

Síntese “one pot” de (Z)-1,2-dicalcogenetos vinílicos através da hidroteluração de tioacetilenos

Miguel J. Dabdoub* (PQ),^a Adriano C. M. Baroni (PQ),^b Francisco A. Marques (PQ),^c Gustavo Frensch (PG),^c Paulo R. de Oliveira (IC),^d Palimécio G. Guerrero Jr.* (PQ)^d

^aLaboratório de Compostos Organocalcogênicos, Departamento de Química, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, SP.

^bDepartamento de Farmácia- Bioquímica, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, MS.

^cDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR

^dDepartamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, PR.

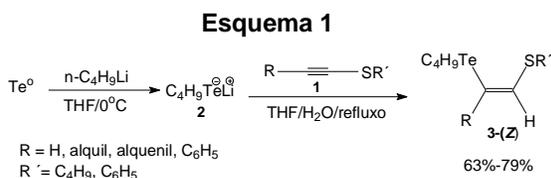
Palavras Chave: hidroteluração, síntese, tioacetileno, estereoquímica, sulfeto, β-litiado

Introdução

A adição de ânions telurolatos de sódio em alcinos terminais e substituídos contendo aceptores de Michael e butadienos conjugados, forneceram, com 100% de regioseletividade, (Z)-teluretos vinílicos correspondentes, os quais podem ser aplicados na síntese de produtos de origem natural com atividades biológicas.¹

Resultados e Discussão

Reações de tiofenilacetilenos com o ânion butilteluroolato de sódio, (gerado “in situ” através da redução do ditelureto de dibutila com NaBH₄) forneceram regioespecificamente os (Z)-1,2-dicalcogenetos vinílicos.² Entretanto, os autores descrevem a necessidade de preparar antecipadamente o ditelureto de dibutila que é um composto volátil, e com alta neurotoxicidade.³ Considerando que atualmente existe forte tendência no desenvolvimento da química orgânica sintética baseado nos princípios da química verde, visando a diminuição das etapas reacionais com consequente economia de átomos e evitando a geração de resíduos, teve-se como objetivo neste trabalho, a reação de hidroteluração “one pot” de 1-tio(organoil) acetilenos **1** (Esquema 1)



A inserção de telúrio elementar no *n*-butil lítio gera “in situ” o ânion butilteluroolato de lítio **2** o qual foi adicionado em meio aquoso nos 1-tio(organoil) acetilenos **1** fornecendo os (Z)-1,2-dicalcogenetos vinílicos **3** com total controle da regio e estereoquímica e em bons rendimentos.

Tabela 1 : Síntese de (Z)-1,2-dicalcogenetos vinílicos

Tioacetileno	Produto	Tempo (h)	Rend. (%)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)-\text{H}$	1,0	67
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{SC}_4\text{H}_9)-\text{H}$	2,0	63
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)-\text{H}$	2,0	68
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{CH}_3\text{OCH}_2)=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)-\text{H}$	1,5	79
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)-\text{H}$	1,5	75
$\text{THPOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}-\text{C}(\text{THPOCH}_2)=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)-\text{H}$	2,0	72

Conclusões

Na presente comunicação descrevemos a geração e a adição “one pot” do ânion butilteluroolato de lítio à tioacetilenos, fornecendo os (Z)-1,2-dicalcogenetos vinílicos, os quais apresentam grande potencial para serem utilizados como precursores na geração dos inéditos ânions sulfetos vinílicos β-litiados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

¹ Petragnani, N. *Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1994.

² Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Pereira, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1595.

³ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.