

## Metodologias para epoxidação de enamino cetonas: um estudo comparativo.

Mara E. Fortes Braibante\* (PQ), Hugo T.S.Braibante (PQ), Marcelo Spennazzatto (IC).

mara@quimica.ufsm.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria-RS-Brasil

Palavras Chave: epoxidação, enaminoas, oxone.

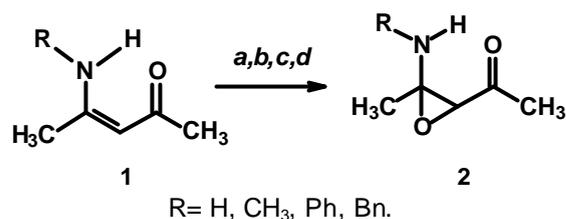
### Introdução

A Epoxidação de alcenos usando perácidos é uma das reações fundamentais em química orgânica e apesar da sua importância poucos métodos foram desenvolvidos. A instabilidade de muitos epóxidos em solução ácida torna a síntese de epóxidos sensíveis a ácidos fazendo desta uma rota difícil. Metodologias que contornem esta dificuldade são importantes frente a sistemas polifuncionais, visto que já foi comprovado que a atividade biológica de alguns compostos está relacionada com o anel oxirano<sup>1</sup>. Este trabalho visa investigar protocolos para epoxidação de compostos enamino carbonílicos, considerando estes sistemas, como portadores de uma dupla ligação ativada pela amina e desativada pelo sistema carbonílico.

### Resultados e Discussão

Os reagentes utilizados para as reações de epoxidação foram: o ácido metacloroperbenzoico (MCPBA), água oxigenada, K-10 e I<sub>2</sub> em dioxano aquoso<sup>2</sup>, hidrogenoperóximonosulfato de potássio (2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o qual é vendido comercialmente pela Sigma-Aldrich com o nome de Oxone®. A Hidro All do Brasil distribui o OxiAll em nosso país para ser utilizado no tratamento de águas de piscina, que contém em sua composição hidrogenoperóximonosulfato de potássio, utilizamos o OxiAll na tentativa de empregarmos reagentes de baixo custo, mas o rendimento foi muito baixo, provavelmente devido a outras substâncias incorporadas no produto comercial que interferem na reação.

O Esquema 1 apresenta as condições reacionais empregadas.



- a) MCPBA/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0<sup>o</sup>C/ 16 h
- b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / NaOH 6M / 0<sup>o</sup>C / 35 min.
- c) 1) K-10/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/dioxano/ t.a./ 4h  
2) KOH/H<sub>2</sub>O/hexano/t.a / 30min.
- d) Oxone /acetona / Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>/ 0<sup>o</sup>C/1h

Esquema 1. Epoxidação de enamino cetonas.

### Conclusões

Dentre as condições reacionais empregadas, para epoxidação das enaminoas **1**, (R=H,CH<sub>3</sub>,Ph e Bn) as condições *c* e *d* foram as que forneceram melhores resultados, ressaltando que chegamos ao epóxido **2** por mecanismos diferentes, através do método *c* obtivemos uma halohidrina seguida de ciclização enquanto que no método *d* a inserção de oxigênio ocorre pela dimetildioxana em um processo concertado. A condição *c*, que utiliza K-10 / I<sub>2</sub> e após adiciona-se KOH / hexano, um sistema bifásico, forneceu os epóxidos correspondentes em bons rendimentos, bastando uma filtração em sílica para obtermos o epóxido puro, com rendimentos que variaram de 60-90 % (não otimizados).

Metodologias que forneçam o sistema **2**, são de fundamental importância para nosso grupo por ser este um intermediário de inúmeras rotas sintéticas .

Os epóxidos **2**, obtidos neste trabalho, foram caracterizados através de RMN de H-1 e C-13.

### Agradecimentos

CNPQ- bolsa PIBIC e FIPE-UFSM

<sup>1</sup> Marco-Contelles, J.; Molina, M. T., Anjum, S.; *Chem.Rev.* **2004**, *104*, 2857.

<sup>2</sup> Correa, K. S. M; Bernini, R.B; Mattos, M. C. S de; Aguiar, M.R..P. de; Guariano, W.S.; *J. Braz.Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1509.