

Hexabromoacetona como agente acetilante de aminas e álcoois

Rosane Kolling (IC)*, Jair Silveira Filho(IC), Fabrício Gava Menezes (PG) e César Zucco (PQ)

* rosaneKolling@yahoo.com.br

palavras-chave: hexabromoacetona, tribromoacetilação, grupo protetor.

Introdução

Tricloroacetonas são agentes acilantes úteis e seletivos. A hexafluoroacetona (HFA), por exemplo, reage com aminas aromáticas e alifáticas para produzir tricloroacetamidas¹. Na reação com diaminas para produzir diamidas e uréias cíclicas, confirmou-se nossa expectativa da versatilidade desse reagente como boa alternativa ao tóxico gás fosgênio. Com diaminas, em excesso de 10:1, a HFA formou, surpreendentemente, produtos sem carbonila, e.g., 2,2'-bisimidazolina, 2,2'-bis(4,5-ciclohexano)-2-imidazolidineno, 2,2'-bisbenzoimidazol e outros¹.

Diferentemente da HFA, a hexabromoacetona (HBA) tem sido muito pouco explorada e praticamente nada se encontra na literatura sobre seus usos sintéticos.

A HBA não é comercialmente disponível, mas é facilmente preparada a partir da acetona e bromo, em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio². Em condições ambientes, a HFA é um líquido, enquanto a HBA sólido, o que muito facilita seu manuseio.

Objetivo

Este trabalho tem como objetivo explorar a HBA na acetilação, inicialmente, de aminas e álcoois e comparar os resultados com os obtidos para outros agentes trihaloacilantes, HFA e tricloroacetofenona.

Parte experimental

Reações da HBA com aminas

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 10 mL de clorofórmio e 9,4 mmol de amina (metilamina, *n*-propilamina, *i*-propilamina, *n*-butilamina, *sec*-butilamina e hexilamina). Sob agitação, adicionou-se 1,0 g (1,88 mmol) de HBA. Após a dissolução dos reagentes, a mistura foi refluxada por 3 horas. As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando-se hexano como fase móvel. No final o solvente foi evaporado, o produto (óleo amarelo escuro) purificado, inicialmente, em coluna *flash* com sílica e hexano:acetato de etila 3:1. O solvente foi novamente evaporado e o produto, finalmente, recristalizado em hexano.

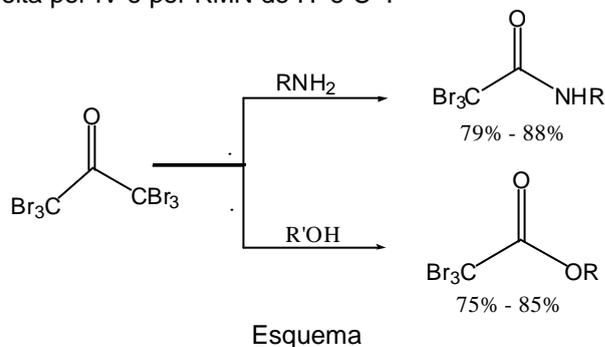
Reações com álcoois

Reagiu-se HBA com 1,2 equivalentes do álcool (metanol e etanol) e 0,5 equivalente de DMF, a 60 °C. Após 10 horas de reação, o meio reacional foi diluído

com acetato de etila, tratado com NH₄Cl aquoso e NaCl saturado, e lavado com água. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, o solvente evaporado e os produtos isolados por destilação fracionada sob pressão reduzida.

Resultados e discussão

A tribromoacetilação de aminas e álcoois apresentou rendimentos de 75 a 88 %, formando os tribromoacetamidas e tribromoacetatos de alquila líquidos, respectivamente, como produtos principais. O bromofórmio foi o produto secundário, conforme o esquema abaixo. A caracterização dos compostos foi feita por IV e por RMN de H¹ e C¹³.



As tribromoacetamidas foram obtidas como sólidos de coloração amarela pálida, e os tribromoacetatos de alquila como óleos de coloração amarela escura.

Os resultados até agora alcançados demonstram a eficácia da tribromoacetilação pela HBA como método de proteção, especialmente, de aminas, comparativamente aos obtidos por outros métodos⁴. Ensaio com aminas primárias estericamente impedidas e secundárias não forneceram bons rendimentos.

Conclusões

A tribromoacetilação de aminas e álcoois pela HBA é um método eficaz de proteção dessas funções.

Agradecimentos

UFSC, CAPES e CNPq

Referências

- Dall'oglio, E. L., Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFSC, **2002**; Dall'oglio, E.L.; Resende, M.C. ; Zucco, C. Synth. Commun., **2001**, 41 (4), 607-613.
- Gilbert, E.E.; *Tetrahedron*, vol.25, **1969**, pg 1801-1806
- Yocum, R. H. e Joullié, M. M.; *J. of Org. Chem.*, **1966**, 31(11), 3823-7.