

## Rotas alternativas na preparação de éteres de oximas

LUCAS GUIMARÃES NEVES (IC), EUGÊNIA CRISTINA SOUZA BRENELLI (PQ)<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Universidade Federal Fluminense Centro de Estudos Gerais, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Outeiro de São João Batista s/n, CEP 24020-150, Niterói, RJ, e-mail: gqoecsb@vm.uff.br.

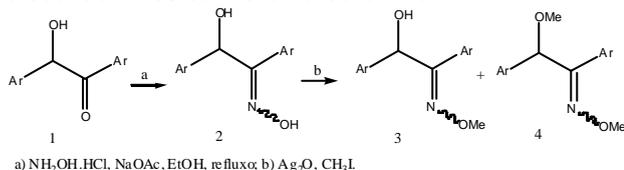
Palavras Chave:  $\alpha$ -Dicetonas,  $\alpha$ -Cetooximas, Benzoínas

### Introdução

Oximas e seus derivados são compostos importantes devido a sua utilidade sintética como formas protegidas de compostos carbonílicos e sua capacidade de se transformar em outros grupos funcionais.<sup>1</sup> Devido ao nosso interesse na obtenção de éteres metílicos de  $\alpha$ -hidroxioximas como candidatos a resolução cinética enzimática visando a obtenção de precursores de amino álcoois quirais, cuja importância como fármacos, auxiliares quirais e blocos quirais de construção em síntese orgânica está bem documentada<sup>2</sup>, relatamos neste trabalho as abordagens sintéticas utilizadas para alcançar este objetivo.

### Resultados e Discussão

Iniciou-se o trabalho pela Rota A (figura 1) e os resultados obtidos estão descritos na tabela 1. Essa consistiu inicialmente na obtenção das oximas da benzoína e furoína através de reação com cloridrato de hidroxilamina e acetato de sódio em etanol em refluxo.<sup>3</sup> A oxima de benzoína, foi obtida como uma mistura dos isômeros *E* e *Z*. A oxima de furoína entretanto, foi obtida como um único isômero. Em seguida foi feita a metilação utilizando iodeto de metila e óxido de prata.<sup>4</sup> Com ambos os compostos a metilação ocorreu principalmente na hidroxila do álcool ao invés da hidroxila da oxima.

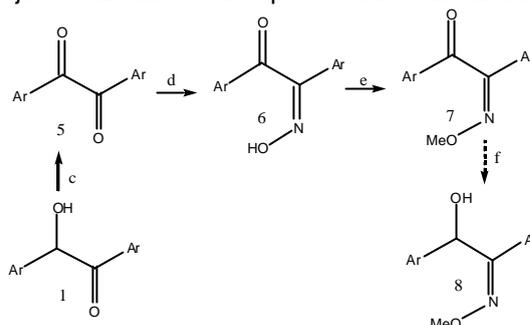


**Figura 1.** Rota A para obtenção das  $\alpha$ -hidroxi-O-metiloximas 3.

**Tabela 1.** Resultados da preparação dos compostos da Rota A.

Substituinte	2/%	3/%	4/ %
a (Ar = fenil)	99	48	50
	<i>E</i> (50): <i>Z</i> (40)	<i>E</i> (31): <i>Z</i> (64)	
b (Ar = 2-furil)	92	33	62

A fim de evitar a formação de isômeros e produtos não desejados demos início a Rota B (figura 2), cujos resultados estão apresentados na tabela 2.



c)  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; d)  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ; e)  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ; f)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $0^\circ\text{C}$ .

**Figura 2.** Rota B para obtenção de (*Z*)- $\alpha$ -hidroxi-O-metiloximas 8.

Apesar da Rota B possuir 2 etapas a mais do que a Rota A, esta proporcionou rendimentos bastante satisfatórios em todas as etapas realizadas além de uma maior estereosseletividade na obtenção dos produtos (obtenção exclusiva do isômero *Z*). Os dados para a obtenção de 8 serão descritos oportunamente.

**Tabela 2.** Resultados da preparação dos compostos da Rota B.

Substituinte	5/%	6/%	7/%
a (Ar = fenil)	97	91	90
b (Ar = 2-furil)	90	89	91
c (Ar = 2-tienil)	-	55	70
d (Ar = 2-piridil)	45	85	60

### Conclusões

A utilização da Rota B é uma excelente alternativa para a obtenção de O-metiléteres de  $\alpha$ -cetooximas a partir de benzoínas utilizando reações estereosseletivas e fornecendo bons rendimentos.

### Agradecimentos

FAPERJ

<sup>1</sup> Ballini, R.; Barboni, L.; Filippone, P. *Chem. Lett.* **1997**, 475.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Masui, M.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5195.

<sup>3</sup> Aoyagi, Y.; Iijima, A. J.; Williams, R. M. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8010.

<sup>4</sup> Buehler, E. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 261.