

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Nadia Maria Comerlato e aprovado pela comissão julgadora".

Campinas, 25 de setembro de 1989.



Pedro Faria dos Santos Filho

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Reatividade de Oxaziridinas Frente
a Cloretos de Metais de Transição

Tese de Mestrado

Nadia Maria Comerlato

Orientador: Prof. Dr. Pedro Faria dos Santos Filho

Campinas - 1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradecimentos

- Ao Instituto de Química - Unicamp pelas facilidades concedidas na execução deste trabalho.
- Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PICDD) e à Unicamp pelas bolsas concedidas.
- Ao ao Prof. Pedro Faria dos Santos Filho pela orientação e amizade no acompanhamento deste trabalho.
- Ao Pedro Ferri, um agradecimento especial pela confecção dos desenhos.
- Aos amigos e colegas pelo estímulo e convivência.

Aos meus pais

Remigio e Maria Josephina

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as reações das oxaziridinas 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 2-isopropil-3-feniloxaziridina e 2-isopropil-3,3-pentametilenoxaziridina, obtidas através da oxidação de iminas com ácido m-cloroperbenzóico, com os cloretos de paládio(II), cobalto(II), cobre(II) e ferro(III)

Na reação das oxaziridinas com dicloreto de paládio-bis(benzonitrila) em benzeno, à temperatura ambiente, obteve-se os complexos dicloreto de bis(paládio- μ -cloro-trans-oxaziridina) com rendimento de até 85%. Estes complexos, no estado sólido, são estáveis ao ar, à temperatura ambiente e podem ser armazenados sem sofrer decomposição. Por outro lado eles se decompõem, termicamente, na presença de solventes protônicos, formando Pd(O), PdCl₂ além de produtos de decomposição do heterociclo. No espectro de ¹H-RMN destes complexos pode se observar que através da coordenação da oxaziridina ao metal ocorre um efeito de desproteção eletrônica que se estende a todos os átomos do heterociclo.

Os complexos reagem com trifenilfosfina em etanol, à temperatura ambiente, com deslocamento do heterociclo e coordenação da trifenilfosfina ao metal. Através desta reação pode se recuperar a oxaziridina com rendimento quantitativo.

A 2-t-butil-3-feniloxaziridina e a 2-isopropil-3-feniloxaziridina reagem, estequiometricamente, com os cloretos de co-

balto(II), cobre(II) e ferro(III), à temperatura ambiente fornecendo, respectivamente, a N-t-butilbenzamida e a N-isopropilbenzamida com rendimento de até 76%. Estas amidas podem ser obtidas cataliticamente, a partir das oxaziridinas correspondentes porém, com rendimentos mais baixos.

ABSTRACT

Reactions of 2-t-butyl-3-phenyloxaziridine, 2-isopropyl-3-phenyloxaziridine and 2-isopropyl-3,3-pentamethylenoxaziridine with palladium(II), cobalt(II), copper(II) and iron(III) chlorides were studied. The oxaziridines are obtained by oxidation of imines with m-chloroperbenzoic acid.

The reaction of oxaziridines with dichloro-bis-benzonitrile palladium(II), in benzene, at room temperature, afforded the complexes, dichloro-bis(palladium- μ -chloro-trans-oxaziridine) in yields up to 85%. These compounds are stable at room temperature and can be stored without decomposition. They can be decomposed, thermally, in protonic solvents producing Pd(O), PdCl₂ and products of heterocycle decomposition. ¹H-NMR data of the complexes show that the coordination causes an electronic deshielding that is spread in the whole heterocycle.

The oxaziridine can be displaced by triphenylphosphine in ethanol, at room temperature, and recovered in quantitative yield.

The 2-t-butyl-3-phenyloxaziridine and 2-isopropyl-3-phenyloxaziridine react, stoichiometrically, with cobalt(II), copper(II) and iron(III) chlorides, at room temperature, affording N-t-butylbenzamide and N-isopropylbenzamide, respectively. The amides can be obtained catalytically, from the corresponding hete-

rocycles, but in lower yields.

ÍNDICE

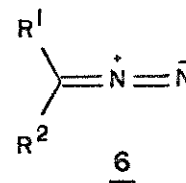
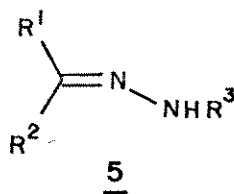
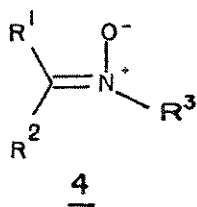
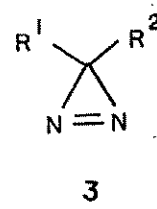
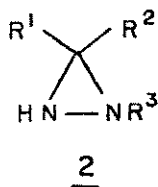
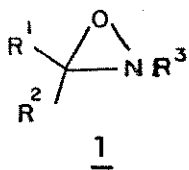
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1.	Métodos de Síntese.....	6
2.1.1.	Oxidação de Iminas.....	6
2.1.2.	Ozonólise de Iminas.....	12
2.1.3.	Oxidação de Aminas Secundárias com Óxido de Prata	15
2.1.4.	Fotólise de Nitronas.....	16
2.1.5.	Compostos Carbonílicos e Ácido Hidroxilamino-O- sulfônico	18
2.2.	Reações de Oxaziridinas.....	20
2.2.1.	Redução de Oxaziridinas.....	20
2.2.2.	Reações de Oxaziridinas com Ácidos.....	25
2.2.3.	Reações de Oxaziridinas com Bases.....	28
2.2.4.	Reações de Oxaziridinas com Reagentes de Grignard e Organolítio.....	32
2.2.5.	Reações de Oxaziridinas com Ferro(II).....	38
2.2.6.	Oxidação de Oxaziridinas.....	45
2.2.7.	Decomposição Térmica de Oxaziridinas.....	47
2.2.8.	Reações de Oxaziridinas com Heterocumulenos.....	52
2.2.9.	Reações de Oxaziridinas com Metais de Transição.....	63

3.	OBJETIVOS.....	66
4.	RESULTADOS OBTIDOS.....	67
4.1.	Síntese das Oxaziridinas.....	67
4.2.	Reações das Oxaziridinas com Paládio(II).....	73
4.2.1.	2-t-butil-3-feniloxaziridina , <u>16</u>	73
4.2.2.	2-isopropil-3-feniloxaziridina , <u>33c</u>	76
4.2.3.	2-isopropil-3,3-pentametilenoxaziridina , <u>104</u>	80
4.3.	Reações dos Complexos <u>105</u> , <u>106</u> , e <u>107</u> com Trifenil- fosfina.....	82
4.4.	Comportamento das Oxaziridinas <u>16</u> e <u>33c</u> na presença de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3	84
5.	Outros Resultados.....	89
6.	Conclusão.....	92
7.	Parte Experimental.....	94
7.1.	Aparelhagem Utilizada.....	94
7.2.	Procedimento Experimental.....	95
7.2.1.	Procedimento Geral da Síntese de Iminas.....	95
	- N-benzilideno-t-butilamina , <u>51</u>	95
	- N-benzilideno-isopropilamina , <u>103</u>	96
7.2.2.	Procedimento Geral da Síntese das Oxaziridinas.....	96
	- 2-t-butil-3-feniloxaziridina.....	97

- 2-isopropil-3-feniloxaziridina.....	97
7.2.3. Síntese da 2-isopropil-3,3-pentametenoxaziridina, 104.....	98
7.2.4. Procedimento Geral para a Reação das Oxaziridinas com Dicloreto de Paladiobis(benzonitrila).....	100
7.2.5. Reações dos Complexos <u>105</u> , <u>106</u> e <u>107</u> com Trifenil- fosfina.....	102
7.2.6. Refluxo de <u>15</u> , <u>106</u> , e <u>107</u> em Metanol.....	104
7.2.7. Reação de <u>105</u> com Azoteto de Sódio.....	104
7.2.8. Reações das Oxaziridinas <u>16</u> e <u>33c</u> com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105
8. BIBLIOGRAFIA.....	108
9. APÊNDICE I. Nomenclatura de Oxaziridinas	113
10. APÊNDICE II. Espectros.....	114

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas anelares de três membros com um heteroátomo são conhecidos desde o século passado. No entanto, heterociclos de três membros com dois heteroátomos como as oxaziridinas 1,* diaziridinas 2 e diazirinas 3 foram sintetizados a partir de 1950¹. Estes compostos foram mencionados na literatura^{2,3} muito antes de sua síntese, na tentativa de formular estruturas cíclicas para as nitronas 4, hidrazonas 5 e compostos diazoalifáticos 6. Posteriormente, com o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas, foi possível elucidar a estrutura dos compostos diazoalifáticos⁴.

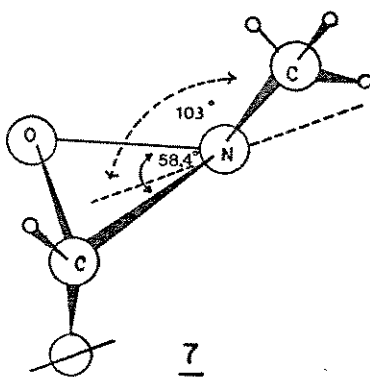


*A nomenclatura das oxaziridinas encontra-se no Apêndice I.

Até 1965 foi sintetizado um grande número de anéis de três membros com dois heteroátomos, tornando-se em pouco tempo sistemas com extensa literatura.

As oxaziridinas, inicialmente denominadas de isonitronas, foram preparadas independentemente por Krimm⁵, Emmons⁶ e Horner e Jürgens⁷. Estes compostos possuem energia tensional comparável aos ciclopropanos⁸, mas mesmo assim são obtidos facilmente e em muitos casos apresentam estabilidade elevada.

Através de parâmetros estruturais foi constatado que estes heterociclos apresentam ângulos de ligação próximos aos das azirinas e oxiranos⁹. A trans-2-metil-3-(2,6-dimetil-4-clorofenil)oxaziridina, 7, apresenta ângulo de ligação O-N-C de somente 58,4° e o ângulo entre o plano do anel e o substituinte do átomo de nitrogênio de 103°¹⁰. Alguns autores acreditam que a reatividade destes heterociclos é fortemente influenciada por estas características estruturais^{11,12}. Os ângulos tensionados das oxaziridinas, em decorrência da rehibridização do nitrogênio e pela posição do oxigênio em posição adjacente, causariam a diminuição da basicidade do nitrogênio.



A estabilidade das oxaziridinas está intimamente ligada à natureza dos substituintes. Sem exceção, as oxaziridinas com substituintes alquil na posição 2 apresentam boa estabilidade, porém o mesmo não se verifica com as 2-benzil e 2-feniloxaziridinas¹³.

As oxaziridinas são, na sua maioria, líquidos, incolores, de odor acentuado e apresentam pontos de ebulição acima das iminas correspondentes. As oxaziridinas sólidas são menos solúveis e apresentam pontos de fusão mais baixos do que as nitronas isoméricas¹⁴.

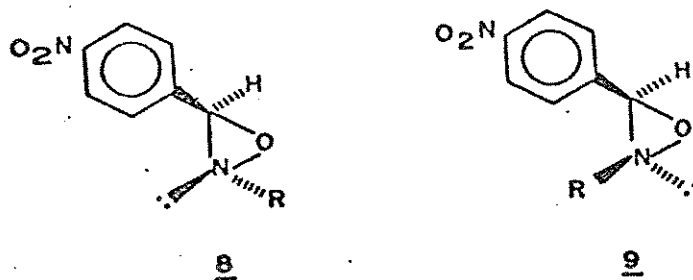
Os estudos relacionados com a comprovação da estrutura cíclica destes compostos foram feitos, inicialmente, com a 2-t-butil-3-feniloxaziridina¹³. A estrutura cíclica das oxaziridinas foi confirmada pela análise dos seguintes fatos: - a hidrólise quantitativa em aldeídos e β -alquilhidroxilaminas; - a comparação de propriedades químicas e físicas com as das nitronas correspondentes; - a resolução parcial da 2-n-propil-3-metil-3-isobutiloxaziridina.

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho não foram muito elucidativos quanto à confirmação da estrutura cíclica das oxaziridinas. Krimm⁵ sugeriu a existência de uma banda por volta de 1400 cm^{-1} como sendo característica do sistema anelar, porém esta região também apresenta bandas referentes à vibração carbono-hidrogênio o que torna este dado pouco conclusivo.

Os estudos dos espectros de ressonância magnética nuclear de próton foram esclarecedores quanto à estereoquímica destes compostos. Os dados obtidos confirmaram a existência de isômeros cis e trans para algumas oxaziridinas. Supõe-se que este tipo de isomeria seja devido a inversão muito lenta no átomo de nitrogênio em sistemas anelares tensionados¹⁵⁻¹⁹.

Constatou-se que a presença do átomo de oxigênio confere às oxaziridinas uma barreira de inversão maior do que a observada em outros heterociclos tensionados, tais como as aziridinas²⁰.

Boyd e colaboradores²¹ obtiveram as 2-alkil-3-nitrofeniloxaziridinas 8 e 9, opticamente ativas a partir da oxidação de iminas com ácido (+)-percanfórico (PCA) e, posteriormente, as separaram em seus isômeros trans e cis (figura 1).



R

8. C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$

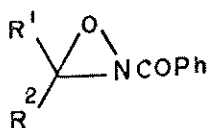
9. $CC(CH_3)_3$

(figura 1)

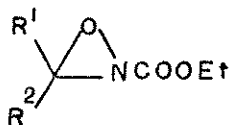
A estabilidade configuracional do átomo de nitrogênio das oxaziridinas foi atribuída aos seguintes fatores: tamanho do heterociclo¹⁵⁻¹⁹, presença de átomos eletronegativos aumentando a barreira de inversão do nitrogênio²² e tipo de substituinte. Verificou-se que as oxaziridinas com substituintes volumosos, como é o caso da 2-t-butil-3(4-nitrofenil)oxaziridina, 9, apresenta preferencialmente configuração trans.

A partir de 1965 foram sintetizadas oxaziridinas funcionalizadas na posição 2 ou 3. Dentre elas destacam-se as 2-aciloxaziridinas 10²³, as 2-etoxicarboniloxaziridinas 11²⁴ e 3-metoxioxaziridinas 12^{25,26}. A oxaziridina 10 com substituinte acil na posição 2 pode sofrer rearranjo térmico fornecendo produto de expansão do sistema anelar. Este comportamento também foi observado em derivados de ácidos carboxílicos.

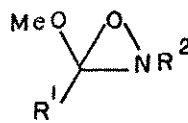
Posteriormente, foram sintetizadas oxaziridinas com heteroátomos ligados diretamente ao átomo de nitrogênio ou carbono do heterociclo²⁷. As 2-arilsulfoniloxaziridinas 13 se caracterizam por apresentar o átomo de oxigênio bastante eletrofílico, o que possibilitou utilizá-las na oxidação seletiva de sulfetos e disulfetos em sulfóxidos e tiosulfatos^{28,29}.



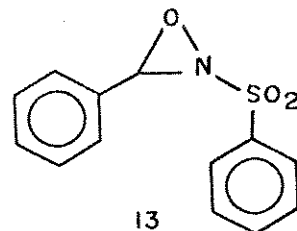
10



11



12



13

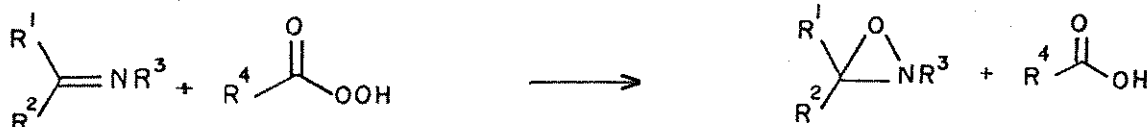
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Métodos de Síntese

2.1.1. Oxidação de Iminas

As primeiras oxaziridinas foram obtidas através da oxidação de iminas com perácidos. De modo geral, a preparação das oxaziridinas é feita utilizando uma solução do perácido em um solvente anidro na presença de uma imina, próximo à 0°C¹ (esquema 1). As oxaziridinas podem ser obtidas com rendimentos que variam de 50 a 90%, dependendo das propriedades e estabilidade destes compostos. Os resultados referentes à síntese destes compostos foram publicados independentemente por Krimm⁵, Emmons⁶ e Horner e Jurgens⁷.

Inicialmente se utilizava ácido peracético na preparação de oxaziridinas. Este reagente pode ser obtido pela reação entre anidrido acético e peróxido de hidrogênio 90% em banho de gelo⁹⁰.



R ¹	R ²	R ³	Rend. (%)
H	H	C(CH ₃) ₃	46
H	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	53
H	C(CH ₃) ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	71
H	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	C ₆ H ₄ C ₂ H ₅	80
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	80
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	59
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	56
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	73
	-C(CH ₃) ₂ - ₄	C ₆ H ₁₁	87

(esquema 1)

Este método é bastante geral pois muitas oxaziridinas podem ser preparadas mantendo-se as mesmas condições reacionais. Aldeídos alifáticos, aromáticos e heteroaromáticos, cetonas alifáticas e aromáticas e aminas alifáticas predominam como compostos carbonílicos e amínicos de partida¹.

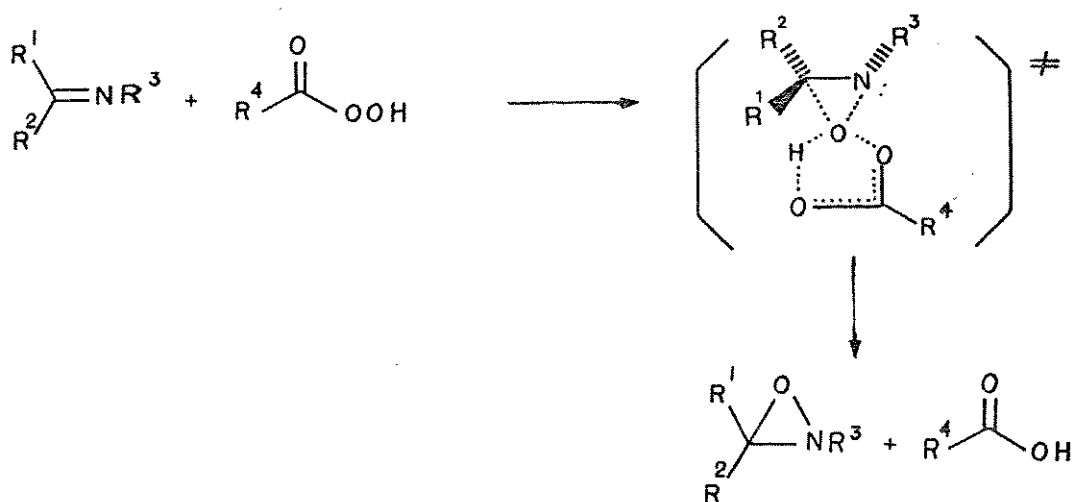
As oxaziridinas derivadas de aminas aromáticas são menos estáveis que aquelas obtidas a partir de aminas alifáticas. Por exemplo, as 2-feniloxaziridinas são instáveis na presença de do ácido assim, a sua síntese por este método fornece rendimentos muito baixos⁵. Emmons⁶ observou que as 2-benziloxaziridinas também eram instáveis e atribuiu esta observação à extrema facilidade

com que a imina sofria hidrólise ácida.

Pews³¹ obteve bons resultados na tentativa de preparar 3-fenil-2-n-alkiloxaziridinas ao utilizar ácido m-cloroperbenzóico, em diclorometano, como agente oxidante. A utilização deste ácido provocou a precipitação do ácido m-clorobenzóico no meio reacional, evitando assim a hidrólise ácida no próprio meio reacional.

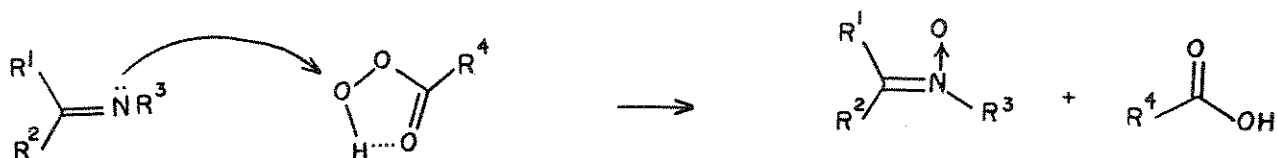
É interessante ressaltar que a oxidação de iminas com perácidos é um processo bastante seletivo pois outros grupos funcionais presentes na imina não reagem com o perácido.

Dois mecanismos foram propostos para a oxidação de iminas. Emmons⁶ sugeriu um mecanismo análogo à epoxidação de olefinas que envolve o ataque nucleofílico dos elétrons π no átomo de oxigênio eletrofílico do perácido (esquema 2).



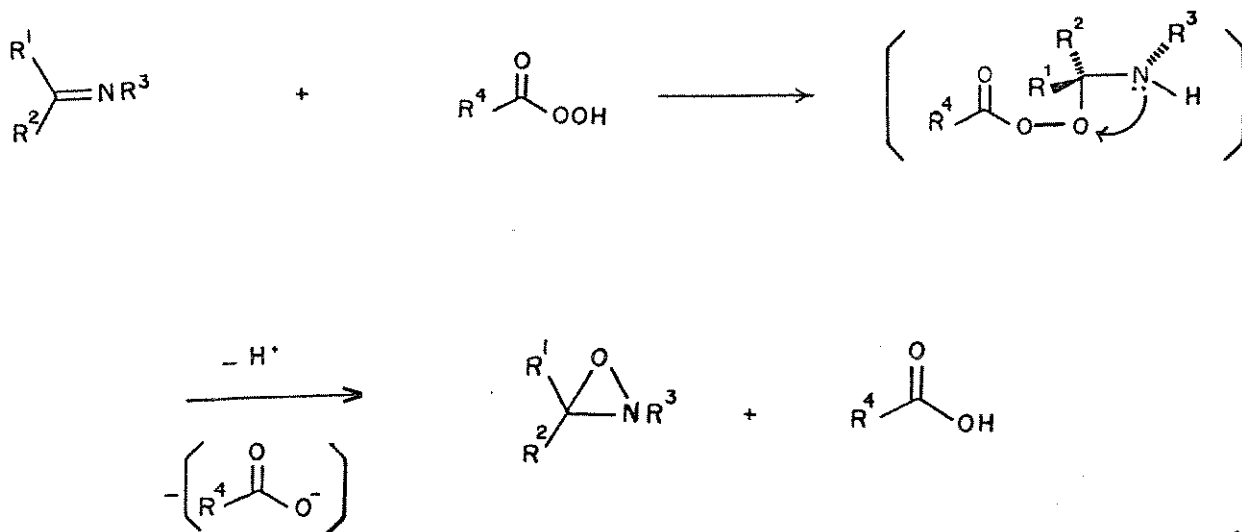
(Esquema 2)

No entanto, como foi observada a formação de pequena quantidade de nitrona, sugeriu-se também um ataque nucleofílico do par de elétrons do átomo de nitrogênio ao perácido (esquema 3).



(Esquema 3)

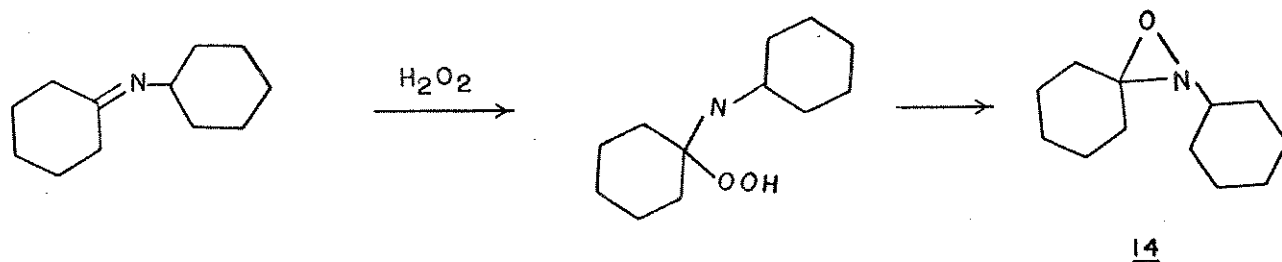
Schmitz e colaboradores³² sugeriram um mecanismo semelhante à oxidação de cetonas, do tipo Bayer-Villiger. Inicialmente, ocorreria adição do perácido à ligação dupla carbono-nitrogênio, formando um aduto, seguido de um ataque nucleofílico intramolecular com formação da oxaziridina (esquema 4).



(Esquema 4)

Na tentativa de elucidar este mecanismo, Ogata e Sawaki³⁹ realizaram um estudo cinético da oxidação de iminas, levando em consideração efeitos de solvente, adição de ácidos carboxílicos e dos substituintes da oxaziridina. Através dos resultados obtidos e comparando esta reação à sistemas semelhantes, os autores indicaram o mecanismo do esquema 4 como o mais provável. Foram levados em consideração os seguintes fatos: iminas são susceptíveis à ataque nucleofílico^{34,35}; oxidação de N-benziliminas por perácidos dão fenóis como produtos, resultantes de um rearranjo do tipo Bayer Villiger³⁶; a reação de iminas alifáticas com peróxido de hidrogênio dá como produto um aduto que é transformado em oxaziridina por aquecimento³⁷.

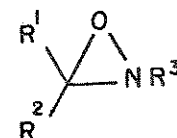
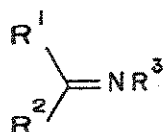
Hoft e Rieche³⁸ obtiveram a 2-ciclohexil-3,3-pentametilenoaxaziridina, 14, com 50% de rendimento, através da oxidação da N-ciclohexilidenociclohexilamina com peróxido de hidrogênio em meio anidro. Inicialmente, forma-se o hidroperóxido e após o refluxo em benzeno obtêm-se a oxaziridina (esquema 5).



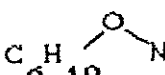
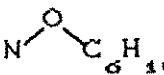
(Esquema 5)

Schirmam e Weiss³⁹ descreveram um método de obtenção de oxaziridinas semelhante ao anterior, porém o mesmo se aplica a um número maior de heterociclos. A oxidação da imina é feita na presença de uma nitrila e em meio aquoso ou alcoólico.

ToIstikov e colaboradores⁴⁰ obtiveram oxaziridinas 15(a-f) pela oxidação de iminas, utilizando HPTA (t-amilhidroperóxido) na presença de MoCl₅ ou Mo(CO)₆ (esquema 6).



15 (a - f)

	R ₁	R ₂	R ₃	Rendimento (%)
<u>15a</u>	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁	95
<u>15b</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	85
<u>15c</u>	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₁	90
<u>15d</u>	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₅	92
<u>15e</u>	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	80
<u>15f</u>		(CH ₂) ₂		66

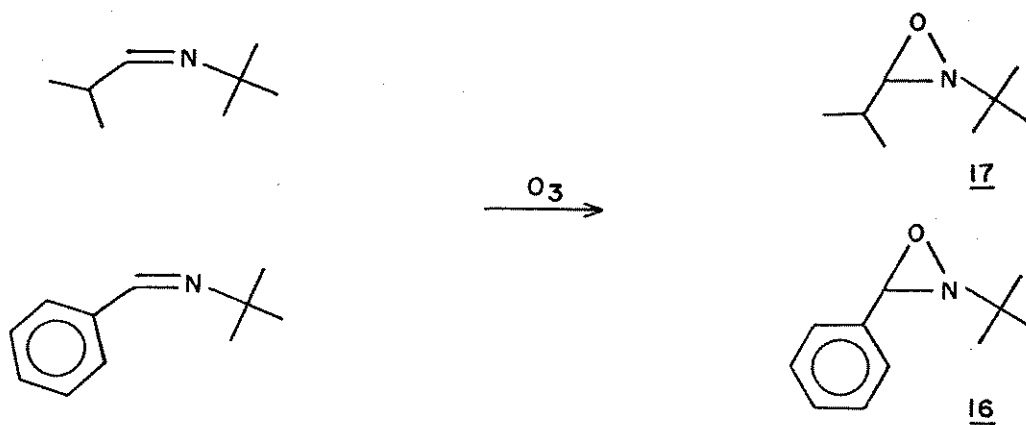
(esquema 6)

O t-amilhidroperóxido também mostrou boa eficiência em outros processos oxidativos, como por exemplo na obtenção de N-

óxidos a partir de bases e de nitroaminas a partir de nitrosoami-
nas⁴⁰.

2.1.2. Ozonólise de Iminas

Um pequeno número de oxaziridinas foi obtido através da ozonólise de iminas com rendimento de 15 à 25%. Belew e Person⁴¹ obtiveram a 2-t-butil-3-isopropiloxaziridina, 16, e Bailey e colaboradores⁴² obtiveram a 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 17, pela ozonólise de iminas (esquema 7).



