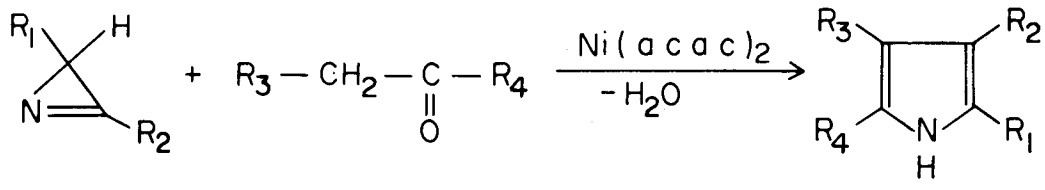
Síntese de pirróis através da catálise por níquel (II) da reação de 1-Azirinas e Cetonas Ativadas*

Ulf Schuchardt e Pedro Faria dos Santos Filho
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13.100 Campinas, SP – Brasil
(Recebido em 20/8/77)

As 1-azirinas (1) reagem com cetonas ativadas (2) formando pirróis (3); esta reação pode ser efetuada termicamente a 145°C, porém os rendimentos observados são inferiores a 50% e os produtos difícies de serem purificados. Verificou-se que esta mesma reação pode ocorrer cataliticamente na presença de compostos de níquel (II). Com suficiente ativação do grupo CH_2 em (2), a reação ocorre à temperatura ambiente, em acetona, podendo os pirróis (3) serem precipitados com água.

Esta reação pode ser aplicada a uma grande quantidade de cetonas ativadas sendo limitada apenas pelo número de 1-azirinas (1) conhecidas.

Por este processo, sintetizou-se doze pirróis e verificou-se que este é bastante vantajoso, uma vez que não ocorrem reações laterais e os produtos são obtidos com rendimento quantitativo e pureza analítica.



(1) (2) (3)

(1)	(a)	(b)	(c)
R_1	H	CH_3	C_6H_5
R_2	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5

(2)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
R_3	$COCH_3$	$COCH_2$	$COCH_3$	CN	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$
R_4	CH_3	$CH_2C(CH_3)_2$	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5

Observou-se que esta reação não é catalisada por ácidos ou bases. Tanto a abertura do anel da azirina como a condensação com a cetona ativada devem ocorrer na esfera do metal, sendo que a abertura do anel de três membros de (1) ocorre somente na ligação dupla N = C, ao contrário do que se observa nos processos fotoquímicos, onde a abertura ocorre na ligação simples C–C. Observou-se ainda que o átomo de hidrogênio na posição 3 da azirina (1) deve exercer um papel fundamental nesta reação, uma vez que na ausência deste a condensação com a cetona não ocorre, como verificou-se para a 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina.

A caracterização de (3) é feita através de medidas espectroscópicas, tais como ressonância magnética de próton, infra-vermelho e espectroscopia de massa.

Estes pirróis podem ser sintetizados também através do método clássico de L. Knorr, que envolve a redução de compostos α-isonitroso-carbonílicos com zinco, em ácido acético, na presença da respectiva cetona, sendo os produtos obtidos com rendimentos de no máximo 50% e em baixo grau de pureza.

Observa-se assim, que o processo catalítico é um método prático de sintetizar pirróis, que podem ser intensamente utilizados como compostos de partida na síntese de produtos naturais e de compostos de aplicação farmacológica.

* Este trabalho foi financiado pela FAPESP.