Síntese de (*Z*)-estanhobutenoínos através de reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira - Parte 2

Carlos E. D. Nazario (PG),[1] Palimécio G. Guerrero Jr.(PQ),[2] Sandro L. Barbosa (PQ),[3] Amanda S. Santana (PG),[4] Luiz H. Viana (PQ),[4] Gabriela R. Hurtado (PQ),[4] Adriano C. M. Baroni (PQ)*[4]
adriano@nin.ufms.br

[1] *Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP, São Carlos/SP – Brasil,*
[2] *Depto Biologia e Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba/PR – Brasil*
[3] *Depto Farmácia-Bioquímica, Univ. Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina/MG – Brasil,*
[4] *Deptos Farmácia-Bioquímica e Química – Univ. Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, Campo Grande/MS – Brasil.*

Palavras Chave: (E)-1-iodovinilestananas, (Z)-estanhobutenoínos,TBAOH, acoplamento tipo Sonogashira.

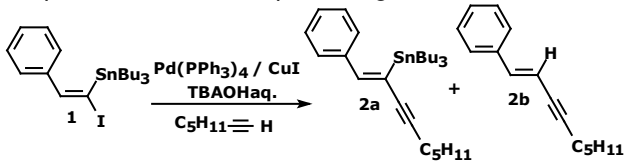
Introdução

A síntese de compostos vinílicos contendo dois grupamentos diferentes ($SnBu_3$, TeBu, I, Br, SePh) ligados ao mesmo carbono sp^2 tem sido alvo de estudo de nosso grupo de pesquisa.[1] Nos últimos anos temos nos concentrado no estudo da reatividade de (E)-idovinilestananas principalmente na retirada seletiva de um dos heteroátomos deste intermediário através de reações apropriadas. Em trabalho anterior[2] mostramos nossos resultados de um estudo sistemático de preparação de (*Z*)-estanhobutenoínos através da retirada seletiva do átomo de iodo em (*E*)-iodovinilestananas através de reações de acoplamento cruzado do tipo Sonogashira. O sistema catalítico $Pd(PPH_3)_4$/CuI/ TBAOHaq. em uma mistura apropriada de solventes demonstrou ótimos resultados com tempo reacional baixo (10min) e altos rendimentos.

Resultados e Discussão

Dando continuidade a este trabalho e visando demonstrar a generalidade da reação de Sonogashira com este sistema catalítico estendemos nossos estudos com outros exemplos. Neste trabalho foi necessário realizar um amplo estudo das condições reacionais mais apropriadas visando a preparação de **2a** de forma pura pois os resultados iniciais utilizando o sistema catalítico $Pd(PPH_3)_4$/CuI e TBAOHaq. mostraram que **2b** estava sendo formado (Esquema 1, Tabela 1, linha 1,2 e 3).

Esquema 1. Produtos formados na reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira.



A adição lenta de $TBAOH_{aq.}$ ao sistema reacional favoreceu a formação do produto desejado **2a** (linha 4), bem como a sua adição diluída (linhas 6-9), sendo a condição representada na linha 9 o mais favorável para a obtenção do (*Z*)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **2a** (84% rendimento).

Tabela 1. Condições empregadas no acoplamento tipo Sonogashira.

	Condição reacional	Tempo (min)	Proporção 2a:2b[a]
1	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/MeOH (4:3), t.a.	10	4:1
2	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/*iso*-PrOH (4:3), t.a.	10	2,5:1
3	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq. rápido, THF/MeOH (4:3), t.a.	10	1:4
4	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq. lento, THF/MeOH (4:3), t.a.	10	15:1
5	$Pd(PPh_3)_4$ 20%/CuI 20%, $TBAOH_{aq.}$ 1,5 eq. lento, THF/MeOH (4:3), t.a.	10	10:1
6	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/THF[b]/MeOH (3:3:3), t.a.	10	11:1
7	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/MeOH[b] (3:3), t.a.	10	15:1
8	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/ MeOH[b]/ H_20[b] (3:1,5:0,85), t.a.	10	10:1
9	$Pd(PPh_3)_4$ 5% / CuI 10%, $TBAOH_{aq.}$ 2 eq., THF/MeOH[b](2:3), t.a	10	22:1[c]

[a] Proporção produto: vinílico de configuração trans detectada por RMN ^1H (300 MHz). [b] Usado para diluir o $TBAOH_{aq.}$

Conclusões

Neste trabalho demonstramos que o sistema catalítico representado pela linha 9 é uma ótima alternativa para a preparação de (*Z*)-estanhobutenoínos em bons rendimentos e com minimização de formação de sub-produtos.

Agradecimentos

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

[1] a) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 54. b) Dabdoub M. J.; Dabdoub V. B.; Baroni A. C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123,* 9694. [2] Baroni, A. C. M.; Nazario, C. E, Viana; L. H., Kawasoko, C. Y., Santana A. S. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, p.QO082 – 147.