

Reações entre 1,2-di-*t*-butildiaziridinona e aminoálcoois catalisadas por dicloreto de cobalto

Renato Henriques de Souza* (PG) e Pedro Faria dos Santos Filho (PQ).
e-mail: renatohsouza@gmail.com

Instituto de Química; Departamento de Química Inorgânica – UNICAMP; CEP13083-970; Campinas – SP; Brasil

Palavras Chave: diaziridinona, aminoálcool, dicloreto de cobalto, oxazolidin-2-ona, oxazinan-2-ona

Introdução

Anéis de três membros são excelentes reagentes de partida em síntese orgânica. Dentre estes podemos destacar as diaziridinonas, que possuem dois átomos de nitrogênio e um grupo funcional carbonílico exocíclico, e comportam-se como uma classe especial destes heterociclos. A presença desta carbonila confere ao anel uma reatividade diferenciada quando comparada a outros anéis de três membros.

Nossos resultados preliminares indicaram que estes anéis apresentam um elevado potencial sintético. Baseados nisso imaginamos que a partir das reações entre diaziridinonas e aminoálcoois poderíamos obter diversos produtos polifuncionalizados. Assim, resolvemos verificar esta reatividade na presença e ausência de catalisador, variando a proporção estequiométrica e o tipo de aminoálcool.

Resultados e Discussão

Efetuamos reações entre 1,2-di-*t*-butildiaziridinona, **1**, e uma série de aminoálcoois (**2a** a **2d**), utilizando acetona como solvente e as proporções estequiométricas diaziridinona:aminoálcool de 1:1 (**Figura 1**) e 2:1. Realizamos tentativas de reação na presença e na ausência do catalisador CoCl₂. Na ausência deste não ocorreu reação, e assim, em todas as reações aqui descritas adicionamos 1 mol% deste catalisador.

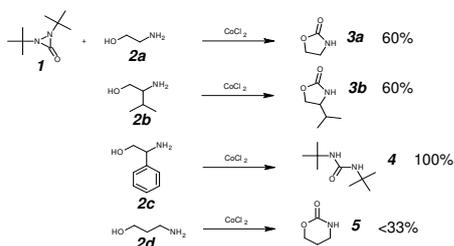


Figura 1. Reações entre **1** e aminoálcoois

Iniciamos nosso estudo com reações entre **1** e **2a**. Os dados de IV, RMN e análise elementar indicaram que obtivemos a oxazolidin-2-ona **3a** (rendimentos indicados na figura). Compostos dessa classe são prolificamente usados na síntese orgânica e indústria farmacêutica, onde a oxazolidin-2-ona Linezolid® se destaca como pioneira em uma classe de importantes bactericidas. A partir de outros heterociclos de três membros, aziridinas e oxiranos, também é possível obter oxazolidin-2-onas, onde é necessário altas

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

pressões e temperaturas. Assim, descrevemos a primeira síntese de uma oxazolidin-2-ona utilizando diaziridinona como reagente de partida, na presença de dicloreto de cobalto e sob condições suaves. Realizamos uma nova reação, desta vez utilizando o dobro da quantidade de diaziridinona. Obtivemos um produto de cadeia aberta, resultante do ataque de cada grupo do aminoálcool ao carbono carbonílico de uma molécula de diaziridinona diferente, com 85% de rendimento. Este resultado mostra que o ataque nucleofílico ao carbono carbonílico da segunda molécula diaziridinona pelo intermediário que já reagiu com uma primeira é mais rápido que o ataque nucleofílico intramolecular, que forma o produto cíclico. Imaginamos que se utilizássemos um outro aminoálcool contendo a mesma separação entre seus grupos funcionais poderíamos obter **3b**. Assim, efetuamos reação entre **1** e **2b**, na proporção estequiométrica 1:1 e, de fato, obtivemos **3b**. Utilizando desta vez um derivado do 2-aminoetanol contendo um substituinte maior, realizamos uma tentativa de reação entre a **1** e **2c**. No entanto, após sete dias de reação não observamos ataque nucleofílico e sim a redução quantitativa de **1** a 1,2-di-*t*-butiluréia, **4**. O impedimento estérico do grupo fenil impediu o ataque nucleofílico, sendo desejável o uso de aminoálcoois mais impedidos para reduzir a diaziridinona a respectiva uréia. Estendemos estas reações a aminoálcoois contendo três átomos de carbono entre os grupos funcionais. Na reação entre **1** e **2d** na proporção 1:1 também obtivemos um importante produto cíclico, que é a 1,3-oxazinan-2-ona, **5**, porém, em mais baixo rendimento em relação aos demais produtos. Por outro lado, nas reações entre **1** e **2b** ou **2d**, quando efetuadas na proporção estequiométrica de 2:1, obtivemos produtos de cadeia aberta resultantes do ataque de cada grupo funcional do aminoálcool a uma molécula de **1**, em rendimentos acima de 70%.

Conclusões

Nossos resultados indicam que diversas classes de produtos podem ser obtidas sob condições suaves nas reações entre diaziridinonas e aminoálcoois na presença de dicloreto de cobalto, destacando-se uma nova rota de síntese para oxazolidin-2-onas e oxazinan-2-onas.

Agradecimentos

CNPq, por bolsa concedida.