

1,1-Diamino-2-nitroetileno: Uma Nova Classe de Organocatalisador Não-Covalente.

Rodrigo C. da Silva* (PG), Gustavo P. da Silva (IC), Diego P. Sangi (PQ), João G. M. Pontes (PG), Arlene G. Corrêa (PQ) e Márcio W. Paixão* (PQ).

* rcsquimica@gmail.com

Laboratório de Síntese de Produtos Naturais, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: Organocatálise, Adição de Michael, Reação de Friedel-Crafts, Ligação de hidrogênio,

decréscimo do rendimento (**Entrada 10 e 11**). Isso pode ser uma evidência de que em concentrações muito elevadas o organocatalisador se apresenta na forma dimérica.

Introdução

A organocatálise não covalente tem recebido grande atenção nos últimos anos tornando-se uma versátil ferramenta na formação de novas ligações C-C. Dentre os organocatalisadores não covalentes já relatados, as uréias, tiouréias e squaramidas são os mais empregados.¹⁻² Neste contexto, destacamos aqui a síntese e avaliação catalítica de uma nova classe de organocatalisadores.

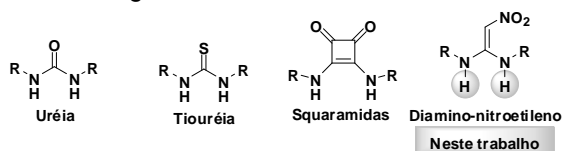
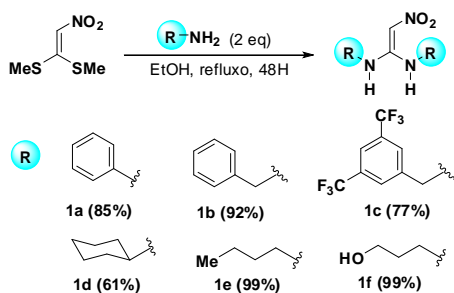


Figura 1: Organocatalisadores Não-Covalente

Resultados e Discussão

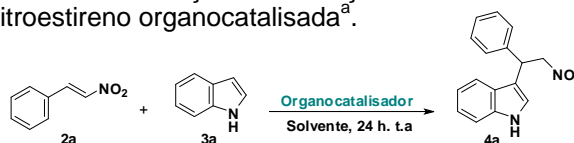
Os catalisadores foram facilmente preparados de acordo com a rota sintética mostrada no esquema 1.



Esquema 1: Rota sintética empregada.

Testes iniciais destes catalisadores na reação de adição conjugada de indol à β -nitroestireno foram realizados em DCM a temperatura ambiente, empregando-se 10 mol%. O catalisador **1c** destacou-se dos demais, levando à formação do produto em 86% (**Entrada 3**). Optamos então em manter o catalisador **1c** e realizar o estudo do melhor solvente. Quando a reação foi realizada em hexano, o produto foi obtido em 73% de rendimento (**Entrada 7**). Empregando-se tolueno, houve um acréscimo no rendimento, formando-se o produto em 91% (**Entrada 9**). Ao modificarmos a concentração do meio reacional, houve um

Tabela 1: Reação de adição de indol à β -nitroestireno organocatalisada^a.



Entrada	Catalisador (mol%)	Solvente	Rend ^b (%)
1	1a (10 mol%)	DCM	82
2	1b (10 mol%)	DCM	79
3	1c (10 mol%)	DCM	86
4	1d (10 mol%)	DCM	72
5	1e (10 mol%)	DCM	79
6	1f (10 mol%)	DCM	76
7	1c (10 mol%)	Hexane	73
8	1c (10 mol%)	THF	26
9	1c (10 mol%)	Toluene	91
10 ^c	1c (10 mol%)	Toluene	81
11 ^d	1c (10 mol%)	Toluene	45

^a Reação foi realizada usando: β -nitroestireno **2a** (0.25 mmol), indol **3a** (0.375 mmol) em 0.2 mL de solvente. ^b Rendimento do produto após purificação. Reação foi realizada usando: β -nitroestireno **2a** (0.25 mmol), indol **3a** (0.25 mmol) em 0.2 mL de solvente. ^d Reação foi realizada usando: β -nitroestireno **2a** (0.375 mmol), indol **3a** (0.25 mmol) em 0.2 mL de solvente.

Após otimização, diferentes indóis e β -nitroestireno foram empregados, obtendo-se 14 compostos com rendimentos na faixa de 73% a 99%.

Conclusões

Os novos organocatalisadores foram obtidos por meio de uma rota sintética simples e, quando aplicados na adição 1,4 de Michael, mostraram ser muito eficientes, fornecendo os produtos com excelentes rendimentos. Cabe salientar que a atividade catalítica apresentada por esta nova classe de organocatalisadores é superior a tiouréia e squaramidas, para esta reação.

Agradecimentos

FAPESP (09/07281-0), CNPq e CAPES

¹ Aleman, J.; Parra, A.; Jiang, H.; Jorgensen, K. A.; *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6890.

² Zhang, Z.; Schreiner, P. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1187.