

Preparação de brometos alílicos utilizando catálise heterogênea e sua reatividade frente a nucleófilos

Luciano Fernandes (PG)^{*}, Marcia Dias Ramos (IC) e Marcus Mandolesi Sá (PQ)^{*} luferr@gmc.ufsc.br

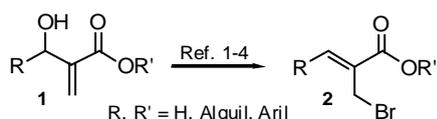
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900.

Palavras Chave: Baylis-Hillman, brometos alílicos, azidas e ciano derivados.

Introdução

α -Metileno- β -hidroxi ésteres **1** (produtos da reação de Baylis-Hillman) têm sido utilizados como precursores na síntese de uma variedade de compostos biologicamente ativos e de ocorrência natural.¹ Por exemplo, álcoois **1** podem ser transformados em brometos alílicos **2**, os quais são intermediários avançados na preparação de feromônios de insetos (Esquema 1).^{1,2}

No entanto, as reações de halogenação de **1** normalmente empregam condições drásticas, tais como HBr na presença de H₂SO₄.³ Já a combinação de sais de haleto com catalisadores heterogêneos tem sido reportada recentemente como opção vantajosa para a obtenção de haleto alílicos **2**.⁴



Esquema 1

Neste trabalho será apresentado um estudo buscando novas metodologias mais brandas e simples para a preparação de brometos alílicos **2**, bem como sua utilização em transformações posteriores a partir de reações com nucleófilos como NaN₃ e KCN.

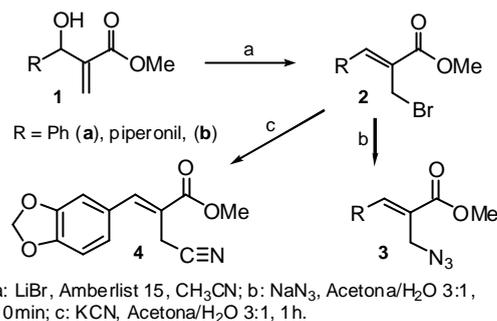
Resultados e Discussão

Os α -metileno- β -hidroxi ésteres **1** foram obtidos em bons rendimentos, de acordo com os procedimentos descritos na literatura.¹ Buscando a preparação dos brometos alílicos **2**, foram feitos testes utilizando sais de bromo na presença de Motmorilonita ou NaHSO₄ adsorvido em sílica, de acordo com a literatura.^{4b,c} No entanto, os resultados reportados não foram reproduzidos, observando-se baixas conversões aos produtos esperados.

Por outro lado, a utilização de Amberlist 15,⁵ um catalisador heterogêneo ácido, na presença de LiBr em CH₃CN forneceu os correspondentes brometos alílicos **2a** e **2b** em 1 hora de reação e excelentes rendimentos (85-90%) (Esquema 2).

A preparação de azidas⁶ e nitrilas alílicas⁷ a partir dos correspondentes brometos derivados da reação de Baylis-Hillman ainda não está descrita na literatura. Dessa forma, procedeu-se a reações dos brometos **2a** e **2b** com azoteto de sódio (NaN₃) em

meio aquoso,⁸ fornecendo os azido derivados **3a** e **3b** em rendimentos elevados (>90%).



a: LiBr, Amberlist 15, CH₃CN; b: NaN₃, Acetona/H₂O 3:1, 10min; c: KCN, Acetona/H₂O 3:1, 1h.

Esquema 2

Já na reação do brometo alílico **2b** com KCN em acetona/H₂O, obteve-se o ciano derivado **4**, com rendimento bruto de 70% (Esquema 2). Além do composto multifuncional **4** ser inédito e um potencial bloco de construção em síntese, estes resultados demonstram que nucleófilos atacam o carbono primário dos brometos **2** em reações do tipo S_N2, sem fornecer produtos de rearranjo alílico.

Conclusões

A metodologia empregando LiBr/Amberlist 15 para a conversão dos produtos de Baylis-Hillman **1** nos respectivos brometos alílicos **2** possibilitou a obtenção destes importantes intermediários em altos rendimentos, condições simples e reduzido impacto ambiental. Posterior conversão rápida para as azidas **3** e para o novo ciano derivado **4** demonstra a versatilidade destes interessantes blocos de construção e a possibilidade de obtenção direta (*one-pot*) de azidas **3** e nitrilas alílicas **4** a partir de α -metileno- β -hidroxi ésteres **1**.

Agradecimentos

DQ/UFSC, CAPES, FAPESC, CNPq

¹ (a) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811. (b) Ciganek, E. *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, N.Y., **1997**, vol. 51, 201.

² Fernandes, L.; Bortoluzzi, A. J.; Sá, M. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9983.

³ Buchholz, R.; Hoffmann, H. M. R. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1213.

⁴ (a) Foucaud, A.; Gruić, A. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 943; (b) Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Madan, C. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1114; (c) Das, B.; Banerjee, J.; Ravindranath, N. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8357.

⁵ Tajbakhsh, M.; Hosseinzadeh, R.; Lasemi, Z. *Synlett* **2004**, 635.

⁶ (a) Sá, M. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 1005; (b) Foucaud, A.; Guemout, F. E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 403; (c) Yadav, J. S.;

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Gupta, M. K.; Pandey, S. K.; Reddy, B. V. S.; Sarma, A. V. S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2761.

⁷ Lee, K.-J.; Lee, C. H.; Song, S. Y.; Cho, H. I.; Yang, J. W. *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, *40*, 1103.

⁸ Fernandes, L.; Sá, M. M. *Abstract - BMOS-11*, **2005**, Pôster 221 Canela/RS.