

## UMA NOVA ROTA PARA A OBTENÇÃO DE ALILSILANOS

Décio March Jr.

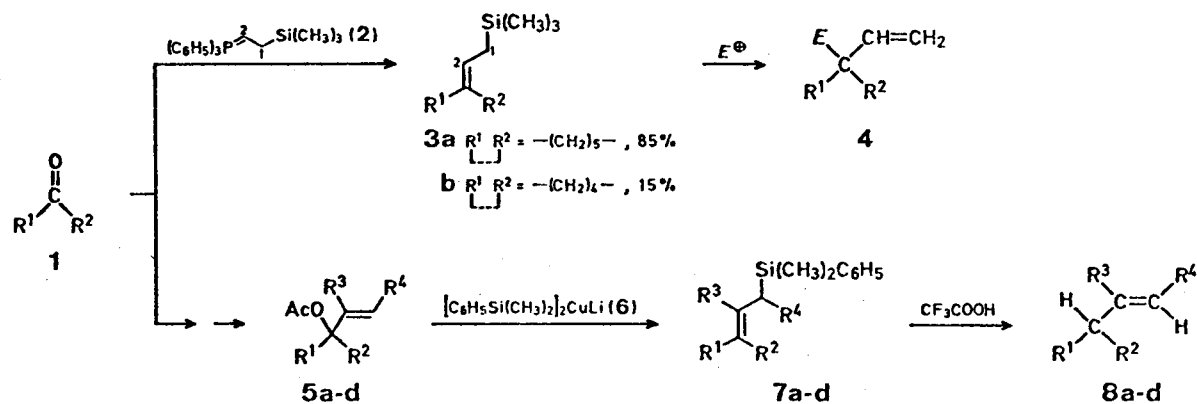
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,  
Caixa Postal 6154, 13.100 – Campinas-SP – Brasil

Recebido em 02/04/84

Existe a necessidade de sínteses gerais e regioespecíficas de alilsilanos porque eles usualmente são nucleófilos de carbono bem comportados e regioespecíficos<sup>1</sup>. Uma dessas sínteses usa a reação de Wittig (1 + 2 → 3) desenvolvida por Seyferth e col.<sup>2,3</sup> (veja também Ref.<sup>4</sup>) e utilizada<sup>5</sup> como parte de uma seqüência simples para a alquilação geminal de cetonas e aldeídos (1 → 3 → 4). Entretanto, este procedimento para a obtenção de alilsilanos é limitado. Embora dê bons resultados com aldeídos (R<sup>2</sup> = H) e com algumas cetonas como a ciclohexanona | R<sup>1</sup> - R<sup>2</sup> = - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> - | e acetofenona<sup>6</sup>, ele dá baixos rendimentos com ciclopentanonas<sup>7,8</sup> e quando existe um substituinte no C-2<sup>2,3,4</sup> de 2. Além disso, alilsilanos com um substituinte no C-1 não

são obtidos por esta rota porque não existe um modo fácil de se preparar os íldeos correspondentes.

Relatamos agora uma nova síntese de alilsilanos, a qual promete evitar essas três limitações. As cetonas 1 são primeiramente convertidas por procedimentos padrões<sup>9,10</sup> aos acetatos alílicos 5 e estes são então tratados com o reagente 6, um cuprato de silício desenvolvido por nós. Os produtos obtidos em bons rendimentos são os alilsilanos 7 (Tabela 1). Como uma confirmação posterior de suas estruturas, cada um dos alilsilanos 7 foi colocado em reação com ácido para dar os alquenos 8 via um deslocamento alílico (Tabela 2).



5,7,8	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H	H	H
b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	H	H
c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H
d	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	H

**TABELA 1**  
Alilsilanos 7 a partir dos Acetatos Alílicos 5.

Produto	Rendimento (%)	p.e. (°C)/ torr	Formula Molecular <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CCl <sub>4</sub> ) δ   ppm
7a	93	86-88°/0,2	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Si (244,2)	0,46 (s, 6 H); 1,4-2,5 (m, 12 H); 5,17 (t, 1 H, J = 9 Hz); 7,2-7,7 (m, 5 H <sub>arom</sub> )
7b	93	102-104°/0,5	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Si (230,2)	0,28 (s, 6 H); 1,3-2,5 (m, 10 H); 5,18 (t, 1 H, J = 9 Hz); 7,0-7,6 (m, 5 H <sub>arom</sub> )
7c	87	75-77°/0,1	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Si (244,2)	0,60 (s, 6 H); 1,4-2,7 (m, 19 H, superposto com 2s em 1,83 e 1,93); 7,2-7,7 (m, 5 H <sub>arom</sub> )
7d	86	114-116°/2	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Si	0,42 (s, 6 H); 1,20 (d, 3 H, J = 7 Hz); 1,4-2,6 (m, 9 H); 5,15 (d m, 1 H, J = 11 Hz); 7,1-7,7 (m, 5 H <sub>arom</sub> )

<sup>a</sup> Microanálises satisfatórias obtidas: C ± 0,3, H ± 0,1

**TABELA 2**  
Alquenos 8 por Protodesililação de Alilsilanos 7.

Produto <sup>a</sup>	Rendimento (%) <sup>b</sup>	M.S. m/e para M <sup>+</sup> (m/e calculado)	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CCl <sub>4</sub> ) δ   ppm
8a	95	—	1,2-2,4 (m, 11 H); 4,90 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 2 Hz); 4,95 (dd, 1 H, J = 17 Hz, 2 Hz); 5,82 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 6 Hz)
8b	98	—	1,0-2,5 (m, 9 H); 4,70 (br, d, 1 H, J = 10 Hz); 5,60 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 2 Hz)
8c	92	110,1096 (110,1096)	1,80 (s, 3 H); 1,4-2,5 (m, 12 H); 4,6 (m, 2 H)
8d	99	110,1103 (110,1096)	1,73 (d, 3 H, J = 5 Hz); 1,3-2,7 (m, 12 H); 5,3 (m, 2 H)

<sup>a</sup> Todos os compostos já são conhecidos.

<sup>b</sup> Rendimento determinado por espectrometria de <sup>1</sup>H - N.M.R.

#### Referências

- <sup>1</sup> T.H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* 1979, 761.
- <sup>2</sup> D. Seyferth, K. R. Wursthorn, R. E. Mammarella, *J. Org. Chem.* 42, 3104 (1977).
- <sup>3</sup> D. Seyferth, K. R. Wursthorn, T. S. O. Lim, D. J. Sepe-lack, *J. Organomet. Chem.* 181, 293 (1979).
- <sup>4</sup> A. Gopalan, R. Moerck, P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 548.
- <sup>5</sup> I. Fleming, I. Paterson, *Synthesis* 1979, 446.
- <sup>6</sup> S. K. Patel, trabalho não publicado.
- <sup>7</sup> I. Paterson, trabalho não publicado.
- <sup>8</sup> P. Magnus, *Aldrichimica Acta* 13, 43 (1980).
- <sup>9</sup> C. R. Johnson, C. J. Cheer, D. J. Goldsmith, *J. Org. Chem.* 29, 3320 (1964).
- <sup>10</sup> G. Höfle, W. Steglich, *Synthesis* 1972, 619.

Agradecemos à FAPESP o patrocínio de uma bolsa de estudos.