

Síntese e estudo estrutural de 1,3,5-triazinas via cicloadição de carbodiimidas geradas *in situ* a partir de tiouréias

Camila C. Bitencourt Brito^a (IC), Michelle P. Quintino^a (PG), Silvio Cunha^{a*} (PQ), Aparecido R. de Souza^b (PQ), Rubiane Marta Mayer Ferreira^b (IC) e José R. Sabino^c (PQ). silviocd@ufba.br

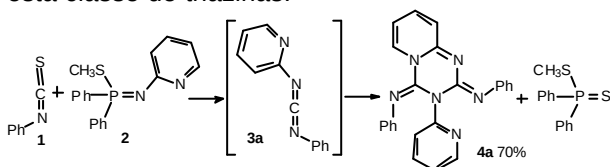
^aInstituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 40170-290

^bInstituto de Química, ^cInstituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, Goiânia-GO, 74001-970

Palavras Chave: Triazinas, Tioureias, Cicloadição

Introdução

Pirido[1,2-a]1,3,5-triazinas substituídas nas posições 2,3,4 são uma classe rara de heterociclos.¹ O método de síntese mais eficiente para pirido[1,2-a]1,3,5-triazinas (**4**) consiste na dimerização de 2-piridil-carbodiimidas (**3**) via cicloadição [4+2]. Neste método, a carbodiimida é gerada *in situ* através da reação de N-2-piridil-imido-difeniltiofosinato (**2**) com isotiocianato de fenila (**1**), Esquema 1. Entretanto, a síntese de **2** envolve reagentes e condições reacionais de difícil manipulação, e o método descrito para **4a** e derivados é de baixa economia de átomos.¹ Descrevemos aqui nossos resultados preliminares de síntese de 2,4-difenilimino-3-pirido-2-il-pirido[1,2-a]1,3,5-triazinas a partir de tiouréias, evitando o uso do reagente **2**. Adicionalmente, apresentamos o primeiro estudo estrutural via difração de raio X para esta classe de triazinas.

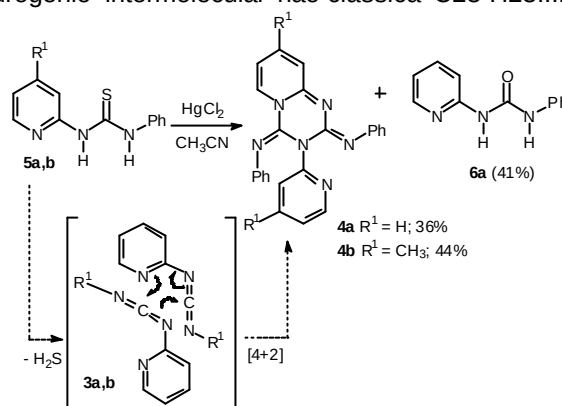


Esquema 1

Resultados e Discussão

Em função da nossa experiência na síntese de guanidinas através da dessulfurização de tiouréias mediada por HgCl_2 ,² decidimos investigar a cicloadição das 2-piridil-carbodiimidas **3a,b**, geradas *in situ* a partir das tiouréias **5a,b**, Esquema 2. Assim quantidades equimolares das tiouréias e de HgCl_2 foram tratadas com excesso de Et_3N em acetonitrila. Foram isoladas as triazinas **4a** e a inédita **4b** em rendimentos moderados, tendo a uréia **6a** como produto da reação lateral da carbodiimida com a água do meio. Tentativa de se interceptar as carbodiimidas **3a,b** através de cicloadição [4+2] com o dienófilo acrilonitrila como solvente forneceu apenas a respectiva triazina (42% e 27%, respectivamente) e uréia **6a** (37%). A 2,4-difenilimino-3-pirido-2-il-pirido[1,2-a]1,3,5-triazina **4a** forneceu monocristal, cuja estrutura cristalina foi determinada, comprovando a estrutura, Figura 1. **4a** cristalizou no grupo espacial

ortorrômbico $\text{Pna}2_1$. A estrutura cristalina revelou a estereoquímica dos grupos imina. A conformação do anel fenila C11/C16 é consequência do empacotamento cristalino mediado pela ponte de hidrogênio intermolecular não-clássica C23-H23...N1^i



[d(D..A)=3,170(3) Å, <(D-H...A)=128°; (i): 5/2-x, 1/2+y, -1/2+z].

Esquema 2

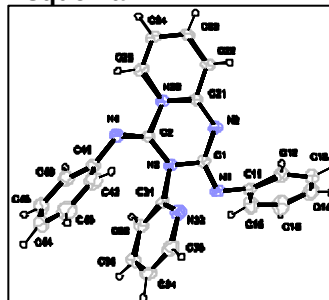


Figura 1. Estrutura cristalina de **4a**

Conclusões

O método apresentado é uma nova estratégia de síntese de 2,4-difenilimino-3-pirido-2-il-pirido[1,2-a]1,3,5-triazinas, de fácil manipulação e empregando reagentes simples. O estudo estrutural elucidou inequivocamente a estereoquímica relativa de **4a**. Esforços estão sendo envidados para aumentar os rendimentos (condições anidras, microondas) e ampliar o escopo da metodologia.

Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas (SC, MPQ). JRS agradece ao IF-UFF pelo acesso ao difratômetro Kappa CCD.

¹ Boedeker, J.; Koeckritz, P.; Courault, K. Z. *Chem* **1977**, *17*, 371.

² Cunha, S.; Costa, M. B.; Napolitano, H. B.; Lariucci, C.; Vencato, I. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1671.