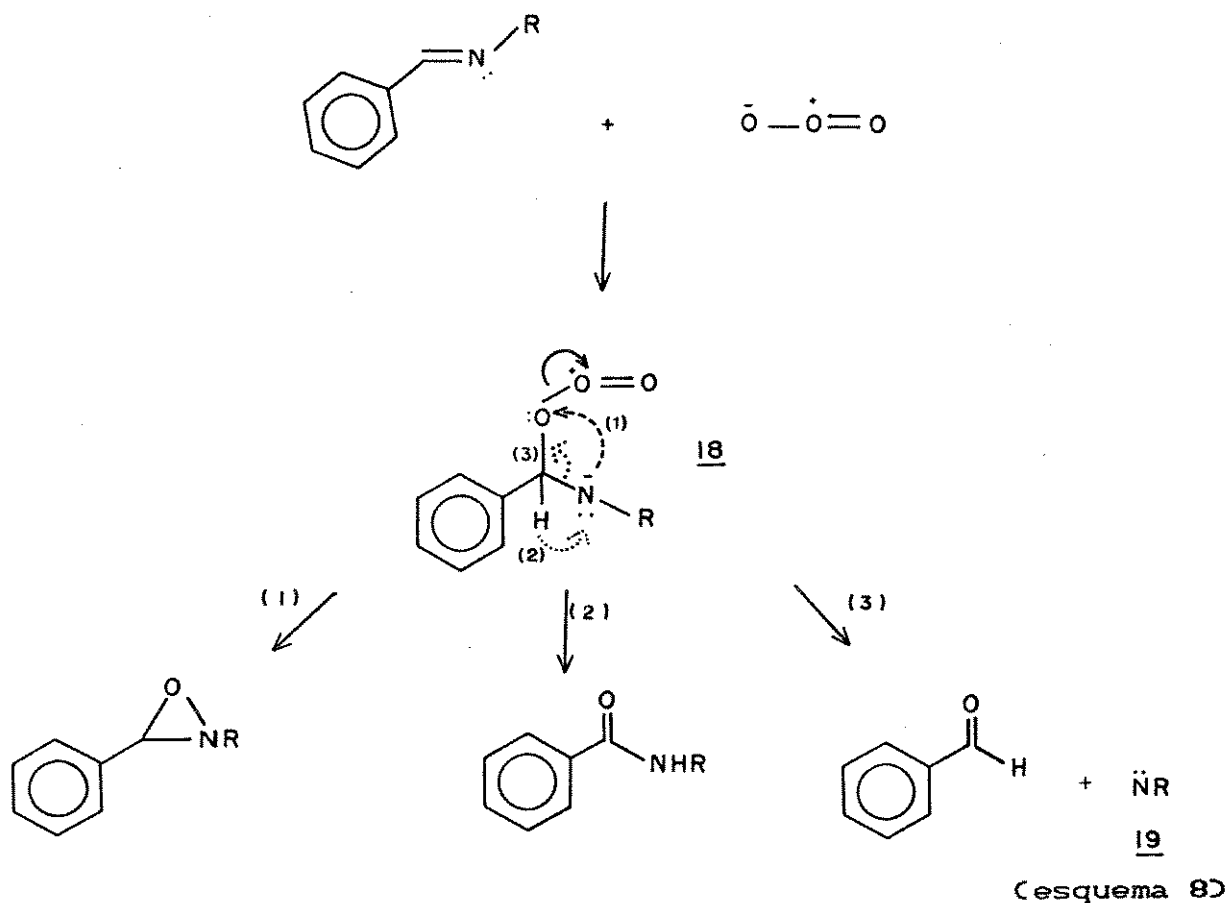
(Esquema 7)

Da ozonólise da N-benzilideno-t-butilamina obtêm-se como produtos 24% de N-t-butilbenzilamida, 40% de ácido benzóico e

15% da 2-t-butil-3-feniloxaziridina ,17 .

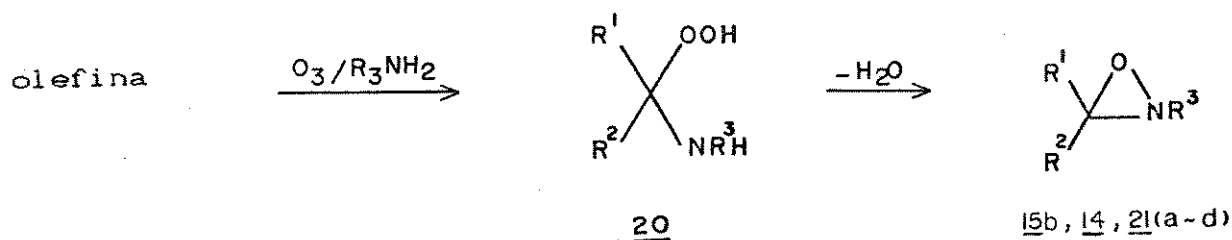
Os autores obtiveram as oxaziridinas introduzindo um fluxo de ozônio diluído em oxigênio em uma solução da imina em acetato de etila, diclorometano ou tetracloreto de carbono à 0°C ⁴². A mistura reacional é tratada com hidróxido de sódio para evitar a formação de sais.

A partir dos resultados obtidos, sugeriu-se inicialmente, o ataque nucleofílico do ozônio no átomo de carbono da ligação dupla carbono-nitrogênio, originando o intermediário 18 (esquema 8).



O intermediário poderia reagir de três formas distintas : 1) perda de oxigênio e formação do heterociclo, 2) perda de oxigênio com transferência do próton e formação da amida. 3) perda de oxigênio e clivagem da ligação carbono-nitrogênio com formação de benzaldeído e do fragmento 19.

Schulz e colaboradores⁴³ obtiveram oxaziridinas, com até 36% de rendimento, através da ozonólise de olefinas, na presença de aminas primárias à -20°C em tetracloreto de carbono (esquema 9). A oxaziridina é formada via a α -hidroperoxiamina 20, obtida no processo denominado de amozonólise⁴⁴.

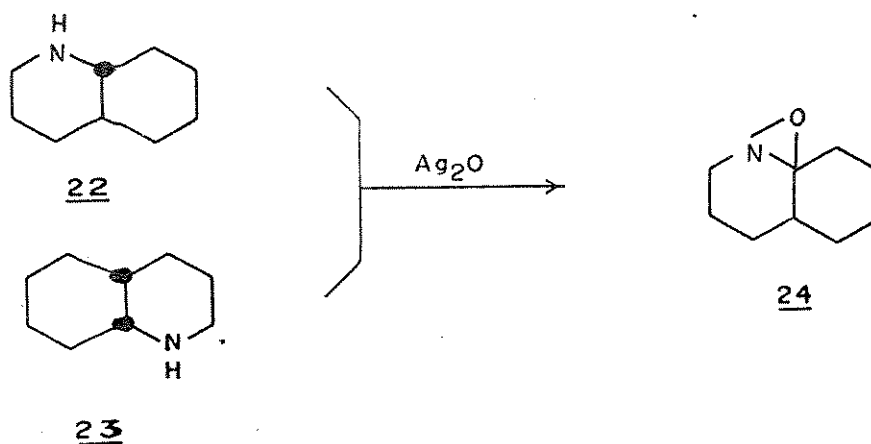


	R ¹	R ²	R ³	Rend. (%)
<u>14.</u>	$-(CH_2)_5-$		C ₆ H ₁₁	30
<u>15b.</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	36
<u>21a.</u>	n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₁₁	33
<u>21b.</u>	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₄ H ₁₁	23
<u>21c.</u>	n-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	36
<u>21d.</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	25

(esquema 9)

2.1.3. Oxidação de Aminas Secundárias com Óxido de Prata

Este método descreve a obtenção das primeiras oxaziridinas derivadas de compostos policíclicos da série das aminas secundárias⁴⁵. Obteve-se a oxaziridina 24 pelo tratamento da cis-23, ou trans-decahidroquinolina, 22, com óxido de prata entre 30-40°C (esquema 10).

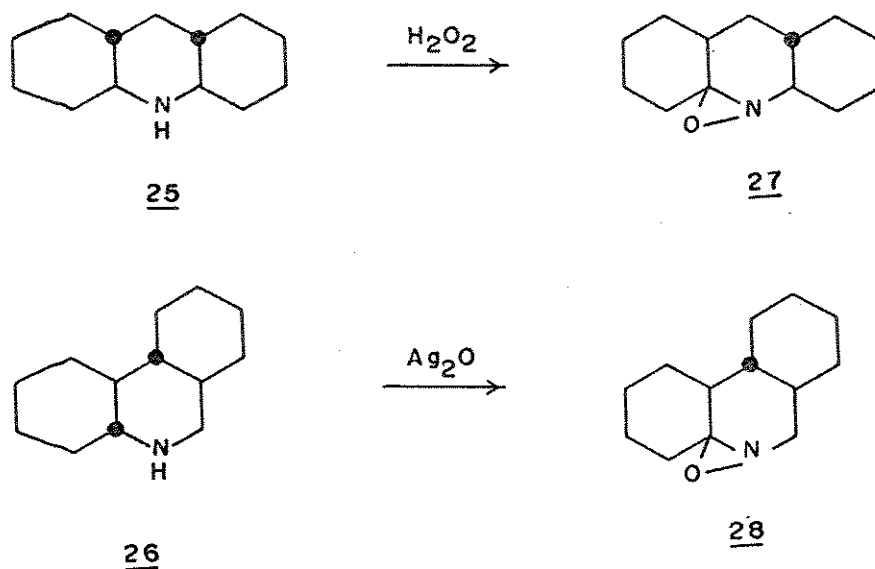


(Esquema 10)

Observou-se⁴⁵ que certos compostos policíclicos reagem de maneira diferente frente à agentes oxidantes. A α -perhidroacridina, 25, reage com peróxido de hidrogênio 30% à temperatura ambiente, dando como produto a oxaziridina 27. A α -perhidrofernantridina 26 reage com óxido de prata a 90°C produzindo a oxaziridina 28 (esquema 11).

Os novos heterociclos foram caracterizados através

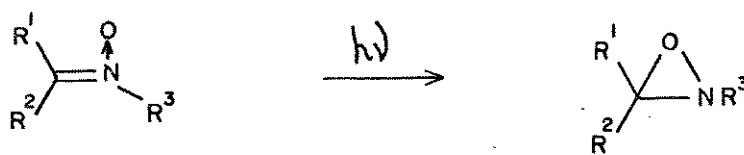
dos produtos obtidos da hidrólise ácida, redução com borohidreto de lítio e titulação iodométrica. Estes resultados coincidem com os obtidos por Krimm⁵, quando da síntese de outras oxaziridinas.



(Esquema 11)

2.1.4. Fotólise de Nitronas

Splitter e Calvin⁴⁶, ao estudarem o rearranjo fotoquímico de nitronas, obtiveram compostos que, posteriormente, foram caracterizados como oxaziridinas (esquema 12).

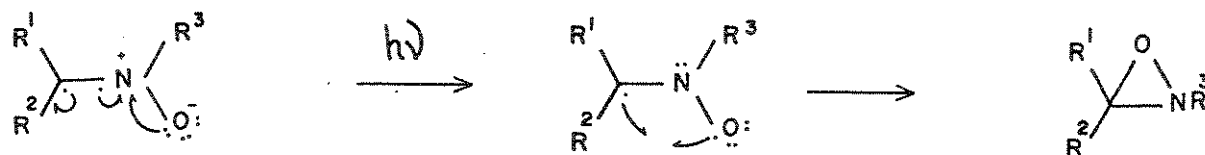


R ¹	R ²	R ³	Rend. (%)
H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	35
H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	CC(CH ₃) ₃	40
H	C ₆ H ₄	CC(CH ₃) ₃	95

(esquema 12)

Shinzawa e Tanaka⁴⁷ estudaram os efeitos de temperatura, tempo de irradiação e solvente no rearranjo fotoquímico da α -N-difenilnitrona. Os autores observaram que variações no tempo de irradiação, na concentração da nitrona e a presença de oxigênio não afetaram o rendimento da oxaziridina. Por outro lado uma solução etanólica da nitrona forneceu a oxaziridina com rendimento menor do que em ciclohexano ou ciclohexano-hexanol. Os autores sugeriram que a diminuição do rendimento seria devido à formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas do solvente e da nitrona.

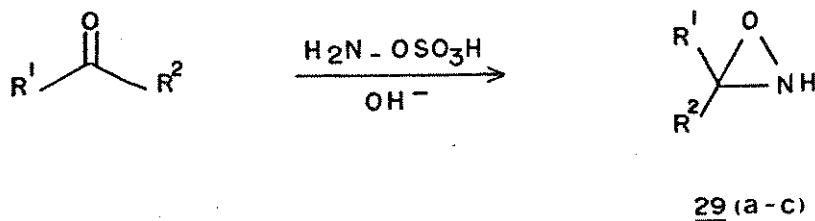
Algumas considerações⁴⁸ foram feitas quanto ao mecanismo da fotólise de nitronas. Sugeriu-se um mecanismo radicalar em que a ativação dos elétrons π da ligação dupla carbono-nitrogênio é influenciada pelos substituintes adjacentes ou ligados diretamente ao átomo de nitrogênio (esquema 13)



(Esquema 13)

2.1.5. Compostos Carbonílicos e Ácido Hidroxilamino-O-Sulfônico

Este método permite obter oxaziridinas não substituídas no átomo de nitrogênio e consiste na adição de um grupo imeno a uma ligação dupla carbono-oxigênio. Em 1961 Scmitz e Ohme⁴⁹ prepararam a 3,3-pentametilenoaxaziridina, 29a, tratando ciclohexanona com uma solução alcalina de ácido hidroxilamino-O-sulfônico (Esquema 14). Compostos análogos, 29b e 29c, foram obtidos a partir de metiletilcetona e benzaldeído⁵⁰.



	R ₁	R ₂	Rendimento (%)
<u>29a</u>		-C(CH ₂)-	50
<u>29b</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	30
<u>29c</u>	C ₆ H ₅	H	30

(esquema 14)

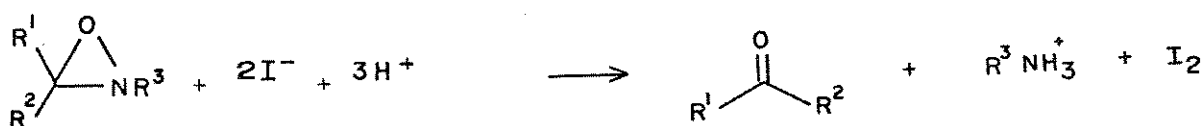
Posteriormente, os autores⁵¹ verificaram que o tratamento de ciclohexanona com cloramina ou também com solução de amônia e hipoclorito de sódio forneceu a oxaziridina 29a com rendimento acima de 85%.

Dentre os métodos de síntese de oxaziridinas, a oxidação de iminas com ácido m-cloroperbenzóico, constitui-se no método mais geral e o que apresenta os maiores rendimentos. Por outro lado, a oxidação de iminas ou olefinas com ozônio se aplica a um pequeno número de heterociclos e os rendimentos não são satisfatórios. Como método preparativo, a fotólise de nitronas se restringe a um pequeno número de compostos; no entanto, segundo esse método é possível preparar oxaziridinas para as quais o método de oxidação de iminas não é viável.

2.2. Reações de Oxaziridinas

2.2.1. Redução de Oxaziridinas

As oxaziridinas são compostos que apresentam caráter oxidante acentuado, equivalente ao peróxido de hidrogênio. Elas reagem com íons iodeto em meio ácido, liberando iodo e produzindo um composto carbonílico e uma amina¹ (esquema 15).

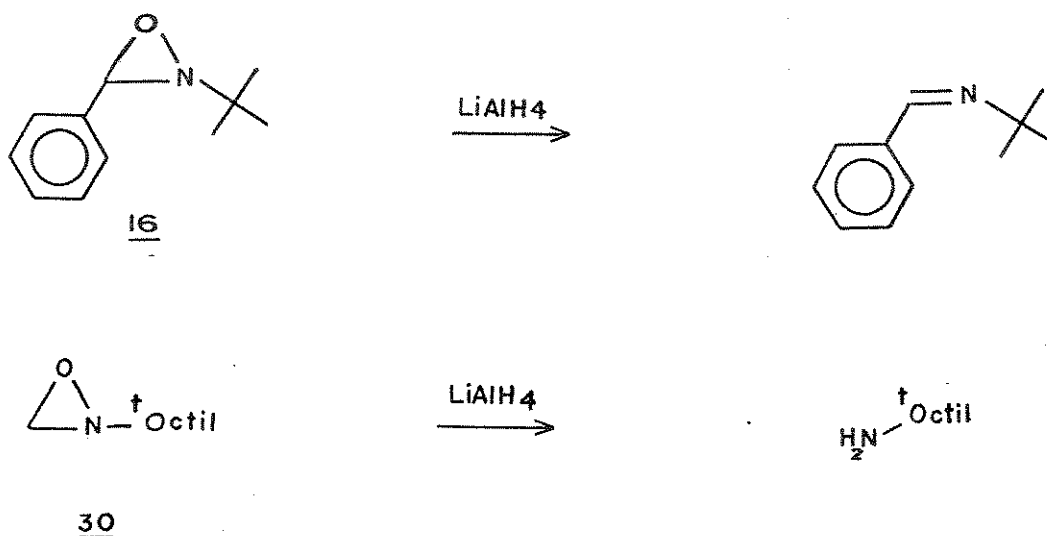


(esquema 15)

Esta reação tem importância analítica, pois é a base da titulação iodométrica utilizada na determinação do título destes heterociclos. Normalmente, as oxaziridinas são tituladas utilizando uma solução de iodeto de potássio 0,1N acidificada com ácido acético.

As oxaziridinas são reduzidas com hidreto de lítio e alumínio, em éter etílico, podendo-se obter iminas ou aminas como produtos¹⁹. A 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, forneceu a N-benzilideno-t-butilamina, enquanto que a 2-t-octiloxazi-

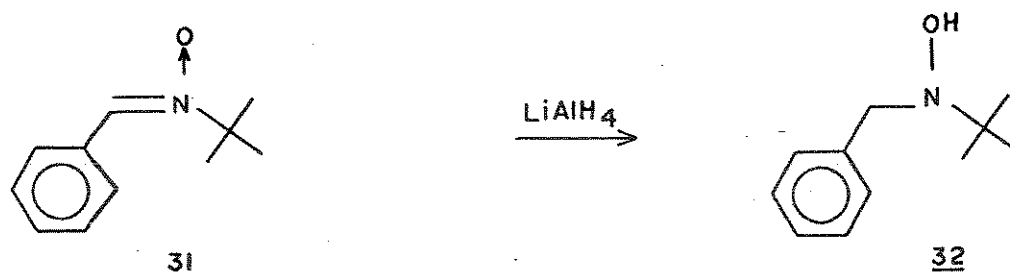
ridina, 30, forneceu a *t*-octilamina (Esquema 16).



(Esquema 16)

Emmons¹⁹ afirmou ser esperado o fato de obter-se produtos diferentes na redução dos heterociclos 16 e 30 nas mesmas condições reacionais. Efeitos estéricos e eletrônicos dos substituintes alteram o caminho da reação, favorecendo a redução completa ou parcial do heterociclo.

Os resultados obtidos na redução da oxaziridina 16 e da nitrona 31 foram utilizados na elucidação da estrutura das oxaziridinas. Produtos diferentes foram obtidos na redução de 16 e 31, sendo que a redução deste último composto dá como produto a *N*-benzil-*N*-*t*-butilhidroxilamina 32¹⁹ (Esquema 17).



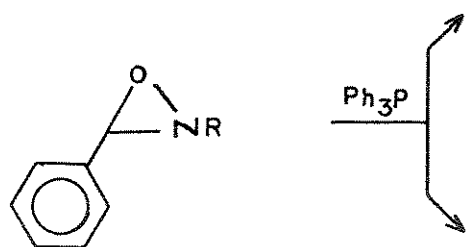
(Esquema 17)

As oxaziridinas também são reduzidas pela transferência do átomo de oxigênio do heterociclo por uma espécie nucleofílica. Reações de trialquinoxaziridinas com brucina são citadas na literatura como tentativa da resolução parcial destes heterociclos¹⁹. O refluxo da 2-t-butil-3-feniloxaziridina em diclorometano e brucina deu como produto o N-óxido do alcalóide e N-benzilideno-t-butilamina com bom rendimento¹⁹. No entanto, resultados satisfatórios em relação à resolução parcial, foram obtidos somente com a 2-n-propil-3-metil-3-isobutiloxaziridina¹⁹.

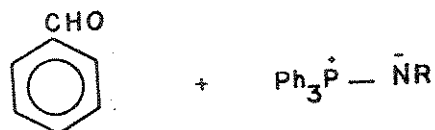
Horner e Jurgens⁵² observaram que a trifenilfosfina reage com as oxaziridinas da mesma forma que a brucina, com formação do trifenilfosfinóxido e da imina correspondente.

Posteriormente, Hata e Watanabe⁵³ investigaram os efeitos causados pelos substituintes do heterociclo na reação com trifenilfosfina. Reações de 2-alkil-3-feniloxaziridinas 16, e 33(a-d) com trifenilfosfina em clorofórmio à temperatura resulta-

ram em produtos provenientes do ataque da trifenilfosfina tanto no tanto no átomo de oxigênio quanto no átomo de nitrogênio (esquema 18).



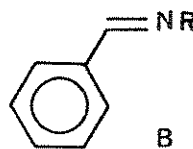
16, 33



p-nitrobenzaldeído



A



+ Ph₃PO

B

	R	<u>A</u>	<u>B</u> (Rend. %)
<u>16</u>	<u>trans</u> -C(CH ₃) ₂	-	91
<u>33a</u>	<u>cis</u> -CH ₃	84	-
	<u>trans</u> -CH ₃	58	39
<u>33b</u>	<u>cis</u> -C ₂ H ₅	70	16
	<u>trans</u> -C ₂ H ₅	13	89
<u>33c</u>	<u>cis</u> -CH(CH ₃) ₂	2	97
	<u>trans</u> -CH(CH ₃) ₂	13	65
<u>33d</u>	<u>cis</u> -C ₆ H ₁₁	10	75
	<u>trans</u> -C ₆ H ₁₁	5	92

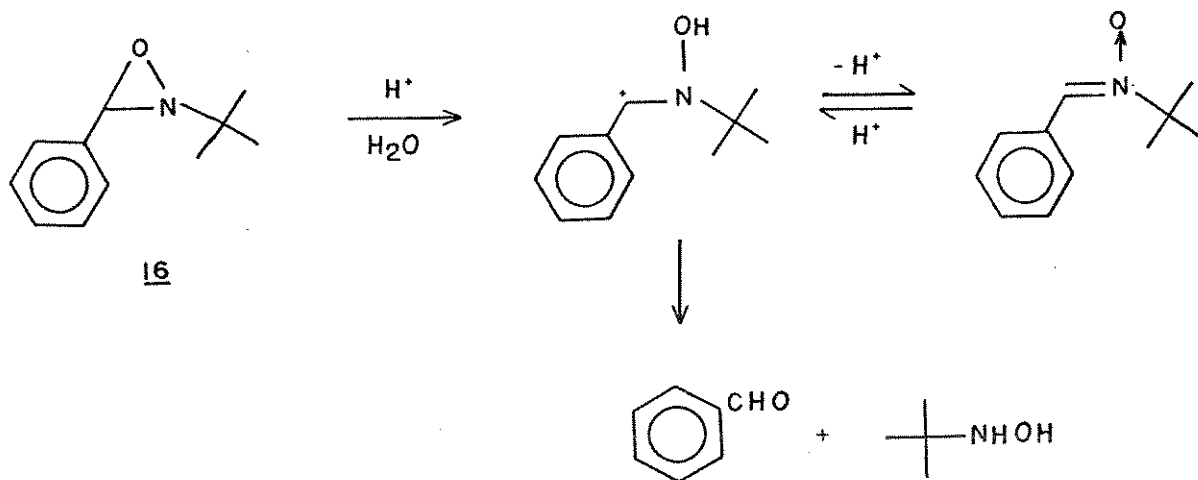
(esquema 18)

Para as oxaziridinas trans-16, trans-33b, e cis e trans-33(c,d) o ataque da trifenilfosfina ocorreu preferencialmente no átomo de oxigênio, formando a imina e o fosfinóxido; porém, para 33(a,b) e cis-33b o ataque ocorreu no átomo de nitrogênio, dando um composto carbonílico e um ilídio⁵³. Foi observado que o impedimento estérico causado por substituintes no átomo de nitrogênio induz o ataque do agente nucleofílico no átomo de oxigênio. Não foi observado em nenhum dos casos ataque do agente nucleofílico no átomo de carbono do anel, mesmo com oxaziridinas sem impedimento estérico, como é o caso da 2-t-butiloxaziridina. Os isômeros trans reagem mais lentamente do que os isômeros cis, pois interações estéricas entre os substituintes na posição 2 e 3 dificultam o ataque nucleofílico⁵³.

Para outros heterociclos, tais como, as aziridinas⁵⁵ e oxiranos⁵⁴, o átomo de carbono é o centro reativo, no entanto a presença de dois heteroátomos muda completamente a reatividade das oxaziridinas. Alguns autores⁵³ sugeriram que a preferência pelo ataque no átomo de nitrogênio ocorreria devido à re-hibridização do átomo de nitrogênio, causada por uma tensão anelar. Este efeito diminuiria a basicidade do par de elétrons do nitrogênio, favorecendo o ataque do nucleófilo. Os pequenos ângulos de ligação entre os átomos do anel e dos substituintes proporcionariam espaço suficiente para a aproximação do nucleófilo.

2.2.2. Reações de Oxaziridinas com Ácidos

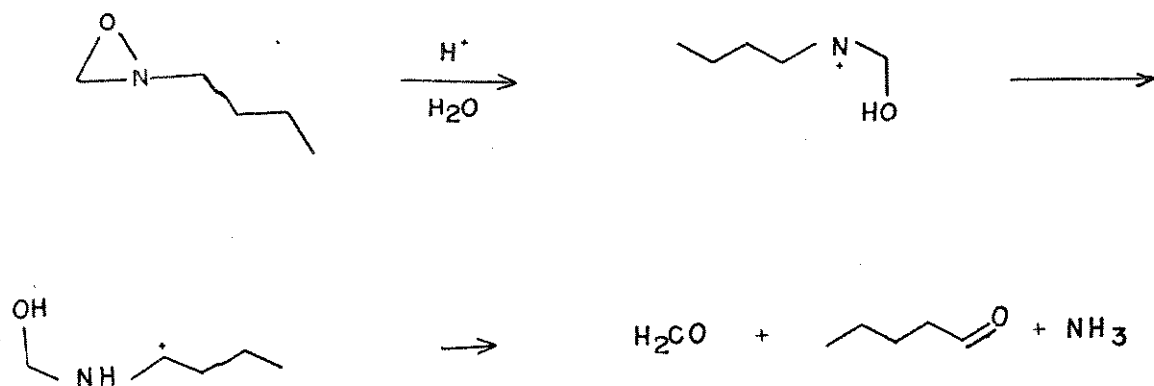
As oxaziridinas são estáveis frente a ácidos minerais fortes, enquanto o mesmo não se observa para os sistemas anelares maiores. Os resultados obtidos por Emmons¹⁹, na hidrólise ácida de algumas oxaziridinas foram utilizadas na elucidação da estrutura destes compostos. O tratamento da 2-t-butil-3-fenil-oxaziridina, 16, com solução de ácido sulfúrico e metanol forneceu como produtos: benzaldeído e β -t-butilhidroxilamina com 93 e 82% de rendimento, respectivamente (esquema 19). O autor sugeriu inicialmente a formação de um intermediário instável que é convertido em nitrona pela perda de um próton e após reagir com água forneceu os produtos de hidrólise.



(Esquema 19)

As 3-ariloxaziridinas e 2-alquinoxaziridinas comportam-se de maneira diferente na presença de ácidos, evidenciando a observação de que a natureza dos substituintes é fator determinante na formação dos intermediários envolvidos⁴.

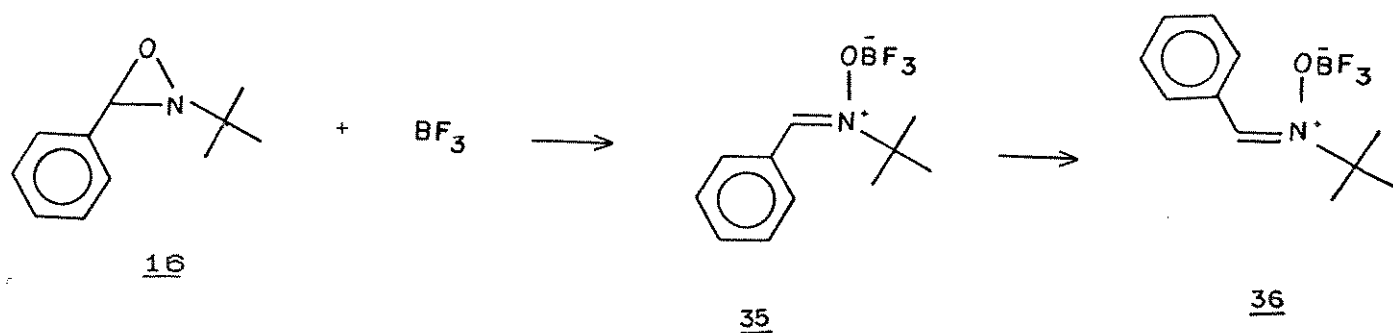
No caso da 2-n-butiloxaziridina, 34, a ausência de um substituinte na posição 3 não favorece a formação do íon carbônio e a reação pode ocorrer de outra forma. A ruptura da ligação nitrogênio-oxigênio dá origem ao íon nitrênio, no qual a deficiência eletrônica do nitrogênio é suprida pela migração de um hidreto ligado ao átomo de carbono vizinho¹⁹. Neste caso forma-se como produto, formaldeído, propionaldeído e amônia (esquema 20). Outros grupos na posição α ao átomo de nitrogênio, tais como fenil e metil podem migrar para o átomo de nitrogênio. A hidrólise da 2(α -feniletil)-3-isopropiloxaziridina forneceu anilina como único produto, e constatou-se que o grupo fenila migra mais facilmente do que o grupo metila¹⁹.



