

Sililaril triflatos na formação de arinos com aplicação na preparação de derivados de *N,N*-diarilaminoácidos.

Danilo Y. Albuquerque¹ (IC), Irlon M. Ferreira¹ (PG) e Cristiano Raminelli^{2,*} (PQ)

¹Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS

²Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP

*raminelli@unifesp.br

Palavras Chave: química de benzino, sililaril triflatos, aminoácidos não naturais

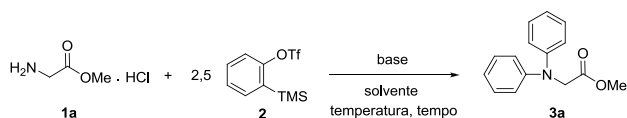
Introdução

Por meio deste trabalho pretendemos dar continuidade à nossa pesquisa envolvendo a formação de arinos a partir de 2-(trimetilsilil)aril triflatos, sob condições reacionais relativamente brandas.¹ Para tanto, decidimos submeter ésteres de aminoácidos à reação com 2-(trimetilsilil)aril triflatos, fazendo uso de fluoreto de cézio em acetonitrila a 80°C por 24 h, visando à obtenção de derivados de *N,N*-diarilaminoácidos como importantes intermediários quirais na construção de peptídeos e fármacos.

Resultados e Discussão

Inicialmente trabalhamos na otimização das condições da reação de *N,N*-diarilação do cloridrato de glicinato de metila (**1a**) empregando 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**2**) e uma fonte de íons fluoreto, variando as condições reacionais, visando à formação do aminoéster diarilado **3a** (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização das condições para a síntese do composto **3a**.



Exp.	Base (equiv.)	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. isolado (%)
1	CsF (5)	MeCN	t.a.	24	24
2	CsF (5)	MeCN	t.a.	72	51
3	CsF (5)	MeCN	50	24	65
4	CsF (5)	MeCN	80	24	72
5	-	MeCN	80	24	0
6	NBu ₄ F (3)	THF	t.a.	24	45
KF/éter					
7	18-coroa-6 (2,5/2,5)	THF	0	24	0

Fazendo uso das condições reacionais otimizadas para a síntese de *N,N*-diarilaminoésteres (**3**), Tabela 1, Exp. 4, iniciamos um estudo para avaliar o alcance e as limitações da transformação (Tabela 2).

Tabela 2. Síntese de *N,N*-diarilaminoésteres (**3**).^a

Exp.	Cloridrato de aminoéster (1)	Sililaril triflato (2)	<i>N,N</i> -diaril-aminoéster (3)	Rend. isolado (%)
1				72
2				44

^aCondições reacionais: 0,3 mmol do cloridrato de aminoéster (**1**), 0,75 mmol de 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**2**) e 1,5 mmol de CsF foram mantidos sob agitação a 80°C por 24 h.

Conclusões

Otimizamos as condições para a reação de formação de *N,N*-diarilaminoésteres (**3**), fazendo uso cloridratos de aminoésteres (**1**) e 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**2**) na presença de CsF em acetonitrila a 80°C por 24 h.

Agradecimentos

Ao CNPq, a Capes e a FUNDECT pelo suporte financeiro.

¹ (a) Toledo, F. T.; Comasseto, J. V.; Raminelli, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2164. (b) Gebara, K. S.; Casagrande, G. A.; Raminelli, C. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2849.