

Investigação da Reação de Heck Intermolecular a partir de Adutos Morita-Baylis-Hillman. A Eficiência de Paladaciclos de Nájera como catalisadores na Síntese de α -benzil- β -ceto ésteres.

Bruno R. Vilachã Ferreira (PG), Rodrigo V. Pirovani (PG), Luis G. Souza-Filho (PG), Fernando Coelho* (PQ). rpirovani@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – UNICAMP – Depto. de Química Orgânica – C. Postal 6154 – 13084-971 – Campinas, SP

Palavras Chave: Reação Morita-Baylis-Hillman, Reação Heck, Paladaciclos.

Introdução

Durante as últimas duas décadas, aperfeiçoamentos notáveis na química de Morita-Baylis-Hillman (MBH) foram realizados no que se diz respeito à velocidade reacional e aplicações sintéticas dos adutos MBH.¹ O método mais conveniente e simples para a preparação de adutos de MBH β -substituídos arilados vem ser o emprego da reação de Heck com haletos de arila mediada por paládio. Os paladaciclos derivados de oximas introduzidos por Nájera *et al.* são pré-catalisadores livres de fosfinas muito eficientes em variados processos de formação de ligação σ C-C.²

Resultados e Discussão

Nossa investigação se inicia com a preparação de uma série de adutos de MBH com diferentes substituintes, de acordo com o método estabelecido em nosso grupo de pesquisa (tabela 1).

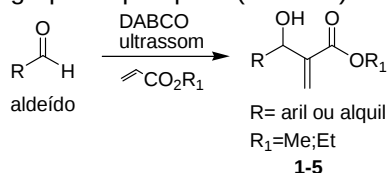
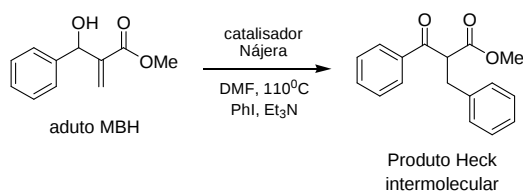


Tabela 1. Reação de MBH na presença de ultrassom

Entrada	Adutos de MBH	(%)
1	1, R= Fenil; $\text{R}_1=\text{OCH}_3$	91
2	2, R= 4-OMe-Ph; $\text{R}_1=\text{OEt}$	81
3	3, R= 3,5-difluoro-Ph; $\text{R}_1=\text{OEt}$	94
4	4, R= 3-Piridinil; $\text{R}_1=\text{OMe}$	80
5	5, R= CH_2CH_3 ; $\text{R}_1=\text{OEt}$	85

Tendo os adutos em mãos, avaliamos a concentração do paladacilo de Nájera, *via* CG, conforme a tabela 2.

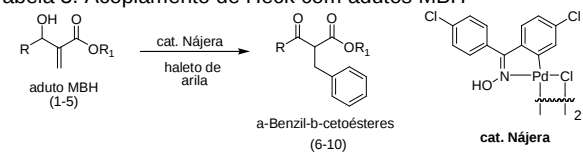
Tabela 2. Avaliação da concentração do paladacilo 1 em reações de Heck a partir de adutos MBH



Entrada	Cond. Reacional	Conversão (%)		
	Paladacilo (mol%)	3 h	7 h	15h
1	0.001	0	0	0
2	0.01	22	64	-
3	0.025	32	62	-
4	0.05	46	60	-
5	0.1	54	62	90
6	0.25	92	-	-
7	0.5	>98	-	-
8	0.75	85	-	-
9	1.0	76	-	-

Após averiguação da melhor condição reacional realizamos uma sequência de reações que nos permitiu a formação de α -benzil- β -ceto ésteres.

Tabela 3. Acoplamento de Heck com adutos MBH



Entrada	Aduto MBH	Cond. Reacional		Produto(%)
		ArX	Base	
1	1	PhI	Et ₃ N	6, 81
2	2	PhI	Et ₃ N	7, 95
3	3	PhBr	K ₂ CO ₃	8, 82
4	4	PhI	Et ₃ N	9, 70
5	5	PhI	Et ₃ N	10, 87

Conclusões

Em resumo, evidenciamos um método direto e eficaz para a preparação seletiva de α -benzil- β -ceto ésteres. Nosso método é o primeiro exemplo de aplicação de paladaciclos-oximas como catalisadores em arilação de Heck com adutos de MBH.³

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, Capes e UNICAMP.

1. Santos, L. S.; Pavam, C. H.; Almeida, W. P.; Coelho, F.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4330.

2. Alonso, D. A.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 172.

3. Ferreira, B. R. V.; Pirovani, R. V.; Souza-Filho, L. G.; Coelho, F. *manuscript in preparation*.