

Reações de Heck entre o diidronaftaleno e *orto*-iodofenóis. Preparação de 5-desoxipterocarpanos

Artur S. Coelho (IC); Vagner D. Pinho (PQ); Alcides J. M. da Silva (PQ); Paulo R. R. Costa⁴ (PQ)
(prrcosta@ism.com.br)

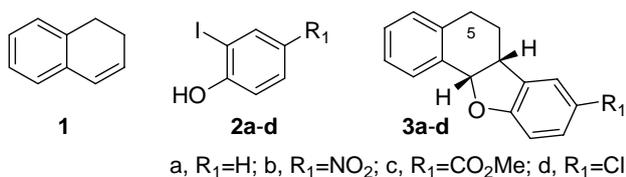
Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, Cidade Universitária, CCS, Bl. H; lab H1-027; cep 21941-590; RJ/RJ

Palavras Chave: Aminólise; catálise por DBU; espectroscopia de massa

Introdução

Pterocarpanos são flavonóides encontrados principalmente em leguminosas e atuam como fitoalexinas. Nos últimos anos importantes propriedades biológicas foram descobertas para esta classe de substâncias. Em nosso laboratório muitos pterocarpanos naturais e derivados, assim como os correspondentes cumestanos e novas estruturas desenhadas por hibridização molecular (pterocarpanoquinonas) têm sido preparadas. Em especial, destacam-se a inibição de Na-K-ATPase, a afinidade por receptores benzodiazepínicos, a ação antineoplásica, antifídica e antiparasitária. Estas moléculas foram preparadas por reações de oxa-Heck (oxiarilação), nas condições descritas por Horino.¹

Mais recentemente foram publicados dois relatos de reações de oxa-Heck usando quantidades subestequiométricas de paládio. Neste trabalho, descrevemos um estudo sistemático do efeito do solvente, fonte de paládio e aditivos na reação de oxa-Heck que leva a formação do aduto **3** (5-desoxipterocarpano), usando o diidronaftaleno (**1**) como olefina e o *orto*-iodofenol (**2**) como fonte da espécie orgânica de paládio.¹



Resultados e Discussão

Na tabela 1 estão resumidas as condições empregadas. Nas condições de Larock **3a** é formado em apenas 13% de rendimento pela reação entre **1** e **2a** (entrada 1). Na presença de carbonato de prata o rendimento subiu para 45% (entrada 2), chegando a 52% quando a reação foi efetuada na ausência de trifenilfosfina (entrada 3). Tentativas de usar carbonato de potássio como base foram desalentadoras (entrada 4).

Tabela 1. Formação de **3a** pela reação de oxa-Heck entre **1** e **2a**.

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Ent	Solv	Base	Fosfina	T/h	3a (%)
1	DMF	Na ₂ CO ₃	+	100 ^o C / 24h	13
2	Acetona	Ag ₂ CO ₃	+	56 ^o C / 48h	45
3	Acetona	Ag ₂ CO ₃		56 ^o C / 48h	52
4	Acetona	K ₂ CO ₃	+	56 ^o C / 48h	52

Reações realizadas na presença de Pd(OAc)₂ (10 mol%) na presença e ausência de trifenilfosfina (20 mol%).
Formação de produtos acompanhados por CG/MS.

As melhores condições foram aplicadas à reação de **1** com **2b-d** e os resultados são mostrados na Tabela 2. Como se pode observar, rendimentos semelhantes foram obtidos tanto na presença quanto ausência de trifenilfosfina.

Tabela 2. Formação de **3b-d** pela reação de oxa-Heck entre **1** e **2b-d** na presença de acetona e Ag₂CO₃.

Ent	Solv	Fosfina	T/h	3 (%)
1	acetona	+	56 ^o C / 48h	3b (45)
2	Acetona		56 ^o C / 48h	3b (50)
3	Acetona	+	56 ^o C / 48h	3c (46)
4	Acetona		56 ^o C / 48h	3c (52)
5	Acetona		56 ^o C / 48h	3d (68)

Reações realizadas na presença de Pd(OAc)₂ (10 mol%) na presença e ausência de trifenilfosfina (20 mol%).
Formação de produtos acompanhados por CG/MS.

Conclusões

Foram desenvolvidas condições mais adequadas para a realização de reações de oxa-Heck. A presença de Ag₂CO₃ sugere a intermediação de um mecanismo catiônico, o que foi de fato confirmado por ESI-MS.² O uso de outras olefinas e *orto*-iodofenóis está em andamento em nosso laboratório.

AGRADECIMENTOS

FAPERJ, CNPQ

ILQB, Eur. J. Med. Chem. 2009, no prelo e referências citadas neste trabalho; LQB, J. Braz. Chem. Soc., 2009, no prelo e referências citadas neste trabalho

2. LQB e Marcos Eberlin, trabalho em redação.