

FBF0342 | Compostos Heterocíclicos

QUIZ #2 – Pirróis e Piridinas

Docente: Prof. Hélio Stefani

Monitores: Gabriel Amgarten e Mariana Pompilio

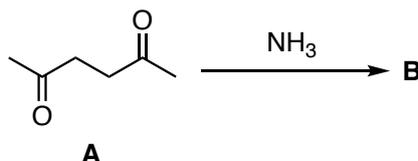


Data de entrega: Segunda, 21/09/2020, até as 16h

PARTE I – SÍNTESE DE DERIVADOS DE PIRROL

A reação de Paal-Knorr de aminas com 1,4-dicetonas é a via clássica de síntese do anel pirrólico.

Dessa maneira, amônia forma o derivado de pirrol **B** em uma reação catalisada por ácido com hexano-2,5-diona (**A**).



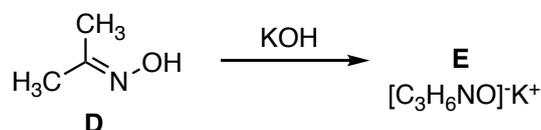
1. Determine a estrutura do derivado de pirrol **B**.

B

B e seu isômero de posição (**C**) podem ser também ser sintetizados via um caminho reacional que envolve modificações estruturais para formar um substrato capaz de realizar uma reação de Knorr de maneira a ciclizar e formar o núcleo pirrólico.

Esta rota foi proposta pela equipe do professor russo B. Trofimov que desenvolveu este método partindo de uma oxima e um alcino.

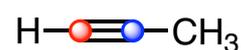
Inicialmente, o tratamento de **D** com hidróxido de potássio desprotona a oxima no átomo de oxigênio formando o sal **E**. A desprotonação no átomo de oxigênio (chamada de O-desprotonação) é favorecida pelas condições reacionais.



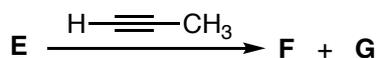
2. Determine a estrutura de **E**.

E

O nucleófilo **E** reage com propino para formar uma mistura de produtos **F** e **G** resultantes do ataque nucleofílico no alcino e posterior protonação do carbono adjacente, gerando o alceno correspondente.



Esta mistura de produtos é formada pois o propino possui dois centros eletrofílicos não equivalentes (carbonos *sp*, figura ao lado).

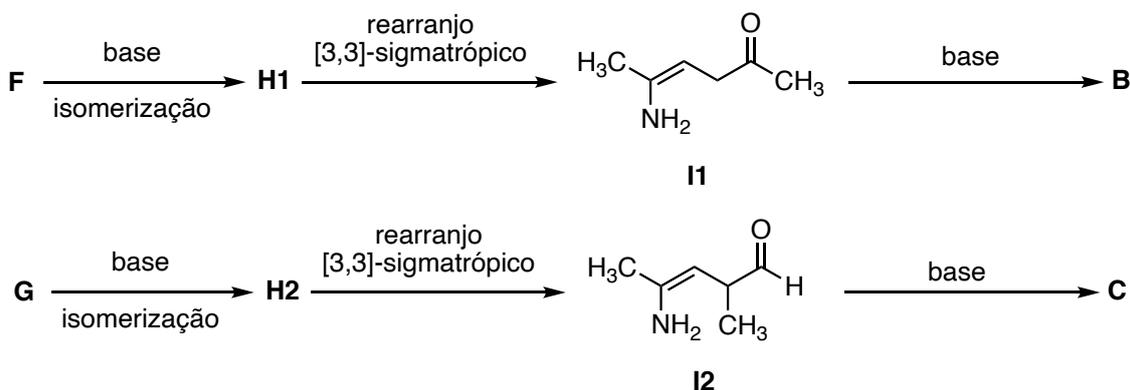


3. **Determine** as estruturas de **F** e **G**. Você *não precisa diferenciá-los neste item*.

F + G

Tanto **F** quanto **G** são submetidos às mesmas condições reacionais: (1) tratamento com base que promove a isomerização da imina para a enamina; (2) rearranjo [3,3]-sigmatrópico para formar **I1** e **I2** e (3) formação do núcleo pirrólico em meio básico

Dessa maneira, **B** e **C** são formados.



