

Estudo das reações de 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-(aril e 2-heteroaril)-3-buten-2-onas com Br₂.

Alex F. C. Flores (PQ)*, Carolini F. Bacin (IC), Juliana L. Malavolta (IC), 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: *b*-dicetonas, bromações, estrutura cristalina.

Introdução

As α -bromações em 1,3-dicarbonílicos são transformações clássicas em síntese orgânica devido à versatilidade dos substratos bromados, intermediários em muitas outras transformações. Os reagentes mais usados nas α -bromações de 1,3-dicarbonílicos são o bromo molecular (Br₂), a *N*-bromosuccinimida (NBS) e o brometo de cobre (II).¹ Por outro lado, a nossa linha de pesquisa tem sido estruturada sobre a acilação de acetais derivados de cetonas, originando 1,1,1-trialo-4-alcoxi-3-buten-2-onas de modo regioespecífico, esses importantes 1,3-dieletrófilos, de heterociclos trialometil substituídos.²

Assim, neste trabalho apresentamos os resultados dos estudos das reações de 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-aril- e -(2-heteroaril)-buten-2-onas com bromo molecular (Figura 1).

Resultados e Discussão

A reação de acetofenona, 2-acetiltofeno ou 2-acetilfurano com ortoformato de metila na proporção 1:1,2 levou aos acetais intermediários, os quais, reagem com os agentes acilantes anidrido acético e cloreto de tricloroacetila, levando aos produtos acilados 1,1,1-trialo-4-alcoxi-4-aril (2-heteroaril)-3-buten-2-onas de modo regioespecífico e bons rendimentos.³

Os substratos 1,3-dieletrófilos foram reagidos com bromo molecular em estequiometria de 1:1,2 em CHCl₃, foi observado o lento desaparecimento da coloração característica do bromo e o desprendimento de gás ácido, HBr. Após 16 h sob agitação, foi adicionada água ao sistema reacional para extração do excesso de HBr na solução orgânica. Foram obtidos os produtos **3a-c**, os hidratos das β -dicetonas 1-aril- e -(2-heteroaril)-4,4,4-trifluor-2-bromobutan-1,3-dionas e os produtos **4a-c** as β -dicetonas 1-aril- e -(2-heteroaril)-4,4,4-tricloro-2-bromobutan-1,3-dionas (Figura 1).

Os compostos **1** e **2** são sistemas 1,3-dieletrófilos e reagiram de maneira regioespecífica com bromo eletrofílico reagindo no carbono nucleofílico C-3, formando a série de β -dicetonas bromadas **3,4a-c**.

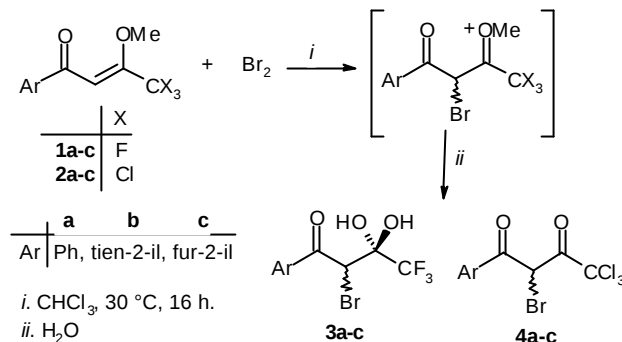


Figura 1 α -Bromação de 1,1,1-trialo-4-alcoxi-4-aril (2-heteroaril)-3-buten-2-onas com Br₂.

Entretanto, **3a-c** no meio aquoso ácido durante *work up* formaram os hidratos na carbonila trifluormetil-substituída (Figura 2).

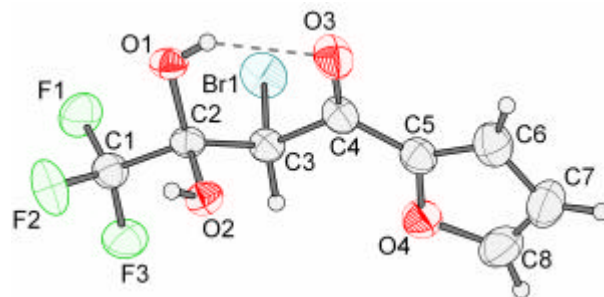


Figura 2. ORTEP com estrutura molecular do bromado **3c**.

Conclusões

As reações de bromação das 1,1,1-trialo-4-alcoxi-4-aril- e -(2-heteroaril)-3-buten-2-onas com bromo molecular levam as β -dicetonas monobromados no C-3.

Agradecimentos

Ao financiamento do CNPq, CAPES e FAPERGS.

¹ Timokhin, B. V.; Baransky, V. A.; Eliseeva, G. D. *Russ. Chem. Reviews* **1999**, 68, 73.

² 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.

