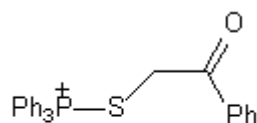


226

**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  $\alpha$ -halocarbonílico que contenha pelo menos um hidrogênio  $\alpha$ -enolizável, resultando em um sistema  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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** $m/z: 413$