

Nova metodologia de bromação dos adutos de Morita-Baylis-Hillman utilizando sais de bromo em meio ácido

Misael Ferreira (IC)*, Luciano Fernandes (PQ) e Marcus Mandolesi Sá (PQ)

misaqmc@yahoo.com.br

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

Palavras Chave: Brometos alílicos, LiBr/H₂SO₄, Morita-Baylis-Hillman.

b) Formação de subprodutos (alil acetamidas isoméricas, ~62%).

Introdução

α -Metileno- β -hidróxi ésteres **1** (produtos da reação de Morita-Baylis-Hillman) são compostos altamente funcionalizados e podem ser utilizados como precursores de uma variedade de produtos naturais e biologicamente ativos.¹

Estes álcoois alílicos **1** têm sido utilizados na preparação de (Z)-2-(bromometil)alcenoatos (**2**), os quais são intermediários avançados na síntese de diversos compostos de interesse.² Entretanto, as metodologias reportadas para a preparação dos brometos **2** a partir dos álcoois **1** geralmente estão associadas a utilização de reagentes tóxicos e corrosivos, necessidade de preparação prévia de catalisadores, longos tempos de reação ou baixos rendimentos.^{2c,3}

O presente trabalho apresenta um estudo para a preparação dos brometos **2** de modo mais simples e eficaz utilizando sais de bromo em meio ácido.

Pode-se observar (Tabela 1) que a conversão do álcool **1a** para o respectivo brometo **2a** depende da quantidade do sal e do ácido no meio reacional.

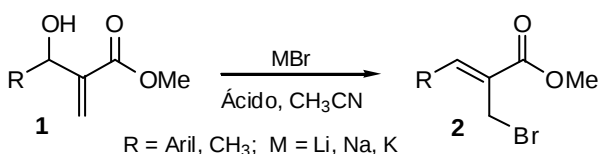
Nas reações do álcool **1a** com LiBr/*p*-TsOH e LiBr/H₃PO₄, mesmo após 3 e 24 horas de reação, respectivamente, não houve total conversão para o brometo **2a**. Já a utilização de KBr ou NaBr no lugar de LiBr levou à formação do brometo **2a** acompanhado de subprodutos, possivelmente alil acetamidas provenientes da reação entre **1a** e acetonitrila (reação de Ritter).⁴

Como foi observada uma maior conversão do álcool **1a** no respectivo brometo **2a** utilizando 2 eq. LiBr e 2,5 eq. H₂SO₄, esta condição foi entendida para outros álcoois **1** possuindo diferentes substituintes (Tabela 2). É importante destacar que, em alguns casos, os rendimentos elevados são maiores do que aqueles reportados na literatura.¹⁻³

Resultados e Discussão

Todos os α -metileno- β -hidróxi ésteres **1** foram obtidos em bons rendimentos (70 - 90%) de acordo com procedimento descrito na literatura.¹

Inicialmente o álcool **1a** (R = Ph) foi submetido à reação com diferentes sais de bromo na presença de ácidos em acetonitrila (Esquema 1, Tabela 1).



Esquema 1

Tabela 1: Conversão do álcool **1a** (1,0 eq.; R = C₆H₅) para o brometo alílico **2a** sob diferentes condições reacionais.

Sal (eq.)	Ácido (eq.)	T (h)	Conversão (%) ^a
LiBr (1,1)	H ₂ SO ₄ (1,0)	1	66
LiBr (2,0)	H ₂ SO ₄ (1,0)	1	78
LiBr (1,1)	H ₂ SO ₄ (2,0)	1	90
LiBr (2,0)	H ₂ SO ₄ (2,0)	1	85
LiBr (2,0)	H ₂ SO ₄ (2,5)	1	>95
LiBr (2,0)	<i>p</i> -TsOH (2,0)	3	62
LiBr (2,0)	H ₃ PO ₄ (2,5)	24	<25
NaBr (2,0)	H ₂ SO ₄ (2,5)	1	60
KBr (2,0)	H ₂ SO ₄ (2,5)	1	38 ^b

a) Conversão determinada por RMN-¹H.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 2: Preparação dos brometos **2** utilizando LiBr/H₂SO₄.

Éster	R	Tempo (h)	Rend. (%) ^a
1a	C ₆ H ₅	1	87
1b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	0,5	91
1c	3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	0,5	87
1d	4-ClC ₆ H ₄	1,5	91
1e	2-NO ₂ C ₆ H ₄	6	88
1f	4-NO ₂ C ₆ H ₄	9	78
1g	CH ₃	1	85

^a Rendimento obtido após purificação por cromatografia em sílica gel.

Conclusões

Este estudo possibilitou o desenvolvimento de uma metodologia simples e eficaz para a preparação dos brometos alílicos **2** utilizando LiBr e H₂SO₄ em acetonitrila como solvente reacional.

Agradecimentos

DO/UFSC, CAPES, FAPESC, CNPq

¹ (a) Ciganek, E. *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, N.Y. **1997**, vol. 51, p 201. (b) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 811. (c) Basavaiah, D.; Rao, K. V.; Heddy, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1581-1588.

² (a) Chen, H.-Y.; Patkar, L. N.; Ueng, S.-H.; Lin, C.-C.; Lee, A. S.-Y. *Synlett* **2005**, 13, 2035-2038. (b) Lee, K. Y.; Kim, S. C.; Kim, J. N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 977-980. (c) Sá, M. M.; Ramos, M. D.; Fernandes, L. *Tetrahedron* **2006**, 62, 11652-11656. (d) Sá, M. M.; Fernandes, L.; Ferreira, M.; Bortoluzzi, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1228-1232.

- ³ (a) Buchholz, R.; Hoffmann, H. M. R. *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1213-1221. (b) Fernandes, L.; Bortoluzzi, A. J.; Sá, M. M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 9983-9989. (c) Foucaud, A.; Gruiec, A. *New J. Chem.* **1991**, 15, 943-947. (d) Das, B.; Banerjee, J.; Ravindranath, N. *Tetrahedron* **2004**, 60, 8357-8361.
- ⁴ Das, B.; Majhi, A.; Banerjee, J.; Chowdhury, N. J. *Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, 260, 32-34.