

Uma síntese eficiente para 1,3-dinitro compostos utilizando cetonas como eletrófilos e catálise por DBU

Douglas Lopes Ferreira de Souza^{1,2} (IC), **Alex de Oliveira Gomes**^{1,2} (IC), **Vera Lucia Patrocínio Pereira**² (PQ)*, **Jerônimo da Silva Costa**¹

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) – Campus Nilópolis

² Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais Walter Mors (IPPN) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

e-mail: patrocinio@nppn.ufrj.br

Palavras Chave: 1,3-dinitros compostos, Reação de Henry, Adição de Michael, Dinitro

Introdução

Os 1,3-dinitros compostos consistem numa classe de substâncias que agem como versáteis espécies nucleofílicas em um grande número de reações com diversificados eletrófilos.^[1] Estes são precursores de uma variedade de compostos 1,3-difuncionalizados,^[2,3] alguns sendo produtos complexos da química fina.^[1]

Esses compostos dinitrados podem ser produzidos por duas rotas distintas, ambas catalisadas por bases^[1]: uma por adição de Michael de nitroalcanos a nitroalcenos e a outra uma nitroaldol, onde o íon nitronato adicionado à carbonila gera um nitroálcool, que por subsequente eliminação de água fornece o nitroalceno que sofre nova adição do íon nitronato levando aos 1,3-dinitro compostos desejados.

Nossa proposta é no mesmo balão reacional realizar as três reações (nitroaldol-eliminação-Michael) e para isso o excesso de nitrometano foi empregado. Neste trabalho foram investigadas essas reações com cetonas como eletrófilos e DBU como catalisador básico.

Resultados e Discussão

Várias bases foram investigadas, tais como Amberlyst-A21, TBAF, KOt-Bu e DBU. Somente DBU foi eficiente em catalisar a reação, ver **tabela 1**. O uso de uma razão cetona:nitrometano 1:1, assim como concentrações menores que 50% de DBU levou a recuperação da cetona de partida, o nitroaldol e o 1,3-dinitro desejado.

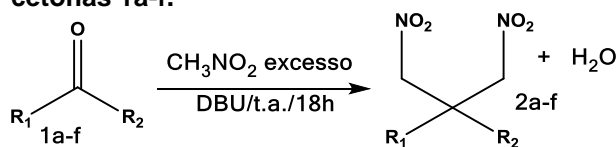
Depois de vários experimentos, descobriu-se que DBU 50% e uma razão cetona:nitrometano de 1:20 era a condição ótima para a metodologia. Em todos os casos essas condições foram usadas e conduziram a rendimentos que variaram de 32-80%. A razão inversa 20:1 foi usada para butanona, uma cetona de baixo ponto de ebulição e um rendimento similar foi obtido (Entrada 1 versus 2). As outras cetonas têm ponto de ebulição mais elevado o que dificultam a sua retirada no isolamento.

A metil fenil cetona não reagiu, por ser menos eletrofílica, (entrada 5). A propanona embora tenha reagido com Amberlyst-A21, uma resina

fracamente básica, em 80% de rendimento, mostrou escassa reprodutibilidade nessa condição.

A propanona não foi reativa com todas as outras condições básicas investigadas (TBAF, KOt-Bu, DBU e Al₂O₃ básica), similarmente aos resultados já descritos na literatura² que sugerem uma alta reversibilidade para esta reação. O isolamento procedeu-se por filtração do meio reacional em uma pequena coluna de gel de sílica. Todos os dados espectrométricos estão de acordo com as estruturas propostas para os 1,3-dinitroalcanos.

Tabela 1: Síntese de 1,3-dinitros 2a-f a partir das cetonas 1a-f.



Entrada	Cetona	Rendimento
1 ^a	1a , R ₁ =Me; R ₂ =Et	2a , 77%
2	1a , R ₁ =Me; R ₂ =Et	2a , 80%
3	1b , R ₁ =R ₂ =(CH ₂) ₅	2b , 83%
4	1c , R ₁ =R ₂ =(CH ₂) ₄	2c , 51%
5	1d , R ₁ =Me; R ₂ =i-bu	2d , 32%
6	1e , R ₁ =R ₂ =Me	Não reagiu
7	1f , R ₁ =Me; R ₂ =Ph	Não reagiu

a: excesso de cetona (1:20)

Conclusões

A nova rota mostrou-se eficiente e reprodutiva para as cetonas empregadas, outras cetonas mais funcionalizadas estão sendo investigadas com objetivo de aumentar a abrangência do método.

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ

¹ Ballini, R.; Gabrielli, S.; Palmieri, A. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 9, 1805-1816.

² Tulam, V. K.; Kotte, S. C. B.; Chinta, R. K. R.; Mainkar, P. S.; Murali, P. M.; Mukkanti, K. *IJRPC*.2012, 2, 254-257.

³ Pereira, V. L. P.; Moura, A. L. S.; Vieira, D. P. P.; Carvalho, L. L.;