

Arlação régio- e estereosseletiva de alil-malonatos via reação de Heck-Matsuda.

Caio C. Oliveira (PG)^{1*}, Emerson Andrade Ferreira dos Santos (IC)¹, Carlos Roque Duarte Correia (PQ)¹ *caio.oliveira@iqm.unicamp.br

¹ Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP – Instituto de Química – 13083-970– Campinas-SP, Brasil

Palavras Chave: arilação de Heck-Matsuda, sais de diazônio, alil-malonatos, paládio.

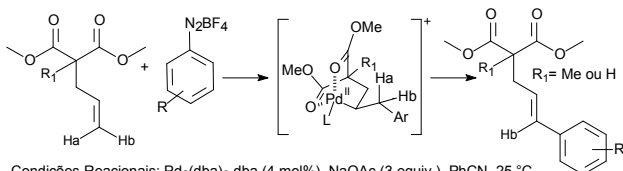
Introdução

O desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a arilação de alil-malonatos via reação de Heck é tema de grande interesse nos últimos anos.^{1,2} Os problemas associados à arilação destes substratos estão relacionados à possibilidade de migração da dupla ligação ao longo da cadeia carbônica³ e à descarboxilação do malonato quando altas temperaturas são necessárias.¹

Devido à sua alta reatividade, os sais de diazônio, são excelentes substratos para a reação de Heck, pois promovem as reações na ausência de fosfinas e na temperatura ambiente. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia regio- e estereosseletiva para arilação de alil-malonatos com sais de diazônio (reação de Heck-Matsuda).

Resultados e Discussão

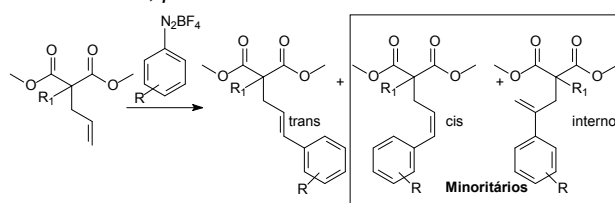
Utilizando a reação de Heck-Matsuda com sais de diazônio e alil-malonatos conseguimos sintetizar uma série cinamil-malonatos com alto controle régio- e estereoisomérico em condições reacionais brandas (Esquema 1).



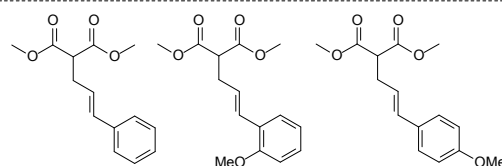
Esquema 1. Reação de Heck-Matsuda em alil-malonatos.

A regioseletividade observada para a formação do produto arilado terminal parece decorrer da complexação do paládio (II) com as carbonilas do substrato, enquanto que a estereosseletividade é determinada por fatores estéricos que favorecem a β-eliminação *syn* do hidreto de paládio com o hidrogênio Ha que leva à formação do produto *trans*, sem que ocorra migração da ligação dupla.

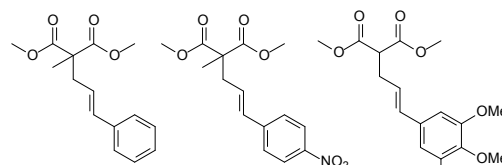
Além das condições reacionais brandas, outra vantagem desta metodologia é a possibilidade de obter o produto com diversos padrões de substituição no anel aromático sem que o produto descarboxilado seja observado, como acontece na reação de Heck com haletos de arila.¹



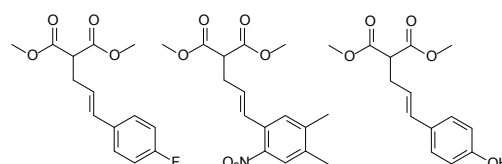
Condições Reacionais: Pd₂(dba)₃.dba (4 mol%), NaOAc (3 equiv.), PhCN, 25 °C



Rendimento cis:interno:trans 100% 0:0:1 100% 1:1,8:15 91% 1:1,1:14



Rendimento cis:interno:trans 99% 0:0:1 94% 0:0:1 98% 1:1,8:19



Rendimento cis:interno:trans 100% 1:1:32 43% 1:1:18 41% 1:2:20

Esquema 2. Exemplos selecionados de cinamil-malonatos sintetizados.

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia régio- e estereosseletiva para a arilação de alil-malonatos via reação de Heck-Matsuda, empregando sais de diazônio com diversos padrões de substituição em bons rendimentos. A conversão destes intermediários em produtos de interesse está em andamento.

Agradecimentos

A FAPESP, CNPq e CAPES pelo financiamento e bolsas concedidas.

¹ Doucet, H.; Lemhadri, M.; Battace, A.; Zair, T. e Santelli, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2270.

² Su, W.; Kan, J.; Hu, P. e Hong, M. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2341.

³ White, C.; Brucks, A. P. e Delcamp, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11270.