(Esquema 20)

Butler e Chalis⁵⁶ determinaram uma cinética de primeira ordem para a hidrólise de 2-t-alkiloxaziridinas em ácido perclórico. Foi observado que a velocidade da hidrólise depende da concentração do ácido e dos substituintes do heterociclo. Os resultados obtidos pelos autores concordam com o mecanismo proposto anteriormente por Emmons¹⁹.

Além da hidrólise ácida, Emmons¹⁹ estudou a reatividade da 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, com trifluoreto de boro-eterato. Da reação entre quantidades equimolares de 16 e trifluoreto de boro eterato, em benzeno, obtém-se um composto cristalino com ponto de fusão entre 65-68°C (esquema 21). Este foi caracterizado espectroscopicamente como sendo o isômero cis da N-t-butil-benzaldoxima, 35. A recristalização de 35 em acetato de etila forneceu um produto com ponto de fusão entre 135-138°C, que foi caracterizado como o isômero trans 36 do composto 35.



(Esquema 21)

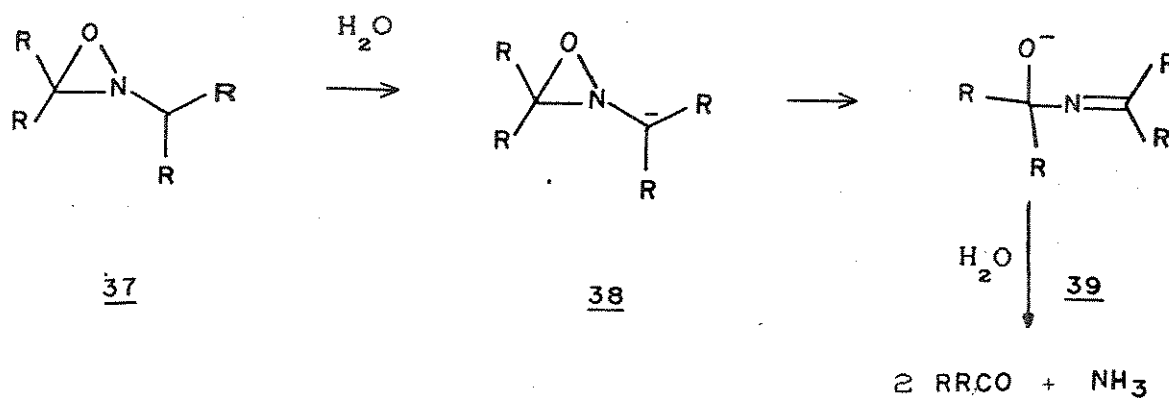
Normalmente, obtém-se o isômero trans por ser o mais

estável; no entanto não é surpreendente obter-se o isômero cis. Os autores¹³ sugeriram que a geometria do estado de transição na formação do isômero cis é muito semelhante à da oxaziridina, favorecendo energeticamente a formação da espécie 35. Tentativas de estender este estudo a outros heterociclos não forneceram resultados satisfatórios, tornando-o limitado à 2-t-butil-3-fenil-oxaziridina.

2.2.3. Reações de Oxaziridinas com Bases

As oxaziridinas não são muito reativas frente à reagentes alcalinos comuns. Foi observado que a 2-t-butil-3-fenil-oxaziridina não reage com hidróxido de potássio em metanol à temperatura ambiente¹³. Heterociclos com substituintes metileno ou metino na posição 2 reagem vigorosamente com álcalis, fornecendo amônia como produto principal com até 96% de rendimento. É possível determinar a pureza de algumas oxaziridinas por esta reação, pois o rendimento em amônia é quantitativo. Emmons¹³ sugeriu dois mecanismos para esta reação. O primeiro consiste na formação de um carbânion intermediário 38 resultante da abstração de um próton α ao átomo de nitrogênio e ruptura da ligação nitrogênio-oxigênio da oxaziridina 37. Da reação de 39 com água obtêm-se compostos carbonílicos e amônia (esquema 22). O segundo meca-

nismo consiste em um processo simultâneo, no qual a abstração do próton e ruptura da ligação nitrogênio-oxigênio ocorrem simultaneamente. Entretanto, devido a poucas informações, Emmons não definiu qual dos mecanismos seria o mais provável.

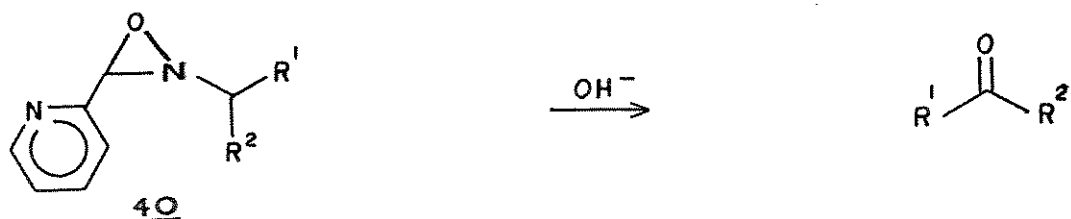


(esquema 22)

Emmons¹³ observou que ocorria uma reação de condensação, paralelamente à hidrólise básica, diminuindo o rendimento dos compostos carbonílicos provenientes desta reação. Em trabalho posterior, realizado por Dinizo e Watt, otimizou-se a obtenção de cetonas a partir de aminas via oxaziridinas⁵⁷.

A obtenção de álcoois alílicos a partir de olefinas via epóxidos ocorre com a transposição de uma ligação dupla carbono-carbono⁵⁸. Em analogia a este sistema sugeriu-se que a oxaziridina poderia ser utilizada para efetuar a transposição de uma dupla ligação carbono-nitrogênio⁵⁷. A ruptura do sistema anelar

das oxaziridinas 40(a-h) ocorre na presença de hidróxido de potássio dissolvido em uma mistura de água-acetona em metanol ou N,N-dimetilformamida como co-solvente (esquema 23). As cetonas são obtidas com até 77% de rendimento, evitando-se a condensação aldólica pelo trapeamento do 2-piridinocarboxaldeído com acetona.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
<u>40a.</u>	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	<u>40e</u>	-CH ₂ -(CH ₂) ₉ -CH ₂ -	
<u>40b</u>	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	<u>40f</u>	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Ph
<u>40c</u>	-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -		<u>40g</u>	H	C ₆ H ₅
<u>40d</u>	-CH ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -		<u>40h</u>	CH ₃	C ₆ H ₅

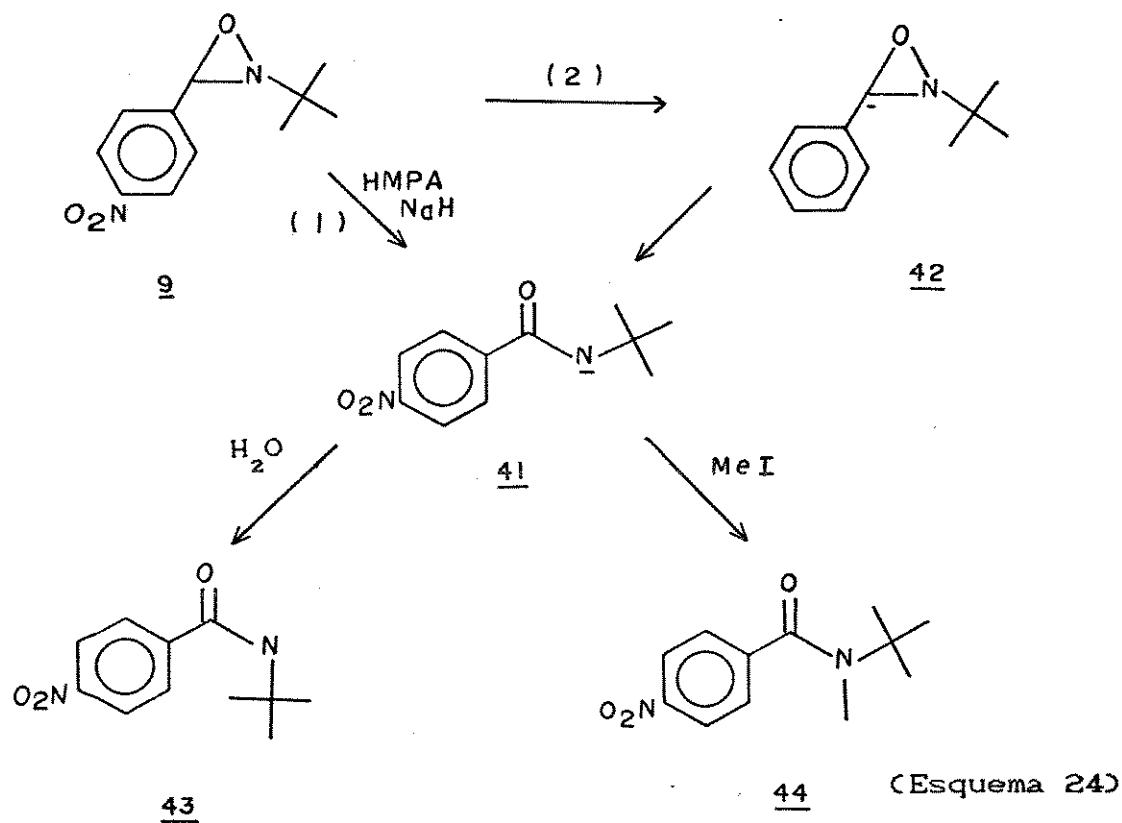
(esquema 23)

Este estudo contribuiu para o desenvolvimento de métodos de síntese de cetonas a partir de aminas. A deaminação de aminas via oxaziridina fornece produtos com bom rendimento e se aplica à certas aminas para as quais outros métodos não são viáveis.

Rubbotom⁵⁹ retomou o estudo da reatividade de 2-t-

alquinoxaziridinas frente a reagentes alcalinos. A 2-t-butil-3-p-nitrofeniloxaziridina, 9, inicialmente inerte à bases como alcóxidos e hidróxidos, reagiu com um equivalente de hidreto de sódio e hexametilfosforamida (HMPA) e forneceu a N-t-butil-p-nitrobenzamida, 43, com 82,5% de rendimento.

A partir dos resultados obtidos o autor sugeriu dois mecanismos⁵⁹. O mecanismo 1 mostra a perda de um próton da oxaziridina 9 e ruptura concertada do anel, dando o ânion 41 que, na presença de água ou iodeto de metila, leva a formação das amidas 43 e 44, respectivamente. O mecanismo 2 consiste na formação do ânion 42 pela perda de um próton seguido de um rearranjo e formação do ânion 41 (esquema 24).



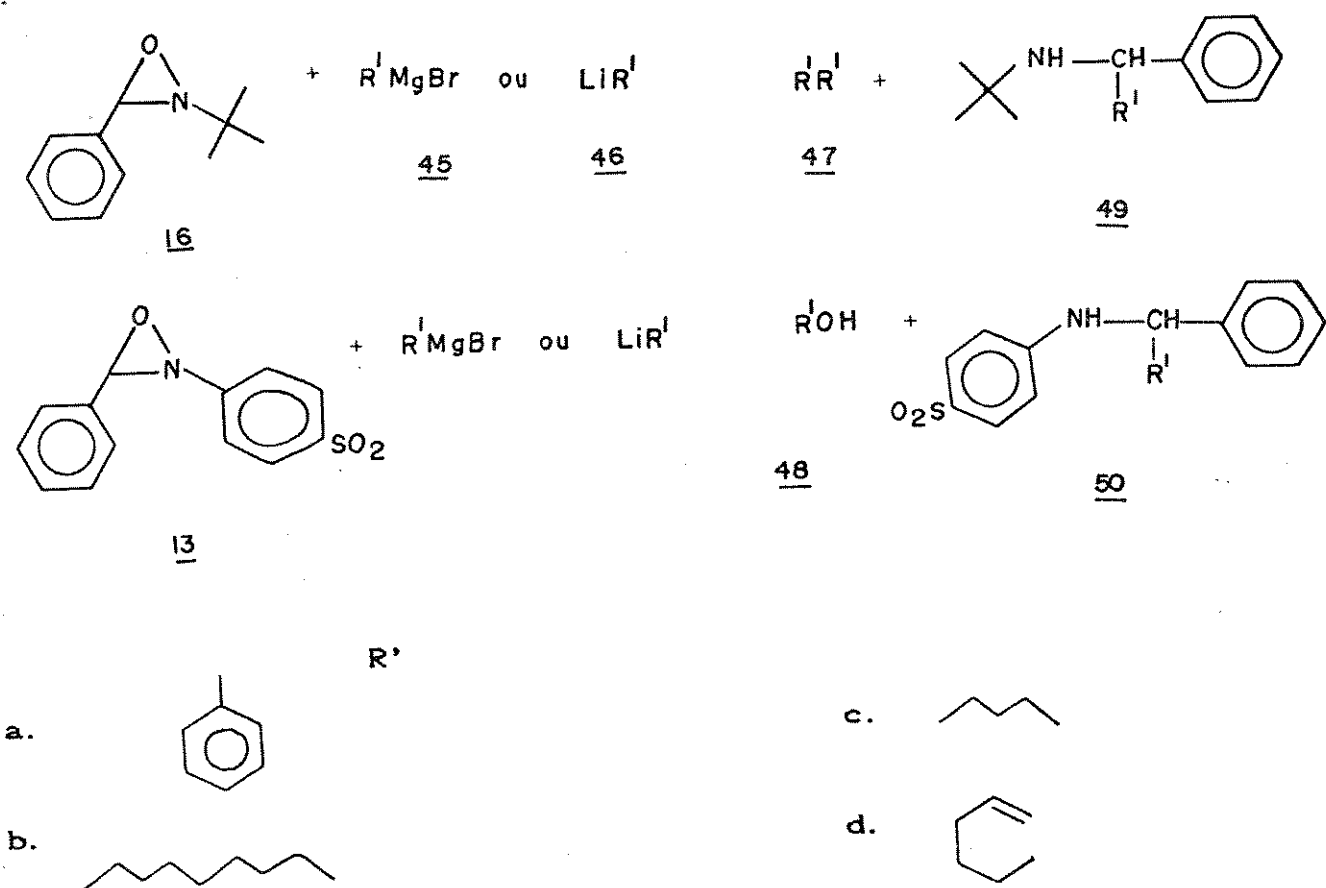
Tentativas em trapear o ânion 41 com iodeto de metila não foram bem sucedidas, uma vez que se obteve apenas a amida 44, além da oxaziridina não reagida como produtos. Reações da oxaziridina em água deuterada resultaram em benzamida deuterada, sem a formação de oxaziridina deuterada. Não foi excluída a formação do ânion 42, no entanto o seu rearranjo é tão rápido que ocorre antes de reagir com iodeto de metila. Com base nestes resultados, o autor sugeriu que o mecanismo 1 seria o mais provável⁵⁹.

2.2.4. Reações de Oxaziridinas com Reagentes de Grignard e Organolítico.

As reações de heterociclos de três membros, como as aziridinas⁶⁰, tiiranos⁶² e oxiranos⁶¹, com reagentes de Grignard têm sido extensivamente estudadas, contribuindo para o desenvolvimento de métodos de síntese de compostos orgânicos. Geralmente, os produtos destas reações resultam do ataque do reagente de Grignard ou do organolítico no átomo de carbono adjacente ao heteroátomo, com abertura do sistema anelar. Entretanto, com os tiiranos o ataque ocorre diretamente no átomo de enxofre.

Em 1979, Davis e colaboradores⁶³ publicaram um trabalho que trata da reatividade das oxaziridinas com reagentes de Grignard e organolítico. Os autores observaram que a 2-t-butil-

3-feniloxaziridina, 16, reage com 45 e 46, em éter etílico, dando os produtos de acoplamento 47, enquanto que a 2-benzenosulfonil-3-feniloxaziridina 13 forneceu os produtos de hidroxilação 48. Além destes produtos foi detectada a formação dos adutos 49 e 50. (esquema 25)



(esquema 25)

As condições de reação e o rendimento dos produtos

são descritos na tabela 1

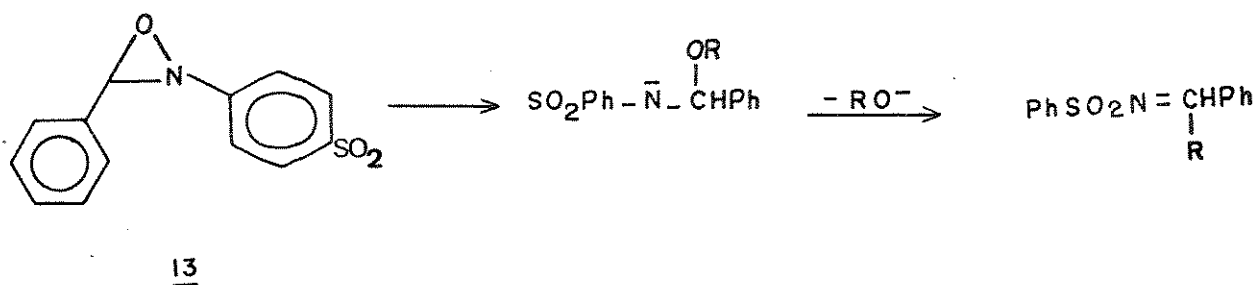
Tabela 1

Produtos da Reação de Oxaziridinas com Reagentes de Grignard e Organolítico

Oxaz.	Reag. Organ.	temp. (°C)	R' R'	Produtos (rend. %)	
				R'OH	Aduto
16	R' _a MgBr	0	47a(92-90)		
16	R' _b MgBr	0	47b(85-90)		
16	R' _a Li	-78		48a(70-75)	49a(95)
16	R' _c Li	-78	47c(82-87)		49c(73)
13	R' _a MgBr	0		48a(50-58)	49a(87-90)
13	R' _b MgBr	0		48b(88-92)	49b(63-67)
13	R' _a Li	-78		48a(92-96)	49a(72)
13	R' _c Li	-78	47c(15)	48c(51-61)	49b(65)

Walling e Cioffari⁶⁴ estudaram as reações de hidroxilação de reagentes de Grignard com oxigênio molecular e sugeriram um mecanismo radicalar. O mesmo mecanismo foi proposto por Miller⁶⁵ na tentativa de elucidar a reação entre o reagente de Grignard e organolítico com acetato-O-quinol. Em analogia a estes sistemas, os autores imaginaram inicialmente que a hidroxilação de organometálicos com oxaziridinas ocorreria segundo um mecanismo radicalar; no entanto dados experimentais não concordam com este mecanismo. A reação da oxaziridina 13 com brometo de 5-hexenil-magnésio produziu 65-73% de 1-hexeno-6-ol e 7% de ciclopentilme-

tanol. A formação de 1-hexeno-6-ol esta de acôrdo com o mecanismo proposto no esquema 26, bem como o baixo rendimento do ciclopentilmetanol não esta de acôrdo com o mecanismo radicalar.

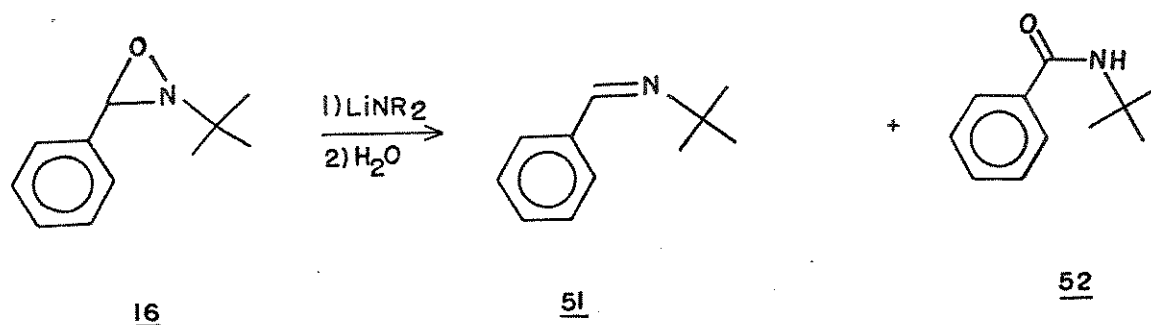


(Esquema 26)

Por outro lado, reação da oxaziridina 16 com brometo de 5-hexenilmagnésio dá como produto 43% de 1-2-biciclopentil-etano e 45% da N-t-butilbenzamida. Para esta reação os autores sugeriram a formação de um "caged radical" como intermediário em analogia à reações de acoplamento de reagentes organometálicos com metais de transição^{66,67}. Diferenças marcantes foram observadas quanto à reatividade das oxaziridinas 16 e 13. É suposto que a presença de um grupo sulfonil aumente a eletrofilicidade do átomo de oxigênio da oxaziridina 13, desfavorecendo a reação com transferência de elétrons.

Newcomb e Reeder⁶⁸ investigaram o comportamento da 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, com lítioetilamida (LDEA), lítio diisopropilamida (LDA) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidida (LTMP) em

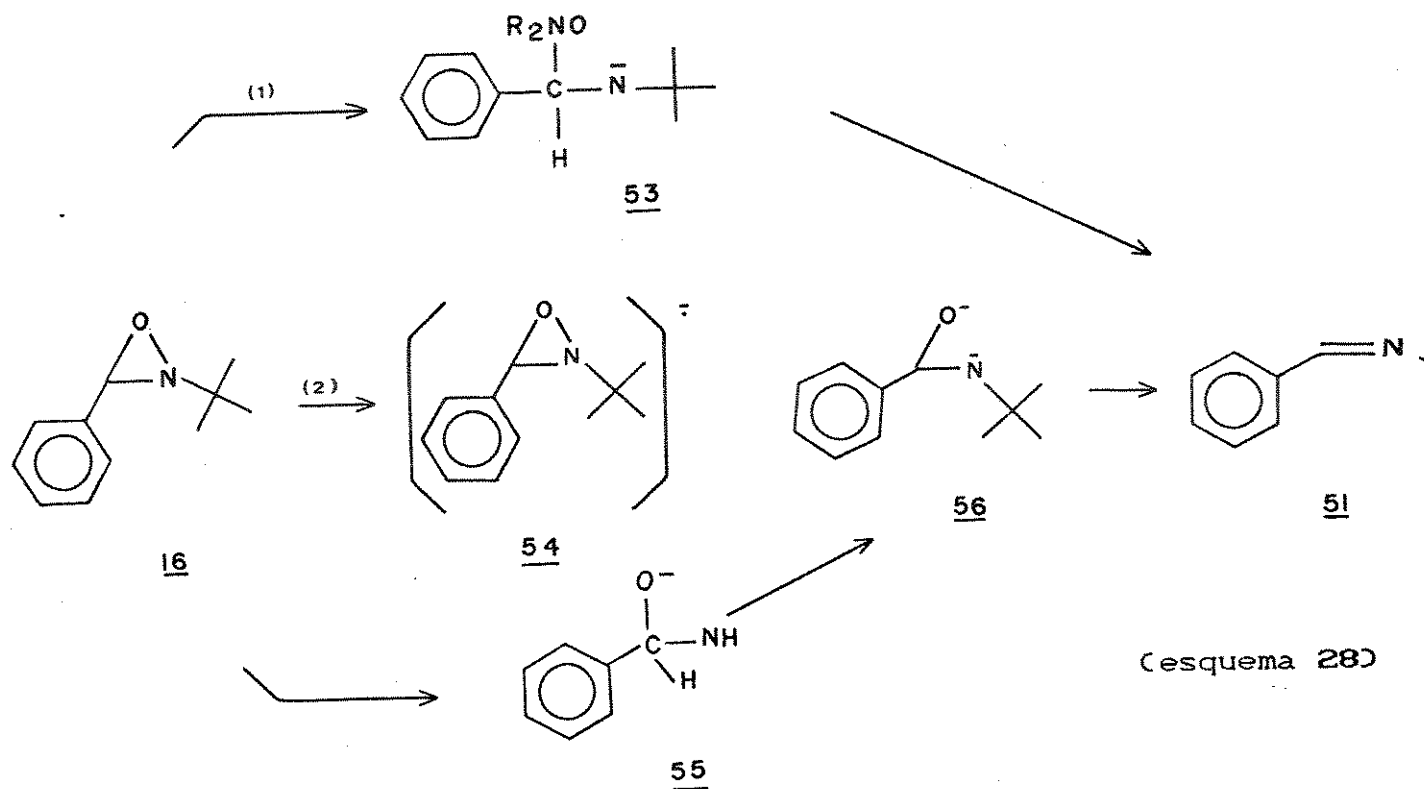
atmosfera inerte à 0°C na presença de tetrahidrofurano. Após acidificação do meio reacional, obtêm-se uma mistura da N-benzilideno-t-butilamina, 51, e N-t-butilbenzamida, 52, (esquema 27). Os rendimentos das reações variam de 58 a 89% em função da base utilizada e da concentração da mesma. Dentre as três bases utilizadas a lítio-2,2,6,6-tetrametilpiperidida 0,20 M mostrou maior eficiência quanto ao rendimento dos produtos.



(esquema 27)

Foram sugeridos três caminhos reacionais para esta reação⁶⁸. O caminho 1 consiste em um ataque nucleofílico no átomo de oxigênio do heterociclo com formação do intermediário 53, eliminação da espécie ONR_2^- e formação da imina 51. O caminho 2 envolve a transferência de elétron da base para a oxaziridina 16 formando o ânion 54 e subsequentemente 53 ou redução ao diânion 56. Um caminho menos provável, o 3, consiste na transferência de hidreto β da amida para a oxaziridina 16 com formação do intermediário 55, perda do próton e subsequente formação do

diânion 56 e finalmente o produto 51 (esquema 28).

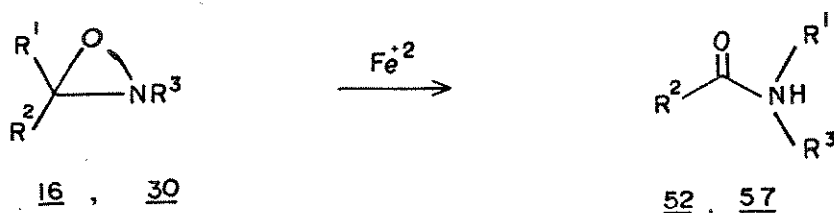


(Esquema 28)

Os resultados obtidos não concordam com os caminhos 1 e 3, visto que a reação de transferência de hidreto β ou ataque nucleofílico com a lítio-2,2,6,6,piperidina não são favorecidos. Era esperado, também, a formação de hidroxilamina ou de imina a partir das bases utilizadas, caso os caminhos 1 e 3 fossem favorecidos; no entanto nas reações da oxaziridina **16** com LDEA, LDA e LTPM foi detectada a formação de aminas protonadas e regeneração das bases. Desta forma, os autores sugeriram que o caminho 2 seria o mais favorecido⁶⁸.

2.2.5. Reações de Oxaziridinas com Ferro (II)

Em um trabalho publicado em 1957, Emmons relatou resultados referentes à reações de oxaziridinas com sais de Ferro (II)¹⁹ (esquema 29). O autor observou que a 2-t-butil-3-feniloxaziridina 16, e a 2-t-octiloxaziridina 30 reagem com sulfato ferroso amoniacal na proporção 10:1 em presença de água, à temperatura ambiente, fornecendo a N-t-butilbenzamida e a N-t-octilformamida, 52 e 57, com rendimento de 68 e 87%, respectivamente.

