

Decomposição Organocatalítica de Diazoésteres na Presença de Ácidos de Brønsted Fortes

Guilherme de Paula (IC), Antonio Carlos B. Burtoloso* (PQ). antonio@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

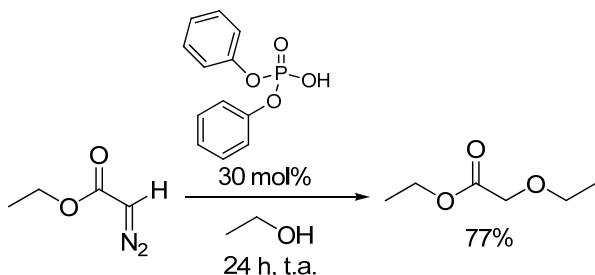
Palavras Chave: organocatálise, diazoacetato de etila, ácidos de Brønsted.

Introdução

A área organocatálise tem demonstrado ser de grande importância em síntese orgânica nos últimos anos, oferecendo várias vantagens em comparação com vários métodos tradicionais de catálise empregando metais. Embora amplamente aplicada em vários tipos de reações, não há relatos da aplicação da organocatálise na decomposição de compostos diazocarbonílicos na presença de aminas e álcoois, visando a preparação de aminoácidos e aciloinas, respectivamente. Nesse contexto, empregar a organocatálise com o intuito de substituir a tradicional reação de inserção O-H e N-H em diazocarbonílicos, geralmente catalisada na presença de sais de ródio extremamente caros, seria de grande valia e constitui o objetivo deste trabalho.

Resultados e Discussão

Com o intuito de avaliar o emprego da organocatálise na decomposição de compostos diazocarbonílicos foram empregados, inicialmente, o diazoacetato de etila e etanol na presença de vários organocatalisadores que atuam como ácidos de Brønsted fortes (difênil fosfato, ácido p-toluenosulfônico, ácido canforsulfônico e ácido trifluoroacético; tabela não apresentada). Dentre esses catalisadores observou-se que o difênil fosfato foi o que apresentou os maiores rendimentos de reação (esquema 1).



Esquema 1. Decomposição do diazoacetato de etila na presença de difênil fosfato como catalisador e etanol.

Após essa investigação inicial, como também sobre as melhores condições de reação (24 horas sob agitação à temperatura ambiente, utilizando 30 mol % do organocatalisador e 10 equivalentes do

álcool como solvente), realizamos um estudo da eficiência do catalisador difênil fosfato na presença do diazoacetato de etila e vários tipos de álcoois. Estes resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos da decomposição do diazoacetato de etila com diferentes álcoois.

Produtos	Rendimento
	58%
	77%
	47%
	46%
	44%
	25%

Conclusões

A utilização de Difênil fosfato como organocatalisador na decomposição do diazoacetato de etila se mostrou bastante satisfatória, com rendimentos de até 77% na presença de diversos álcoois. É válido comentar que é perceptível a queda do rendimento de reação conforme aumentamos o impedimento estérico causado pela cadeia lateral do álcool.

Agradecimentos

IQSC-USP, FAPESP e CNPq.