

## Síntese regioseletiva de 1,1-dimetiletil-1H-pirazóis

Mara R.B. Marzari (PG), Marcileia Zanatta (IC)\*, Lilian Buriol (PG), Clarissa P. Frizzo (PQ), Dayse N. Moreira (PQ), Marcos A.P. Martins (PQ) Nilo Zanatta (PQ), Helio G. Bonacorso (PQ)  
[marcizanatta@hotmail.com](mailto:marcizanatta@hotmail.com)

Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

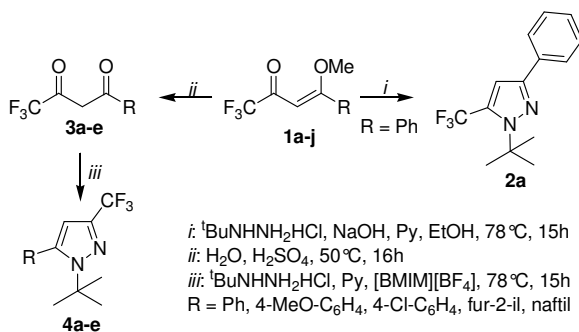
Palavras Chave: pirazóis, regioseletividade

### Introdução

O estudo de heterociclos vem sendo muito explorado devido sua enorme importância biológica e industrial. Sendo esta a maior classe de compostos da química orgânica<sup>1</sup>. O anel pirazolínico, em especial, é um heterociclo muito explorado devido à vasta gama de aplicações na indústria farmacêutica e agroquímica<sup>2</sup>. No entanto, quando parte-se de precursores não simétricos, a síntese deste heterociclo pode levar a mistura de regioisômeros de posição<sup>3</sup>. Portanto, o objetivo deste trabalho é determinar rotas de síntese, a fim de obter 1H pirazóis de maneira regioseletiva.

### Resultados e Discussão

Foram testadas duas rotas sintéticas para a obtenção regioseletiva de isômeros de posição (1,3- e 1,5-). Utilizando meio básico obteve-se o isômero 1,5-, no entanto o isômero 1,3- foi obtido através de dois passos reacionais, primeiramente a hidrólise da enona em dicarbonílico e posterior ciclização com hidrazina em meio neutro (**Esquema 1**).



### Esquema 1

Para a obtenção do isômero 1,5- foi utilizado 1 mmol da enona **1a**, 1,5 mmol de cloridrato de *tert*-butilhidrazina, 1,5 mmol de NaOH e 1,5 mmol de piridina em 5 mL de EtOH. Já para o isômero 1,3- foi necessário 1 mmol da enona **1a-e**, 1,5 mmol de cloridrato de *tert*-butilhidrazina, 1,5 mmol de piridina em líquido iônico [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Ambas as misturas

reacionais foram submetidas a uma temperatura de 78 °C durante 15h.

Foram testadas enonas contendo substituintes aril doador, retirador e aril não substituído e ainda heteroaril. Os rendimentos dos produtos obtidos foram de moderados a bons (65-82%), como descritos na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Rendimentos dos produtos **2a**, **4a-e**

Comp.	R	Rend. (%) <sup>a</sup>
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74
<b>4a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75
<b>4b</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65
<b>4c</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82
<b>4d</b>	fur-2-il	77
<b>4e</b>	naftil	75

<sup>a</sup> Rendimento dos produtos isolados

Os pirazóis obtidos foram caracterizados por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, Espectrometria de Massas e o composto **4a** por Difratoimetria de Raios-X.

### Conclusões

Neste trabalho, foi possível determinar duas rotas sintéticas para a obtenção de pirazóis regioseletivos. A partir de enonas e a utilização de meio básico foi possível obter o isômero 1,5-. Enquanto que em meio neutro, mas a partir de dicarbonílico foi possível obter o isômero 1,3-.

### Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos financiadores CNPq, CAPES, FAPERGS.

<sup>1</sup>Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Buriol L., Machado P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4140–4182

<sup>2</sup>*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Eds.; Pergamon Press: New York, **1984**; Vols. 1-8.3.

<sup>3</sup>Buriol, L., Frizzo, C.P., Marzari, M.R.B., Moreira, D.N., Prola, L.D.T., Zanatta, N., Bonacorso, H.G., Martins, M.A.P. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21* 1037