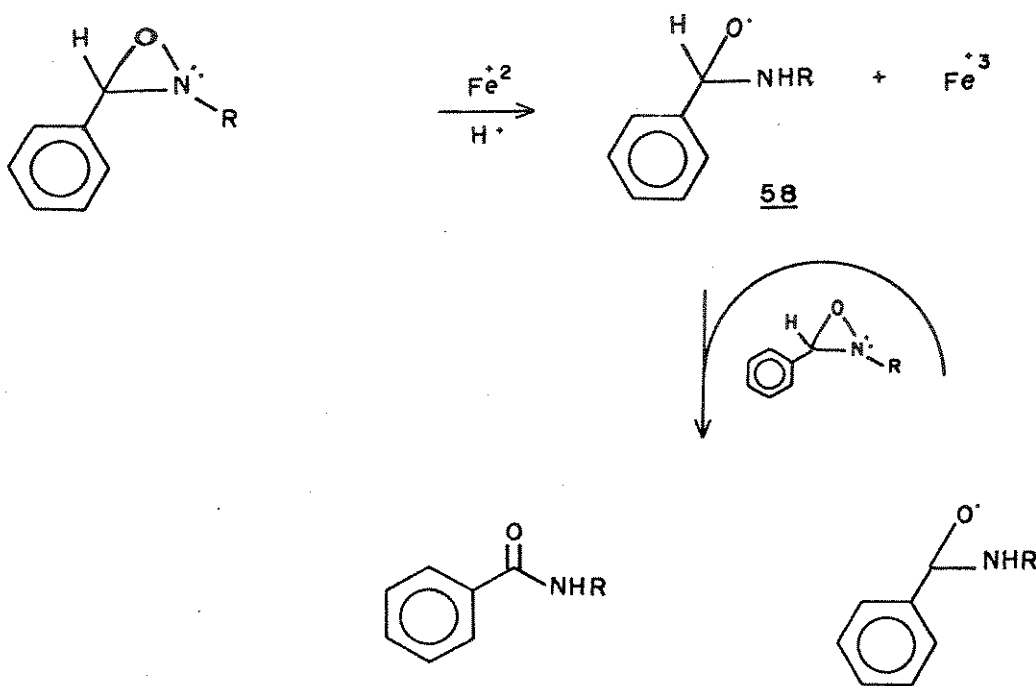


	R^1	R^2	R^3
<u>16</u> , <u>52</u>	H	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<u>30</u> , <u>57</u>	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(esquema 29)

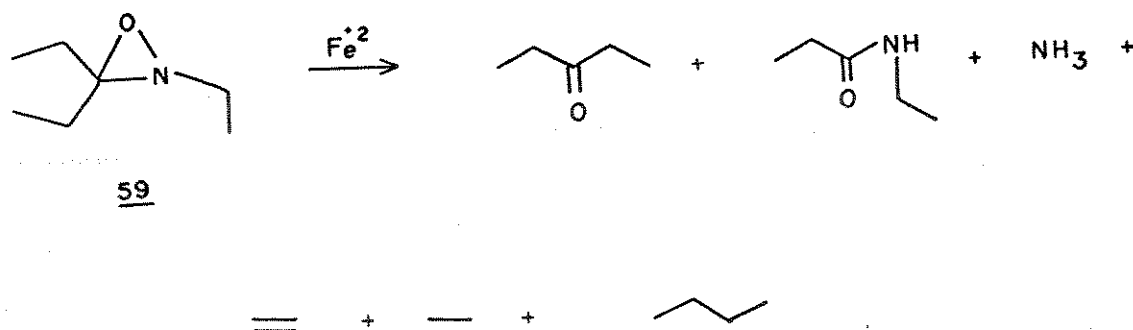
Emmons propôs para esta reação um mecanismo radicalar análogo às reações de ferro (II) com peróxidos orgânicos⁶⁹. O autor supôs inicialmente uma transferência de elétron entre a oxaziridina 16 e 30 e o ferro (II) com formação do radi-

cal aminoalcóxido 58. O segundo passo consiste na transferência de hidrogênio do radical 58 fornecendo uma amida e regenerando novo radical aminoalcóxido¹³ (esquema 30).



(Esquema 30)

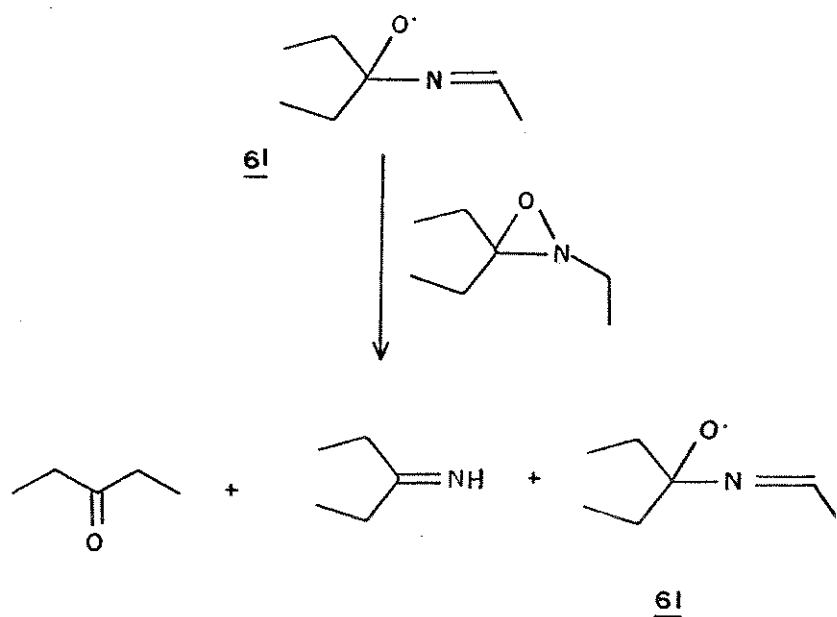
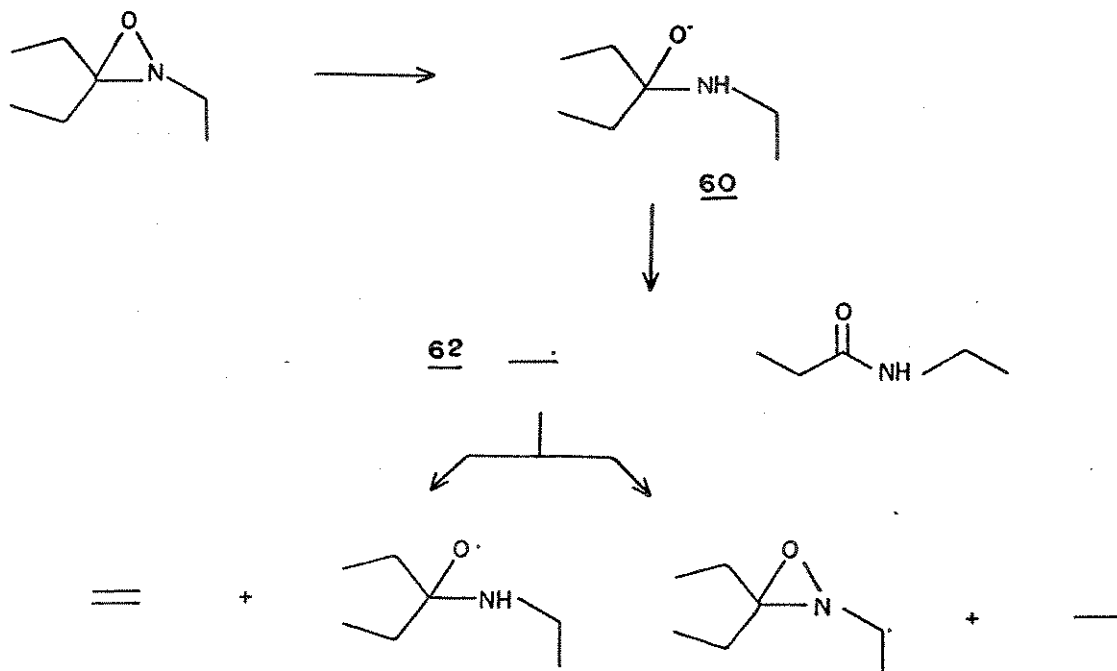
No entanto, quando trialkiloxaziridinas reagem com ferro (II) nas mesmas condições, obtêm-se os compostos carbonílicos correspondentes, amônia e uma mistura de hidrocarbonetos¹³ (esquema 31). Por exemplo, a 2,3,3-trietiloxaziridina, 59, forneceu dietilcetona (50%), N-etilpropionamida (32%), amônia (55%) e uma mistura de butano, etano e etileno.



(Esquema 31)

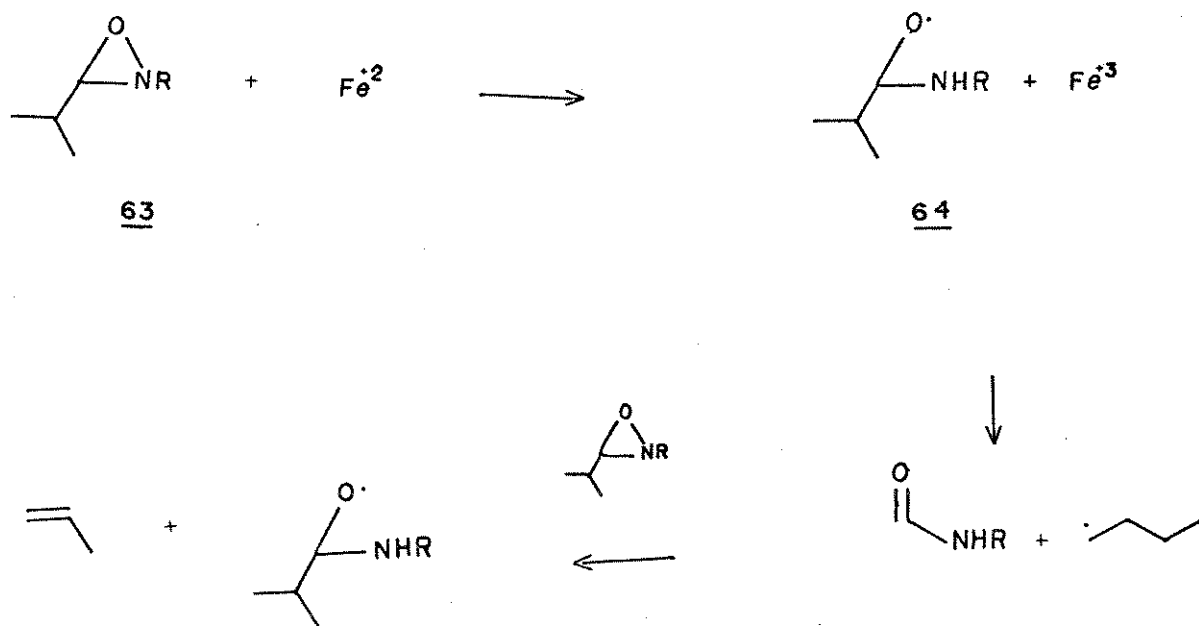
Baseado nos produtos obtidos da reação da 2,3,3-tri-etiloxaziridina, 59, com ferro (II), foi sugerido um mecanismo mais complexo, onde ocorreria a formação de várias espécies radiculares.

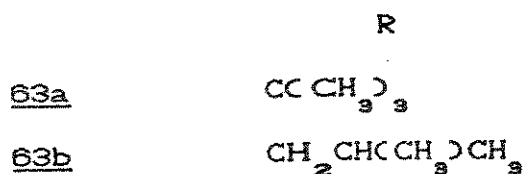
O mecanismo proposto¹³ para a reação de 59 com ferro (II) envolve a formação de espécies propagadoras 60 e 61. Analogamente ao mecanismo do esquema 31, forma-se inicialmente o radical aminoalcóxido 60¹³. No entanto, esta espécie fragmenta-se, fornecendo o radical alquil 62 juntamente com N-etilpropionamida. O radical 62 pode abstrair um átomo de hidrogênio α ao átomo de nitrogênio da oxaziridina, fornecendo a segunda espécie propagadora, o radical iminoalcóxido 61, ou transferir um átomo de hidrogênio à oxaziridina regenerando o radical 60. O radical 61 na presença de uma molécula de oxaziridina fornece dietilcetona, imina e regenera um novo radical iminoalcóxido (esquema 32)



(esquema 32)

A reação da 2-isobutil-3-isopropiloxaziridina, 63a, e da 2-t-butil-3-isopropiloxaziridina, 63b, com ferro (II) forneceu, respectivamente, a N-isobutilformamida (83%), a N-t-butilformamida (82%) e ambas propano e propileno¹⁹ (esquema 33). Estes resultados estão de acordo com o mecanismo radicalar em que ocorre fragmentação do radical 64, pela quebra de uma ligação carbono-carbono, gerando amida e um radical isopropil. Esta observação está de acordo com o comportamento de alcóxidos, onde se observa que a ruptura de uma ligação carbono-carbono é mais favorecida do que a ruptura de uma ligação carbono-hidrogênio⁶⁰.

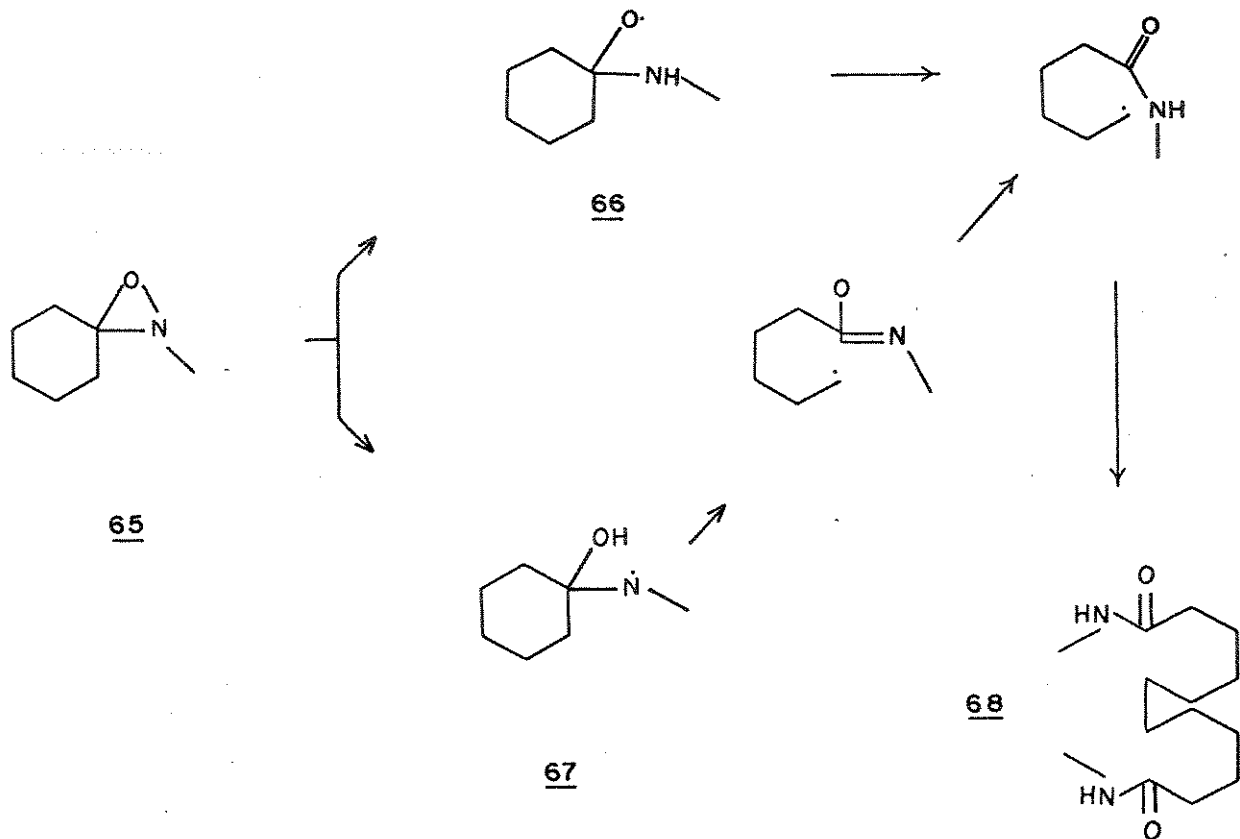




(Esquema 33)

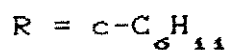
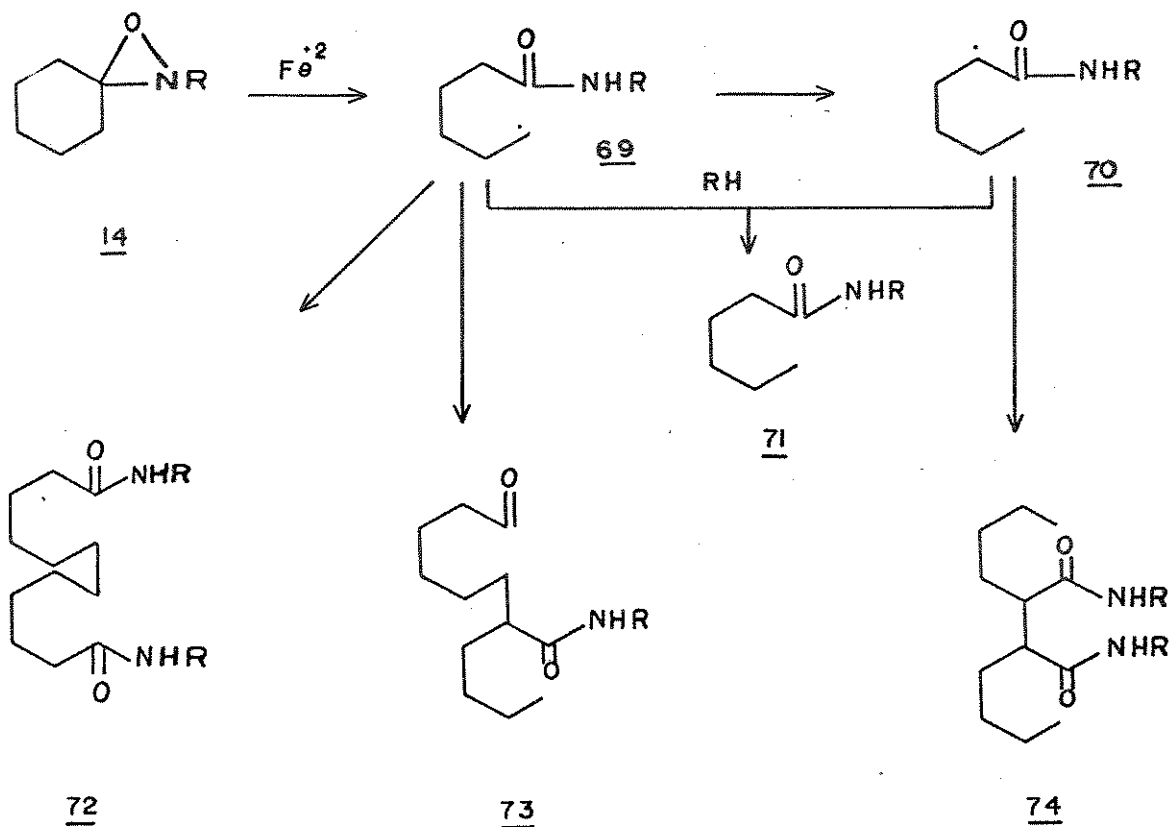
Schmitz e Murawski⁷⁰ investigaram o comportamento de de spirooxaziridinas com sais de ferro (II), dando continuidade aos estudos realizados por Emmons. Os autores observaram que a 2-metil-3,3-pentametilenoxaziridina, 65, reagiu com sulfato ferroso amoniacal e ácido sulfúrico dando como produtos a diamida 68 com rendimento de 85%. Segundo os autores, o produto obtido nesta reação resulta da dimerização do radical alcóxido 66. Por outro lado, Minisci e colaboradores⁷¹ propuseram um mecanismo, no qual ocorreria a formação do radical amino 67 com subsequente cisão β (esquema 34). Um comportamento semelhante foi observado na redução de hidroxilaminas com sais de titânio (III).

Por sua vez, Hawkins⁷³ investigou a reatividade da 2-ciclohexil-3,3-pentametilenoxaziridina, 14, e observou a formação da amida 71 e das diamidas 72, 73 e 74 com rendimento de 41,4%, 33,5, 18,0 e 6,2%, respectivamente (Esquema 35).



(Esquema 34)

Com base nestes resultados, Hawkins⁷² fez algumas considerações quanto ao mecanismo desta reação. Tanto o radical **69**, quanto o radical **70** produzem **71** na presença de uma espécie que forneça hidrogênio. Por sua vez, a dimerização dos radicais **69** e **70** produz as diamidas **72**, **73** e **74**. O autor sugeriu que um rearranjo 1-5 forneceria o radical **70**.

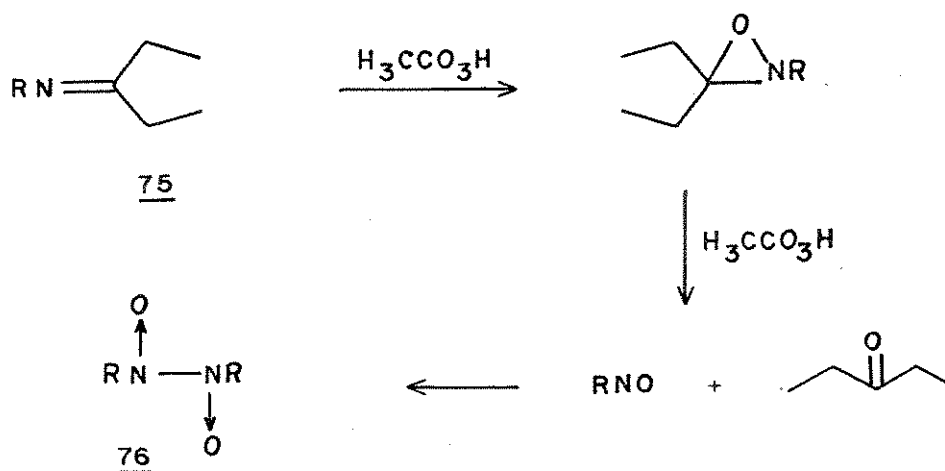


(Esquema 35)

2.2.6. Oxidação de Oxaziridinas

Dentre as várias investigações realizadas por Emmons que tratam da reatividade das oxaziridinas, foi observado que estes heterociclos reagem com ácido peracético, em diclorometano, à temperatura ambiente, fornecendo como produto principal um nitroso alceno. No mesmo trabalho foi constatado que o nitroso alceno po-

deria ser obtido pela oxidação direta da imina 75 com dois equivalentes do perácido (esquema 36). O produto da reação dimeriza imediatamente e assim isola-se sempre o dímero trans 76 na forma de um sólido cristalino. A conformação trans foi comprovada com base nos espectros de ultra-violeta em etanol, que se mostraram independentes do tempo por longos períodos ⁷³.



	R	Rend. (%)		R	Rend. (%)
<u>75a.</u>	CH(CH ₃) ₂	33	<u>75f.</u>	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂	83
<u>75b.</u>	CH ₂ (C ₆ H ₅)	37	<u>75g.</u>	CH ₂ CH ₂ (C ₆ H ₅)	71
<u>75c.</u>	n-C ₁₂ H ₂₅	37	<u>75h.</u>	(CH ₃) ₂ CCH ₂ CC(CH ₃) ₃	87
<u>75d.</u>	n-C ₁₈ H ₃₅	60			
<u>75e.</u>	C ₆ H ₁₂	68			

(esquema 36)

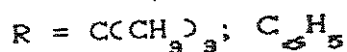
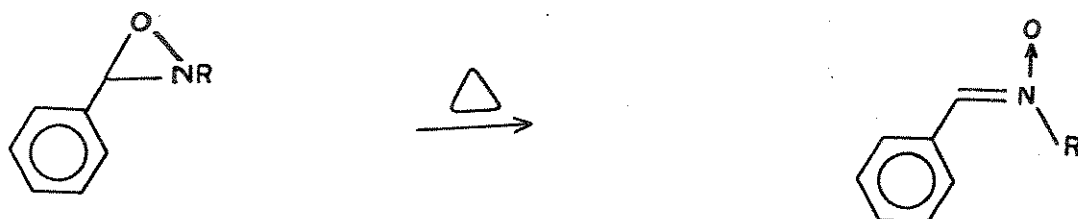
A oxidação de oxaziridinas com perácidos ⁷³ foi im-

portante como método preparativo de nitrosoalcanos, visto que não era descrito na literatura um método de síntese satisfatório para estes compostos. Govenlock⁷⁴ descreveu um método de obtenção de nitrosoalcanos à partir da pirólise de alquilnitritos, no entanto o método é limitado pela aparelhagem sofisticada e baixos rendimentos. As mesmas limitações foram observadas nos métodos descritos por Müller⁷⁵, que consistem nas reações de hidrocarbonetos com óxido nítrico e cloro na presença de luz ultravioleta. O método descrito por Babemger e Seligman⁷⁶ que envolve a oxidação de aminas primárias também apresentou algumas limitações porém, através deste método é possível preparar t-nitrosoalcanos difíceis de serem obtidos pela oxidação de 2-t-alkiloxaziridinas.

2.2.7. Decomposição Térmica de Oxaziridinas

As oxaziridinas são compostos sensíveis a altas temperaturas, sendo que algumas decompõem-se mesmo à temperatura ambiente¹⁴. Dependendo dos substituintes do heterociclo e das condições de reação, o tratamento térmico pode promover tanto a ruptura da ligação carbono-oxigênio quanto da nitrogênio-oxigênio. O refluxo de 3-ariloxaziridinas em dietilcarbital ou acetonitrila entre 80 e 100°C¹³ dá como produtos as nitronas isoméricas com

rendimento quantitativo (esquema 37). No, entanto o tratamento da 2-t-butil-3-feniloxaziridina fornece isobutileno, benzaldoxima e nitrona com rendimento de 60, 30 e 12%, respectivamente.

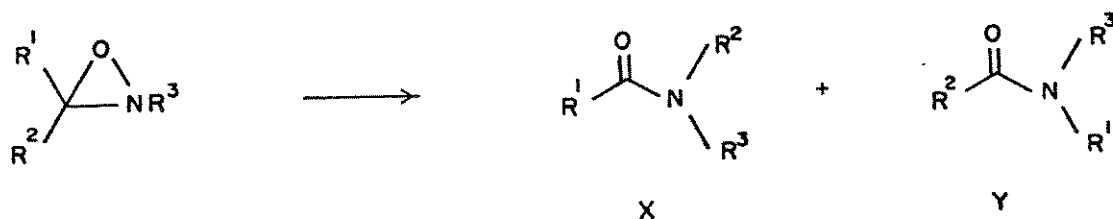


(Esquema 37)

Splitter e Calvin⁷⁷ sugeriram que este rearranjo ocorreria através da ruptura heterolítica da ligação carbono-oxigênio da oxaziridina, com formação de um íon carbônio estabilizado pelos substituintes alquil e aril nas posições 2 e 3 do anel, respectivamente. Hawthorne e Strahm⁷⁸ investigaram detalhadamente o rearranjo térmico da 2-t-butil-3-feniloxaziridina em dietilcarbítol, numa faixa de temperatura de 80 à 100°C, e determinaram uma cinética de primeira ordem para o sistema. Foram obtidos valores de $\Delta H = 28$ Kcal/mol e $\Delta S = -3 \pm 1$ unidades de entropia. Segundo os autores, estes parâmetros termodinâmicos indicam que as estruturas do reagente e do produto possuem a mesma rigidez estrutural. O valor de ΔS indica um aumento de solvatação no esta-

de transição, devido ao intenso dipolo N O.

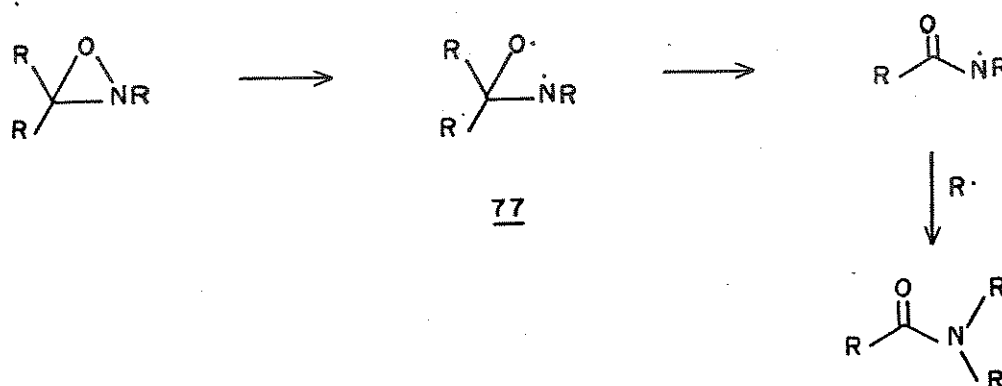
Emmons¹³ estudou, concomitante à termólise de oxaziridinas, o comportamento destes heterociclos à temperaturas mais elevadas. O autor observou que as alquinoxaziridinas, aquecidas numa faixa de temperatura de 200-300°C, fornecem amidas com bons rendimentos. A decomposição térmica de oxaziridinas derivadas de cetonas cíclicas constitui-se num método de obtenção de caprolactamas com excelentes rendimentos⁵. Por sua vez, heterociclos com substituintes alquil na posição 3 podem fornecer uma mistura de amidas isoméricas devido à possibilidade de migração tanto do substituinte R¹ quanto do R²¹³. (esquema 38)



R ¹	R ²	R ³	Amida (rend. %)	
			X	Y
	-(CH ₂) ₅ -	C ₆ H ₅	77	
	-(CH ₂) ₅ -	C ₅ H ₁₁	85	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₃	43	24
H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	25	49

(esquema 38)

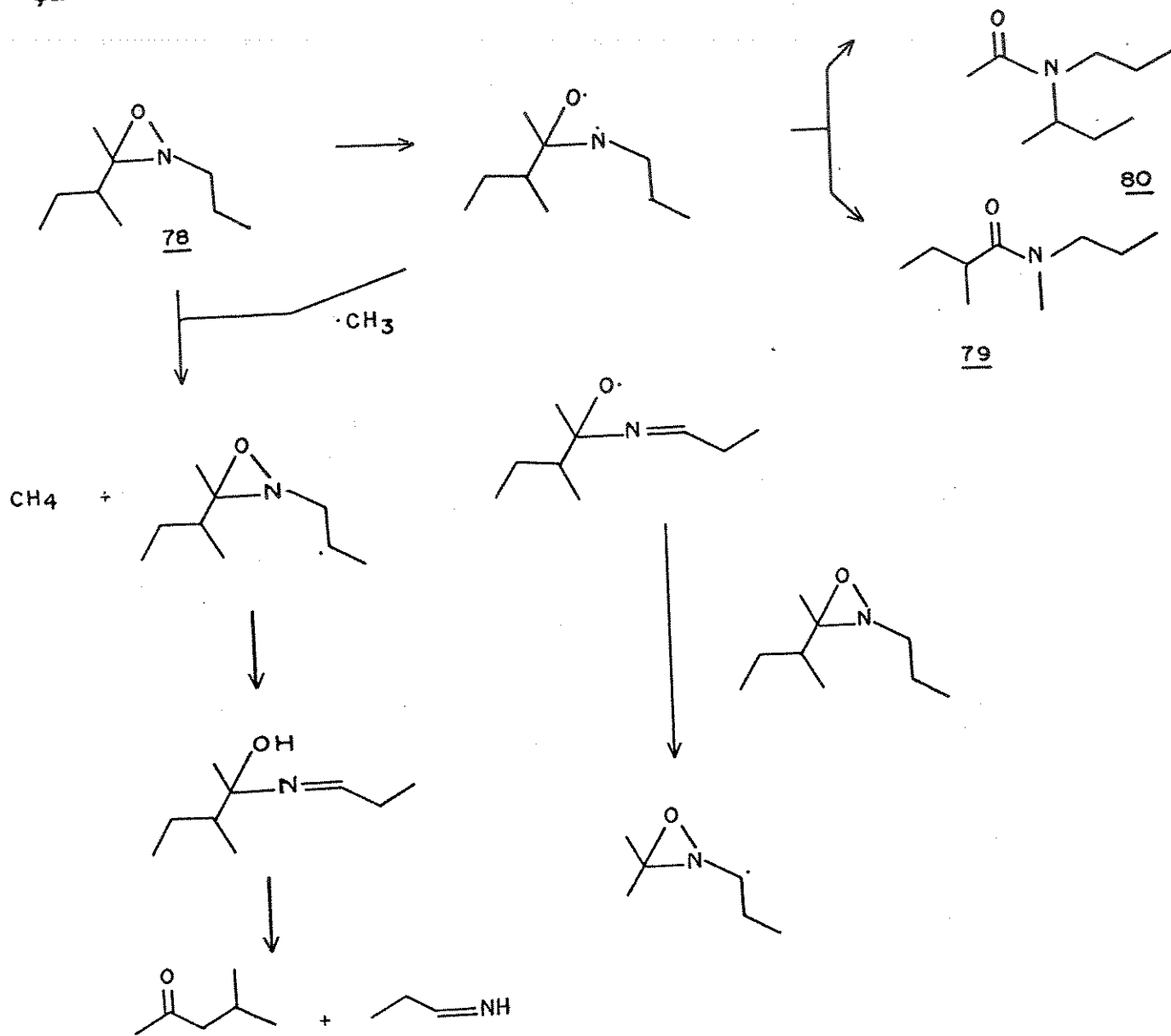
Algumas considerações foram feitas em relação ao mecanismo envolvido neste rearranjo. Como a faixa de temperatura de decomposição excede o ponto de ebulição dos heterociclos, supôs-se uma decomposição em fase gasosa. Emmons¹³ sugeriu que nestas condições a decomposição ocorreria através da formação do diradical 77 ou ainda, através de um rearranjo simultâneo (esquema 39).



