

Novamente a síntese de 1,1,1-trialo-4-metoxi-3-alquen-2-onas e respectivas β -dicetonas via acilação de cetais.

Rodrigo Mayer (PG), Alex F. C. Flores (PQ)*, Carolini F. Bacim (IC), Lucas Pizzuti (PG), Luciana Piovesan (PG), Marcos A. P. Martins (PQ) e Darlene C. Flores (PQ). *e-mail: alexflores@smail.ufsm.br

Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, CCNE, Universidade Federal de Santa Maria, Campus de Camobi, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Palavras Chave: acilação de cetais, 1,1,1-trialo-4-metoxi-3-alquen-2-onas, trialometil- β -dicetonas.

Introdução

Nossa linha de pesquisa tem sido estruturada sobre a acilação de dimetoxi-cetais derivados de ampla série de cetonas, originando 1,1,1-trialo-4-alcoxi-3-alquen-2-onas de modo regioespecífico, essas são importantes compostos 1,3-dieletrófilos, usados na síntese de β -dicetonas, enaminonas e diversos heterociclos trialometil substituídos.¹

Neste trabalho apresentamos os resultados da acilação de uma série de dimetoxi-cetais derivados de alquilmetilcetonas funcionalizadas com os agentes acilantes anidrido trifluoracético e cloreto de tricloroacetila para obtenção de uma série de 1,3-dieletrófilos com substituintes de interesse, na forma de 1,1,1-trialo-4-alcoxi-3-alquen-2-onas e respectivas β -dicetonas trialometilsubstituídas. Nosso objetivo é reafirmar a versatilidade do método de acilação de cetais na obtenção de 1,3-dieletrófilos trialometil-substituídos. Sendo uma rota alternativa ao método de Claisen, no caso da obtenção de β -dicetonas trifluorometil-substituídas^{2,3} e, ao nosso conhecimento a única rota eficiente e versátil para obtenção de β -dicetonas triclorometil-substituídas.⁴

Resultados e Discussão

Foram selecionadas as cetonas: butanona (**a**), 4-fenilbutanona (**b**), 2-metoxifenilpropanona (**c**), 3-tiometilbutanona (**d**) e ácido 4-oxo-pentanóico (**e**). A reação dessas cetonas com ortoformato de metila levou aos respectivos dimetoxi-cetais que por sua vez foram reagidos com os agentes acilantes halogenados, anidrido trifluoracético e cloreto de tricloroacetila levando regioespecificamente aos produtos acilados 1,1,1-trialo-4-metoxi-3-alquen-2-onas **1** e **2** em bons rendimentos (Figura 1). Essas β -metoxiviniltrialometilcetonas foram hidrolisadas em meio ácido gerando as respectivas β -dicetonas trialometil-substituídas **3** e **4**. No caso da série de cetonas mostradas, com diferentes substituintes enolizáveis, o método de Claisen para formação de β -dicetonas certamente levaria a formação de misturas de produtos acilados. Portanto, os produtos mostrados são todos inéditos e demonstram que a partir de alquilmetilcetonas com o alquil substituinte funcionalizado é possível obter, regioespecificamente,

1,1,1-trialo-4-alcoxi-3-alquen-2-onas mantendo o substituinte alquil funcionalizado (Figura 1).

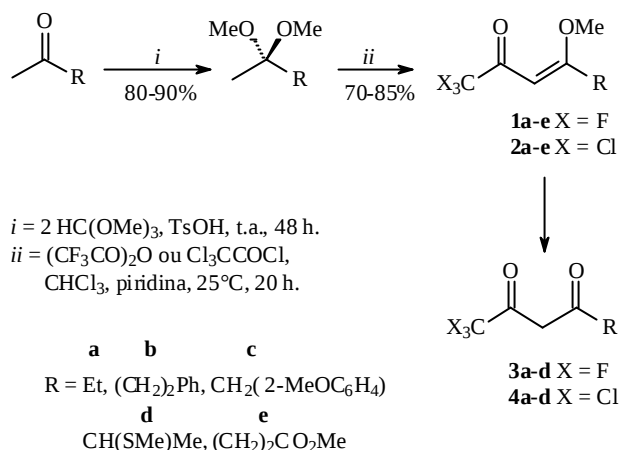


Figura 1. Acilação de série de cetais derivados de cetonas funcionalizadas.

Os compostos **1** e **2** são sistemas 1,3-dieletrófilos que estão sendo aplicados na obtenção das β -dicetonas e heterociclos. As β -dicetonas **3** e **4** estão sendo aplicadas na química de coordenação com cátions metálicos e na formação de líquidos iônicos com cátions amônio.

Conclusões

As reações de dimetoxi cetais derivados de alquilmetilcetonas são regioespecíficas, formando somente os produtos de acilação do enoléter cinético, ataque do carbono da metila aos agentes acilantes.

Agradecimentos

Aos financiamentos do CNPq, CAPES e FAPERGS.

¹ Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Sinhorin, A. P.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Zanata, N. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 391.

² Croxtall, B. ; Fawcett, J. ; Hope, E. G.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *119*, 65.

³ Yang, G. And Raptis, R. G. *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, *40*, 659.

⁴ Martins, M. A. P.; Brondani, S.; Leidens, V. L.; Flores, D. C.; Moura, S.; Zanatta, N.; Hörner, M. ; Flores, A. F. C. *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1171.