

Utilização dos Ácidos Tri-haloisocianúricos na Síntese de β -haloenol acetatos a partir de Alquinos

Geisa Pires Nogueira de Lima (IC)¹, Lívia Tenorio Cerqueira Crespo^{1,2}(PG), Marcio Contrucci S. de Mattos² (PQ), Pierre M. Esteves² (PQ)

geisapiresnogueira@gmail.com

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – campus Duque de Caxias

² Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: alquino, ácido tri-haloisocianúrico, β -haloenol acetato

Introdução

A utilização de alquinos na mono-halogenação de alquinos ainda apresenta limitações sintéticas. Dentre os exemplos descritos na literatura podemos citar a síntese de β -iodoenol acetatos, por Barluenga e colaboradores¹ e a síntese de β -haloenol acetatos a partir de alquinos terminais em presença de sal de prata e N-halossuccinimida em anidrido acético, por Chen e colaboradores².

Estudos com ácidos tri-haloisocianúricos, TXCA (X = Cl, Br ou I), mostram que estes são eficientes reagentes na transferência eletrofílica de halogênios para compostos orgânicos insaturados^{3,4,5}.

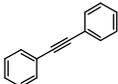
O objetivo deste trabalho é propor uma nova metodologia para a síntese de β -haloenol acetatos a partir de alquinos terminais e internos.

Resultados e Discussão

Para síntese dos β -haloenol acetatos a partir de alquinos (1-fenil-1-butino, difenilacetileno, fenilacetileno e 3-hexino) utilizou-se 0,34 equivalente mol do ácido tri-haloisocianúrico em ácido acético, no caso da síntese de β -iodoenol acetatos e uma mistura 1:1 de ácido acético:anidrido acético. As reações foram acompanhadas por CG-EM. Os resultados estão resumidos na Tabela 1.

Os produtos foram caracterizados por EM e RMN¹H e RMN¹³C. Observou-se mistura dos estereoisômeros *E* e *Z* como produtos. Contudo, as reações de iodação e bromação tiveram uma maior estereosseletividade frente às reações de cloração.

Tabela 1. Síntese de β -haloenol acetato

$R_1-C\equiv C-R_2 \xrightarrow[AcOH:Ac_2O\ 1:1]{0,34\ eq.\ mol\ TXCA} AcO-C=C(R_1)-C(R_2)-Br$			
SUBSTRATO	TCCA	TBCA	TICA
	76%	76%	87%
	87%	88,5%	--
	71%	58%*	--
	--	61%*	54%

Conclusões

Os ácidos tri-haloisocianúricos tem se mostrado eficientes na síntese de β -haloenol acetatos a partir de alquinos tanto terminais quanto internos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq

¹Barluenga, J.; Rodriguez, M. A.; Campos, P. J. *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 3104-3106.

²Chen, Z.; Li, J.; Jiang, H.; Zhu, S.; Li, Y.; Qi, C. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3262-3265.

³Ribeiro, R. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 8747-8751.

⁴Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. *Synlett*, **2006**, 1518, 2006.

⁵de Souza, A. V. A., Mendonça, G. F., Bernini, R. B., de Mattos, M. C. S. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, 18, 8, 1575-1579