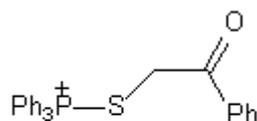


226

ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO DE ESCHENMOSER POR ESI(+)-MS E ESI(+)-MSMS. Alinne Barcellos Bernd, Brenno Amaro da Silveira Neto, Gunter Ebeling (orient.) (UFRGS)

A reação de Eschenmoser representa uma importante metodologia para a obtenção de produtos naturais, especialmente os alcalóides. Essa reação ocorre entre uma tioamida secundária ou terciária e, normalmente, um composto α -halocarbonílico que contenha pelo menos um hidrogênio α -enolizável, resultando em um sistema β -enaminocarbonílico. O mecanismo da reação é constituído basicamente de duas etapas: primeiramente, o ataque nucleofílico do enxofre (tipo S_N2), seguido da etapa de extrusão do enxofre, que ainda permanece não esclarecida, apesar de algumas propostas da literatura. Neste trabalho, estudamos a condensação entre a tiolactama **1** e o composto α -bromocarbonílico **2** através da detecção dos intermediários reacionais por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* – ESI-MS. Em módulo negativo nenhuma espécie envolvida na reação foi detectada. Em módulo positivo – ESI(+)-MS – a primeira etapa da reação foi confirmada a formação do sal α -tioimínio **3**, pela detecção com alta intensidade de um fragmento de relação $m/z=220$. A segunda etapa da reação foi promovida adicionando-se uma base (Et_3N) e de um tiófilo (Ph_3P). Nesta etapa foi detectado um sinal de relação $m/z = 413$ que foi estruturalmente caracterizado como sendo íon **4**. A detecção e caracterização desse composto sugere que a segunda etapa do mecanismo pode ter mais do que um caminho viável, como normalmente é proposto até a formação do aduto de Eschenmoser **5**.

**4** $m/z: 413$