

REATIVIDADE DE DERIVADOS DIBROMADOS DO ÁCIDO CINÂMICO  
E ESTEREOQUÍMICA DOS PRODUTOS DE ELIMINAÇÃO\*

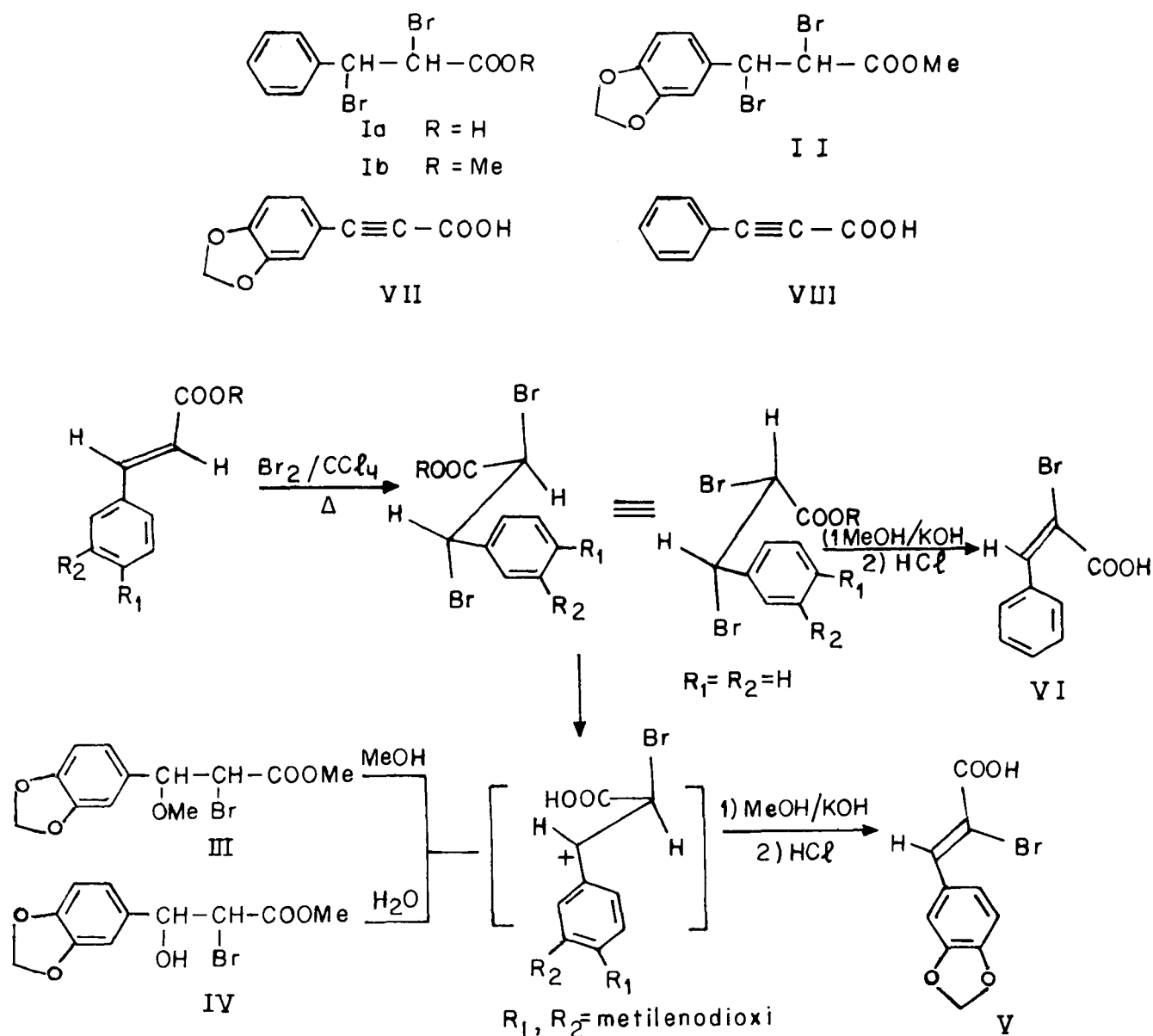
J. Rego de Sousa e M. A. Diamantino Boaventura

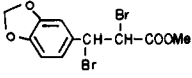
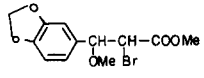
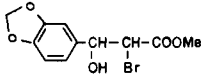
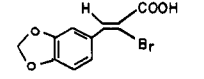
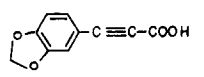
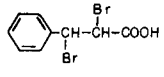
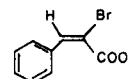
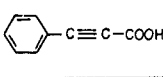

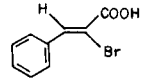
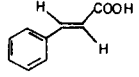
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte, MG - Brasil

(Recebido em 01/09/80)

Com o objetivo de preparar biclos tipo norbornadieno através de reações de Diels-Alder com o 6,6-dimetilfulveno, foram sintetizados derivados monobromados dos ácidos trans-cinâmico e trans-3,4-metilenodioxicinâmico. As seqüências de reações que conduziram a estes dienófilos mostraram alguns aspectos interessantes, seja na reatividade dos derivados dibromados I e II, seja na estereoquímica dos produtos de eliminação<sup>1</sup>.