(esquema 39)

Resultados diferentes foram obtidos no tratamento térmico de oxaziridinas em fase líquida¹³. O refluxo da 3-isobutil-3-metil-2-n-propiloxaziridina, 78, sob nitrogênio, a 170°C, forneceu metilisobutilcetona e uma mistura de N-metil-N-n-propilisovaleramida, 79, e N-isobutil-N-n-propilacetamida, 80, com rendimento de 92,3 e 4,0%, respectivamente, (esquema 40). Estes resultados indicam um mecanismo diferente daquele proposto em fase gasosa. Nestas condições Emmons supôs a formação de radicais li-

vres de forma análoga à decomposição destes heterociclos na presença de sulfato ferroso amoniacal.



NH_3 + imina polimérica

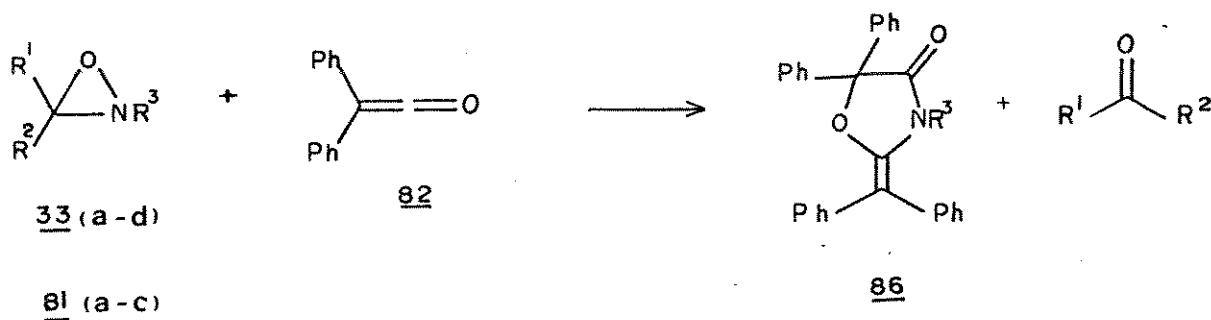
(esquema 40)

Neste processo obtêm-se cetona e imina, entretanto, devido à temperatura elevada, ocorre a condensação aldólica da imina, fornecendo amônia e imina polimérica como produtos. Emmons¹³ sugeriu que o mecanismo mostrado no esquema 40 pode ser atribuído à decomposição de algumas oxaziridinas à temperatura ambiente. Nestes casos, o oxigênio é a espécie iniciadora do processo radicalar.

2.2.8. Reações de Oxaziridinas com Heterocumulenos

A partir de 1968, pesquisadores japoneses⁷⁹ publicaram resultados referentes às reações de cicloadição de oxaziridinas com heterocumulenos, tais como cetenos, isocianato e carbodimida. Até então, estas reações haviam sido investigadas somente para heterociclos de três membros com um heteroátomo^{80,81}.

Komatsu e colaboradores⁸² observaram que as oxaziridinas 33(a-d), 81(a-c) reagem com difenilceteno, 82, a 60°C, dando como produtos principais um derivado de oxazolidinona, 86, e um composto carbonílico (esquema 41).



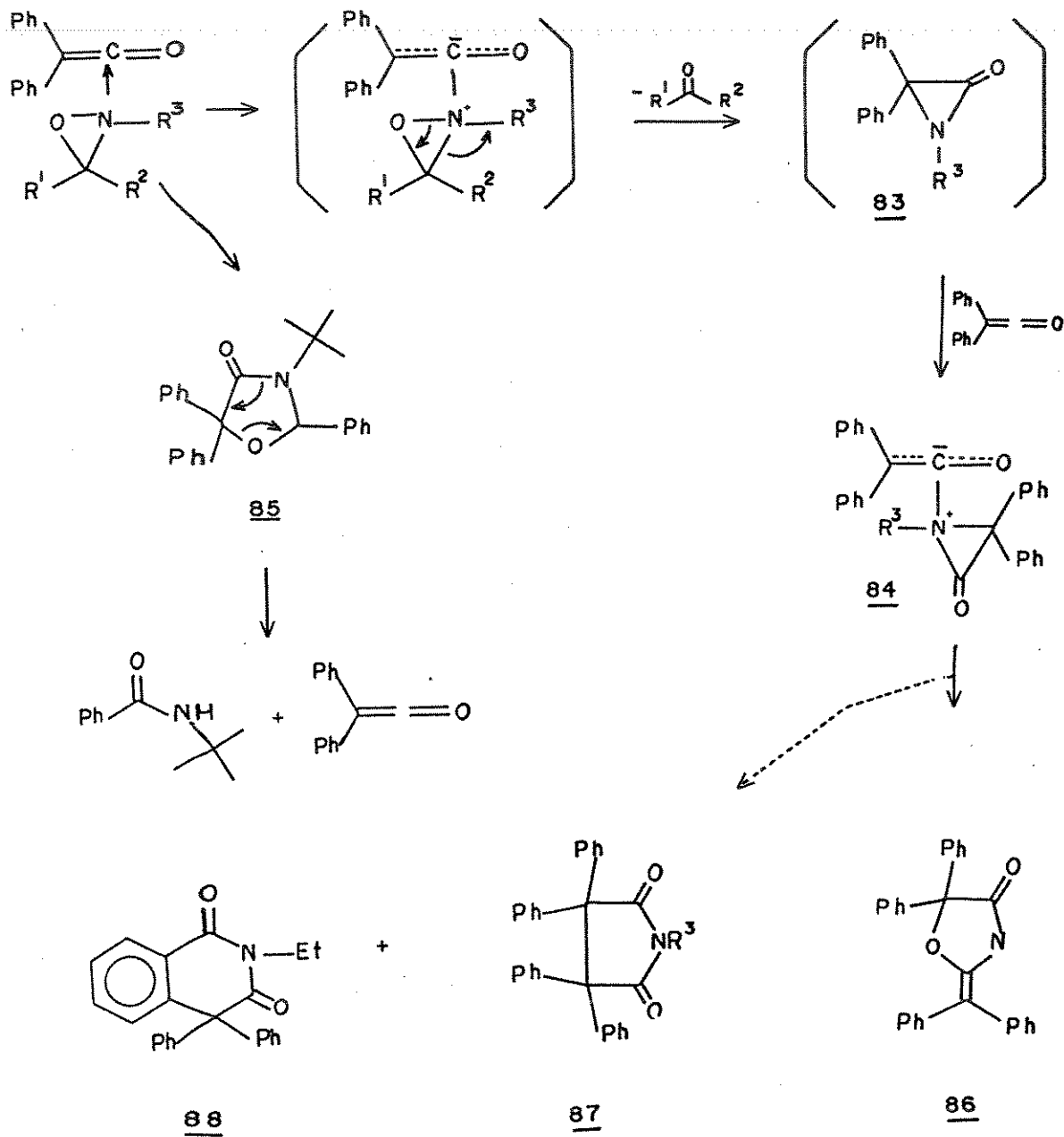
	R ¹	R ²	R ³	tempo (h)	<u>86</u>	cetona (Rend. %)
<u>33a.</u>	C ₆ H ₅	H	CH ₃	5,0	24	27
<u>33b.</u>	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	5,0	38	59
<u>33c.</u>	C ₆ H ₅	H	1-C ₉ H ₇	4,5	64	43
<u>33d.</u>	C ₆ H ₅	H	c-C ₆ H ₁₁	1,0	28	75
<u>81a.</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	0,5	80	*
<u>81b.</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	0,5	32	*
<u>81c.</u>	C ₂ H ₅	H	n-C ₄ H ₉	5,0	40	62

(esquema 41)

* Os rendimentos das cetonas nas reações de 88e e 88f não foram determinados quantitativamente.

Segundo os autores,⁸² a reação é iniciada por um ataque nucleofílico do nitrogênio ao átomo de carbono central do ceteno, seguido da perda de um composto carbonílico e da formação do intermediário instável 83. Este reage rapidamente com outra molécula de ceteno gerando o intermediário 84 que, por sua vez, se rearranja e forma o composto 87. A oxaziridina 33b forneceu, além do produto principal, 86, pequenas quantidades de N-alkiltetrafenilsuccinimida, 87, e 2-etil-4,4-difenil-1,3(2H,4H)-isoquinoleidona, 88 (esquema 42). No entanto, a obtenção de 87 foi muito pouco favorecida devido ao impedimento estérico das fenilas no rear-

ranjo de 85.



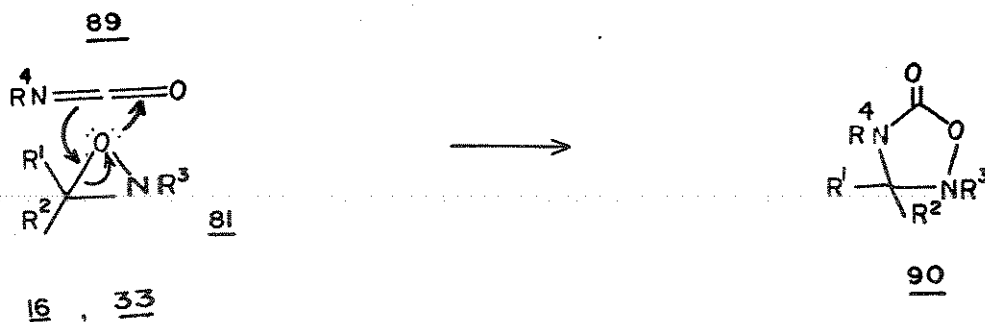
(esquema 42)

Quando a oxaziridina 16 foi tratada com difenilcete-
no, não foi observada a formação do produto de 86 mas foi obtida
a N-t-butilbenzamida, 52, com 97% de rendimento. Os autores ⁸²
sugeriram que a presença de um substituinte dificultaria o ataque
de uma molécula de ceteno ao átomo de nitrogênio do intermediário
84. Excetuando o comportamento de 33b e 16, nas demais oxaziridi-
nas não foi observado efeito pronunciado dos substituintes no de-
senvolvimento da reação, alterando-se somente o rendimento do
produto principal 86.

Por sua vez, as N-alkiloxaziridinas 16, 81c e 33d
reagem com os isocianatos 89, em refluxo de benzeno, fornecendo
derivados da oxadiazolidiona 90 com rendimento de até 95% ⁸²
(esquema 43). Dentre as reações de oxaziridinas descritas na li-
literatura, esta em particular, se caracteriza pela expansão do
sistema anelar, resultando na obtenção de um heterociclo de cinco
com rendimento quase quantitativo.

O uso de solventes polares, como acetonitrila, dimi-
nuem o rendimento da reação, inibindo a adição da oxaziridina ao
isocianato e promovendo a trimerização deste último ⁸².

Seidle e colaboradores ⁸³ obtiveram derivados de oxa-
diazolidiona a partir da reação de nitrona com isocianato. As oxa-
ziridinas forneceram o mesmo produto na reação com isocianato; no
entanto não foi comprovada a isomerização do heterociclo em
nitrona no curso da reação.

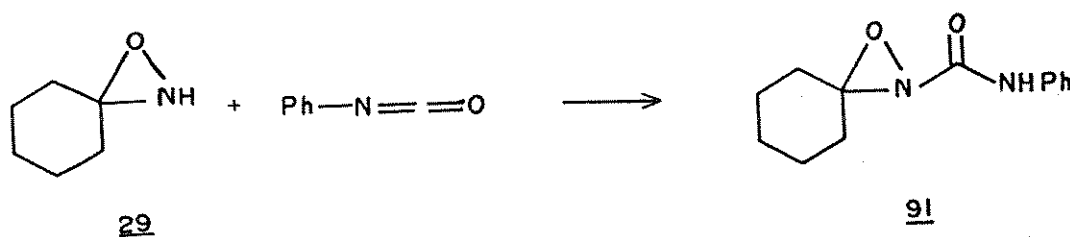


90 (Rend. %)

	R^1	R^2	R^3	$R^4 = C_6H_5$	$R^4 = n-C_4H_9$
<u>16.</u>	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	94	-
<u>81c.</u>	H	C_6H_5	$n-C_4H_9$	36	-
<u>33d</u>	H	C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	95	24

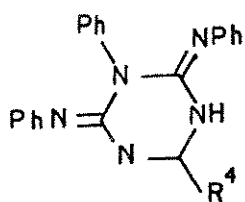
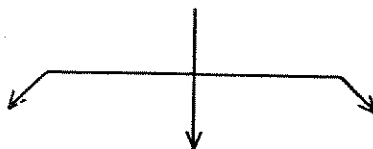
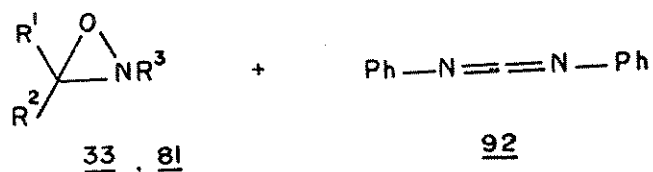
(esquema 43)

As oxaziridinas não-substituídas no nitrogênio, como por exemplo a 3,3-pentametileno-oxaziridina, 29a, na presença de isocianatos não apresentam expansão do sistema anelar; no entanto, o heterociclo atua como doador de hidrogênio, resultando na 2-aminoformiloxaziridina, 91,⁸² (esquema 44).

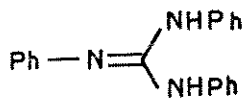


(esquema 44)

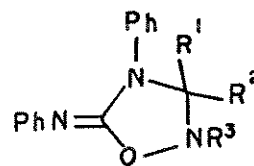
Komatsu e colaboradores⁸² descreveram a reação de N-
 alquinoxaziridinas com difenilcarbodiimida, 92, e observaram que
 os produtos obtidos variam com o tipo de substituinte do átomo de
 nitrogênio do heterociclo. As 2-n-alquinoxaziridinas 33(a-c) 81(a-
c) fornecem como produtos, derivados da hexahidro-1,3,5-triazina
93 e a 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c, fornece a N,N',N''-
 trifenilguanidina, 94. A 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, dá
 como produto a oxadiazolidina, 95, que também é obtida da reação
 entre a nitrona isomérica e a difenilcarbodiimida (esquema 45).



93



94



95

	R ¹	R ²	R ³	<u>93</u>	<u>94</u>	<u>95</u> (Rend. %)
<u>16.</u>	H	C ₆ H ₅	CC(CH ₃) ₃			72
<u>33a</u>	H	C ₆ H ₅	CH ₃	61	-	-
<u>33b</u>	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	88	-	-
<u>33c</u>	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	-	56	-
<u>81a</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	100	-	-
<u>81b</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	52	-	-

(esquema 45)

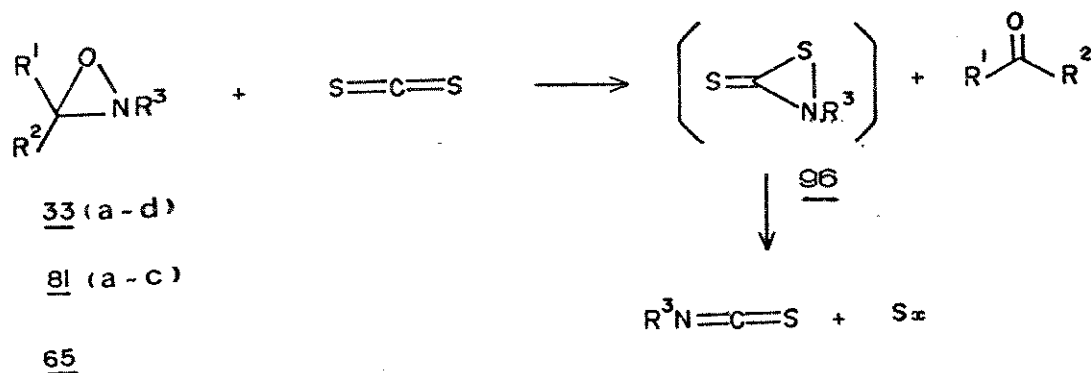
As reações das 2-n-alkiloxaziridinas⁸² com difenilcarbodiimidas são semelhantes àquelas com difenilceteno, visto que o nitrogênio do heterociclo atua como sítio nucleofílico. Porém, a 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, fornece o cicloaduto 95 através do ataque nucleofílico do átomo de oxigênio no átomo de carbono do heterocumuleno.

Foi possível observar que nas reações das oxaziridinas com ceteno, isocianato e carbodiimida, tanto o átomo de nitrogênio quanto o átomo de oxigênio do heterociclo podem atuar como sítios nucleofílicos⁸². Alguns fatores como impedimento estérico dos substituintes do heterociclo e eletrofilicidade dos heterocumulenos são determinantes no passo inicial da reação. Sabe-se que o oxigênio é um nucleófilo mais fraco do que o nitrogênio porém, se o heterocumuleno for suficientemente eletrofílico, o

ataque se dá pelo oxigênio que é menos impedido estericamente.

Firestone^{84,85,86} sugeriu, posteriormente, que estas reações poderiam ocorrer através de uma cicloadição 1,3 com intermediários diradicalares; no entanto, os dados experimentais obtidos por Komatsu e colaboradores⁸² não concordam com as suposições de Firestone. A reação da 2-etil-3-feniloxaziridina com difenilceteno na presença de cloroanil não apresentou diferenças quando da reação na ausência da mesma.

Komatsu e colaboradores⁸⁷ estudaram reações de oxaziridinas com disulfeto de carbono e fenilisotiocianato. Foram observadas diferenças marcantes quando comparadas às reações de oxaziridinas com ceteno, isocianato e carbodiimidas, devido à presença do enxôfre - tanto no disulfeto de carbono como no fenil-isocianato - que se caracteriza por ser um bom grupo abandonador. O refluxo das oxaziridinas 65, 33(a,d) 81(a,c) em dissulfeto de carbono forneceu isocianato, um composto carbonílico e enxôfre. (esquema 46)

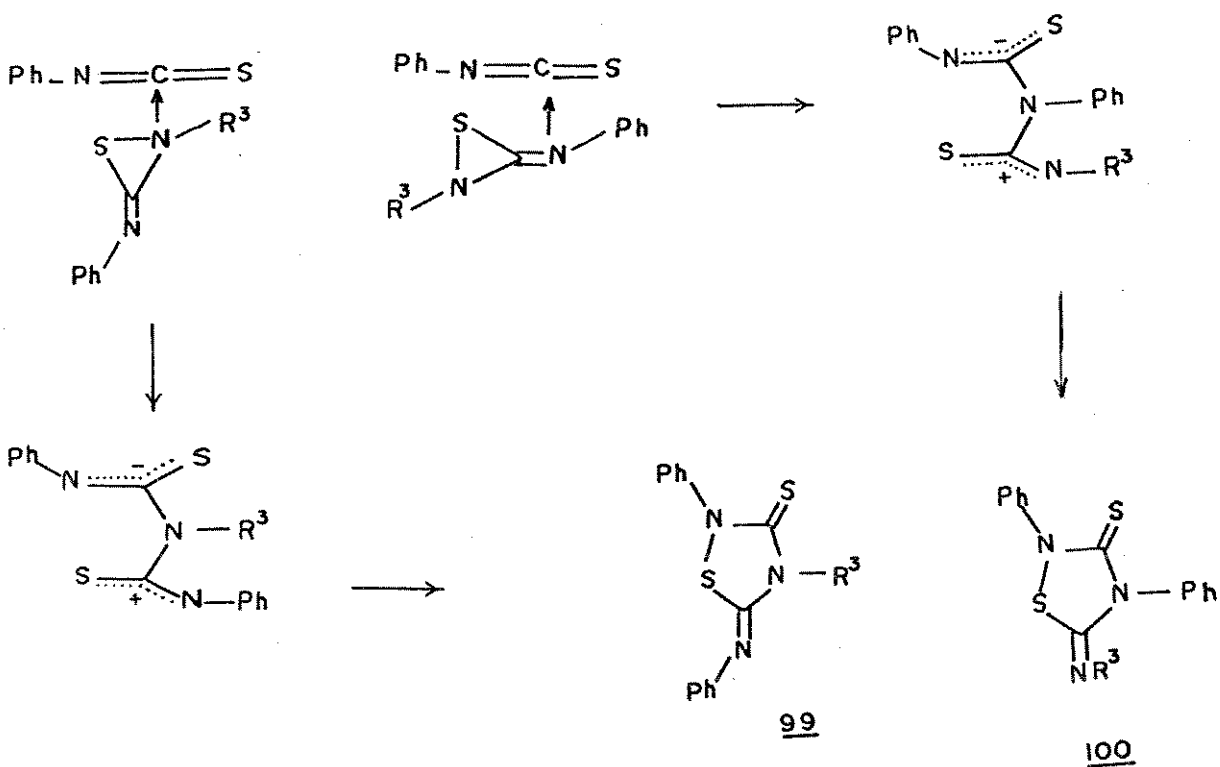
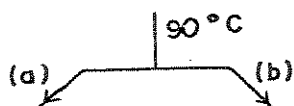
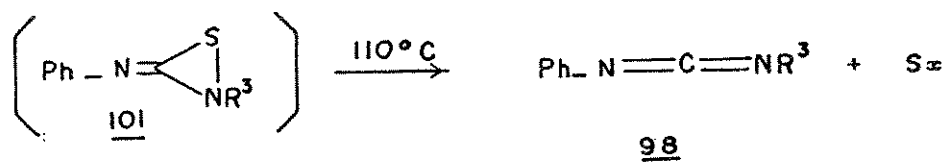
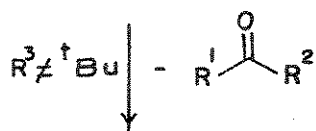
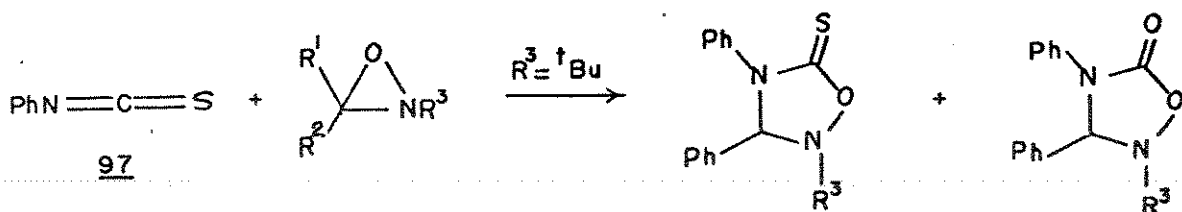


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	N	CS	R ¹ R ² CO	S _x
<u>33a.</u>	H	C ₆ H ₅	CH ₃			97	100	92
<u>33d.</u>	H	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁			84	90	82
<u>65.</u>		-(CH ₂) ₅	CH ₃			94	100	93
<u>81a.</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉			84	98	100
<u>81c.</u>	H	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉			55	61	84

(esquema 46)

Inicialmente, ocorre a formação da tioaziridinatio-
na 96, um intermediário instável, semelhante aos obtidos na rea-
ção das oxaziridinas com ceteno e carboimida⁸⁷. Porém, a fragmen-
tação de 96 ocorre preferencialmente à adição de outra molécula de
dissulfeto de carbono, isto devido à instabilidade do intermediário
e a baixa eletrofilicidade do heterocumuleno. O refluxo da 2-t-
butil-3-feniloxaziridina em dissulfeto de carbono forneceu somente
um produto de decomposição térmica, a α-fenil-N-t-butilnitrona. A
presença de um substituinte volumoso no átomo de nitrogênio da o-
xaziridina e a baixa eletrofilicidade do dissulfeto de carbono po-
deriam impedir a formação de um intermediário do tipo 96.

As oxaziridinas 33(a-c), (81a-d) e a 2-benzil-3-fe-
niloxaziridina reagem com fenilisotiocianato 97, em benzeno à
110°C fornecendo compostos carbonílicos e enxofre, quantitativa-
mente (esquema 47).



(esquema 47)

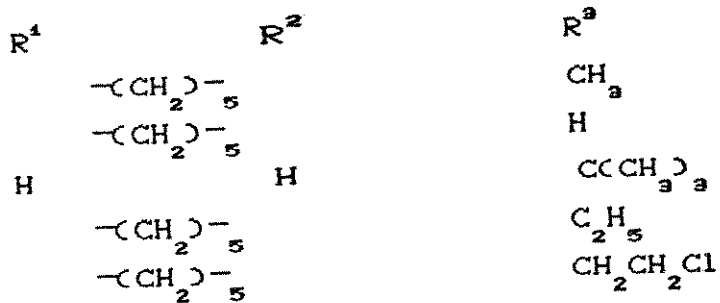
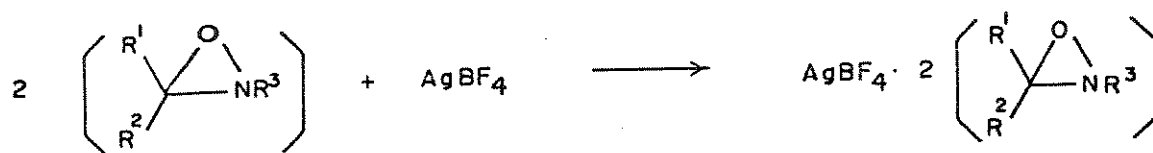
A 90°C a mesma reação fornece os derivados da tiodiazolidinotona 99 e 100⁸⁷. A carbodiimida 98 foi isolada como produto da reação entre 33d e o fenilisotiocianato, porém as carbodiimidas correspondentes às oxaziridinas 33(a-c) e à 2-benzil-3-feniloxaziridina não foram isoladas devido à polimerização das mesmas no final da reação.

De forma análoga à reação de oxaziridinas com dissulfeto de carbono⁸⁷, a reação com isotiocianato dá origem ao intermediário 101, que se fragmenta imediatamente após a sua formação. Porém, quando a reação é feita à temperatura mais baixa, o intermediário é mais estável, reagindo com outra molécula de isotiocianato e fornecendo as tiodiazolidinotonas 99 e 100.

A possibilidade de ocorrer ataque nucleofílico no heterocumuleno, tanto pelo átomo de nitrogênio do anel quanto pelo nitrogênio imínico do intermediário, origina os compostos 99 e 100⁸⁷. Os produtos obtidos da reação da 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, evidenciam novamente a influência de substituintes volumosos pelo fato do ataque nucleofílico se dar pelo oxigênio que é menos impedido estericamente. De modo geral, as diferenças observadas na reatividade do dissulfeto de carbono e do fenilisotiocianato podem ser atribuídas à maior eletrofilicidade do carbono central do isotiocianato, comparável ao carbono de uma carbodiimida ou a de um ceteno, e à maior estabilidade do intermediário 101 em relação ao intermediário da reação de oxaziridinas com dissulfeto de carbono⁸⁷.

