

Síntese de derivados acetilênicos de α -hidróxi-2-oxazolininas.

Alfredo R. Marques Oliveira^{1*} (PQ), Murilo B. Marcondes de Mello¹ (IC), José Augusto F. P. Villar (PG)¹.

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Caixa Postal 19081, CEP 81531-990, Curitiba –PR armo@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: oxazolina, alquilação nucleofílica e eletrofílica.

Introdução

Compostos oxazolínicos tiveram e tem grande utilidade pelo seu uso como intermediário sintético para a obtenção de vários materiais, sejam eles compostos bioativos ou membranas poliméricas.

O estudo de novas metodologias que permitam mudar o comportamento da metila na posição α de 2-oxazolininas tem sido realizado em nosso laboratório, permitindo sintetizar recentemente novas biomoléculas¹. Neste resumo serão apresentados os resultados sobre a manipulação da demanda eletrônica aparente na metila da posição α no sistema 2,4,4-trimetil-2-oxazolina.

Resultados e Discussão

A proteção da hidroxila do composto (1) foi feita pela alquilação do alcóxido de sódio em THF a 0°C, com cloreto de toсила em refluxo por 1 hora. Após a purificação por cromatografia em coluna com sílica flash, o composto (2) foi obtido em 84% de rendimento.

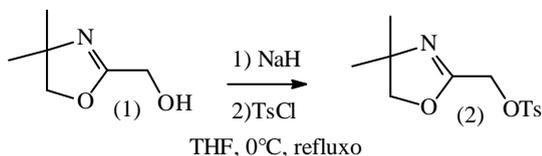


Figura 1. Síntese de (2).

O composto (2) foi então transformado em (3) usando-se cinco equivalentes de LiBr em refluxo de acetona (Esse composto é lacrimojante e deve ser manipulado com cuidado)².

O composto (4) foi sintetizado a partir de (2) utilizando-se KI e refluxo em acetona, no entanto, o mesmo se mostrou instável, decompondo-se rapidamente.

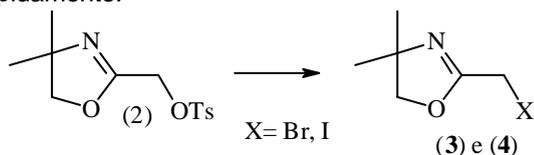


Figura 2. Síntese de α -halo-oxazolininas (3) e (4).

Todas as tentativas de obter a substituição do grupo toсила usando-se butil lítio, forneceram apenas o material de partida (2), não sendo possível identificar a formação de outro produto. Este fato chamou a 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

atenção para a acidez dos hidrogênios α oxazolínicos. Uma vez formado o ânion no carbono α à função oxazolina, os mesmos são protonados durante o processo de extração regenerando o material de partida (2).

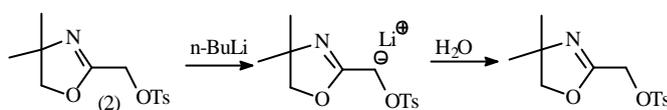


Figura 3. Formação do ânion de (2).

No entanto, a substituição se mostrou possível ao se utilizar o ânion de lítio derivado de fenilacetileno (5). Este foi gerado a 0°C em THF por 30 minutos, seguido da adição do composto (2). O produto (5) foi isolado por coluna “flash”, em 50% de rendimento (não otimizado).

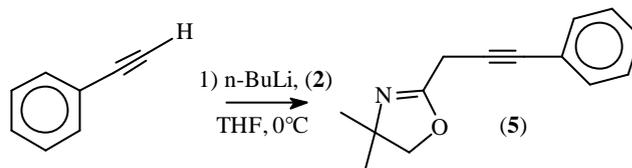


Figura 4. Síntese de oxazolina fenilacetilênica (5).

A obtenção de derivados alquilaacetilênicos será utilizado na síntese de feromônios derivados de ácidos graxos, que possuem insaturação *E* ou *Z* na posição C-3.

Conclusões

A presente metodologia permite manipular a metila na posição α do sistema oxazolínicos, transformando-a em um centro eletrofílico, enquanto o usual é utilizar esta posição como centro nucleofílico.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR, FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA.

¹Oliveira, A. R. M., Simonelli F., Villar, J. A. F.P., Gariani, R. A., Wosh, C. L., Zarbin, P. H., G. *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 1507.

²Breton, P.; Andre-barres, C.; Langlois, y. *Synth. Commun.* **1992**, 22(17), 2543-54.