A reação de adição de bromo ao ácido trans-cinâmico em  $\text{CCl}_4$  em ebulição, dá um produto limpo que vai cristalizando no decurso da reação. Entretanto, devido à insolubilidade do ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico em  $\text{CCl}_4$  a quente, o bromo foi adicionado ao seu éster metílico. Parte da massa escura resultante, após evaporação do solvente, foi tratada com metanol como tentativa de purificação, porém o produto cristalino obtido foi identificado como o  $\alpha$ -bromo



	REAGENTE	PRODUTO	PF do Produto °C	Rendimento (%)
	MeOH		101	75
	H <sub>2</sub> O		88	66
	KOH/MeOH 25%		109	60
			171	8
	KOH/MeOH 25%		120	54
			138	12
			132	15
			126	45

mo- $\beta$ -metoxi- $\beta$ -(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila (III). O restante da massa escura foi dissolvida em éter etílico e tratada com uma solução a 10% de tiosulfato de sódio para eliminar o excesso de bromo, no entanto, a substância branca resultante após elaboração, foi identificada como o  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -(3,4)-metilenodioxifenil) propionato de metila (IV). Em vista destes resultados submeteu-se o  $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -fenilpropionato de metila (Ib) a tratamento semelhante, todavia recuperou-se o material de partida. Estes resultados pressupõem que a substituição de bromo por metoxila e hidroxila em II, envolveu um mecanismo  $SN_1$ , com uma significativa participação do grupo metilenodioxila na estabilização do carbocação benzílico. Assim, para a reação de eliminação posterior, foi utilizado o  $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila sem purificação prévia.

A influência do grupo metilenodioxila se fez notar igualmente no mecanismo das reações de eliminação, através da estereoquímica das olefinas obtidas. Assim, tratamento do  $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -(3,4-metilenodioxifenil)-propionato de metila (II) e do ácido  $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -fenilpropiónico (Ia) com hidróxido de potássio metanólico em ebulição<sup>2</sup>, conduziu apenas aos ácidos trans- $\alpha$ -bromo-3,4-metilenodioxifenilacrilâmico (V) e cis- $\alpha$ -bromocinâmico (VI) respectivamente, acompanhados dos ácidos 3,4-metilenodioxifenilpropiónico (VII) e fenilpropiónico (VIII). Quando o tempo de aquecimento foi prolongado, a eliminação foi total, sendo obtidos somente os produtos VII e VIII.

Mecanicamente, estas reações poderiam ser representadas conforme o Esquema 1.

A estereoquímica do produto de eliminação depende também da base utilizada. Assim, uma solução do ácido  $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -fenilpropiónico (Ia) em piridina, deixada em repouso durante 13 dias em ausência de luz<sup>3</sup>, conduziu aos ácidos trans-cinâmico e trans- $\alpha$ -bromocinâmico. De fato, uma reação de desidroalogenação  $E_1$  acompanhada de uma reação de desalogenação se justifica neste caso, já que a piridina é uma base relativamente fraca com alto grau de nucleofilicidade, daí a estereoquímica preferencialmente trans para a olefina resultante da desidroalogenação.

O ácido cis- $\alpha$ -bromocinâmico foi convertido em seu isômero trans, por aquecimento em solução de  $CCl_4$ , em presença de bromo, em quantidade catalítica.

O quadro acima apresenta um resumo da presente comunicação.

\* Trabalho patrocinado na UFMG pelo CNPq, CAPES e convênio Departamento de Química-FINEP.

<sup>1</sup> Maria Amélia Diamantino Boaventura, *Reações de Diels-Alder do 6,6-dimetilfulveno e do 6,6-difenilfulveno com alguns dienófilos*. Belo Horizonte, Instituto de Ciências Exatas da UFMG, 1979. Tese de Mestrado.

<sup>2</sup> M. Reimer, Preparation of phenylpropionic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 64: 2510, 1942.

<sup>3</sup> G. F. H. Green & A. G. Long, Compounds related to the steroid hormones. Part II. The action of hydrogen bromide on 2-bromo-3-oxo- $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -steroids. *J. Chem. Soc.*, :2532, (1961).