

Hexabromoacetona como mediadora da conversão de ácidos carboxílicos em amidas sob suaves condições

Rosane Kolling (PG), Fabrício G. Meneses (PG), César Zucco (PQ)*

*czucco@qmc.ufsc.br

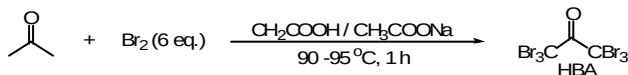
Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina CEP 88040-900

Palavras Chave: hexabromoacetona (HBA), ácido carboxílico, amida.

Introdução

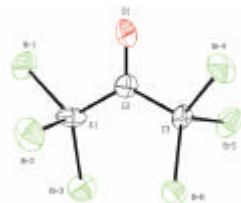
Diferentes compostos carbonílicos a-trihalogenados (clorados e bromados) são extremamente úteis, como mediadores, na conversão de álcoois em haletos de alquila¹ e na preparação de cloretos e brometos de ácido, a partir de ácidos carboxílicos, que são convertidos nas respectivas amidas a partir das reações com aminas².

O presente trabalho reporta o uso da hexabromoacetona (HBA) como um reagente alternativo para conversão de ácidos carboxílicos em amidas, sob suaves condições. A HBA não é disponível comercialmente, mas pode ser facilmente preparada em laboratório a partir do método de Gilbert (esquema 1)³. Dentre as aplicações da HBA, destacam-se sua atuação como mediadora na conversão de álcoois em haletos de alquila^{1a} e como agente tribromoacetilante de aminas e álcoois⁴.

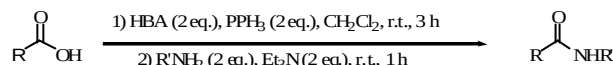
Esquema 1: preparação da hexabromoacetona³.

Resultados e Discussão

A HBA foi obtida com 75 % de rendimento e caracterizada por p.f., CHN, IV, RMN de ¹³C e cristalografia de raios-x (*Ortep* apresentado na figura 1).

Figura 1. Estrutura *Ortep* da HBA.

Foram realizadas reações entre ácido benzóico e *p*-metoxi-benzóico e diferentes aminas primárias, na presença de HBA/trifenilfosfina como agente bromante (esquema 2). Esse método é conhecido para outros compostos carbonílicos a-trihalogenados², sendo que o método aqui utilizado é uma adaptação de reações envolvendo tribromoacetato de etila².



Esquema 2. Conversão de ácidos carboxílicos em amidas mediadas por HBA.

As amidas (**1-7**) foram obtidas com rendimento de 70 e 91 %. A tabela 1 resume os resultados.

Tabela 1. Conversão de ácidos carboxílicos em amidas mediadas por HBA.

Entrada	R	R'	(%)
1	fenil	Cicloexil	75
2	fenil	<i>t</i> - butil	70
3	fenil	fenil	85
4	<i>p</i> -metoxi fenil	Ciclo hexil	83
5	<i>p</i> -metoxi fenil	fenil	90
6	<i>p</i> -metoxi fenil	<i>p</i> - <i>n</i> -butil-fenil	91
7	<i>p</i> -metoxi fenil	fenil	89

Os produtos, em sua maioria já conhecidos, foram caracterizados por ponto de fusão, IV e RMN de ¹H, e os dados estão de acordo com os reportados na literatura.

Conclusões

A partir das reações de ácidos carboxílicos com aminas, mediadas por HBA, na presença de trietilfosfina foram obtidas as respectivas amidas com rendimentos de 70 – 91 %.

Agradecimentos

UFSC, CAPES, CNPq e FAPESC.

¹(a) Chavasiri, W.; Pluempanupat, W.; Tongkate, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1146-1148; (b) Pietrusiewicz, K.M.; Stankevici, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (3), 816-822; (c) Giheany, D.G.; O'Mahony, C.P.; McGarrigle, E.M.; Robinson, S.B.; O'Connor, C.T.; Bergin, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9566-9567.

²Jang, D.O.; Hang, D.H.; Joo, T.Y.; Lee, E.H. Chaysripongkul, S.; Chavasiri, W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5693-5696; (b)

³Gilbert, E.E. *Tetrahedron* **1969**, 25, 1801-1806

⁴ Zucco, C.; Menezes, F.G.; Kolling, R.; Gallardo, H.; Bortoluzzi, A.J.; *12th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2007*, Itapema,