3.9. Reações de Oxaziridinas com Metais de Transição

Embora a reatividade das oxaziridinas tenha sido bastante estudada desde a sua síntese, são escassos os estudos da reatividade destes heterociclos com metais de transição. Somente em 1974, Delanson e colaboradores⁸⁹ sintetizaram complexos estáveis de oxaziridinas com tetrafluoroborato de prata, mantendo o sistema anelar do heterociclo preservado (esquema 48).



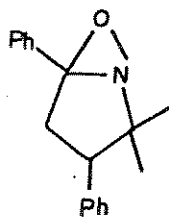
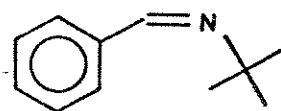
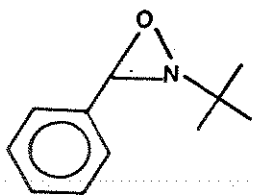
(esquema 48)

Os dados de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13⁸⁹ dos complexos aliados a cálculos teóricos SCF-LCAO-

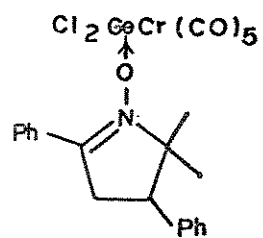
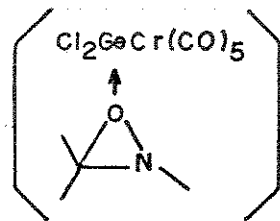
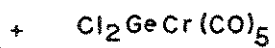
MO de protonação de oxaziridinas⁸⁹ foram úteis na tentativa de determinar o sítio de coordenação dos heterociclos. Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13 dos complexos comparados aos da trietilamina e éter etílico coordenados ao tetrafluoroborato de prata sugerem como sendo o átomo de nitrogênio o sítio de coordenação mais provável no heterociclo. Neste trabalho, os autores não fizeram considerações relativas à determinação das estruturas dos complexos.

Recentemente, Castel e colaboradores⁹⁰ observaram que as oxaziridinas reagem com o complexo germileno-metal de transição $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5\cdot\text{THF}$ e produtos diferentes são obtidos dependendo do tipo de substituinte do heterociclo. A oxaziridina bicíclica 102 forneceu um composto estável de nitrona coordenada ao complexo germileno-metal de transição, enquanto que a 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, nas mesmas condições forneceu a imina correspondente.

Nestas reações, os autores acreditavam que ocorreria inicialmente, a coordenação do oxigênio do heterociclo ao germânio e logo após a ruptura das ligações carbono-oxigênio e oxigênio-nitrogênio simultaneamente,⁽¹⁾ ou apenas da ligação carbono-oxigênio ⁽²⁾. Embora tenha sido observada a coordenação de nitronas ao complexo metálico não foi possível obter um produto análogo na reação da 2-t-butil-3-feniloxaziridina, nas mesmas condições⁹⁰. (esquema 49)



102



(Esquema 49)

3. OBJETIVOS

O comportamento das oxaziridinas tem sido amplamente estudado desde a sua descoberta; no entanto, constatou-se a escassez de estudos que tratam da reatividade destes heterociclos com compostos de metais de transição. Desta forma, a proposta deste trabalho foi a de estudar a reatividade das oxaziridinas com Paládio (II), analisando os efeitos causados pela coordenação no heterociclo através de dados físicos obtidos para os dois sistemas, a oxaziridina livre e coordenada. Foi de interesse também, estudar a reatividade das oxaziridinas coordenadas frente a nucleófilos bem como o comportamento em um solvente prótico.

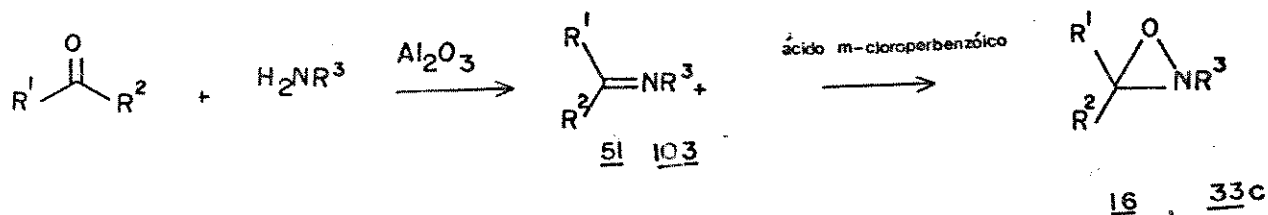
Baseando-se nos estudos feitos por Emmons sobre a obtenção de amidas a partir da reação de oxaziridinas com ferro(II), se propôs estender esta reação para outros metais tais como cobalto(II), cobre(II) e ferro(III) na tentativa de desenvolver um procedimento bastante simples de se obter amidas sob condições suaves. Além disso, se propôs estudar o mecanismo envolvido nesta reação.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1. Síntese das Oxaziridinas

Dos vários métodos de síntese de oxaziridinas descritos na literatura foi escolhida a reação de iminas com ácido *m*-cloroperbenzóico, por oferecer várias vantagens em relação a outros métodos. A oxidação de iminas forneceu oxaziridinas com excelentes rendimentos e grau de pureza; os reagentes são relativamente acessíveis comercialmente e foi utilizada aparelhagem disponível laboratório.

A 2-*t*-butil-3-feniloxaziridina, 16, e a 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c, foram preparadas segundo o procedimento descrito por Pews³¹ a partir das iminas 51 e 103 e ácido *m*-cloroperbenzóico, em diclorometano (esquema 50). As iminas foram preparadas segundo o procedimento descrito por Texier-Boulet³¹.



	R ¹	R ²	R ³	Rend. (%)	Pureza (%)
<u>16</u> , <u>51</u>	H	C ₆ H ₅	CC(CH ₃) ₃	60	95
<u>33c</u> , <u>103</u>	H	C ₆ H ₅	CHC(CH ₃) ₂	72	93

(esquema 50)

No processo de obtenção das oxaziridinas 16 e 33c foi observada a precipitação do ácido m-clorobenzóico, pouco solúvel em diclorometano, indicando a transformação do ácido m-cloroperbenzóico, provavelmente, devido ao processo oxidativo de formação dos heterociclos.

A presença de oxigênio ativo nas oxaziridinas confere a estes compostos caráter oxidante acentuado¹³. Analogamente a outros compostos que possuem oxigênio ativo, a presença do mesmo nas oxaziridinas pode ser detectada por titulação iodométrica⁹². Este teste foi realizado com as oxaziridinas 16 e 33c, e os resultados confirmaram a presença de oxigênio ativo, bem como apresentaram grau de pureza próximo aos da literatura.

A 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, e a 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c, foram obtidas sob a forma de um líquido viscoso, incolor e de odor acentuado. Tanto 16 quanto 33c são estáveis ao ar, à temperatura ambiente, e podem ser armazenadas por várias semanas sob refrigeração sem sofrer decomposição.

O método de purificação de oxaziridinas decrito na

literatura constitui-se em destilação à pressão reduzida. Entretanto, mesmo à pressão reduzida, a destilação sempre levou à formação de produtos de decomposição do heterociclo devido à instabilidade do mesmo à temperaturas mais elevadas¹⁹. Por outro lado, obteve-se resultados satisfatórios na purificação das oxaziridinas por cromatografia de coluna. Este método apresentou boa eficiência na separação de impurezas e forneceu bons rendimentos da oxaziridina pura.

O espectro de absorção na região do infravermelho de 16 mostrou as bandas referentes a estiramento e deformação C—H alifático e aromático; no entanto, o espectro não é elucidativo quanto à estrutura cíclica. Shinzawa e Tanaka²⁰ atribuíram as bandas na região de 1250 e 734 cm^{-1} aos modos de vibração do anel, por comparação aos valores obtidos com epóxidos. Por sua vez, Krimm⁽⁶⁾ atribuiu uma banda na região de 1400 cm^{-1} como sendo característica das oxaziridinas; porém, esta região também apresenta bandas referentes às ligações C—H dos substituintes alifáticos do anel. O espectro de absorção na região do infravermelho não foi considerado um dado conclusivo com respeito à estrutura das oxaziridinas, no entanto sugeriu-se a formação do heterociclo pelo desaparecimento da banda referente ao grupo C=N da imina correspondente.

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton de 16 apresentou um singlete em 1,10 ppm referente aos prótons do grupo t-butil, um singlete em 4,50 ppm correspondente ao próton

ligado ao carbono do anel e um singleto em 7,30 ppm dos prótons aromáticos. Estes valores concordam com aqueles descritos por Boyd²⁴.

O espectro de ¹H-RMN de 33c apresentou dois dubletes em 1,00 e 1,20 ppm e um multiplete em 2,20 ppm referente ao grupo isopropil. A presença de dois dubletes foi atribuída a não equivalência das metilas, devido à proximidade a um centro assimétrico²¹. Os prótons aromáticos aparecem em 7,30 ppm, da mesma forma que em 16. O espectro de 33c mostrou um singleto em 4,30 ppm e outro em 5,10 ppm correspondentes ao próton do carbono do anel. Por outro lado, 16 apresentou somente um sinal para o próton do anel. Comparando os resultados acima aos da cis e trans-2-isopropil-3(4-nitrofenil)oxaziridina, 8, e trans-2-t-butil-3(4-nitrofenil)oxaziridina, 9,²¹, sugeriu-se que 33c consistiria em uma mistura de isômeros cis e trans ao passo que 16 consistiria no isômero trans. A integração dos sinais no espectro indicaram uma proporção de 30% do isômero cis e 70% do trans (tabela 2).

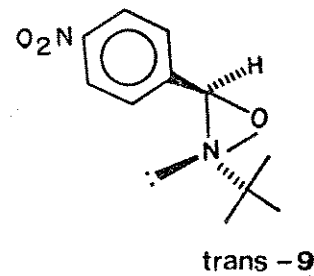
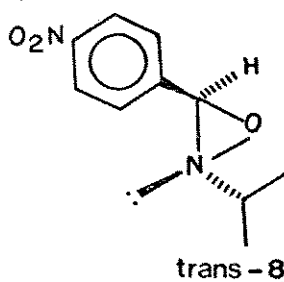
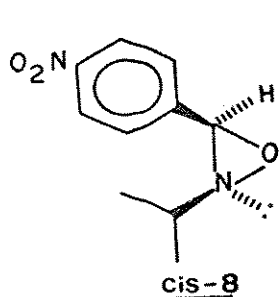
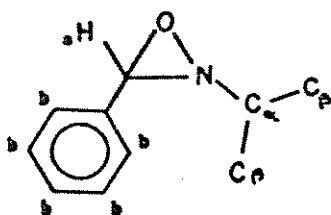


Tabela 2

Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton δ (ppm)

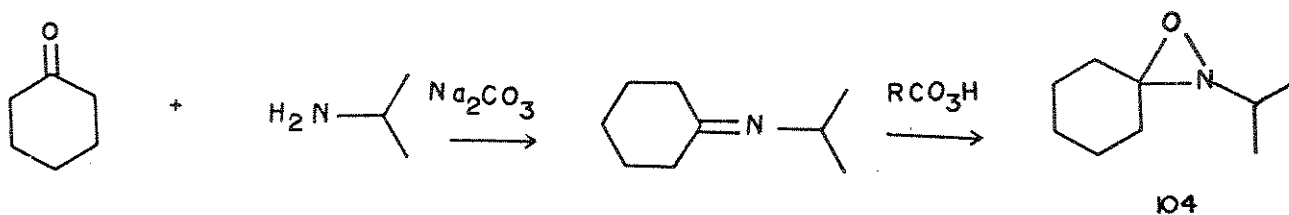
	H_b	H_a	H_α	H_β
<u>cis-8</u>	7,64(d,2p);8,26(d,2p)	5,18(s,1p)	2,14(h,1p)	0,70(d,3p) 1,20(d,3p)
<u>trans-8</u>	7,56(d,2p);8,14(d,2p)	4,56(s,1p)	2,34(h,1p)	1,27(d,2p) 1,15(d,2p)
<u>33c</u>	7,30(s,10p);	4,30(s,1p)	2,20(m,2p)	1,00-1,20 (d,12p)

33c

Com base nos estudos realizados por Boyd²¹ sugeriu-se que o próton do carbono do anel do isômero cis apareceu em campo mais baixo devido ao efeito de maior desproteção eletrônica, em relação ao isômero trans, causado pelo par de elétrons do nitrogênio. Imaginou-se que a inexistência do isômero cis para a oxaziridina 16 seria devido às interações estéricas dos substituintes fenil e tert-butil.

A 2-isopropil-3,3-pentametilenoaxaziridina, 104, foi

preparada segundo o procedimento descrito por Krimm⁵. Este método assemelha-se àquele utilizado na síntese de 16 e 33c porém, neste caso, a imina precursora foi obtida "in situ" (esquema 51).



(esquema 51)

No procedimento descrito na literatura⁵ foi utilizado ácido peracético 91% como agente oxidante; porém, nesta síntese, utilizou-se ácido m-cloroperbenzóico pois dispunha-se deste reagente no laboratório e, principalmente, a manipulação é mais simples e segura.

A oxaziridina 104 foi obtida sob a forma de um líquido viscoso, amarelado e de odor acentuado. O produto não foi isolado na sua forma pura e tentativas de purificá-lo não foram bem sucedidas. Desta forma, 104 foi utilizado nas reações posteriores com traços de ciclohexanona. O teor de oxigênio ativo foi determinado por titulação iodométrica⁹², verificando-se uma pureza de 70%. A oxaziridina é estável ao ar e manteve-se inalterada quando estocada sob refrigeração por várias semanas.

O espectro de absorção na região do infravermelho de 104 apresentou bandas referentes às vibrações C—H alifáticas. Também neste caso, o espectro de absorção na região do infravermelho não foi utilizado como dado conclusivo com respeito à estrutura do heterociclo. Sugeriu-se a formação do heterociclo após titulação iodométrica, na qual se detectou a presença de oxigênio ativo.

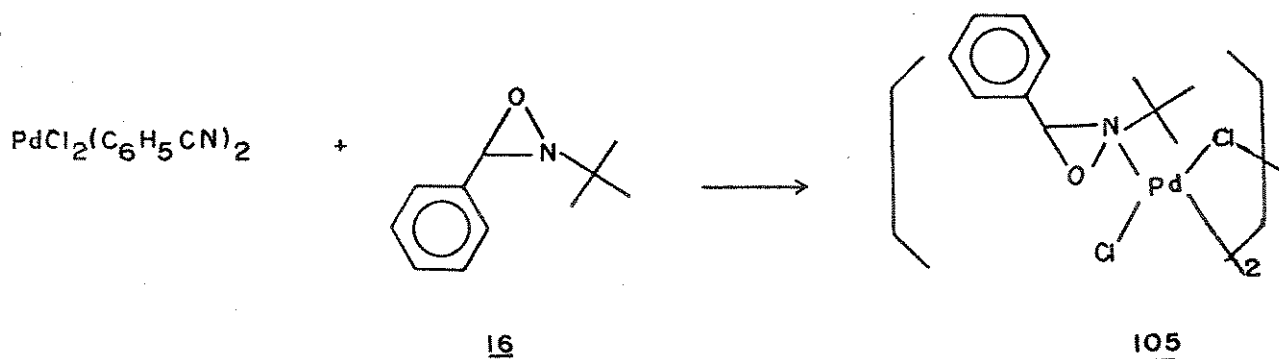
O espectro de ressonância magnética nuclear de próton de 104 apresentou um multiplete em 2,50 ppm e dois dubletes em 1,00 e 1,10 ppm referentes ao grupo isopropil. Os prótons metílicos novamente apresentaram sinais com deslocamentos químicos diferentes, devido a não equivalência gerada pela proximidade a um centro assimétrico²¹. Os prótons do anel ciclohexil aparecerem como um multiplete não resolvido em 1,60 ppm.

4.2. Reações das Oxaziridinas com Paládio(II)

4.2.1. 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16,

Estudou-se a reatividade da 2-t-butil-3-feniloxaziridina, 16, com compostos de metais de transição e observou-se que na reação com dicloreto de paladiobis(benzonitrila), em benzeno e à temperatura ambiente, formou-se o complexo dicloreto de bis(pa-

ladio- μ -cloro-trans-2-t-butil-3-feniloxaziridina) ,105, com rendimento de 83% (esquema 52). O composto 105 apresenta coloração amarelo clara, é estável ao ar e, à temperatura ambiente, pouco solúvel em solventes orgânicos comuns, exceto em dimetilsulfóxido. O composto 105 decompõe-se entre 140-144°C.



(Esquema 52)

O espectro de absorção na região do infravermelho de 105 apresentou bandas referentes às vibrações C—H alifáticas e aromáticas da 2-t-butil-3-feniloxaziridina ,16,. Observou-se a ausência de bandas referentes à nitronas e compostos carbonílicos—produtos de cisão das oxaziridinas - confirmando-se assim a presença do sistema anelar do heterociclo na reação com dicloreto de paladiobis(benzonitrila). Como já foi citado anteriormente, as oxaziridinas não apresentam absorções na região do infravermelho que sejam exclusivas do sistema anelar. Desta forma, não foi possível analisar, através deste dado espectroscópico, efeitos de

perturbação eletrônica causados pela coordenação da oxaziridina ao metal. Contudo, em estudos realizados sobre a reatividade de 2H-azirinas com metais de transição, observou-se estes efeitos em complexos de 2H-azirinas com paládio(II)⁹⁷.

O espectro de absorção na região do infravermelho de 105, abaixo de 600 cm^{-1} , mostrou bandas na região de 500 a 200 cm^{-1} , sugerindo a existência de ligações Pd—Cl e Pd—N. Os complexos do tipo $M_2X_4L_2$ com $M = \text{Pd(II)}$ e $X = \text{Cl}$ apresentam duas bandas em $310\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ e $280\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às ligações Pd—Cl (ponte) e uma banda em $370\text{--}345\text{ cm}^{-1}$ atribuída à ligação Pd—Cl (terminal)⁹⁴. Por outro lado Durig⁹⁵ sugeriu que as bandas entre $436\text{--}528\text{ cm}^{-1}$ se referem à ligação Pd—N. O composto 105 apresentou duas bandas de mesma intensidade em 304 e 320 cm^{-1} e uma banda mais intensa em 356 cm^{-1} . Baseando-se em dados da literatura⁽⁹⁶⁾ sugeriu-se que as duas primeiras bandas seriam relativas à ligação Pd—Cl (ponte) e a banda em 356 cm^{-1} à Pd—Cl (terminal). Uma banda fraca em 523 cm^{-1} foi atribuída à ligação Pd—N, indicando o átomo de nitrogênio como sítio de coordenação na 2-*t*-butil-3-feniloxaziridina. Estes dados concordam com aqueles da literatura através dos quais observou-se que a coordenação de oxaziridinas à prata(I) se dá através do átomo de nitrogênio⁸⁸.

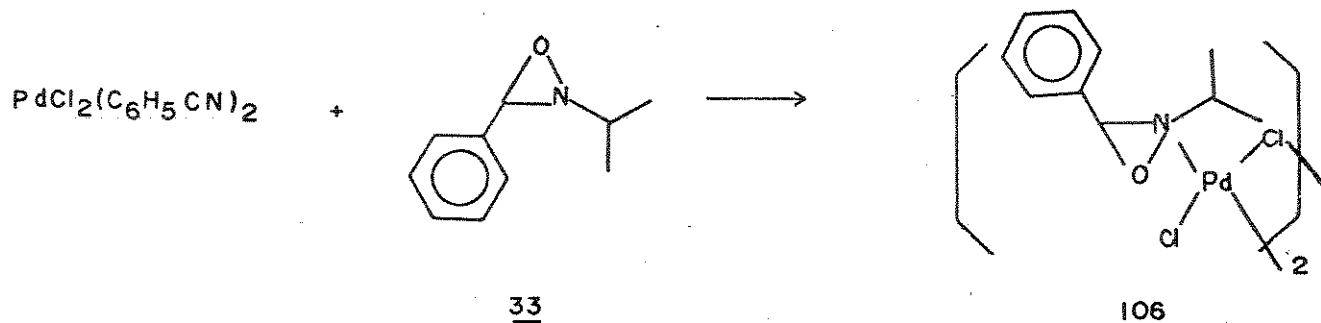
Os dados de análise elementar do complexo 105, aliados aos dados de infravermelho de 500 a 200 cm^{-1} , são coerentes com uma estrutura dimérica.

No espectro de ressonância magnética nuclear de

próton observou-se o deslocamento dos sinais dos prótons da oxaziridina para campo mais baixo, devido ao efeito de desproteção eletrônica, resultante da coordenação do heterociclo ao metal. Os prótons metílicos apareceram como um dublete em 1,40 ppm. Este comportamento poderia ser atribuído ao volume do substituinte *t*-butil e à proximidade a outros átomos na estrutura do complexo que dificultariam a rotação da ligação carbono-nitrogênio, gerando um ambiente químico diferente para as metilas. Os prótons aromáticos apareceram desdobrados em dois sinais em 7,70 e 8,10 ppm, indicando a formação de ambientes químicos diferentes para os mesmos. O sinal do próton do carbono do anel apareceu com um sinal alargado em 4,85 ppm.

4.2.2. 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c

Da reação entre 33c e dicloreto de paladiobis(benzonitrila), em benzeno e à temperatura ambiente, obteve-se o complexo dicloreto de bis(paladio- μ -cloro-trans-2-isopropil-3-feniloxaziridina) 106, com rendimento de 85% (esquema 53). O composto de cor amarelo intensa é estável ao ar, não higroscópico, pode ser estocado à temperatura ambiente e decompõe-se entre 130 e 135°C. O complexo 106 é pouco solúvel nos solventes orgânicos comuns, exceto em clorofórmio e dimetilsulfóxido.



O espectro na região do infravermelho do complexo 106 apresentou as bandas referentes às vibrações C H alifáticas e aromáticas dos substituintes isopropil e fenil do heterociclo. Sugeriu-se a complexação do heterociclo ao metal com preservação do sistema anelar pois o espectro não apresentou bandas referentes aos produtos de cisão do mesmo. Foi discutido no item anterior que o espectro de absorção na região do infravermelho dos heterociclos não apresenta bandas características que possibilitem analisar os efeitos de desproteção eletrônica decorrentes da complexação. As mesmas considerações foram feitas com os dados do espectro de infravermelho de 106.

O espectro de infravermelho de 600 a 200 cm^{-1} do complexo 105 apresentou duas bandas em 275 e 285 cm^{-1} referentes às ligações Pd Cl (ponte) e um banda em 347 cm^{-1} referente à ligação Pd Cl (terminal). O complexo 106 apresentou também uma banda em

501 cm^{-1} , que foi atribuída à ligação Pd - N.

Os resultados da análise elementar indicaram a formação de um complexo na proporção oxaziridina: PdCl_2 de 1:1. Analisando estes dados conjuntamente com os dados obtidos no espectro de absorção na região do infravermelho de 600 a 200 cm^{-1} , sugere-se a formação de um complexo dinuclear.

No espectro de ressonância magnética nuclear de próton, a oxaziridina 33c livre mostrou dois sinais distintos em 5,10 e 4,30 ppm referentes ao próton do carbono do anel. Estes sinais foram atribuídos aos prótons dos isômeros cis e trans. Por sua vez, a oxaziridina 33c coordenada apresentou somente um sinal em 4,85 ppm referente ao próton do anel. O rendimento de 106 excedeu em 15% a percentagem da trans-2-isopropil-3-feniloxaziridina na mistura de isômeros, supondo-se então que este complexo consistia em uma mistura da trans e da cis-2-isopropil-3-feniloxaziridina coordenadas. Partiu-se então, do pressuposto de que cada um dos isômeros de 33c sofreriam efeitos de desproteção eletrônica diferentes após a complexação devido a própria estereoquímica de cada um dos isômeros.

O próton do isômero cis de 33c é mais desprotegido em relação ao isômero trans, devido à proximidade do par de elétrons do nitrogênio²¹. Este efeito tornou-se menos pronunciado após a coordenação ao metal, deslocando o sinal para 4,85 ppm. Por sua vez, o próton do isômero trans, que é menos desprotegido, tem este efeito aumentado, deslocando o sinal também para 4,85 ppm.

Os prótons α do grupo isopropil das oxaziridinas cis e trans apresentaram um deslocamento de 1,10 ppm para região de campo mais alto em relação às oxaziridinas livres. O efeito de desproteção eletrônica é bastante pronunciado em prótons α ao nitrogênio pela proximidade ao sítio de coordenação do heterociclo. O deslocamento químico das metilas é menor do que 0,1 ppm, evidenciando que o efeito de desproteção eletrônica nos prótons β ao nitrogênio é pouco pronunciado. Verificou-se o desdobramento do sinal dos prótons aromáticos em dois sinais em 7,50 e 7,90 ppm. Este comportamento pode ser atribuído à criação de um ambiente químico diferente para os prótons do anel aromático após a complexação ao metal (tabela 3).

Tabela 3

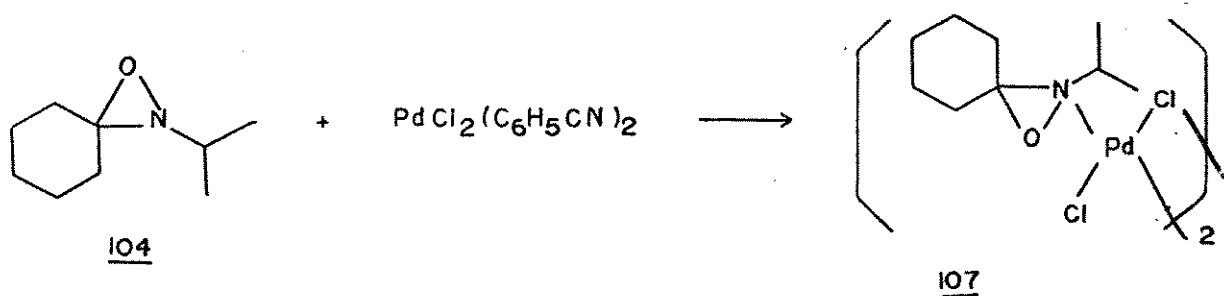
Espectro de Ressonância Magnética de Próton δ (ppm)

	H _{α}	H _{β}	H _{α}	H _{β}
<u>trans-33c</u> (livre)	4,30	7,30	2,20	1,00 - 1,30
<u>trans-33c</u> (coordenada)	4,85	7,50 - 7,90	3,20	1,00 - 1,30
<u>cis-33c</u> (livre)	5,10	7,30	2,20	1,00 - 1,30
<u>cis-33c</u> (coordenada)	4,85	7,50 - 7,90	3,20	1,00 - 1,30

4.2.3. 2-isopropil-3,3 pentametilenoxaziridina ,104,

Estudou-se a reatividade da oxaziridina 104 com dicloreto de paladiobis(benzonitrila) em benzeno à temperatura ambiente; observou-se a formação do complexo dicloreto de bis(paladio- μ -cloro-trans-2-isopropil-3,3-pentametilenoxaziridina) ,106, com 63% de rendimento (esquema 54). O complexo 107 é estável ao ar, à temperatura ambiente, não é higroscópico e decompõe entre 127-130 °C. O composto é marrom claro e é pouco solúvel em solventes orgânicos comuns, exceto em clorofórmio e dimetilsulfóxido.

O resultado da análise elementar indicou a formação de um complexo dinuclear com a proporção oxaziridina: PdCl₂ de 1:1.



(Esquema 54)

O espectro de absorção na região do infravermelho de 106 mostrou as bandas referentes às vibrações dos substituintes isopropil e ciclohexil do heterociclo; sugeriu-se que na reação

do mesmo com $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ não houve ruptura do sistema anelar, pois não apareceram bandas referentes aos produtos de cisão.

O espectro de absorção na região do infravermelho abaixo de 600 cm^{-1} apresentou duas bandas em 230 e 327 cm^{-1} e uma em 363 cm^{-1} que foram atribuídas às ligações Pd—Cl(ponte) e Pd—Cl(terminal), respectivamente. Uma banda em 520 cm^{-1} foi atribuída à ligação Pd—N.

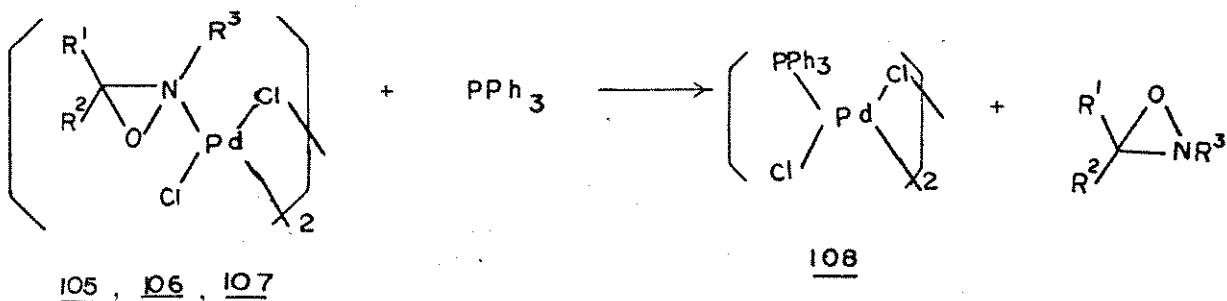
O efeito de desproteção eletrônica na oxaziridina foi observado analisando-se o espectro de ressonância magnética nuclear de próton. O sinal do próton α do grupo isopropil apareceu em $3,50\text{ ppm}$, deslocado de $1,00\text{ ppm}$ para região de campo mais baixo em relação à oxaziridina livre. Os prótons metílicos e do grupo ciclohexil apareceram como um único sinal alargado entre $1,00$ e $2,30\text{ ppm}$.

