

Proposta para o Mecanismo de Formação de 3-Metoxycarbonil-4-hidroxiquinolinas a partir de Aduto de Baylis-Hillman, usando ESI-(+)-MS/MS.

Giovanni Wilson Amarante (PG)*, Mario Benassi (PG), Adão Sabino (PQ), Fernando Coelho (PQ), Marcos N. Eberlin (PQ).

*amarante@iqm.unicamp.br

UNICAMP, Instituto de Química, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

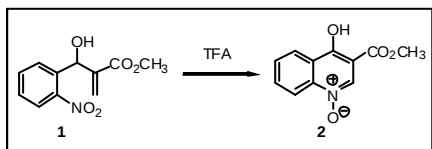
Palavras Chave: ESI-(+)-MS/MS, N-óxido Hidroxiquinolina, Aduto de Baylis-Hillman.

Introdução

A reação de Baylis-Hillman vem sendo utilizada como uma alternativa eficiente para a formação de novas ligações C-C.¹ Recentemente, Kim e colaboradores² tentaram preparar álcoois alílicos (via um mecanismo do tipo S_N2'), através do tratamento de adutos de Baylis-Hillman derivados do o-nitrobenzaldeído com ácido trifluoroacético e obtiveram, como único produto, N-óxido hidroxiquinolinas, ao invés dos álcoois alílicos desejados. Para explicar esses resultados os autores propuseram um mecanismo baseando-se em dados de literatura.³ Intrigados com os resultados descritos por Kim e devido a importância biológica das quinolinas, decidimos iniciar um estudo mecanístico, monitorado por ESI-(+)-MS/MS, visando buscar mais subsídios para o mecanismo dessa reação. Os resultados preliminares são apresentados nesse trabalho.

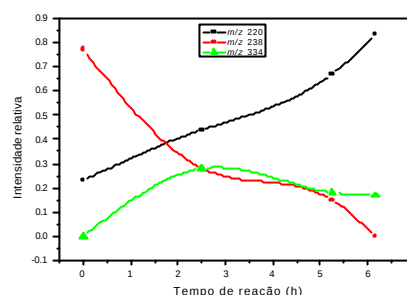
Resultados e Discussão

Nossa investigação começou com o monitoramento da reação mostrada no esquema 1. As alíquotas coletadas foram previamente diluídas em metanol e analisadas por ESI-MS. No início da reação observamos a formação do aduto **1** [**1**+H]⁺ m/z 238.



Esquema 1 - Reação de obtenção da quinolina **2**.

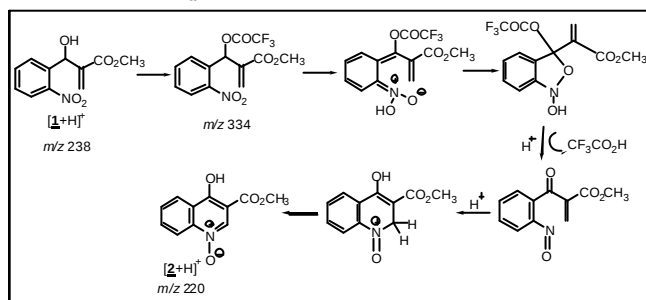
Após 150 minutos de reação, notamos além do íon referente ao aduto, um íon de m/z 334 que foi atribuído ao intermediário trifluoroacetilado e um íon de m/z 220 referente a quinolina **2**. No entanto, o material de partida (m/z 238) sofre uma perda neutra de água, formando o íon de m/z 220, cujo valor é o mesmo de **2**. Pela figura 1, é evidenciado que a intensidade do íon de m/z 220 sempre aumenta mesmo com o decréscimo do íon de m/z 238



referente ao material de partida, concluindo que o íon de m/z 220 é um produto da reação.

Figura 1 – Gráfico de intensidades dos íons por tempo de reação.

Após 360 minutos de reação, observa-se o desaparecimento do íon de m/z 238, referente ao aduto indicando o término da reação. Esse estudo evidencia que o ácido trifluoroacético participa na acetilação do aduto de Baylis-Hillman e esse intermediário (próton carbinólico acetilado – mais



ácido) está intimamente ligado na transferência intramolecular de um próton que inicia essa reação.

Figura 2 – Mecanismo Proposto.

Conclusões

Os experimentos com ESI-(+)-MS/MS evidenciaram a presença de um intermediário trifluoroacetilado, não formulado por Kim, que leva à formação de **2**. Neste trabalho um novo mecanismo de formação da quinolina **2** é proposto.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq.

¹a) Basavaiah, D., et al. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 811. b) Santos, L. S.; Pavam, C. H; Almeida, W. P.; Coelho, F.; Ebelin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4030. ² Kim, J. N.; Lee, K. Y.; Kim, H. S.; Kim, T. Y. *Org. Letters* **2000**, 2, 343. ³ Woodrell, C. D.; Kehayova, P. D.; Jain, A. *Org. Letters* **1999**, 1, 619.