

Avaliação da Regioquímica na Ciclização de O,N-Acetais usando K-10/ ultra-som

Mara E. F. Braibante¹(PQ), Hugo T. S. Braibante¹(PQ), Carla C. Costa¹(PG), Luciana de C. Tavares¹(PG), Simone F. Rohte¹(IC).

mar@quimica.ufsm.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria-RS-Brasil

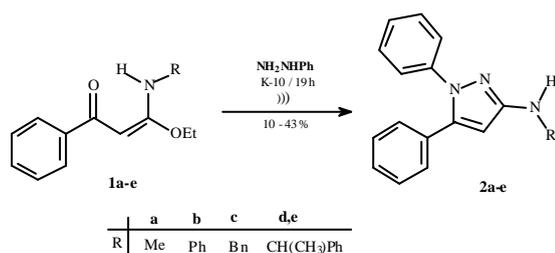
Palavras Chave: *α*-oxocetenos O, N-acetais, pirazóis.

Introdução

Compostos α -oxocetenos N,N-; N,S-; S,S-; e O,N-acetais vem sendo utilizados como versáteis intermediários na construção de compostos heterocíclicos,¹ mas poucos exemplos são descritos a partir de α -oxocetenos O,N-acetais. Este trabalho tem como objetivo avaliar a regioquímica na obtenção de uma série de heterociclos do tipo pirazóis a partir de acetais O,N-substituídos, os quais foram obtidos via reação entre β -oxo tioxoéster **3** e diferentes aminas primárias.² As reações foram efetuadas empregando a metodologia de reações em meio heterogêneo com K-10 como suporte sólido e associada a energia de ultra-som.

Resultados e Discussão

A reação entre acetais O,N-substituídos α -oxocetenos **1a-e** e fenil hidrazina, como dinucleófilo, em meio heterogêneo, montmorillonita (K-10) associado ao uso de ultra-som forneceu seletivamente os 3-amino 1,5-difenil pirazóis **2a-e** (Esquema 1)

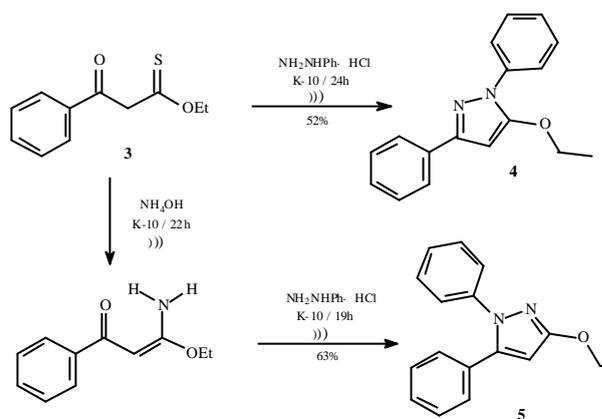


Esquema 1. Obtenção dos pirazóis **2a-e**, onde **d** apresenta o substituinte (R(+)- α -CH(CH₃)Ph) e **e** o enantiômero (S(-)- α -CH(CH₃)Ph).

Nestas condições a formação do anel pirazólico **2** ocorreu pelo ataque inicial do nitrogênio não substituído da fenil hidrazina ao C β , com perda do grupo OEt, seguido de ciclização. Devido a alta seletividade observada na formação dos pirazóis **2a-e**, e frente aos resultados obtidos quando reagimos o β -oxo tioxoéster **3** e cloridrato de fenil hidrazina/K-10 que forneceu o regioisômero 5-etoxi 1,3-difenil pirazol **4**, fomos induzidos a avaliar a reatividade do α -oxoceteno O,N-acetal não substituído (R=H). Este

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

composto foi obtido pela reação entre o β -oxo tioxoéster **3** com NH₄OH/K-10. O O,N-acetal obtido reagiu com cloridrato de fenil hidrazina fornecendo exclusivamente o heterociclo 3-etoxi 1,5-difenil pirazol **5** conforme Esquema 2.



Esquema 2.

Conclusões

A literatura cita³ que a obtenção dos regioisômeros 1,5- e 1,3- pirazóis substituídos a partir de ditioéster e S,S-acetais, respectivamente depende de condições reacionais especiais, altas temperaturas e bases específicas, enquanto que a nossa estratégia permite a obtenção regioseletiva dos compostos **2a-e**, **4** e **5** em condições brandas (K-10/ultra-som) a partir O,N-acetais e tioxoéster. As estruturas destes compostos foram confirmadas por RMN ¹H, ¹³C e Raio-X.

Agradecimentos

PIBIC, FAPERGS_

¹ Peruncheralathan, S.; Yadav, A. K.; Junjappa, H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9644.

² Braibante, M. E. F.; Braibante, H. S.; Roza, J. K.; Henriques, D. M.; Tavares, L.C *Synthesis.* **2003**, 8, 1160.

³ Peruncheralathan, S.; Khan, T. A.; Junjappa, H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10030.