fenólica,

estabilizando o estado de transição *cis*. O cinamato *cis* gerado cicliza nas condições reacionais. O BF_3 , no entanto, se complexa apenas com o propiolato e desta forma não pode estabilizar o estado de transição *cis*. Neste caso uma mistura de cinamatos de geometria *E* e *Z* é formada e parte do cinamato *cis* cicliza à cumarina.

Tabela 2. Reação promovida por BF_3 .

ent.	1	R ₁	R ₂	R ₃	2(%)	3(%)
1	a	OH	H	OH	17	40
2	b	OH	H	H	15	66
3	d	-OCH ₂ -	H	H	50	-

Esquema 1. Mecanismo para a reação do propiolato de etila e o fenol na presença de ZnCl_2 .

Conclusões

A reação de fenóis com o propiolato de etila pode ser catalisada por ZnCl_2 , que amarra a geometria *cis* no intermediário enolato e forma cumarinas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq e CAPES pelas bolsas de IC e PD (Raquel Ana C. Leão).

¹ Pedro, M. C. C. C.; Moraes, P. F.; Salles, N. V.; Leão, R. A. C.; Costa, P. R. R. *Resumos da 32ª Reunião Anual da SBQ*, 2009.

² (a) Kaufmann, K. D.; Kelly, R.-C. *J. Het.Chem.* **1965**, 2, 91. (b) Chang, C.-F. *et al. Tetrahedron*. **2008**, 64, 3661.

³ Costa, P. R. R. *et al. Substâncias Carboniladas e Derivados*. Porto Alegre : Bookman, 2003.