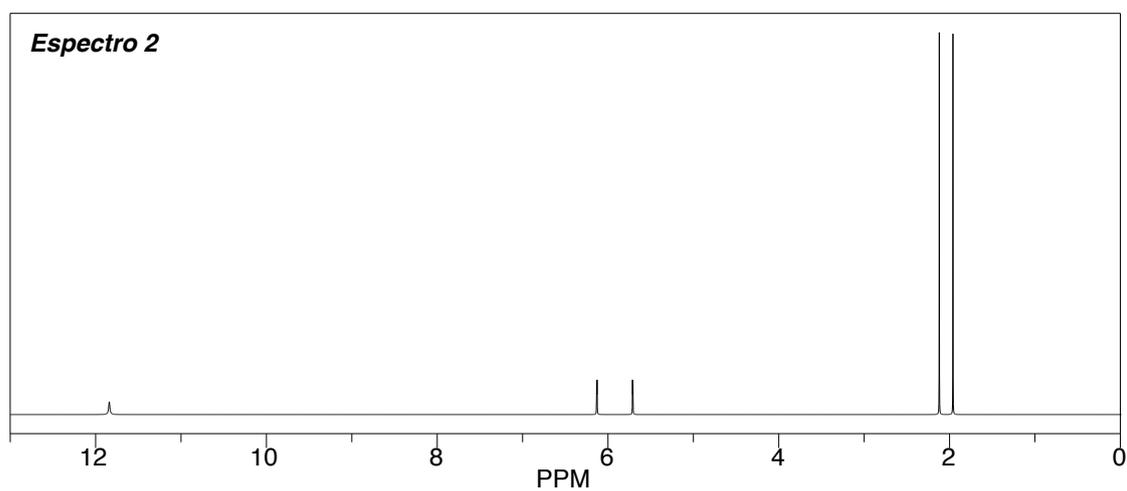
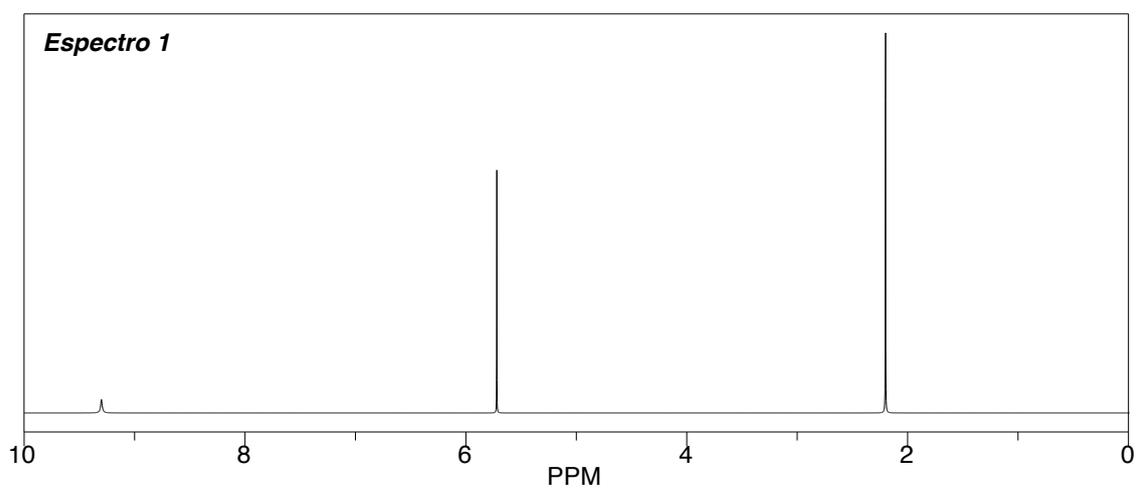
4. **Determine** as estruturas de **F**, **G**, **H1**, **H2** e **C**. Agora, você deve diferenciar **F** de **G**.

F	G
H1	H2

C

5. **Proponha** o mecanismo de formação de **B** a partir de **I1** em condições básicas

Os espectros de ^1H RMN de **B** e **C** foram medidos e estão representados a seguir.



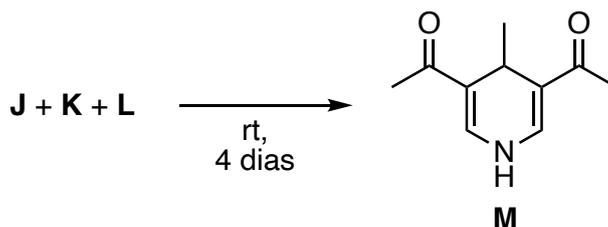
6. **Associe** os espectros 1 e 2 com os compostos B e C.

Espectro 1: _____

Espectro 2: _____

PARTE II – SÍNTESE DE UM DERIVADO DE PIRIDINA

A seguinte dihidropiridina pode ser preparada pela reação de J, K e L em temperatura ambiente e sob agitação durante quatro dias por meio de uma das metodologias estudadas em classe.



J e K não possuem características básicas, e J possui um sinal em ~10 ppm no seu espectro ^1H RMN.

7. A dihidropiridina **M** é

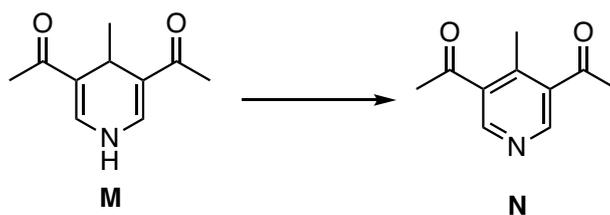
Simétrica

Assimétrica

8. **Determine** as estruturas de J, K e L.

J	K
L	

Posteriormente, ocorre a conversão da dihidropiridina **M** na piridina **N**.



9. Para a conversão **M** → **N**, é necessário adicionar um

agente redutor

agente oxidante