

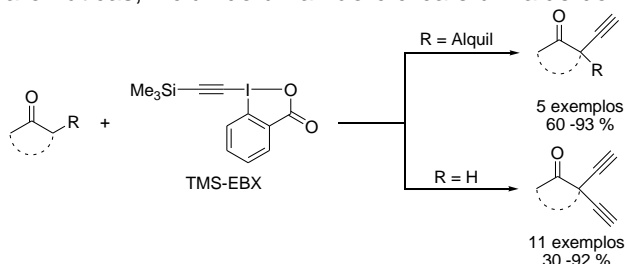
## Alquinição Eletrofílica de Cetonas com Iodo Hipervalente

Aline Utaka<sup>1</sup> (PG), Lívia N. Cavalcanti<sup>1</sup> (PQ) e Luiz F. Silva Jr.<sup>1\*</sup> (PQ)<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo SP, Brasil  
aline.utaka@usp.br, linca22@iq.usp.br, \*luizfsjr@iq.usp.br

Palavras Chave: Alquinição eletrofílica, Iodo hipervalente, Carbono quaternário

## Introdução

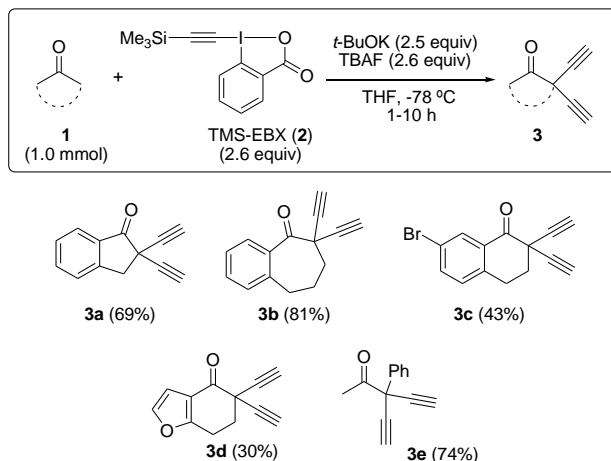
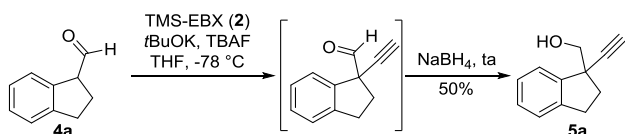
Acetilenos possuem propriedades e reatividade únicas que os tornam grupos funcionais versáteis em química orgânica sintética. Nos últimos anos, a  $\alpha$ -alquinição eletrofílica de compostos carbonílicos tem se tornado uma ferramenta importante para a introdução deste grupo e formação de novas ligações carbono-carbono. Neste contexto, reagentes de iodo hipervalente são particularmente promissores.<sup>1</sup> Recentemente, desenvolvemos um método para a  $\alpha$ -alquinição de cetonas aromáticas não-ativadas utilizando iodo hipervalente como reagente alquiniante (**Esquema 1**).<sup>2</sup> Neste trabalho expandimos o escopo para outras cetonas aromáticas, incluindo uma não-cíclica e um aldeído.



## Resultados e Discussão

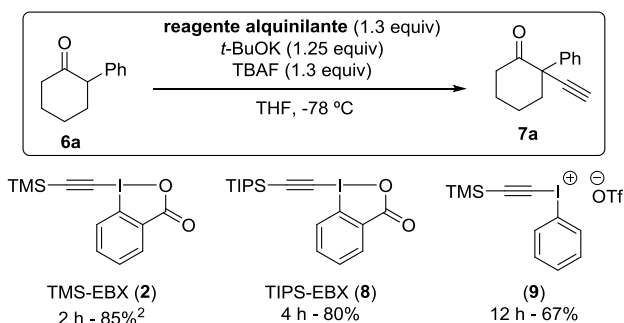
Após extensiva otimização utilizando TMS-EBX (**2**) como reagente alquiniante, a melhor condição reacional foi obtida utilizando *t*-BuOK e TBAF à -78 °C em THF. Estas condições foram aplicadas para uma variedade de cetonas aromáticas não-ativadas (**Esquema 2**). Os produtos desejados foram obtidos em bons rendimentos. A cetona não-cíclica **3e** também foi obtida com sucesso.

A  $\alpha$ -alquinição do aldeído **4a** também foi realizada. Embora o produto tenha sido observado por análises de CG-MS e RMN, o mesmo se apresentou instável durante a purificação em coluna cromatográfica e foi, portanto, reduzido *in situ* utilizando NaBH<sub>4</sub> (**Esquema 3**).



## Esquema 2. Alquinição de cetonas com TMS-EBX

A reatividade de diferentes reagentes alquiniantes de iodo hipervalente também foi investigada. O uso de TMS-EBX (**2**) se mostrou mais eficiente na  $\alpha$ -alquinição da cetona **6a**, fornecendo o produto em 85% em apenas 2 h (**Esquema 4**).

Esquema 4. Alquinição de **6a** com diferentes reagentes de iodo hipervalente.

## Conclusões

Um novo método para a  $\alpha$ -alquinição de cetonas aromáticas não-ativadas usando o reagente de iodo hipervalente TMS-EBX (**2**) foi desenvolvido. Este protocolo foi também aplicado com sucesso na  $\alpha$ -alquinição de um aldeído.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

<sup>1</sup> Waser, J.; Brand, J.P. and González, D.F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9457-9461. <sup>2</sup> Utaka, A.; Cavalcanti, L. N.; Silva, Jr., L. F. 15th BMOS, **2013**, Book of Abstracts, pág. 85.