

# Reação de Heck Catalisada por Paládio Entre Iodobenzeno e Enoatos E e Z.

Lívia C. R. M. da Frota (IC), Meryellen M. de Oliveira (IC), Talita de A. Fernandes (PQ), Alcides J. M. da Silva\* (PQ), Paulo R. R. Costa\* (PQ).

Laboratório de Química Bioorgânica, Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais, Centro de Ciências da Saúde, BI H, Ilha da Cidade Universitária, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 22941-590, Brasil. \*Fax: +55-21-2562-6512; Tel: +55-21-2562-6791; e-mail: lqb@nppn.ufrj.br

Palavras Chave: Reação de Heck, mecanismo de reação, espectrometria de massas

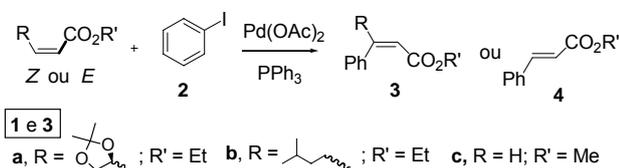
## Introdução

A reação de Heck intramolecular é uma ferramenta poderosa em síntese orgânica, permitindo a preparação de heterociclos e compostos contendo centros terciários e quaternários através de carbopalação intramolecular de duplas ligações 1,2-dissubstituídas e trissubstituídas. No entanto, a reação intermolecular parece ser mais sensível a impedimento estérico e apenas exemplos dispersos sobre o uso de enoatos e enonas com substituintes na posição  $\beta$ , assim como crotonatos e cinamatos, foram descritos na literatura.<sup>1</sup>

## Resultados e Discussão

Na ausência de um estudo sistemático envolvendo o efeito da estereoquímica da ligação dupla em enoatos  $\beta$ -substituídos sobre o curso da reação de Heck, decidimos investigar a reação dos enoatos *E-1a,b*, *Z-1a,b* e **1c** com iodobenzeno (**2**). Duas condições reacionais foram selecionadas; as originalmente usadas por Heck, onde o mecanismo neutro é favorecido, e o uso de carbonato de prata como base, que favorece o mecanismo catiônico.

**Esquema 1.** Reação entre iodobenzeno (**2**) e olefinas **1a-c**.



**Tabela 1.** Condições e rendimentos para as reações mostradas no esquema 1.

Ent	Olefina	Base	PPh <sub>3</sub>	Solv.	Rend.
1	<i>Z-1a</i>	Et <sub>3</sub> N	20mol%	DMF	<5%
2	<i>E-1a</i>	Et <sub>3</sub> N	20mol%	DMF	---
3	<i>Z-1a</i>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20mol%	Acetona	71%
4	<i>E-1a</i>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20mol%	Acetona	---
5	<i>Z-1a</i>	Et <sub>3</sub> N	---	H <sub>2</sub> O	48%
6	<i>E-1a</i>	Et <sub>3</sub> N	---	H <sub>2</sub> O	---

7	<i>Z-1b</i>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20%mol	Acetona	*
8	<i>E-1b</i>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20%mol	Acetona	---
9	<b>1c</b>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20%mol	Acetona	18%

\* Em fase de purificação e caracterização

O esquema 1 e a tabela 1 mostram os resultados das reações entre os enoatos e o iodobenzeno. Ao contrário dos acrilatos, que reagem com **2** levando ao aducto de Heck em bons rendimentos, o enoato *Z-1a* levou ao produto **3a** em rendimentos muito baixos nas condições de Heck (entrada 1). O enoato *E-1* foi totalmente recuperado nessas condições (entrada 2). Em contraste, *Z-1* levou a 71% de rendimento quando reagiu com **2** na presença de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> e acetona (entrada 3). Nem nestas condições *E-1* reagiu (entrada 4). Uma vez que foi sugerido que a reação de Heck em água funciona via mecanismo catiônico, a reação de *Z-1a* com **2** foi estudada nesse solvente, na presença de Et<sub>3</sub>N, levando a **3a** em 48% (entrada 5), enquanto que novamente o enoato *E-1a* não reagiu (entrada 6). A mesma tendência foi observada para os enoatos **1b** e **1b** (entradas 7 e 8). Na presença de carbonato de prata **4** é formado em baixo rendimento a partir de **1c** (entrada 9).

## Conclusões

Nossos resultados mostram que condições que favoreçam o mecanismo catiônico assim como o uso de olefinas de geometria *Z*, são condições necessárias para obtenção de **3** em bons rendimentos. O mecanismo catiônico proposto foi confirmado por ESI-MS.<sup>2</sup>

## Agradecimentos

A UFRJ, FAPERJ, CAPES, FINEP, ao NPPN, CNPq, PIBIC.

<sup>1</sup>Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009. LQB/Prof. Marcos Eberlin, artigo em redação.