

Preparação de éteres cíclicos via reações de halociclização em eninos conjugados.

Fabiana Lopes Pedrosa¹, Marco Antonio B. Ferreira²

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; *fabiana.lopes.pedrosa@gmail.com

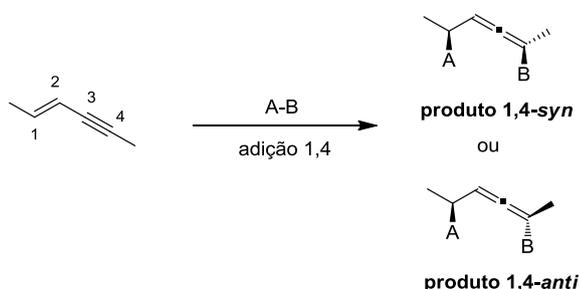
2. Pesquisador do Depto. de Química, UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: *seletividade, halociclização, eninos.*

Introdução

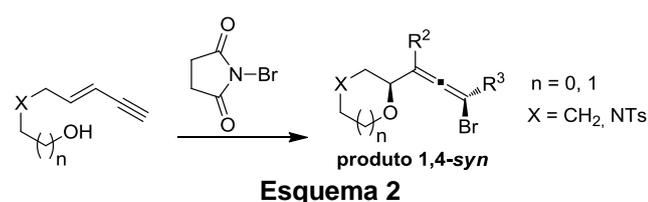
Reações de halo-funcionalização de alquenos são amplamente conhecidas, sendo esta uma importante estratégia para a construção de moléculas orgânicas densamente funcionalizadas.¹

Apesar de muito conhecer-se a respeito de funcionalizações estereosseletivas envolvendo alquenos e alquinos, muito pouco se conhece sobre adições em sistemas conjugados 1,3-eninos. Nestes sistemas, é possível ocorrer uma adição 1,4 conjugada, podendo fornecer alenos quirais (quiralidade axial) com estereoquímica relativa 1,4-*syn* ou 1,4-*anti* (Esquema 1).



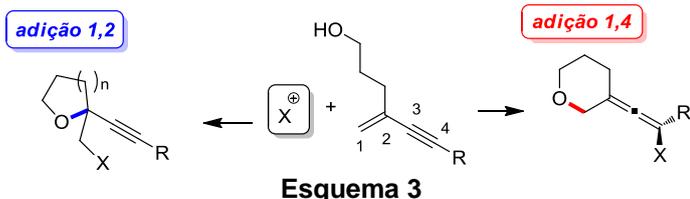
Esquema 1

Em 1,3-eninos conjugados, reações de halo-eterificações são pouco estudadas. Dos exemplos conhecidos, sabe-se que é possível a obtenção da unidade aleno quando utilizado NBS (N-bromosuccinimida) como fonte de íon halônio (Esquema 2).



Esquema 2

Neste trabalho, pretendemos ampliar a química de adições a 1,3-eninos conjugados que podem em tese levar a adição 1,2 ou 1,4 (Esquema 3). Este estudo representa a primeira aplicação de 1,3-eninos substituídos nas posições 2 e 4, em reações de halo-funcionalização.

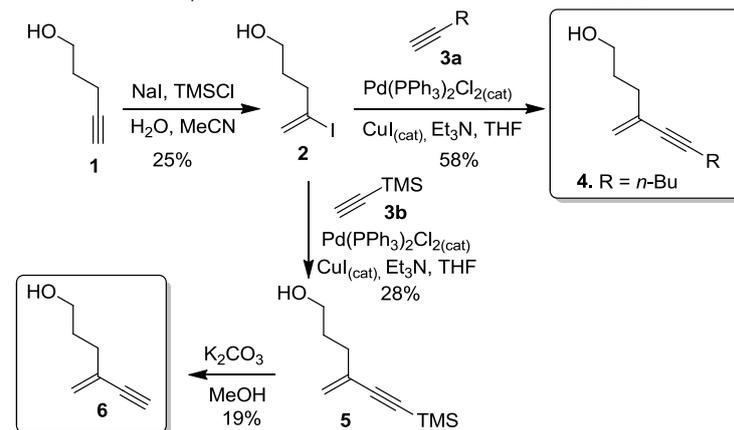


Esquema 3

Resultados e Discussão

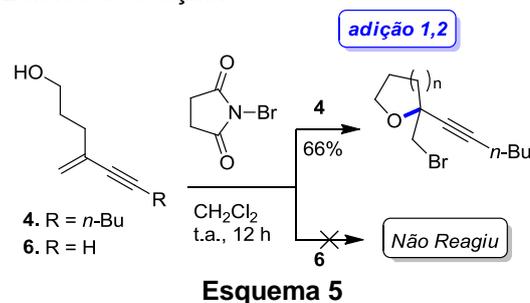
Iniciamos nosso trabalho com a reação de hidroiadação utilizando **1**, NaI e TMSCl, em MeCN/H₂O, fornecendo o iodeto **2** (Esquema 4). A partir do acoplamento cruzado de

Sonogashira, uniu-se os acetilenos terminais **3a-b** junto ao iodeto vinílico **2**, fornecendo os eninos 1,3-conjugados **4** e **5**. Por fim, na presença de K₂CO₃ em MeOH e **5**, tivemos a remoção do grupo TMS fornecendo o composto **6**. Em todos os casos, os rendimentos não foram otimizados.



Esquema 4

Na reação de halociclização com o enino **4**, na presença de NBS, tivemos formação exclusiva do produto de adição 1,2. Já, nas mesmas condições utilizando o enino **6**, não observou-se o consumo do material de partida, mesmo após 12 horas de reação.



Esquema 5

Conclusões

Resultados preliminares nos indicaram drástica mudança na regioseletividade em reações de halociclização utilizando 1,3-eninos conjugados de duplas *gem*-dissubstituídas. Além disso, o uso de eninos terminais ou substituídos parece afetar drasticamente a regioseletividade da reação. Estudos posteriores buscando racionalizar estas diferenças e aumentar o escopo da reação se encontram em andamento.

Agradecimentos

FAPESP (2013/02311-3), CNPq e CAPES.

¹ Nolsae, J.M.J.; Hansen, T.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *15*, 3051.