

Estudo da síntese e reatividade do sistema β -acetamido cetonas usando K-10 como suporte sólido

Hugo T. S. Braibante^{1*}(PQ), Mara E. F. Braibante¹(PQ), Onésimo Giacomolli Jr.(IC), Thaís Sossmaier(IC)

hugots@quimica.ufsm.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria-RS-Brasil

Palavras Chave: β -acetamido cetonas, K-10, suporte sólido.

Introdução

O uso de K-10 na obtenção de β -enamino carbonílicos vem sendo uma metodologia utilizada com sucesso pelo nosso grupo.¹ β -Acetamidas ou aminocetona tem importantes aplicações não só devido a suas propriedades biológicas e farmacêuticas mas também como *synthons* na preparação de antibióticos como *nikkomicina* ou *neopolioxina*. Entre as rotas sintéticas bem conhecidas para estes compostos destacamos a condensação de aminoácido com anidrido acético, a reação de *Dakin-West*. O método para a síntese de β -acetamido cetonas de *Iqbal* e *col.*² envolve a condensação de uma cetona enolizável, aldeído, acetonitrila e cloreto de acetila em K-10. Neste trabalho descrevemos o estudo comparativo entre as reações em suporte sólido K-10 e K-10 impregnado com os metais Co^{++} e Fe^{+++} usando os respectivos sais CoCl_2 e FeCl_3 , em reações de multicomponentes. Foi avaliada também a reatividade do β -acetamido usando K-10.

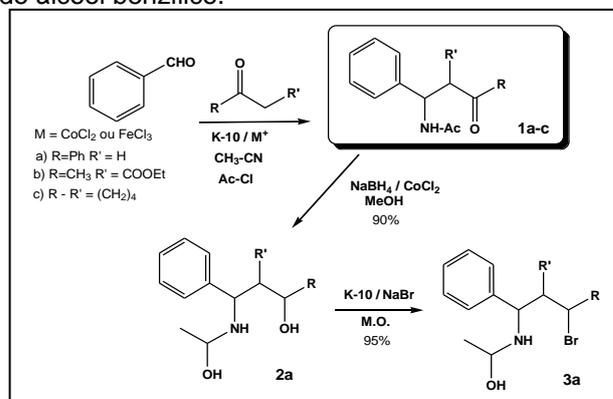
Resultados e Discussão

O presente trabalho está dividido em duas partes, obtenção e reatividade. Na primeira parte descrevemos o resultado do estudo comparativo da utilização de suporte sólido K-10 em reações com K-10 impregnado com ácidos de Lewis, usando os cloretos de Co^{++} e Fe^{+++} , na síntese de β -acetamido carbonílicos. Utilizou-se benzaldeído, acetonitrila, cloreto de acetila e como componente carbonílico a acetofenona (**a**), acetoacetato de etila (**b**), e ciclohexanona (**c**). Observamos os melhores rendimentos com a acetofenona nas três situações, K-10, K-10/ CoCl_2 e K-10/ FeCl_3 (5 mmol/g K10) em refluxo por 12 h. e o sistema K-10/ CoCl_2 para alquil e aril cetonas. Na obtenção de **1b** e **1c** isolou-se a mistura com reagentes de partida, necessitando de otimização das condições reacionais. (Tabela 1)

Tabela 1. Obtenção β -acetamido-cetonas usando K-10/ M^+Cl_x^- .

	K10 (%)	K-10/ CoCl_2 (%)	K-10/ FeCl_3 (%)
1a	80	93	68
1b	65	68	55
1c	54	62	50

Na segunda parte usando **1a** como substrato efetuamos a redução com os sistemas $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2/\text{metanol}$ e $\text{NaBH}_4/\text{I}_2/\text{metanol}$ a *t.a.* O sistema $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2/\text{metanol}$ formou **2a** pela redução da amida e da carbonila da cetona aromática com 90% de rdto. **2a** reagindo com K-10/ NaBr (10 mmol/g de K-10) em MO (720W) 3x3 min. levou ao produto **3a** pela halogenação seletiva do álcool benzílico.



Esquema 1. Esquema reacional da obtenção β -acetamido-cetonas usando K-10/ M^+Cl_x^- .

Conclusões

Este trabalho compara procedimentos para a preparação de β -acetamido cetonas, ressalta a validade do uso de K-10/ CoCl_2 , (catálise com ácido de Lewis e de Brønsted), a redução de amidas e a halogenação seletiva de álcoois benzílicos usando K-10/ NaBr , mantendo as vantagens do *work-up* das reações com suporte sólido. Os produtos foram caracterizados por RMN ¹H.

Agradecimentos

PIBIC/FIEX/FIPE - UFSM

- ¹ (a) Braibante, M.E.F, Braibante, H.T.S.; Missio, L.; Andricopulo, A. *Synthesis*, **1994**, 899 (b) Braibante, M.E.F, Braibante, H.T.S.; Rosso, G.B.; Oriques, D.A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 994.
² (a) D. Bahulayan, Saibal Kumar Das, Javed Iqbal, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5735-5738. (b) A. Hassankhani, M. Maghsoodlou, S. Habibi Khorassani, H. Mahdiabad, G. Marandi, *ARKIVOC* **2008**, 134-140
³ (a) Andrea Aramini, [a] Lucia Brinchi, [a] Raimondo Germani, [a] and Gianfranco Savelli* [a], *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1793-1797 (b) Kaupp, G., Ren, H. Naimi-Jamal, Stepanenko J.; *Chem. Eur.* **2003**, 9, 41536 (c) Tullberg, T., Schacher, F., Peter, D., Frejd, T., *Synthesis*, **2006**, 1183.
⁴ Goverdhan L.Kad, Vasundhara Singh, Kanwal Preet Kaur, Jaswinder Singh., *Tetrahedron Lett* **1997**, 389 1079-80.