

Síntese de pirimidinonas e tiopirimidinonas via reação de Bignelli, catalisado por zeólitas.

Ricardo Munik¹ (IC)*, Caroline F. Casanova¹ (IC), Vanessa Mezzalira¹ (IC), Daniel J. Emmerich¹ (PQ), Natália Paroul¹ (PQ), Sibebe B. C. Pergher¹ (PQ) e Cláudio Martin P. de Pereira² (PQ).
rmunik@brturbo.com.br

1- Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim. Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Av. Sete de Setembro, 1621 – 99700-000 - Erechim – RS;

2- CEPEMA-USP. Rodovia Cônego Domenico Rangoni Km 270 – Zona Industrial Cubatão – 11573-000 – Cubatão-SP.

Palavras Chave: Bignelli, zeólitas, pirimidinonas.

Introdução

Recentemente as reações de Bignelli foram utilizadas para a preparação de um grande número de pirimidinas, tetrahidropirimidinas e seus derivados (pirimidinonas)¹. Estes compostos têm recebido grande atenção devido às diversas atividades farmacológicas, como antitumoral, antiviral, antiinflamatórios, antimicrobiana, antifúngica e atividade antiproliferativa². O método mais conveniente para a preparação de pirimidinas simples inclui uma reação de β -ketoéster ou β -diketona, aril-aldeído e uréia / tiouréia usando fotoquímica, irradiação por microondas ou utilizando catalisador. No entanto, por causa do incessante interesse neste assunto, ainda se busca novos métodos mais eficientes de síntese de pirimidinas e pirimidinonas.

Recentemente, tem havido um interesse especial no uso de catalisadores inorgânicos em síntese orgânica³. Entre os vários catalisadores heterogêneos, as zeólitas têm recebido uma atenção cada vez maior devido a sua adequada acidez, estabilidade térmica e baixo custo.

Resultados e Discussão

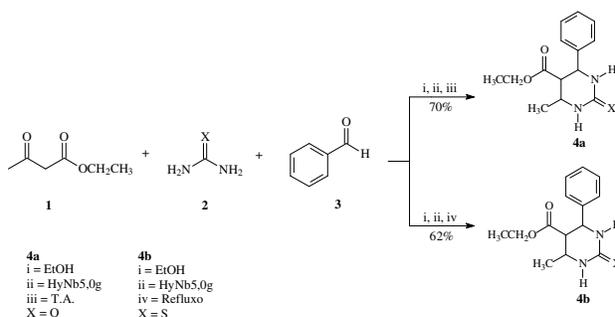
O respectivo trabalho tem como objetivo principal testar a ação catalítica de três zeólitas, as quais foram preparadas junto ao nosso grupo de pesquisa, na reação de Bignelli visando obter pirimidinonas e tiopirimidinonas^{4,5,6}.

Até o respectivo momento utilizamos a mistura de benzaldeído e acetoacetato de etila na presença de uréia ou tiouréia utilizando as zeólitas HyNb5,0g, HyNb1,0g, HyNb0,5g e variamos as condições reacionais (tempo e temperatura) utilizando etanol ou THF como solvente. Quando utilizamos a zeólita HyNb0,5g sob diferentes condições, nos solventes EtOH e THF, a reação não ocorreu.

A zeólita HyNb1,0g apresentou a formação dos produtos quando na presença de etanol sem refluxo em um período de 24 horas, sendo que os produtos tio foram obtidos em 50% de rendimento e os produtos oxo em 53% de rendimento.

O melhor resultado foi encontrado quando utilizamos a zeólita HyNb5,0g, onde a pirimidinona foi obtida em um rendimento de 70%, quando utilizamos EtOH como solvente a temperatura ambiente em um período de 24 horas (condições mais brandas). Já as tiopirimidinonas foram obtidas com 62% de rendimento, quando a zeólita HyNb5,0g foi testada na presença de EtOH em refluxo por um período de 24 horas **Esquema 1**. Esta mesma zeólita quando testada com THF como solvente, obteve apenas a pirimidinona com rendimento de 58% sob condições de refluxo.

Esquema 1:



Conclusões

A partir dos estudos realizados, podemos observar que a utilização da zeólita HyNb5,0g na reação de Bignelli, visando a formação de pirimidinonas e tiopirimidinonas, mostrou-se eficiente, uma vez que os dados de RMN H^1 e C^{13} comprovaram a formação dos produtos, gerando assim uma nova metodologia que vem a contribuir no desenvolvimento das reações de Bignelli.

Agradecimentos

URI – Campus de Erechim; CNPq e FAPERGS À UFSM pelos RMN H^1 e C^{13} .

1 Kappe, C. O. A review on DHPMs. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6937 - 6963.

2 Baraldi, P. G.; Pavani, M. G; Nunes, M.; Brigidi, P.; Vitali, B.; Gambari, R.; Romagnoli, R. *Arch. Pharm.* **2002**, *10*, 449.

3 Salehi, P.; Dabiri, M.; Zolfigol, M. A.; Otokesh, S.; Bagbanzadeh, M. *Tetrahedron. Lett.* **2006**, *47*, 2559.

4 *Green Chemistry* **2001**, *3*, 305;

5 *Journal of Molecular catalysis a-chemical* **2005**, *236*, 216;

6 *Synthetic Communications* **2006**, *36*, 129.