

Preparação de 1,3-tiazin-2,4-dionas utilizando reações *one-pot* sob condições reacionais brandas

Misael Ferreira (PG)^{1*}, Luciano Fernandes (PQ)² e Marcus Mandolesi Sá (PQ)¹
 misaqmc@yahoo.com.br

¹ - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 88040-900, Florianópolis, SC.

² - Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia - MBT, 69065-001, Manaus, AM.

Palavras Chave: 1,3-Tiazin-2,4-dionas, Hidrólise, Morita-Baylis-Hillman.

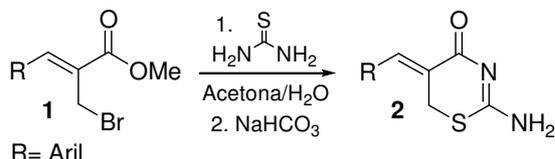
Introdução

Os brometos alílicos **1** (derivados da reação de Morita-Baylis-Hillman)^{1,2} são muito utilizados como intermediários avançados na síntese de diversos compostos de interesse científico e na preparação de novos heterociclos,³ como por exemplo, 2-amino-1,3-tiazin-4-onas **2** (Esquema 1).⁴

Dando continuação às nossas pesquisas que visam transformações sintéticas em compostos obtidos a partir dos adutos de Morita-Baylis-Hillman, o presente trabalho mostra um estudo inicial para a preparação de 1,3-tiazin-2,4-dionas **3**⁵ a partir das tiazinonas **2** utilizando reações *one-pot* e condições reacionais brandas.

Resultados e Discussão

As 2-amino-1,3-tiazin-4-onas **2** foram obtidas em bons rendimentos (75-91%) de acordo com procedimento descrito pelo nosso grupo de pesquisa (Esquema 1).⁴

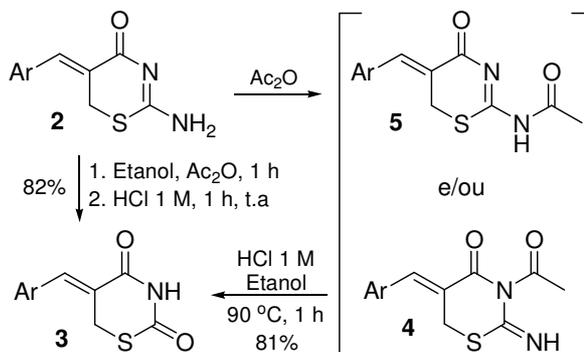


Esquema 1

Inicialmente foram realizadas reações visando a acetilação da 2-amino-1,3-tiazin-4-ona **2a** (R = C₆H₅), mas os espectros de RMN ¹H e ¹³C mostraram que em alguns casos houve formação de uma mistura de produtos, possivelmente **4a** e/ou **5a** (ou outros possíveis isômeros). Entretanto, ainda não foi possível isolar e caracterizar completamente cada um dos isômeros obtidos (Esquema 2).

Em seguida, a mistura de tiazinonas acetiladas **4a** e **5a** (1 mmol) foi submetida a condições de hidrólise visando a preparação da 1,3-tiazin-2,4-diona **3a**. Primeiramente foi realizada uma tentativa utilizando NaOH (3 mmol) em acetona/H₂O (3:1 v/v), no entanto não se observou a formação do produto desejado. Por outro lado, quando se utilizou HCl 1 M (1 mL) em etanol (3 mL) sob aquecimento (90 °C) houve a hidrólise e formação da 1,3-tiazin-2,4-diona **3a** esperada (81%) (Esquema 2).

Dando seqüência ao estudo, realizou-se uma reação utilizando HCl 1 M (1 mL) em etanol (3 mL) à temperatura ambiente e a hidrólise procedeu-se da mesma forma com 65% de rendimento. Como extensão da metodologia foi realizada uma reação utilizando a 2-amino-1,3-tiazin-4-ona **2a** como material de partida, visando primeiramente uma acetilação e posterior hidrólise em uma reação do tipo *one-pot* (Esquema 2).



Esquema 2

Após 2 horas de reação a 1,3-tiazin-2,4-diona **3a** foi obtida com 82% de rendimento a partir da trituração do produto bruto com éter etílico. Outras 2-amino-1,3-tiazin-4-onas **2** foram submetidas às mesmas condições reacionais e as respectivas 1,3-tiazin-2,4-dionas **3** formadas estão em fase de caracterização.

Conclusões

Este estudo possibilitou a preparação da 1,3-tiazin-2,4-diona **3a** após acetilação da 2-amino-1,3-tiazin-4-ona **2a** seguida de hidrólise utilizando uma reação tipo *one-pot* sob condição reacional branda.

Agradecimentos

DQ/UFSC, CAPES, FAPESC, CNPq

1. Ferreira, M.; Fernandes, L.; Sá, M. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 564.
2. (a) Ciganek, E. *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, N.Y., **1997**, vol. 51, p. 201. (b) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811.
3. Batra, S.; Singh, V. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4511.
4. Sá, M. M.; Fernandes, L.; Ferreira, M.; Bortoluzzi, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1228.
5. (a) Campaigne, E.; Nargund, P. K. *J. Med. Chem.* **1964**, *7*, 132. (b) Van der Vliet, P. N. W.; Hamersma, J. A. M.; Speckamp, W. N. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2007.