

Rearranjo de Hofmann mediado por ácido tribromoisocianúrico assistido por Microondas.

Leandro S. M. Miranda (PQ)^{*a} Thayane Rabello da Silva (IC),^a Lívia Tenório Crespo (PG),^b Pierre Mothé Esteves (PQ),^b Louise F. de Matos (IC),^c Carla C. Diederichs (IC),^c Rodrigo Octávio Mendonça Alves de Souza (PQ).^c

^aInstituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua Senador Furtado 121, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, 20270-021, Brasil.

^bInstituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária CT Bloco A, 21941909, Brazil.

^cBiocatalysis and Organic Synthesis Group, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária – CT – Bloco A, 21941909, Brazil

Palavras Chave: Ácido tribromoisocianúrico, Rearranjo de Hofmann.

Introdução

O ácido tribromoisocianúrico (TBCA) é uma eficiente fonte de bromo eletrofílico o qual já foi utilizado com sucesso em reações de bromação de compostos 1,3 dicarbonílicos, compostos aromáticos, alcenos, e também em reações de oxidação. TBCA é um sólido estável facilmente obtido a partir da reação entre o ácido isocianúrico e brometo de potássio na presença de oxone. Apresenta como vantagem inerente uma maior eficiência de transferência de massa quando comparado a outros agentes de halogenação como N-bromo succinimida e 3,3,-dibromo-5,5-dimetilhidantoína.¹

Até o presente momento as reações mediadas por TBCA usualmente apresentam a necessidade de catálise eletrofílica e nenhuma informação foi encontrada na literatura relacionada à utilização de TBCA em meio básico. Visando avaliar a capacidade do TBCA em atuar como doador de bromo eletrofílico em meio básico, foi realizado o rearranjo de Hofmann.

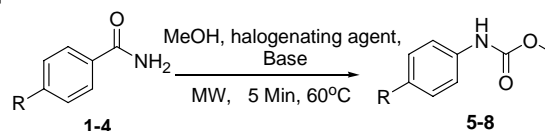
O rearranjo de Hofmann em sua forma clássica envolve a conversão de amidas primárias à aminas através do intermédio de isocianatos, utilizando-se bromo em meio básico. A captura do isocianato intermediário com álcoois conduz à formação dos respectivos carbamatos.

Resultados e Discussão

O rearranjo foi conduzido sob irradiação de microondas a 60°C durante 5 minutos. A reação foi também realizada na presença de NBS no intuito de comparar a performance destes reagentes. Inicialmente a base escolhida foi DBU. Nestas condições NBS apresentou melhores conversões que TBCA. Entretanto em ambos os casos benzamidas substituídas com grupos retiradores de elétrons apresentaram baixa conversão.

No caso das reações mediadas por TBCA foram detectados produtos oriundos de bromação da base, o que poderia estar contribuindo para a menor performance nas reações estudadas. Com isso as

reações com TBCA foram então conduzidas na presença de KOH. Nestas condições foram obtidas excelentes conversões com todas as benzamidas estudadas, incluindo aquelas substituídas por grupos retiradores de elétrons.



Entrada	X	Reagente	Base	conversão
1	H	NBS	DBU	80
2	NO ₂	NBS	DBU	20
3	OMe	NBS	DBU	>99
4	Cl	NBS	DBU	90
5	H	TBCA	DBU	50
6	NO ₂	TBCA	DBU	10
7	OMe	TBCA	DBU	91
8	Cl	TBCA	DBU	66
9	H	TBCA	KOH	>99
10	NO ₂	TBCA	KOH	80
11	OMe	TBCA	KOH	>99
12	Cl	TBCA	KOH	97

Conclusões

As condições reacionais desenvolvidas com TBCA/KOH sob irradiação de microondas propiciou a detecção dos produtos oriundos do rearranjo de Hofmann em altas conversões.

Agradecimentos

Faperj

¹ Mendonça, G. F.; Sindra, H. C.; de Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 473-475.