343

SÍNTESE QUIMIOSSELETIVA E CARBOCICLIZAÇÃO DE ALILAMINOÁLCOOL DERIVADO DO 3-FENIL-GLICIDATO DE ETILA CATALISADA POR COMPLEXO DE RÓDIO. Melina Mottin, Jones Limberger, Ricardo Gomes da Rosa (orient.) (UFRGS).

A carbonilação catalítica de alilaminas é um processo conhecido para produção de heterociclos como gama-lactamas, pirrolinas e pirrolidinas N-substituídas, que têm marcante atividade farmacológica. No presente trabalho foram sintetizados novos heterociclos N-substituídos a partir do alilaminoálcool (2), derivado do 3-fenil-glicidato de etila, através de carbonilação catalisada por complexo de ródio. A partir da aminólise do 3-fenil-glicidato de etila foram obtidos: o aminoálcool dialilado (1), quando da reação utilizando-se água e, quimiosseletivamente, o aminoálcool desejado (2), utilizando-se um excesso de etanol. A carbociclização desse substrato (2) gerou dois produtos: a gamalactama (3) e a oxazolidina (4). A lactama é formada por um mecanismo onde a etapa mais importante é o ataque nucleofílico do grupo amina do substrato a um carbonilo metálico, gerando um fragmento metal-carbamoila, conforme já se demonstrou. Por outro lado, sugere-se que a oxazolidina seja formada através de ataques nucleofílicos intramoleculares da hidroxila, seguido do grupo amino à carbonila do fragmento metal-acila, em um ciclo catalítico típico de hidroformilação. Através da silanização da hidroxila do aminoálcool (2), foi possível comprovar esta hipótese, pois dessa forma, impediu-se a formação do produto (4). Os produtos formados nessa reação foram a gamalactama (3a) e a pirrolina (5) (formada pelo ataque nucleofílico do grupo amina ao grupo metal-acila seguido de desidratação), nas mesmas seletividades dos produtos (3) e (4), comprovando assim, que os produtos (4) e (5) são formados através de um mecanismo diferente daquele que leva à lactama e que envolve, provavelmente, a hidroformilação do substrato. (BIC).