

Reação de inserção de sililaril triflatos em selenoestananas via formação de arinos sob condições reacionais brandas.

Fabiano T. Toledo¹ (PG), Rafael D.C. Gallo² (IC), João V. Comasseto¹ (PQ) e Cristiano Raminelli^{2,*} (PQ).

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

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

*raminelli@ufgd.edu.br

Palavras Chave: benzino, arinos, reação de inserção.

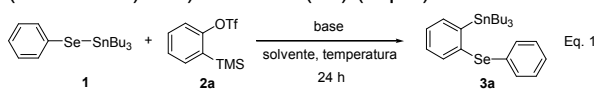
Introdução

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 σ .^{1,2} Dentro deste contexto, apresentamos neste manuscrito resultados envolvendo a reação de inserção de sililaril triflatos em tributil(fenilselanyl)-estanana, como uma alternativa atraente para a síntese de tributil(2-(fenilselanyl)aril)estananas.

Resultados e Discussão

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

Tabela 1. Otimização da síntese da tributil(2-(fenilselanyl)fenil)estanana (**3a**) (Eq. 1).^a



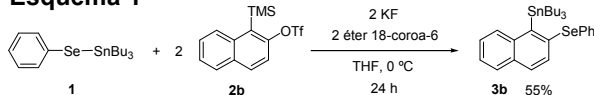
exp.	2a (equiv)	base (equiv)	solvente	temp. (°C)	rendimento isolado (%)
1	1,5	CsF (3)	MeCN	t.a.	traços
2	1,5	KF/18-corona-6 (1,5/1,5)	THF	0	52
3	1,5	<i>n</i> -Bu ₄ NF (1,8)	THF	t.a.	0 ^b
4	2	KF/18-corona-6 (2/2)	THF	0	62
5	2	KF/18-corona-6 (2/2)	THF	t.a.	57
6	2,5	KF/18-corona-6 (2,5/2,5)	THF	0	60
7	2	18-corona-6 (2)	THF	0	0

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de tributil(fenilselanyl)estanana (**1**), a quantidade indicada do precursor de benzino **2a**, 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.

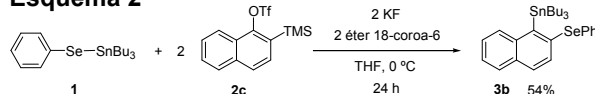
Empregando as condições otimizadas apresentadas na Tabela 1 (experimento 4), que compreendem o uso de 2 equivalentes de sililaril triflato (**2**), 2 equivalentes de KF e 2 equivalentes de

éter 18-corona-6 em THF a 0°C, a tributil(2-(fenilselanyl)naftil)estanana (**3b**) foi obtida a partir dos sililaril triflatos **2b** e **2c** em rendimentos de 55 e 54%, respectivamente (Esquemas 1 e 2).

Esquema 1



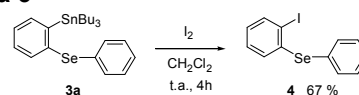
Esquema 2



A formação do mesmo produto de inserção **3b** a partir dos sililaril triflatos **2b** e **2c**, pode sugerir a formação de 1,2-naftalino como intermediário comum para as transformações apresentadas nos Esquemas 1 e 2. Adicionalmente, a formação exclusiva do composto **3b**, nas transformações que possivelmente envolvem a formação do 1,2-naftalino, pode ser racionalizada por fatores estéricos.

Os produtos de selenoestanição de arinos produzidos (**3a,b**) são reagentes versáteis em síntese orgânica, com aplicação em reações de acoplamento cruzado, homoacoplamento, bem como em iodólises. Em conformidade, submetemos a estanana **3a** à reação de iodólise, a qual levou à formação do difenilseleneto iodado **4** (Esquema 3).

Esquema 3



Conclusões

A otimização das condições para a reação de selenoestanição de sililaril triflatos foi realizada e tributil(2-(fenilselanyl)aril)estananas, com notável aplicação em síntese orgânica, estão sendo produzidas em rendimentos consideráveis, fazendo uso de condições reacionais brandas.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

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

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