

Síntese de (Z)-Tiobutenóios: hidrotiolação de 1,3-butadiínos simétricos e assimétricos[#]

Miguel J. Dabdoub (PQ),¹ Vânia B. Dabdoub (PQ),¹ Eder J. Lenardão (PQ),² Gabriela R. Hurtado (PQ),³ Sandro L. Barbosa (PQ),³ Palimécio G. Guerrero Jr. (PQ),⁴ Carlos E. D. Nazário (PG),⁵ Luiz H. Viana (PQ),⁵ Amanda S. Santana (PG),⁵ Adriano C. M. Baroni (PQ)^{5*} *adriano@nin.ufms.br

¹ LASCO-Lab. Síntese de Compostos Organocalcogênicos – Dep. Química, FFCLRP; USP, Ribeirão Preto, SP;;

² LASOL- Lab. Síntese Orgânica Limpa, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS;

³ Dep. Ciência-Tecnologia e Dep. Farmácia, Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG;

⁴ Laboratório de Síntese Orgânica, Universidade Estadual Paulista/UNESP, Registro, SP;I

⁵ Dep. Farmácia-Bioquímica e Dep. Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS;

Palavras Chave: hidrotiolação, ânion organoiltiolato, 1,3-diacetilenos, (Z)-tiobutenóios.

Introdução

Calcogenoenóios são compostos versáteis e úteis como intermediários em síntese orgânica, pois a partir destes podemos ter acesso a estruturas mais complexas como enodiínos,^{1a} e calcogenofenos.^{1b-1c}

Resultados e Discussão

Com o intuito de sintetizar espécies desta classe contendo o átomo de enxofre em sua estrutura, desenvolvemos uma nova metodologia altamente estereosseletiva para preparação de (Z)-tiobutenóios através da adição de ânions fenil ou butiltiolato de sódio, gerados “*in situ*” através da reação do PhSSPh ou BuSSBu com NaBH₄ utilizando etanol como solvente, a 1,3-butadiínos simétricos e não simétricos com diferentes padrões de substituição (Esquema 1, Tabela 1).

Esquema 1

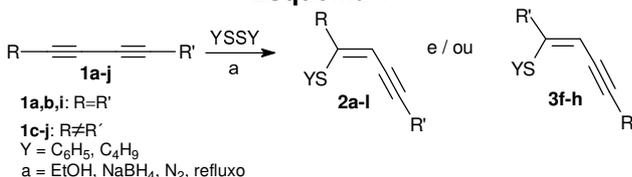


Tabela 1. (Z)-1-tiorganil-1-buten-3-ínos obtidos

1,3-butadiíno 1	Produtos 2/ 3	T (h)	Rend. (%) [*]
1		3	72
2		2.5	93
3		2	75
4		2.5	78
5		3	54

continuação Tabela 1

1,3-butadiíno 1	Produtos 2/ 3	T (h)	Rend. (%) [*]
6		6	35
7		3	62
8		3	68
9		8	71
10		5	50
11		9	65
12		4	70

* Produtos isolados e purificados por coluna cromatográfica.

Conclusões

Neste trabalho demonstramos a generalidade deste método na preparação dos (Z)-tiobutenóios em bons rendimentos. Estudos utilizando os compostos 2i-l para a preparação de 3-iodotiofenos estão sendo realizados em nosso laboratório e os resultados serão publicados brevemente.

Agradecimentos

FUNDECT-MS, PROPP-UFMS, CNPq, FAPERGS, FAPESP, CAPES.

Este resumo foi aceito para publicação: *Synlett* 2009, *in press*.

¹ a) Dabdoub, M. J. ; Dabdoub, V. B. ; Marino, J. P.. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41, 437, b) Dabdoub, M. J. ; Dabdoub, V. B. ; Pereira, M. A. ; Zukerman S. J. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 9503, c) Alves, D.; Luchese C ; Nogueira, C. W. ; Zeni, G. *J. Org. Chem*, 2007, 72, 6726.