

Acilação de dimetoxiacetais sem solvente: síntese de 1,1,1-trialo-4-metoxi-5,5,-difenil-3-penten-2-onas.

Alex F. C. Flores (PQ)*¹, Alynne A. Souto (IC)¹, Juliana L. Malavolta (IC)¹, Luciana A. Piovesan (PQ)¹, Rogério F. Blanco (PG)¹, Leandro M. Frigo (PG)¹, Caroline Lermen (IC)². alexflores@smail.ufsm.br

¹Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105 900 Santa Maria, RS.

²Universidade do Sudoeste do Paraná, Dois Vizinhos, PR

Palavras Chave: acilação, dimetoxiacetais, 1,1,1-trialo-4-metoxi-5,5-difenil-3-penten-2-onas, trialometil-β-dicetonas.

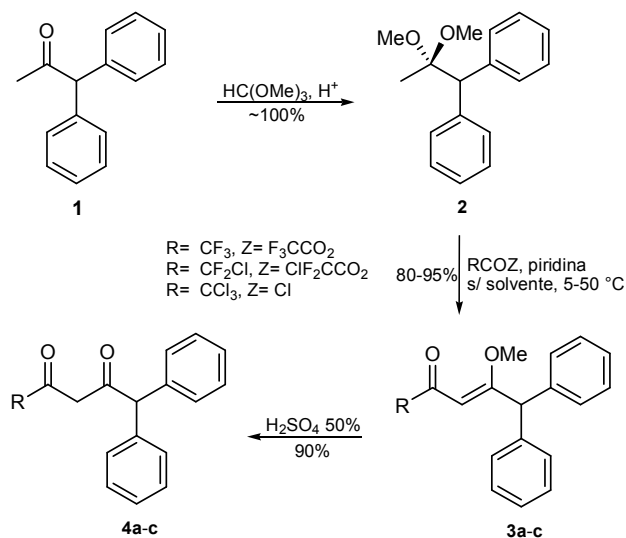
Introdução

O processo de acilação de acetais com agentes acilantes peralogenados tem demonstrado alta versatilidade na diversificação da obtenção de *synthons* 1,3-dieletrófilos.¹ O processo aplicado à metilcetonas leva a formação de 1,1,1-trialo-4-metoxi-3-alquen-2-onas. Esses blocos precursores podem ser aplicados na síntese de moléculas de heterociclos e derivados acíclicos de interesse.²

Entretanto, a técnica aplicada no processo de acilação de dimetoxiacetais utiliza solventes clorados como clorofórmio e diclorometano, assim nosso objetivo foi estudar as reações de acilação do dimetoxiacetal derivado da 1,1-difenilacetona com anidrido trifluoracético, cloreto de tricloroacetila e anidrido clorodifluoracético em meio reacional sem solvente. O procedimento evita a geração de resíduo clorado prejudicial ao meio ambiente e proporciona a obtenção dos produtos alvo em rendimentos comparáveis.

Resultados e Discussão

A 1,1-difenilacetona **1** foi adquirida da Aldrich e levada a reação com ortoformato de trimetila para formar o precursor 1,1-difenil-2,2-dimetoxipropano **2**. Esse precursor foi reagido com os agentes acilantes X₃CCOZ (anidrido trifluoracético, cloreto de tricloroacetila e anidrido clorodifluoracético). O agente acilante foi adicionado sobre a mistura de acetal e piridina à temperatura próxima a 5°C. O sistema tornou-se sólido e a temperatura foi elevada a 50°C, quando o sistema reacional se liquefez, sendo mantido, então, sob agitação por mais 16 horas. Assim foram obtidos três 1,1,1-trialo-4-alcoxi-5,5-difenil-3-penten-2-onas **3a-c**, conforme mostra o Esquema 1. As 1,1,1-trialo-4-alcoxi-5,5-difenil-3-penten-2-onas foram hidrolisadas sob catálise de ácido sulfúrico até as respectivas trialometil-β-dicetonas **4a-c**, demonstrando que a acilação de acetais é uma alternativa ao método de *Claisen*, para obtenção de trifluormetil-β-dicetonas e é o único método eficiente pra obtenção de triclorometil-β-dicetonas ou clorodifluormetil-β-dicetonas (Esquema 1).



Esquema 1. Rota de acilação de acetais.

Conclusões

A acilação de acetais pode ser feita sem o uso de solvente e aconteceu de modo brando e controlado à temperatura entre 5 e 50°C, sendo esse e a agitação eficiente os mais importantes parâmetros para obtenção de rendimentos altos dos produtos alvo. Os acilados 1,1,1-trialo-4-metoxi-5,5-difenil-3-penten-2-onas são hidrolisados em meio ácido de modo eficiente formando trialometil-β-dicetonas inéditas com alto potencial de aplicação como agentes de coordenação.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERGS

¹ Flores, A.F.C.; Brondani, S.; Zanatta, N.; Rosa, A.; Martins, M.A.P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8701-8705.

² Martins, M.A.P.; Bastos, G.P.; Sinhorin, A.P.; Zimmermann, N.E.K.; Rosa, A.; Brondani, S.; Emmerich, D.; Bonacorso H.G.; Zanatta, N. *J. Fluorine Chem.* **2003**, 123, 249-253.