

Síntese de novos eninos conjugados através do uso de acetiletos de lítio e β -dimetilaminovinil cetonas.

Marcos Antônio Pinto Martins^{1*}(PQ), Marcelo Rossatto(PG), Fernanda A. Rosa(PG), Pablo Machado(PG), Nilo Zanatta(PQ) e Helio Bonacorso(PQ).

Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brasil

E-mail: mmartins@base.ufsm.br.

Palavras Chave: eninos, acetilenos, enamionas, organólíto.

Introdução

Eninos conjugados são muito utilizados como blocos construtores em síntese orgânica¹. Eles também integram como partes fundamentais de moléculas com atividade antitumoral², antifúngica e de terapia anti-retroviral.

O método mais empregado para a síntese de eninos tem sido reações de acoplamento entre alquinos terminais e haletos de vinila, empregando paládio como catalisador. Entretanto a obtenção de eninos através da reação entre alquinos terminais e cetonas α - β insaturadas, não tem sido muito divulgada. Este trabalho tem como objetivo a síntese de eninos, através da reação entre alquinos terminais e β -dimetilaminovinil cetonas.

Resultados e Discussão

Os eninos (**6-9**) foram obtidos através de duas etapas reacionais: (i) geração do acetileto de lítio e (ii) adição das enamionas e do borotrifluor eterato sobre o acetileto de lítio. A primeira etapa consiste na formação do acetileto de lítio a partir da reação do alquino terminal com *n*-butil lítio a uma temperatura de -20°C, utilizando THF como solvente. A seguir, foi adicionado uma mistura (2:1) do borotrifluor eterato e da β -dimetilaminovinil cetonas (**2-5**) sobre o acetileto de lítio a uma temperatura de -15°C, deixando reagir por 2 horas sob esta temperatura. Após este período deixou-se reagir por 16 horas sob temperatura ambiente (Figura 1).

Os eninos foram isolados da mistura reacional a partir da extração com clorofórmio, levando a rendimentos entre 63-80 %. Os compostos obtidos foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massas, e infravermelho. Em todos os casos a adição do acetileto de lítio foi regioespecífica, não havendo adição no carbono carbonílico, e também produzindo somente o enino com configuração E.

As β -dimetilaminovinil cetonas foram obtidas de acordo com uma metodologia desenvolvida em nosso laboratório³.

Conclusões

As β -dimetilaminovinil cetonas, mostraram-se bons precursores para a síntese de eninos. Isto pode ser comprovado tanto pelos rendimentos, quanto pela regioespecificidade apresentada. O uso de 2 equivalentes de borotrifluor eterato mostrou-se necessário uma vez que a utilização de 1 equivalente diminuiu o rendimento da reação.

Agradecimentos

CAPES, FAPERGS e CNPq

¹Feuerstein, M.; Chahen, L.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 112.

²Konishi, M.; Ohkuma, H.; Matsumoto, K.; Tsuno, T.; Kamei, H.; Miyake, T.; Oki, T.; Kawaguchi, H.; Van Duyne, G. D.; Clardy, J. *J. Antibiot.* **1989**, 42, 1449. .

³Rosa, F. A. Dissertação de Mestrado, UFSM, 2005

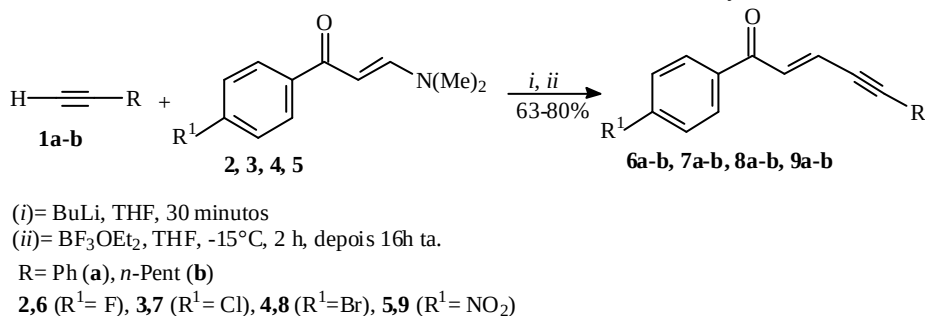


Figura 1: Esquema reacional