Através das reações das oxaziridinas 16, 33c e 104 com paládio(II), observou-se que os heterociclos coordenam-se ao metal pelo átomo de nitrogênio e o sistema anelar do heterociclo é preservado. Verificou-se que os complexos 105, 106 e 107 são dinucleares, estáveis ao ar e apresentam propriedades físicas semelhantes tais como ponto de fusão e solubilidade. Através dos dados de ^1H -RMN dos complexos observou-se um efeito de desproteção eletrônica que se estende a todos os prótons do heterociclo, principalmente aos prótons α ao nitrogênio. Observou-se que tanto a cis quanto a trans-2-isopropil-3-feniloxaziridina coordenam-se ao paládio(II), supondo-se que a estereoquímica deste heterociclo

não é um fator determinante na complexação ao metal.

4.3 Reações dos Complexos 105, 106 e 107 com Trifenilfosfina.

Da reação de 105, 106 e 107 com trifenilfosfina, em etanol seco, à temperatura ambiente, obteve-se o sólido amarelo claro 108, com rendimento de 80, 75 e 82%, respectivamente (esquema 55)



(esquema 55)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos não apresentaram as bandas referentes aos heterociclos; no entanto, apareceram as bandas características da

trifenilfosfina na esfera de coordenação do metal. Os espectros de 600 a 200 cm^{-1} apresentaram duas bandas em 235 e 266 cm^{-1} e uma banda em 364 cm^{-1} que foram atribuídas às ligações Pd—Cl(pon-
te) e Pd—Cl(terminal), respectivamente. Este resultado coincidiu com os obtidos por Adams⁹⁴ em complexos do tipo PdCl_4L_2 , com $\text{L} = \text{PR}_3$.

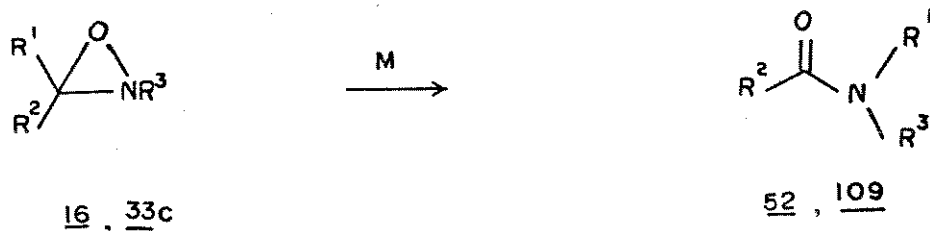
Os resultados de análise elementar de 108, reforçam os dados de infravermelho, confirmando-se a estrutura dinuclear para este composto.

Os solventes destas reações foram analisados, quanto à presença dos heterociclos, por oxidação com iodeto em meio ácido. Observou-se a liberação de iôdo, concluindo-se que os heterociclos não sofreram ruptura do sistema anelar.

No item 2.2.1. foram descritas reações de oxaziridinas com trifenilfosfina que caracterizam-se pela abstração do átomo de oxigênio do sistema anelar e formação da imina e do fosfinóxido. Porém, as oxaziridinas coordenadas 105, 106 e 107 não reagiram com trifenilfosfina e a reação mais favorecida foi a coordenação desta ao paládio. Supõe-se que a reação da trifenilfosfina com o heterociclo e a coordenação da mesma ao metal sejam reações concorrentes. No entanto, como a trifenilfosfina é um ligante forte, a coordenação ao metal deve ser mais rápida do que o ataque ao anel.

4.4. Comportamento das Oxaziridinas 16 e 33c na presença de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 .

Estudos preliminares⁹⁶ tratando da reatividade de diaziridinas com cloreto de cobalto(III) mostraram que as mesmas coordenam-se ao metal, preservando o sistema anelar do heterociclo. Com base nestes resultados estudou-se, inicialmente, o comportamento da 2-t-butil-3-fenil-oxaziridina, 16, e da 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c, com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Reagiu-se 16 e 33c com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na proporção metal:oxaziridina de 1:2 e 1:1 à temperatura ambiente por quinze horas e obteve-se um sólido branco e cristalino. Estes produtos foram identificados, através de dados obtidos dos espectros de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton, como sendo a N-t-butilbenzamida, 52, e a N-isopropilbenzamida, 109. Estes produtos também foram obtidos na reação dos heterociclos com cloreto de cobre (II) e cloreto de ferro (III), em etanol, à temperatura ambiente (esquema 56).



(Esquema 56)

A reação dos heterociclos 16 e 33c com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi feita com quantidades catalíticas do metal e observou-se a formação dos produtos 52 e 109. Os resultados observados nessas reações são mostrados na tabela 4

Tabela 4

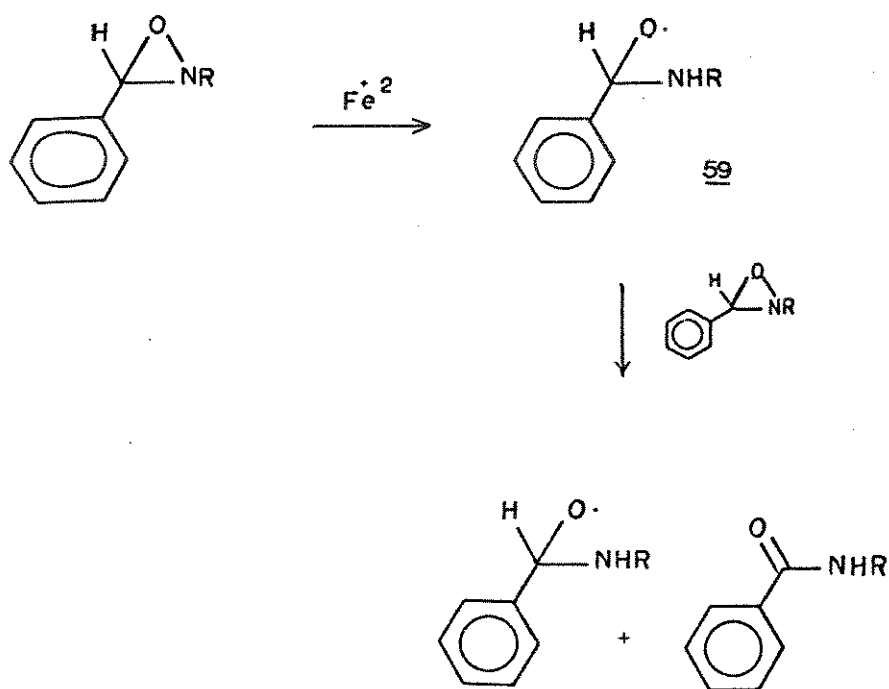
Metal	N-t-butilbenzamida, <u>52</u>				N-isopropilbenzamida, <u>109</u>			
	1:1	1:2	1:10	1:100*	1:1	1:2	1:10	1:100*
Co^{+2}	30,0	27,0	-	-	32,0	25,5	-	-
Fe^{+3}	62,0	58,0	-	-	45,5	39,7	-	-
Cu^{+2}	76,0	73,5	70,8	15,0	48,8	45,5	32,0	10,7

* Relação molar: oxaziridina

A obtenção de amidas a partir de oxaziridinas promovida por ferro(II) é descrita na literatura¹³. Emmons obteve a N-t-butilbenzamida, 52, e a N-t-octilformamida, 57, a partir das oxaziridinas 16 e 30 na proporção oxaziridina:ferro(II) de 10:1, com rendimento de 68 e 87%, respectivamente. No entanto, quando trialquinoxaziridinas reagem com ferro(II), nas mesmas condições, obtém-se uma mistura de amida, cetona, amônia, alcano e alceno.

Em analogia às reações de peróxidos orgânicos com ferro(II)⁶⁹, Emmons e colaboradores propuseram um mecanismo

radicalar semelhante para as oxaziridinas. Foi proposto que o passo iniciador ocorreria através da transferência de elétron do metal para a oxaziridina com a formação do radical aminoalcóxido 58. No caso das 2-t-alquinoxaziridinas o segundo passo consistiria na transferência de hidrogênio do radical 58, para a oxaziridina fornecendo a amida e regenerando o mesmo radical (esquema 30)



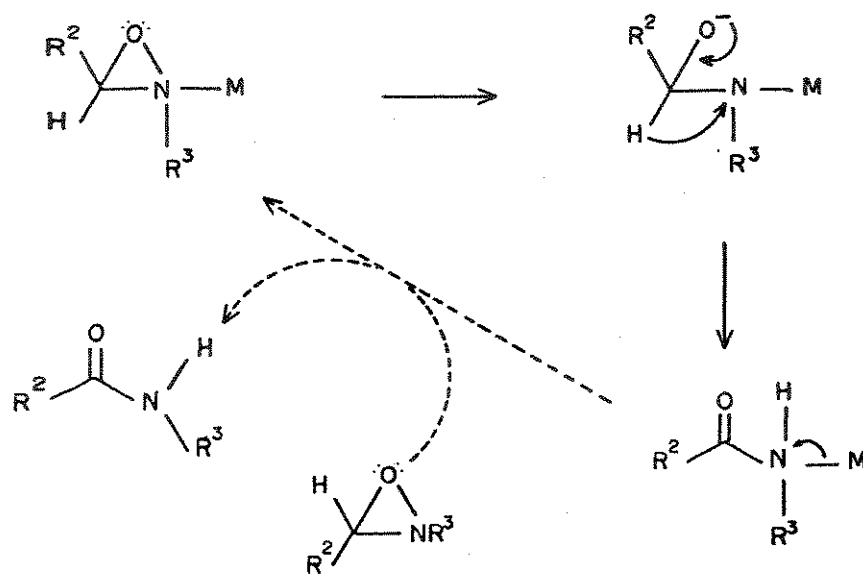
(Esquema 30)

A reação descrita por Emmons no esquema 30 foi feita utilizando um solvente prótico, sendo que a formação do radical 58 seria promovida, também, pela protonação do átomo de nitrogênio do heterociclo.

No entanto, verificou-se que as reações das oxaziridinas 16 e 33c com cobalto(II), cobre(II) e ferro(III) foram favorecidas na presença de um solvente aprótico, a acetonitrila, pois observou-se um aumento de até 50% no rendimento das mesmas.

Observou-se, também, a formação das amidas 52 e 109 na presença de metais em altos estados de oxidação. Este fato opõe-se ao mecanismo proposto por Emmons, visto que não é favorecido o aumento dos estados de oxidação de metais como ferro(III) e cobre(II) nas condições reacionais utilizadas. Analisando-se estes dois aspectos conjuntamente, sugeriu-se um caminho reacional diferente daquele proposto por Emmons. Com a obtenção de complexos estáveis de oxaziridinas com paládio(II), supõe-se que nas reações dos heterociclos com ferro(III), cobalto(II) e cobre(II) ocorreria a formação de um intermediário com a oxaziridina coordenada ao metal. A maior basicidade do nitrogênio em relação ao oxigênio levou a supor que a coordenação deu-se no átomo de nitrogênio. Em vista disso, sugeriu-se o mecanismo mostrado no esquema 58

Após a complexação do metal à oxaziridina ocorreria a transferência de hidreto para o nitrogênio e ruptura da ligação N-O formando a amida. Esta transferência de hidreto deve ser facilitada pela presença de densidade de carga positiva sobre o nitrogênio, decorrente da complexação ao metal.



(Esquema 57)

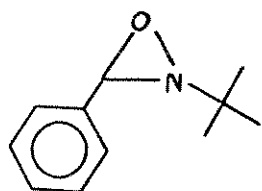
As considerações feitas por Emmons quanto ao mecanismo das reações de oxaziridinas com ferro(II) são consistentes com um mecanismo radicalar, porém não se exclui a ocorrência de outros mecanismos para esta reação. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que nas reações de oxaziridinas com ferro(III) e cobre(II) o mecanismo proposto no esquema 57 é mais favorecido do que o mecanismo radicalar

5. Outros Resultados

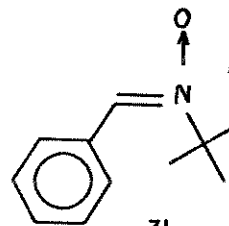
Os complexos 105, 106 e 107 foram refluxados em metanol a 65°C , com a finalidade de obter-se produtos de cisão dos heterociclos coordenados ao paládio. Porém verificou-se a formação de $\text{Pd}(\text{O})$, PdCl_2 e uma mistura não tratável.

Inicialmente, tentou-se isolar produtos de cisão do heterociclo coordenado, visto que a temperatura utilizada no tratamento de 105, 106 e 107 era inferior às temperaturas de decomposição dos complexos; no entanto, os resultados não foram satisfatórios. Provavelmente, deve ter ocorrido a cisão do heterociclo com a formação de um complexo instável e subsequente disproporcionamento em Pd° e PdCl_2 .

O refluxo da 2-t-butil-3-feniloxaziridina livre, 16, em metanol forneceu um sólido branco e cristalino com ponto de fusão de 63°C , que foi identificado como a α -N-t-butilfenilnitrona, 31, (esquema 58). As nitronas são obtidas a partir da decomposição térmica das oxaziridinas numa faixa de 80 a 100°C ¹².



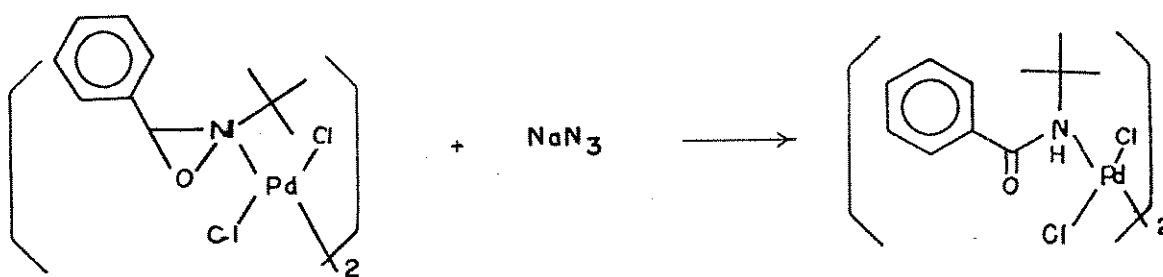
16



31

(esquema 58)

Estudou-se ainda, a reação do complexo 105 com azoteto de sódio em etanol a 65°C por 15 minutos e obteve-se um sólido marrom claro, estável ao ar e à temperatura ambiente (esquema 59). O produto desta reação apresentou no espectro da região do infravermelho uma banda em 1640 cm⁻¹, provavelmente, referente ao estiramento C=O. Comparando-se os dados de IR com os da N-t-butilbenzamida⁹⁷, sugeriu-se que na reação de 105 com azoteto de sódio, formou-se um complexo da N-t-butilbenzamida coordenada, resultante da ruptura da ligação N—O do heterociclo. A banda referente à ligação N—H da amida coordenada encontrou-se deslocada para a região de frequência mais baixa em relação à amida livre. Este deslocamento pode ser atribuído ao fato de que na amida coordenada a ligação N—H é mais fraca do que na amida livre.



105

cm⁻¹

52 (livre) (cm⁻¹)

(coordenada)

ν N—H : 3325

3210

ν C=O : 1640

1640

(esquema 59)

Reagiu-se a N-t-butilbenzamida com $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$ em diclorometano à temperatura ambiente e isolou-se somente os reagentes de partida. Constatou-se que a complexação de amidas ao paládio(II) não é favorecida, visto que, um pequeno número destes complexos é descrito na literatura⁹⁸. Desta forma a obtenção de complexos a partir da fissão do sistema anelar de oxaziridinas coordenadas ao paládio poderia ser um método útil de obtenção dos mesmos.

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que a 2-t-butil-3-feniloxaziridina, a 2-isopropil-3-feniloxaziridina e a 2-isopropil-3,3-pentametilenoxaziridina formam complexos estáveis com paládio(II), mantendo o sistema anelar preservado. No entanto, na presença de cobalto(II), cobre(II) e ferro(III) ocorre a ruptura da ligação nitrogênio-oxigênio do heterociclo fornecendo amidas como produtos.

Constatou-se que a coordenação do heterociclo ao paládio(II) não altera a estabilidade do heterociclo à temperatura ambiente; no entanto, à temperatura mais elevada e na presença de um solvente prótico, o heterociclo coordenado se decompõe.

Baseando-se nos dados dos espectros na região do infravermelho, verificou-se que os complexos das oxaziridinas com paládio(II) são dinucleares e que a coordenação da mesma ao metal se dá pelo átomo de nitrogênio. Verificou-se que a presença de um substituinte volumoso no átomo de nitrogênio não dificulta a coordenação ao metal, visto que o forte caráter nucleofílico do nitrogênio em relação ao do oxigênio se sobrepõe ao fator estérico. Constatou-se que a estereoquímica da 2-isopropil-3-feniloxaziridina não é o fator determinante na complexação da mesma ao metal, visto que tanto o isômero cis quanto o trans coordenam-se ao metal. Através dos dados de $^1\text{H-RMN}$ dos complexos observou-

se que no heterociclo coordenado ocorre um efeito de desproteção eletrônica que se estende a todos os átomos do mesmo. Este efeito é decorrente da diminuição da densidade eletrônica no heterociclo como consequência da coordenação ao metal.

Da reação dos complexos com trifenilfosfina observou-se a substituição do heterociclo na esfera de coordenação do metal pela trifenilfosfina, sem ruptura no sistema anelar do heterociclo. Supõe-se que a reação da trifenilfosfina com o heterociclo e a coordenação ao metal sejam reações concorrentes; no entanto como a trifenilfosfina é um ligante forte, a coordenação ao metal deve ser mais rápida do que o ataque ao anel.

Constatou-se que os cloretos de cobalto(II), cobre(II) e ferro(III) promovem a ruptura da ligação nitrogênio-oxigênio do heterociclo, fornecendo amidas como produtos. Observou-se que a utilização de um solvente polar e aprótico favorece a formação do produto, visto que os rendimentos das amidas foram maiores na presença de acetonitrila do que em etanol. Supõe-se que nestas condições reacionais, o mecanismo radicalar proposto por Emmons não seja favorecido, pois a utilização de metais em alto estado de oxidação e um solvente aprótico não favorece a formação de uma espécie radicalar.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Aparelhagem Utilizada

Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Mettler FP-5.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton foram obtidos nos espectrômetros Bruker AW-80 e Varian T-60, operando em onda contínua e FT.

Os espectros de absorção na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1430. Foi usado um filme de poliestireno como referência. Os espectros na região de 600 à 200 cm^{-1} foram obtidos no espectrofotômetro Specord M-80 (Carl-Zeiss)

As análises elementares foram realizadas no Centro de Pesquisas da Rhodia, Paulínia, S.P.

7.2. Procedimento Experimental

7.2.1. Procedimento Geral da Síntese de Iminas

As iminas foram obtidas segundo o procedimento descrito por Texier-Boulet⁹¹.

Em um balão de 100 ml foi introduzido 12,5 g de alumina neutra para cromatografia Merck 60, 50 mmol de benzaldeído previamente destilado e, sob agitação, foram adicionadas pequenas porções de diclorometano. Em seguida foi acrescida uma mistura de 12,5 g de alumina e 50 mmol da amina. A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por várias horas. A imina foi extraída com duas porções de 100 ml de diclorometano e o mesmo foi finalmente evaporado.

- N-benzilideno-t-butilamina,⁵¹

A mistura reacional foi mantida sob agitação por 15 horas. O produto foi destilado entre 78-79°C sob pressão reduzida com rendimento de 65%. Para o produto foram observados os seguintes dados:

infravermelho: ν (C N) = 1640 cm^{-1}

¹H-RMN (CCl₄/TMS): δ 1,10 ppm (s, 9p); 8,10 ppm (s, 1p); 7,30 ppm (s, 5p).

- N-benzilideno-isopropilamina ,103

A mistura reacional foi mantida sob agitação por 5 horas. O produto foi obtido puro e com 90% de rendimento.

infravermelho: ν (C N) = 1645 cm^{-1}

$^1\text{H-RMN}$ (CCl_4 / TMS) δ 1,20 ppm (d, 6p; J = 6 Hz); 3,40 ppm (h, 1p, J = 6 Hz); 7,20 ppm (m, 2p); 7,30 ppm (m, 3p); 8,10 (s, 1p).

7.2.2. Procedimento Geral da Síntese das Oxaziridinas 16 e 33c

As oxaziridinas foram sintetizadas segundo procedimento descrito por Pews³¹.

Em um balão de 2 bocas adaptado com um condensador, foi adicionado 20 mmol de imina e 10 ml de diclorometano. Mantendo o sistema sob agitação magnética e resfriado em banho de gelo, foi adicionado 22 mmol de ácido m-cloroperbenzóico dissolvidos em 50 ml de diclorometano, num período de 40 minutos. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 1 hora e permaneceu em repouso por aproximadamente 14 horas. Em seguida, a solução foi filtrada em placa porosa D-3 e o filtrado lavado com três porções de 50 ml de uma solução de sulfito de sódio 10%; três porções de 50 ml de uma solução de carbonato de sódio 10% e seco em carbonato de sódio anidro por aproximadamente 2 horas. O solvente foi

evaporado à pressão reduzida. As oxaziridinas foram purificadas em coluna cromatográfica, utilizando sílica (0,05 - 0,20 mm). A pureza das oxaziridinas foi determinada através de titulação iodométrica⁹².

- 2-t-butil-3-feniloxaziridina ,16

Em uma coluna cromatográfica com 80 g de sílica foi introduzido 2,8 g da 2-t-butil-3-feniloxaziridina impura e a mesma foi eluída com uma mistura de hexano-metanol 95:5.

Após a purificação, a oxaziridina foi obtida sob a forma de um líquido incolor com 60% de rendimento e 95% de pureza.

infravermelho: $\nu = 3040, 2980, 1475, 1460, 1395, 1365, 1315, 1300, 1260, 1210, 1070, 1025, 910, 860, 750, 700 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-RMN (CCl₄/TMS): $\delta = 1,10 \text{ ppm (s, 9p)}$; $4,50 \text{ ppm (s, 1p)}$ $7,30 \text{ ppm (s, 5p)}$.

2-isopropil-3-feniloxaziridina ,33c

Em uma coluna com 100 g de sílica foi introduzido 3,100 g da 2-isopropil-3-feniloxaziridina impura e a mesma foi eluída com uma mistura de hexano-etanol 97:3.

Após purificação, a oxaziridina foi obtida sob a forma de um líquido viscoso e incolor com 72% de rendimento e 93% de pureza.

infravermelho: $\nu = 3060, 3030, 2960, 2860, 1455,$

1395, 1375, 1360, 1340, 1310, 1250, 1155, 1065, 1020,
875, 800, 750, 695 cm^{-1} .

^1H -RMN (CCl_4/TMS): $\delta =$ 1,00-1,20 ppm (2d, 12p);
2,20 (m, 2p); 4,30 ppm (s, 1p); 5,10 ppm (s, 1p);
7,30 (s, 10p).

7.2.3. Síntese da 2-iso-propil-3,3-pentametilenoaxaziridina ,104

A 2-isopropil-3-feniloxaziridina ,104, foi obtida segundo procedimento descrito por Krimm⁵.

Em um balão de duas bocas adaptado com um condensador foi adicionado 25 mmol (2,450 g) de ciclohexanona e 2,250 g de carbonato de sódio. O sistema foi mantido entre 10-20°C e sob agitação magnética foi adicionado 25 mmol (1,500 g) de isopropilamina. Após 2 horas foi adicionado 6 ml de éter etílico e 25 mmol (4,312 g) de ácido m-cloroperbenzóico dissolvido no mesmo solvente a 0°C. Após 24 horas sob agitação à temperatura ambiente, foi adicionada água destilada para solubilizar os sais formados. A fase orgânica foi lavada com cinco porções de água destilada e seca em carbonato de sódio anidro. O éter etílico foi evaporado à pressão reduzida e o produto foi obtido sob a forma de um líquido viscoso e de coloração amarelo clara, com 57,6% de rendimento e 70% de pureza.

infravermelho: $\nu = 2970, 2930, 2865, 1446, 1390, 1360, 1335, 1310, 1230, 1210, 1150, 1135, 1110, 900, 885, 835, 820 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CCl_4/TMS): $\delta = 1,0-1,1 \text{ ppm}$ (2d, 6p, $J = 6,4 \text{ Hz}$) 1,6 ppm (m, 10p); 2,5 ppm (m, 1p, $J = 6,4 \text{ Hz}$).

Titulação iodométrica das oxaziridinas

Procedimento Geral

A uma alíquota de 0,100-0,200 g de oxaziridina foi adicionado 15 ml de ácido acético glacial e 2 ml de solução de iodeto de sódio saturada. Após 10 minutos foi adicionada 25 ml de água deionizada e o iodo liberado foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.

Obtenção do Dicloreto de Paládio(bisbenzônitrila)

O dicloreto de paládio(bisbenzônitrila) foi obtido segundo procedimento descrito por Hartley⁹⁹.

Em um balão de 100 ml foi colocado 1,000 g de dicloreto de paládio e 25 ml de benzônitrila. A mistura reacional

foi mantida sob refluxo à 100 °C até que todo dicloreto de paládio tenha solubilizado. Foi obtida uma solução vermelha escura, e filtrada ainda quente para eliminar o resíduo formado. Ao filtrado foi adicionado éter de petróleo e foi obtido um precipitado amarelo. O mesmo foi lavado com éter de petróleo e seco à vácuo. O produto foi obtido com 84% de rendimento.

7.2.4. Procedimento Geral para a Reação de Oxaziridinas com Dicloreto de Paladiobis(benzonitrila)

Em um balão de 50 ml foi colocado 20 ml de benzeno e dicloreto de paladiobis(benzonitrila), sob agitação, à temperatura ambiente. Foi adicionada a oxaziridina e a mistura reacional permaneceu sob agitação por quatro horas. Foi adicionado de 20 a 30 ml de éter de petróleo em pequenas porções e a mistura foi filtrada em funil de Gooch D3. O precipitado foi lavado com várias porções de éter de petróleo e seco sob vácuo.

105, Foi utilizado 0,64 mmol (0,247 g) de dicloreto de paladiobis(benzonitrila) e 1,28 mmol (0,228 g) da 2-t-butil-3-feniloxaziridina 16. Foi obtido um sólido marrom-claro com rendimento de 83%. O mesmo decompõe entre 140-144°C.

infravermelho (nujol) $\nu = 3050, 2900, 2850, 1455,$

1400, 1385, 1380, 1255, 1175, 875, 740, 700 cm^{-1} .

infravermelho lonjínquo (nujol) $\nu = 523, 356, 320, 304 \text{ cm}^{-1}$.

análise elementar:

calculada: C = 37,20; N = 3,95; H = 4,20%

encontrada: C = 37,90; N = 4,00; H = 4,20%

^1H -RMN (CDCl_3/TMS): $\delta = 1,45 \text{ ppm}$ (d, 9p); 4,85 ppm (m, 1p); 7,70 ppm (m, 3p); 8,1 ppm (2p,m)

106, Foi utilizado 0,75 mmol (0,285 g) de dicloreto de paladiobis(benzonitrila) e 1,50 mmol (0,250 g) da 2-isopropil-3-feniloxaziridina, 33c. Após 4 horas de agitação o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O óleo obtido foi tratado com clorofórmio e éter etílico e resultou num sólido amarelo. O mesmo foi lavado com éter etílico e seco à vácuo. O rendimento da reação foi de 85% e o produto decompõe entre 130-135°C.

infravermelho (nujol): $\nu = 3045, 2980, 2930, 1455, 1385, 1368, 1247, 1150, 750, 740, 690 \text{ cm}^{-1}$.

infravermelho lonjínquo (nujol): $\nu = 494, 359, 340, 270 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -RMN (CDCl_3/TMS): $\delta = 1,00-1,30 \text{ ppm}$ (2d, 12p); 3,20 ppm (m, 2p); 4,85 ppm (s, 2p); 7,5 ppm (m, 6p); 7,9 ppm (m, 4p).

análise elementar:

calculada: C = 35,20; N = 4,10; H = 3,80%

encontrada: C = 36,00; N = 4,18; H = 3,88%

107. Foi utilizado 0,32 mmol (0,123 g) de dicloreto de paladiobis(benzonitrila) e 0,64 mmol (0,099 g) da 2-isopropil-3,3-pentametilenoxaziridina 104. Foi obtido um sólido marrom claro com 63% de rendimento que decompõe-se entre 128-131 °C.

infravermelho (nujol): $\nu = 2985, 2945, 2865, 1465, 1446, 1390, 1346, 1130, 1108, 925, 883, 827 \text{ cm}^{-1}$.

infravermelho lonjínquo (nujol): $\nu = 520, 363, 327, 230 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1,00 - 2,30 \text{ ppm}$ (sinal alargado, 17 p); 3,50 ppm (m, 1p).

análise elementar:

calculada: C = 32,50; N = 4,20; H = 5,1%

encontrada: C = 32,55; N = 4,30; H = 5,19%

7.2.5. Reações dos Complexos 105, 106 e 107 com Trifenilfosfina

Procedimento Geral:

Em um balão de 50 ml foi dissolvido 0,08 mmol (0,022g) de trifenilfosfina em 10 ml de etanol previamente

degasado, sob atmosfera de argônio. Foi adicionado 0,04 mmol do complexo e a solução foi mantida sob agitação durante 6 horas. O sólido formado foi lavado com várias porções de etanol e seco a vácuo. O sobrenadante foi titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N de forma análoga à titulação de oxaziridinas.

