

# ESTUDOS DA REATIVIDADE DA (S,E)-N,N-DIBENZIL-5-METIL-1-NITROEX-1-EN-3-AMINA: SÍNTESE DE ACRILONITRILA E NITROAMINAS QUIRAIS VIA ADIÇÃO CONJUGADA.

DANIEL PAIS PIRES VIEIRA<sup>1</sup> (PG),\* VERA LUCIA PATROCINIO PEREIRA<sup>1</sup> (PQ).

\*[dppvieira@nppn.ufrj.br](mailto:dppvieira@nppn.ufrj.br)

1 – LABORATÓRIO DE SÍNTESE ESTEREOSSELETIVA DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS (LaSESB) – LAB. H0-27-31 - BLOCO H - NÚCLEO DE PESQUISAS DE PRODUTOS NATURAIS (NPPN) - CCS – UFRJ – ILHA DO FUNDÃO – C.E.P.: 21.941-590 - RIO DE JANEIRO – BRASIL. – FAX: 55(21)-2562-6512 - <http://www.nppn.ufrj.br>

Palavras Chave: Síntese Estereosseletiva, Nitroalcenos Eletrodeficientes, Alfa-Aminoácidos Naturais, Ânions Nitronatos de Alquila, Reação de Baylis-Hillman, Alquil-Nitroolefinas.

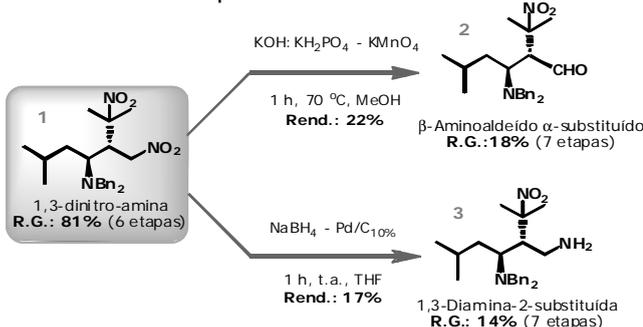
## Introdução

Na última Reunião Anual da SBQ foi apresentada por nosso grupo a síntese do nitroalceno inédito (S,E)-N,N-dibenzil-5-metil-1-nitroex-1-en-3-amina (**4**), produzido em cinco etapas com rendimento global de 94%. Nitroalcenos são excelentes aceptores em adições conjugadas.<sup>1</sup>

A adição de nucleófilos como nitronato de *n*-propila, nitronato de *i*-propila e metóxido foi realizada sobre o nitroalceno **4**, fornecendo produtos polifuncionalizados que podem ser vistos como intermediários sintéticos versáteis (“building blocks”).<sup>2</sup>

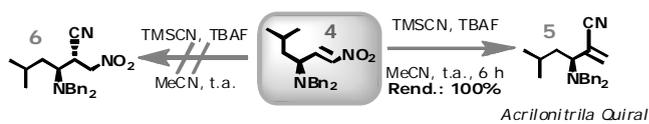
## Resultados e Discussão

Neste trabalho desejamos relatar a transformação do grupo nitrometileno<sup>3</sup> do aduto de Michael **1**, produto da adição de nitronato de *i*-propila a **4**, tanto a aldeído (**2**, via oxidação) como à amina (**3**, via redução quimiosseletiva), **Esquema 1**, a otimização dos rendimentos químicos está em andamento.



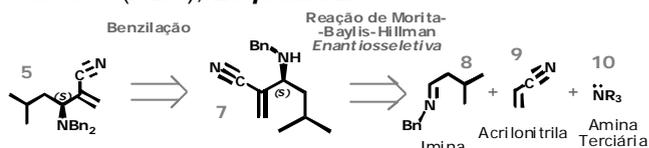
**Esquema 1:** Transformação Quimiosseletiva do Grupo Nitro.

Adicionalmente, estudamos a reação entre o ânion cianeto e o nitroalceno **4**. A acrilonitrila quiral alfa-substituída inédita **5** foi obtida como produto único em excelente rendimento químico ao invés do produto de adição conjugada **6** que, possivelmente, ao ser formado sofre subsequente eliminação<sup>4</sup> de HNO<sub>2</sub> gerando espontaneamente **5**, **Esquema 2**.



**Esquema 2:** Síntese de Acrilonitrila Quiral Alfa-Substituída.

A acrilonitrila **5** é um versátil eletrófilo que poderá ser utilizado em diferentes reações. Este pode ser visto como um produto da reação de Morita-Baylis-Hillman<sup>5</sup> (MBH), **Esquema 3**.



**Esquema 3:** Síntese de (**5**) via Reação de Baylis-Hillman.

A obtenção de **5** pela reação de MBH, entretanto, seria de difícil execução visto a baixa eletrofilicidade de *N*-alquil-iminas e a necessidade do uso de um agente quiral para promover uma reação enantiosseletiva.

## Conclusões

Diversos substratos quirais inéditos, com diferentes arcabouços moleculares e funções químicas foram sintetizados com alta diastereosseleção e bons a excelentes rendimentos químicos globais.

Nosso trabalho aponta para um método eficaz para a obtenção de acrilonitrilas quirais alfa-substituídas. A reatividade e diastereosseletividade de acrilonitrilas quirais alfa-substituídas (como **5**) derivadas de L-alfa-aminoácidos naturais serão brevemente investigadas em diferentes reações como adições conjugadas e cicloadições.

## Agradecimentos

CAPES

<sup>1a</sup> Pham-Huu, D.-P.; Petrusová, M.; BeMiller, J. N.; Petrus, L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3053-3056. <sup>b</sup> Barrett, A.G.M. e Graboski, G.G. *Chem. Rev.* **1986**, *66*, 751-762. <sup>2</sup> Smith, M.B. *Organic Synthesis* **2002**, 235-240, 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill Inc, New York, USA. <sup>3</sup> Ono, N. *The Nitro Group in Organic Synthesis* **2001**, Eds., VCH, Wiley, New York, USA. <sup>4</sup> Ballini, R.; Fiorini, D.; Gil, M.V.; Palmieri, A. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 9033-9034. <sup>5</sup>

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

Basavaiah, D.; Rao, K.V.; Reddy, R. J.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1581–1588.