

Seletividade da reação de substituição nucleofílica de compostos 1,3-dicarbonílicos sobre brometos de alila

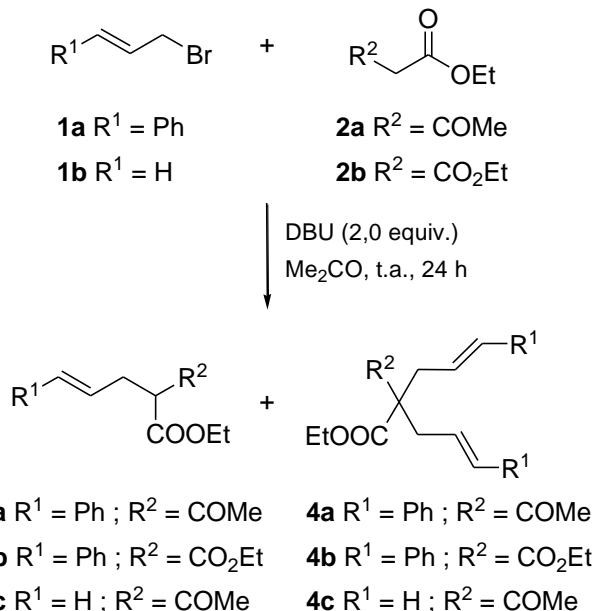
Marcelo Volpatto Marques (PG)* e Marcus Mandolesi Sá (PQ).
marcelovlp@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 88040-900

Palavras Chave: substituição alílica, monoalilação e seletividade

Introdução

A substituição alílica de compostos metilênicos ativos catalisada por Pd, reação de Tsuji-Trost, é um importante método para construção de ligações C-C em síntese orgânica.¹ Entretanto, esta metodologia apresenta problemas de seletividade podendo levar à formação de uma mistura de produtos mono- e dialilados.² Neste trabalho, estudamos a seletividade da reação entre brometo cinamílico (**1a**) e acetoacetato de etila (**2a**), com o objetivo de obter apenas o produto monoalilado **3a**. A variável estudada foi a influência da proporção relativa entre os substratos no controle do grau de substituição da reação. As condições reacionais são apresentadas no Esquema 1.



Esquema 1. Reação de substituição alílica.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi investigada a relação molar entre **1a** e **2a** para obtenção de **3a**. A melhor condição obtida foi também aplicada para a síntese de **3b** e **3c**, variando-se tanto o composto 1,3-dicarbonílico quanto o brometo alílico, respectivamente. Em todos os ensaios foram utilizados 2 equivalentes de

DBU e nenhum catalisador foi empregado. As reações foram conduzidas em acetona à temperatura ambiente, acompanhadas por CCD e encerradas em 24 h. Após o tratamento aquoso, o produto bruto obtido foi caracterizado por RMN-¹H. O número de equivalentes de cada substrato utilizado bem como a razão de produtos **3a-c** e **4a-c** são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Reação de alilação de compostos 1,3-dicarbonílicos: número de equivalentes dos substratos e proporção de produtos.

Entrada	Brometo (Equiv.)	Metileno (Equiv.)	Produtos 3:4 ^a
1	1a (1)	2a (1)	60:40
2	1a (2)	2a (1)	65:35
3	1a (1)	2a (2)	85:15
4	1a (1)	2a (3)	95:5
5	1a (1)	2b (3)	100:0
6	1b (1)	2a (3)	95:5

^aA razão entre **3** e **4** foi determinada pela integração dos picos no espectro de RMN-¹H.

Em todas as reações a proporção do produto monoalilado **3** foi superior ao do dialilado **4**. Quando se usou excesso do composto metilênico, entradas 3 a 6, o aumento da conversão do produto **3** foi observado. Entretanto, a maior razão foi obtida quando 3 equivalentes do metileno ativo foram utilizados, entradas 4 a 6. O rendimento da reação, o estudo de outras bases, substratos, e solventes está sob investigação.

Conclusões

O estudo mostrou que a reação apresenta maior seletividade para o produto monoalilado empregando-se 3 equivalentes do metileno ativo.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESC e UFSC.

¹ Ranu, C. B.; Chattopadhyay, K.; Adak, L.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4595.

² Bhar, S.; Chaudhuri, K. S.; Sahu, G. S.; Panja, C.; *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 9011.