

# Obtenção de nitroésteres por adição do acetoacetato de etila a nitroolefinas na presença de hidrotalcita.

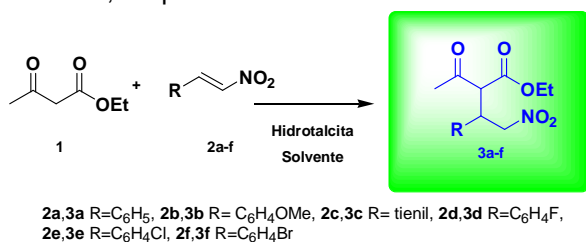
Fabrcio Fredo Naciuk\* (PG), Débora Zeni Vargas (IC) e Dennis Russowsky<sup>1</sup> (PQ).

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Palavras Chave: acetoacetato de etila, nitroolefinas, hidrotalcita, Michael

## Introdução

Nitroésteres são versáteis intermediários em síntese orgânica. Neurotransmissores sintéticos como o baclofen e o fenibut, por exemplo, têm sido sintetizados a partir deste tipo de precursor.<sup>1</sup> Ambos os fármacos são comercializados na forma racêmica. Os métodos sintéticos mais triviais para a preparação de  $\gamma$ -nitroésteres envolvem reações de adição do tipo Michael.<sup>2</sup> A hidrotalcita é um catalisador heterogêneo do tipo básico cujo emprego têm sido crescente em síntese orgânica. Neste trabalho, estudamos a adição tipo Michael do acetoacetato de etila (**1**) a seis diferentes nitroolefinas (**2a-f**) na presença de hidrotalcita calcinada, Esquema 1.



**Esquema 1.** Reação tipo Michael entre o acetoacetato de etila (**1**) e nitroolefinas (**2a-f**) catalisada por hidrotalcita.

As reações foram conduzidas nas seguintes condições: 1,0 mmol de **1** e 1,1 mmol da  $\beta$ -arilnitroolefina (**2a-f**) foram dissolvidos em 3 mL de EtOH. Nos casos em que a nitroolefina mostrou-se insolúvel no álcool, uma mistura de EtOH/MeCN (1:2) foi utilizada. Após a solubilização dos reagentes, 0,05 g de hidrotalcita foi adicionada. A reação foi acompanhada por CCD (AcOEt/Hexano, I<sub>2</sub>) e encerrada após o consumo total de **1**. O catalisador foi separado por filtração em Celite e o solvente evaporado a pressão reduzida.

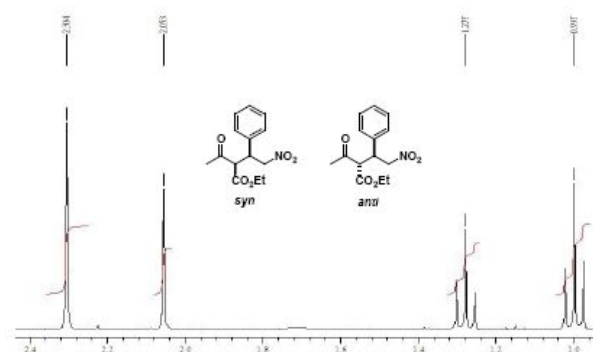
## Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta as condições experimentais e os resultados obtidos. O enolato de **1** apresenta faces heterotópicas e sua adição à nitroolefina pode levar a dois diferentes diastereoisômeros. Em todos os casos, foi observada a formação de dois produtos. Conversões dos reagentes aos nitroésteres foram observadas na faixa entre 70 e 91 %, com preferência modesta por um dos diastereoisômeros.

**Tabela 1.** Adição tipo Michael do enolato do acetoacetato de etila a nitroolefinas: Solvente, Tempo (t), Rendimento (R%), Proporção Diastereomérica (A/B).

nitroolefina	solvente	t (h)	R (%)	A/B
<b>2a</b>	EtOH	6	91	1,3:1
<b>2b</b>	EtOH	7	85	1,2:1
<b>2c</b>	EtOH	24	80	1,1:1
<b>2d</b>	EtOH/MeCN	24	70	1,3:1
<b>2e</b>	EtOH/MeCN	24	85	1,3:1
<b>2f</b>	EtOH/MeCN	24	70	1,3:1

A figura 1 apresenta um detalhe do espectro de RMN-<sup>1</sup>H do aduto **3a** bruto. Dois tripletos a  $\delta$  1,00 e 1,28 indicam dois grupos CH<sub>3</sub> de etoxilas distintas. Os dois singletos a  $\delta$  2,05 e 2,30 podem ser atribuídos à acetila de cada um dos estereoisômeros. O mesmo é observado nos espectros dos demais análogos (**3b-f**). A razão entre os produtos foi determinada pelas integrais destes sinais.



**Figura 1.** Detalhe do espectro de RMN-1H de **3a**.

## Conclusões

A hidrotalcita calcinada mostrou-se um eficiente catalisador nas reações de adição de Michael entre o acetoacetato de etila (**1**) e nitroolefinas (**2a-f**). Excessos diastereoméricos foram observados.

## Agradecimentos

CNPq (DR-Universal 484615/2007-6) e a FAPERGS; F.F.N. agradece ao CNPq pela Bolsa de Mestrado

<sup>1</sup> Maltsev, O. V.; Kucherenko, A. S.; Beletskaya, I. P.; Tartakovskiy, V. A.; Zlotin, S. G.; *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2927.

<sup>2</sup> Evans, D. A.; Mito, S.; Seidel, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11583.