105, Foi utilizado 0,028 g do complexo 105 e obtêve-se um sólido amarelo com 80% de rendimento. Titulação iodométrica indicou a presença de 0,08 mmol da oxaziridina 16 no sobrenadante.

106, Foi utilizado 0,027 g do complexo 106 e foi obtido um sólido amarelo com 75% de rendimento. Titulação iodométrica do sobrenadante indicou a presença de 0,08 mmol da oxaziridina 33c no sobrenadante.

107, Foi utilizado 0,026 g do complexo 107 e foi obtido um sólido amarelo com 82% de rendimento. Titulação iodométrica indicou a presença de 0,08 mmol da oxaziridina 104.

O composto 108 apresentou os seguintes dados espectroscópicos:

infravermelho (KBr): $\nu = 3060, 1585, 1570, 1480, 1435, 1100, 1000, 750, 690 \text{ cm}^{-1}$.

infravermelho lonjínquo (nujol): $\nu = 364, 266,$

235 cm^{-1} .

7.2.6. Refluxo de 105, 106 e 107 em Metanol

Procedimento Geral:

Em um balão de 50 ml, adaptado com condensador, foi introduzido 20 ml de metanol e o complexo da oxaziridina com paládio. A mistura reacional, sob agitação, foi aquecida a 65°C por 4 horas. A suspensão tornou-se laranja com o aparecimento de um precipitado marrom. O sobrenadante foi evaporado à pressão reduzida e foi obtido um óleo marrom claro não tratável. Foram utilizadas as seguintes quantidades de complexo:

105, 0,25 mmol (0,177g); 106, 0,20 mmol (0,136g); 107,
0,18 mmol (0,119g)

7.2.7. Reação de 105 com Azoteto de Sódio

Em um balão de 50 ml, adaptado com condensador, foi introduzido 0,04 mmol (0,028 g) do complexo 105 e 7 ml de etanol. Foi adicionado 0,08 mmol (0,005 g) de azoteto de sódio dissolvido em 3 ml de etanol e 0,3 ml de água destilada. A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento a 65°C por 15 minutos.

Foi obtido um sólido marrom escuro e um sobrenadante vermelho escuro. O sobrenadante foi tratado com éter etílico e obtido um sólido marrom claro, que apresentou os seguintes dados no espectro de absorção na região do infravermelho (nujol): $\nu = 3210, 2040, 1640, 1574, 1540, 1310, 1210, 698, 720 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.8. Reações das Oxaziridinas 16 e 33c com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3

Procedimento Geral:

Em um balão de 50 ml foi introduzido 1,40 mmol de $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ diluído em 10 ml de solvente. Foi adicionado 2,80 mmol da oxaziridina e mantido sob agitação, à temperatura ambiente por 15 horas. O solvente foi evaporado à pressão reduzida e a amida foi extraída do meio reacional com várias alíquotas de éter de petróleo. O mesmo procedimento foi utilizado nas reações das oxaziridinas 16 e 33c com $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na proporção metal:oxaziridina 1:1 e com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:10 e 1:100. O rendimento das amidas 52 e 109 estão relacionados nas tabelas 5 e 6 respectivamente.

Tabela 5

N-t-butilbenzamida ,52

Metal	Rend. (%) em EtOH				Rend. (%) em H ₃ CCN
	1:1	1:2	1:10	1:100*	1:1*
Co ⁺²	30,0	27,0	-	-	72,0
Fe ⁺³	62,0	58,0	-	-	88,0
Cu ⁺²	76,0	73,5	70,8	15,0	88,7

Tabela 6

N-isopropilbenzilamida ,109

Metal	Rend. (%) em EtOH				Rend. (%) em H ₃ CCN
	1:1	1:2	1:10	1:100*	1:1*
Co ⁺²	32,0	25,5			55,0
Fe ⁺³	45,0	39,7			72,5
Cu ⁺²	48,8	45,5	32,0	10,7	53,7

* Relação molar metal:oxaziridina

8. BIBLIOGRAFIA

1. Schmitz, E. Adv. Heter. Chem. Academic Press, N. Y., 1963, 2, 83.
2. Huisgen, R., Angew. Chem., 1955, 67, 439.
3. Clusius, K.; Lüthi, U. Helv. Chim. Acta, 1957, 40, 445.
4. Huisgen, R. Angew. Chem., 1955, 67, 439.
5. Krimm, H. Chem. Ber., 1958, 91, 1057.
6. Emmons, W. D. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 6208.
7. Horner, L.; Jurgens, E. Chem. Ber., 1957, 79, 5739.
8. Acheson, R. M. "An Introduction to the Chemistry of Heterocycle Compounds. N. Y. John Wiley and Sons, 1976, 24.
9. Cannon, J. F. et alli, J. Chem Soc. perkin Trans II, 1972, 2, 1137.
10. Jerslev, B. Acta Cryst., 1967, 23, 645.
11. Eastes, J. W. et alli, J. Org. Chem., 1971, 36, 3847.
12. Osman, R.; Shvo, Y. Tetrahedron, 1978, (34), 2321.
13. Emmons, W. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 5739.
14. Emmons, W. Heterocyclic Compounds, Part One, 19, 624.
15. Bottini, A. T.; Roberts, J.D., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5203.
16. Anet, F. A. L.; Trepka, R. D.; Cram, D. J., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 357.
17. Mannscherck, R. et alli, Chem. Ber., 1967, 100, 1778.
18. Lehn, J. M.; Wagner, J., J. Chem. Soc. Chemm. Comm., 1968, 148

19. Brois, S. J. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 506.
20. Splitter, J. S.; Calvin, M. Tetrahedron Letters, 1973, 41, 4107.
21. Boyd, D. R. J. Chem. Soc. C, 1969, 2650.
22. Brois, S. Tetrahedron Letters, 1968, (58), 5997.
23. Schmitz, E.; Schramm, S. Chem. Ber. 1967, 100, 2593.
24. Hiyama, T. et alli, Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, 1863.
25. Aue, D. H. .; Thomas, S. D. Tetrahedron Letters, 1973, (25), 1807
26. Aue, D. H. ; Thomas, S. D. J. Org. Chem. 1964, 39, 3855.
27. Davis, F.; Upender, N.; Kluger, E. W. J. Chem. Soc. Chemm. Comm., 1977, 25.
28. Davis, F. et alli, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2000.
29. Davis, F.; Jenkins, Jr. R.; Yocklowich, S. G. Tetrahedron Letters, 1978,(58), 5171.
30. Grewspan, F. P. Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 1536.
31. Pews, R. G. J. Org. Chem., 1967, 32, 1628.
32. Schmitz, E. et alli, Chem. Ber., 1965, 98, 2516.
33. Ogata, Y.; Sawak, Y. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 4687.
34. Layer, R. W. Chem. Rev., 1963, 63, 489.
35. Jencks, W. P. Progr. Phys. Org. Chem., 1964, 2, 63.
- 36 Padwa, A. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 4365.
37. Hoft, E.; Rieche, A. Angew. Chem., 1965, 77, 548.
38. Hoft, E.; Rieche, A. Angew. Chem. Internat. Ed., 1965, 4, 524.

39. Schirmman, J. P.; Weiss, F. *Tetrahedron Letters*, 1972, 7, 633.
40. Tolstikov, G. A. et alli, *Tetrahedron Letters*, 1971, (30), 2807.
41. Belew, J. S.; Person, J. T. *Chem. and Ind.*, 1959, 1246.
42. Riebel, A. et alli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1801.
43. Schulz, M.; Becker, D.; Rieche, A. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 1965, 4, 525.
44. Fremery, M. J.; Fields, E. K. *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 2240.
45. Katsui, N.; Ichinoni, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1959, 32, 787.
46. Splitter, J.; Calvin, M. *J. Org. Chem.* 1958, 23, 65.
47. Shinzawa, K.; Tanaka, I. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 1205.
48. Delpierre, G. R.; Lanchen, M. *Quarterly Reviews*, 1965, 329.
49. Schmitz, E.; Ohme, R. *Angew. Chem.*, 1961, 73, 708.
50. Schmitz, E.; Ohme, R.; Schramm, S. *Chem. Ber.*, 1964, 97, 2521.
51. Schmitz, E. et alli, *J. Prakt. Chem.*, 1977, 319, 274.
52. Horner, L.; Jurgens, E. *Ber.*, 1957, 90, 2187.
53. Hata, Y.; Watanabe, M. *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 610.
54. Bôskin, m. J.; Denney, D. B. *Chem. Ind.*, 1959, 330.
55. Dermer, O. C.; Ham, G. E., "Ethilenimine and other aziridines", New York, Academic Press, 1969.
56. Butler, A.; Challis, B. C. *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 778.
57. Dinizo, S.; Watt, D. *J. Am. Chem Soc*, 1975, 97, 6900.
58. Letsinger, R. L.; Trayham, J. G.; Bobko, E. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1952, 74, 399.
59. Robbotom, G. Tetrahedron Letters, 1969, (44), 3887.
60. Hassner, A.; Kacheres, A. Tetrahedron letters, 1970, (53), 4623.
61. Anderson, J. R. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 4978.
62. Trost, B. M.; Zimam, S. D. J. Org. Chem., 1973, 38, 932.
63. Davis, A. F. et alli, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 1044.
64. Walling, C.; Cioffari, A. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6609.
65. Miller, B. J. Org. Chem., 1977, 42, 1402.
66. Kauffman, T. Angew. Chem, Int. Ed. Engl., 1974, 13, 291.
67. Tamura, M.; Kochi, J., Synthesis, 1971, 303.
68. Newcomb, M.; Reeder, R. A. J. Org. Chem., 1980, 45, 1489.
69. Karach, M.; Fono, A.; Nudenberg, W. J. Org. Chem., 1950, 15, 763.
70. Schmitz, E.; Muraswki, D. Chem. Ber., 1965, 98, 2525.
71. Minisci, F.; Galli, R.; Malatesta, V.; Caronna, F., Tetrahedron 1970, (26), 4083.
72. Hawkins, E. G. E. J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 2155.
73. Emmons, E. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 6522.
74. Gowenlok, B. G.; Trotman, J. J. Chem. Soc., 1956, 1670.
75. Muller, E.; Metzzer, H. Ber., 1955, 88, 165.
76. Bamberger, E.; Seligmam, R. Ber., 1963, 36, 685.
77. Splitter, J. S.; Calvin, M. J. Org. Chem., 1965, --, 3427.
78. Hawthorne, M. F.; Strahm, D. R., J. Org. Chem., 1957, --, 1263.
79. Oshiro, Y. et alli Tetrahedron Letters, 1968, 4, 263:

80. Gublins, K. Ber., 1961, 94, 3287.
81. Gublins, E.; Morlock, R. Ann., 1966, 698, 180.
82. Komatsu, M. et alli, J. Org. Chem., 1974, 39, 948.
83. Seidle, S.; Huisgen, R.; Grashey, R. Chem. Ber., 1969, 102, 926.
84. Firestone, R. A. J. Org. Chem., 1972, 37, 2181.
85. Firestone, R. A. J. Org. Chem., 1968, 33, 2285.
86. Firestone, R. A. J. Chem. Soc. A, 1970, 1570.
87. Komatsu, M. et alli, J. Org. Chem., 1974, 39, 957.
88. Crist, R.L.; Jordan, G. J.; Hashmall, A. J., J. Am. Chem Soc., 1974, 96, 4927.
89. Ghio, C.; Tomasi, J. Theor. Chim. Acta, 1973, 30, 151.
90. Castel, A. et alli, J. Organm. Chem., 1986, 307, 205.
91. Texier-Bouillet, F., Synthesis, 1985, 679.
92. Emmons, W. D.; Pagano, A. S. "Organic Synthesis", 5, 191.
93. Shinzawa, K.; Tanaka, I. J. Phys. Chem., 1964, 68, 1205.
94. Boyd, D. R.; Graham, R. J. Chem. Soc. (C), 1969, 2648.
95. Adams, D. M.; Chandler, P. J. J. Chem. Soc., 1966, 69. **
96. During, J. R. et alli, Spectrochimica Acta, 1965, 21, 1367.
97. Santos Filho, P. F. Reatividade de 2-H-azirinas Com Compositos do Grupo do Niquel em Solventes Próticos e Apróticos, Unicamp, Instituto de Química, Campinas, 1981, Tese de Doutorado.
98. Durand, S.; Jugie, G.; Laurent, J. P. Transition Met. Chem. 1982, 7, 310.

99. Hartley, T. R. Organom. Chem. Rev. ag, 1970, 129.

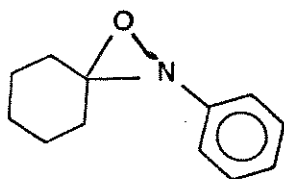
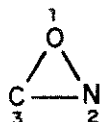
100. Sadtler Standart Spectra, Philadelphia, Sadtler Research Laboratories, 1973, 28.

APÊNDICE I

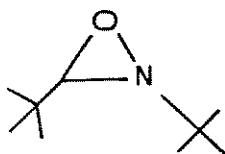
- Nomenclatura de oxaziridinas:

As oxaziridinas são nomeadas segundo seus substituintes, iniciando pelos grupos orgânicos ligados ao átomo de nitrogênio e carbono respectivamente.

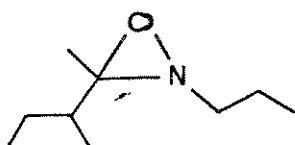
A figura abaixo mostra a sequência de numeração do heterociclo.



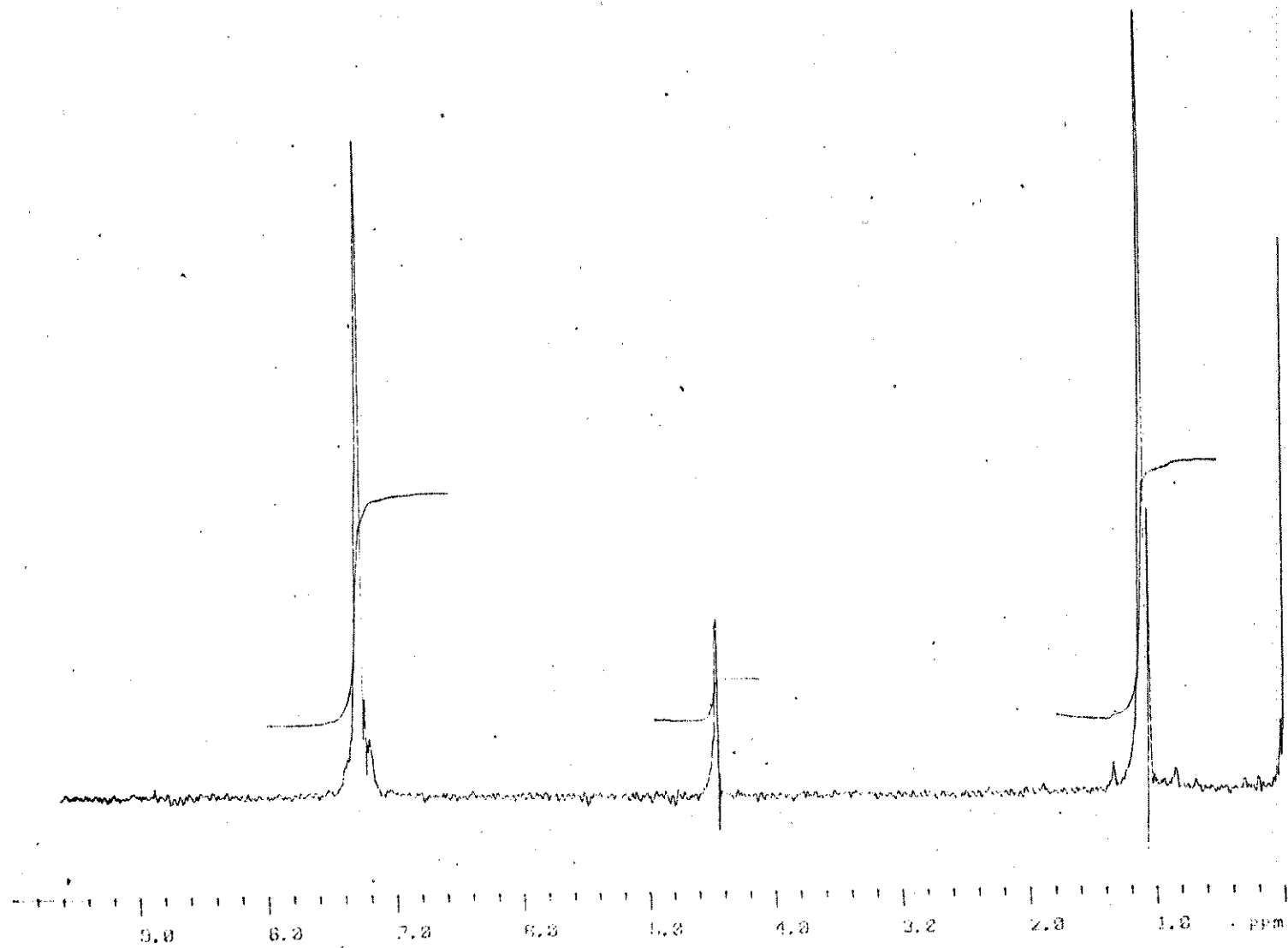
2-fenil-3,3-pentametiloxaziridina



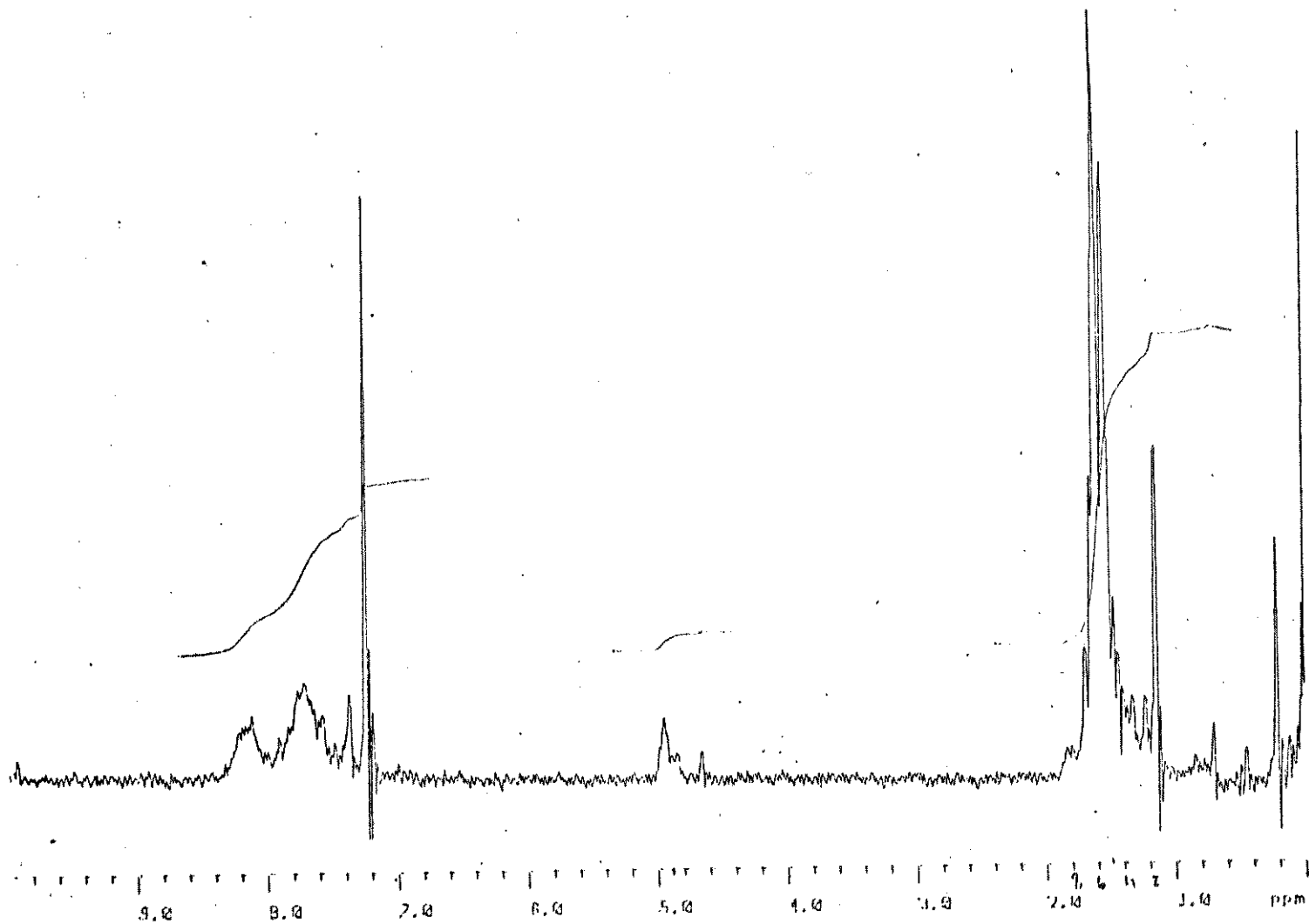
2-t-butil-3-iso propiloxaziridina



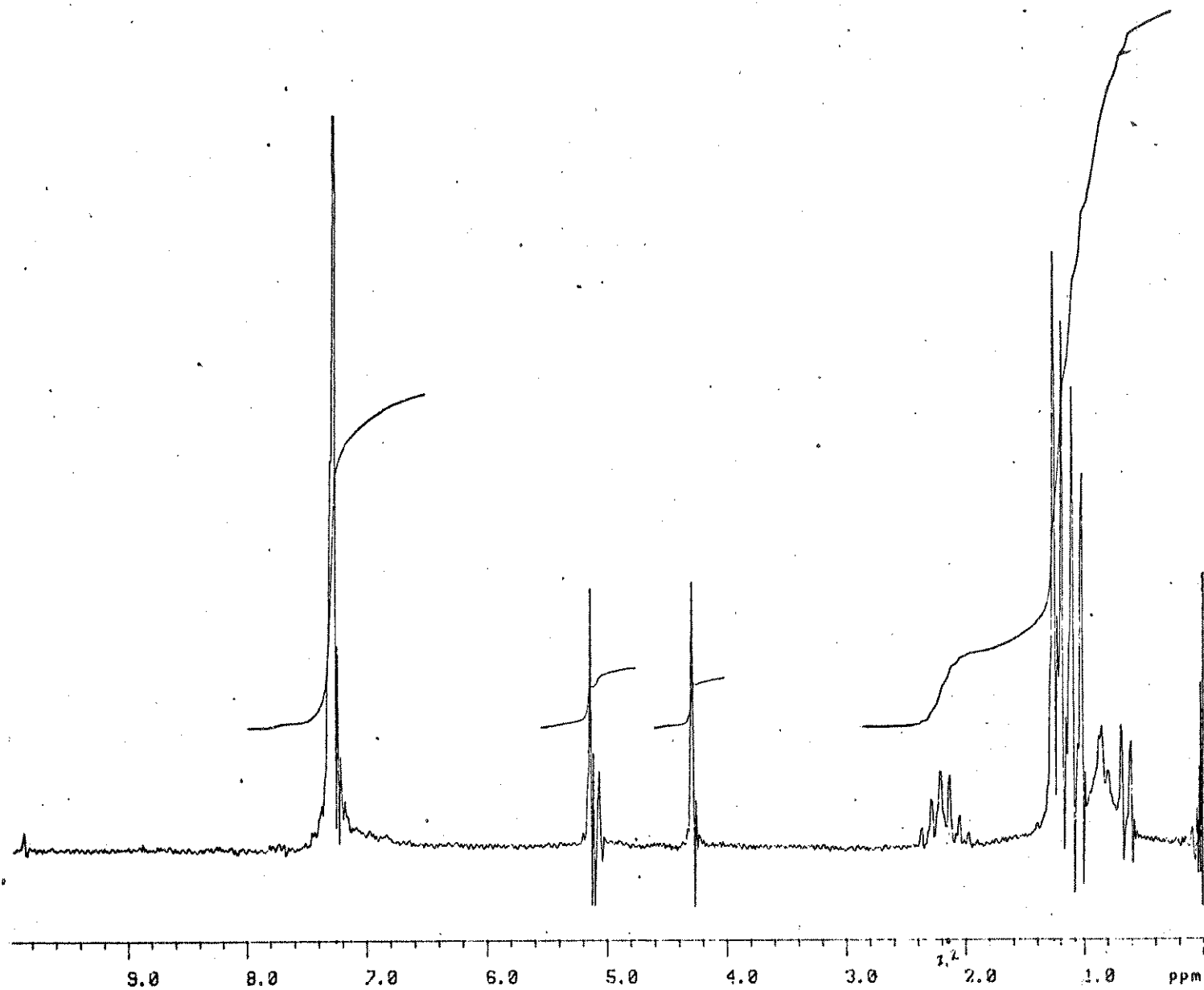
2-n-propil-3-metil-3-isobutiloxaziridina



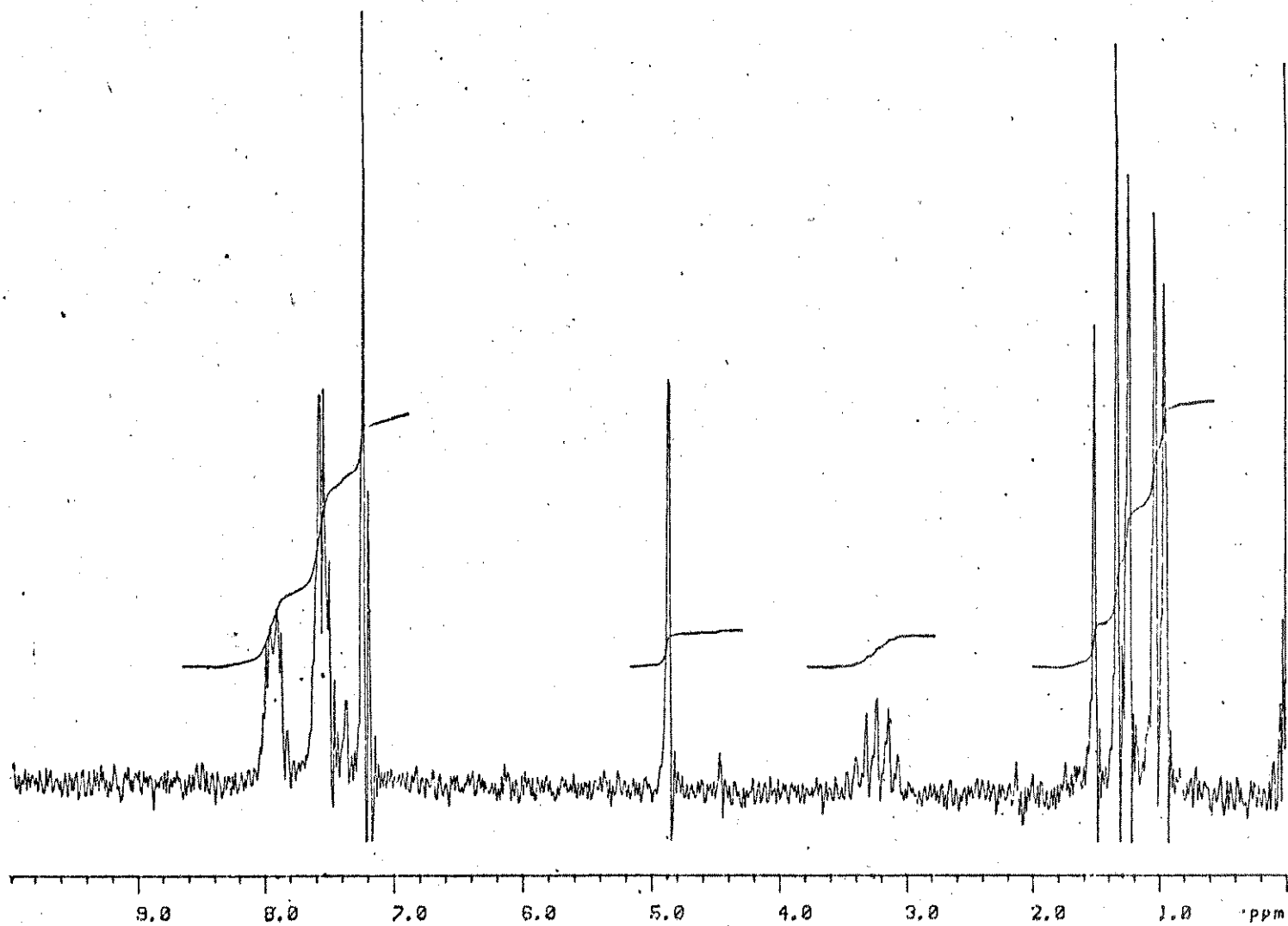
Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CCl_4/TMS) do composto 16



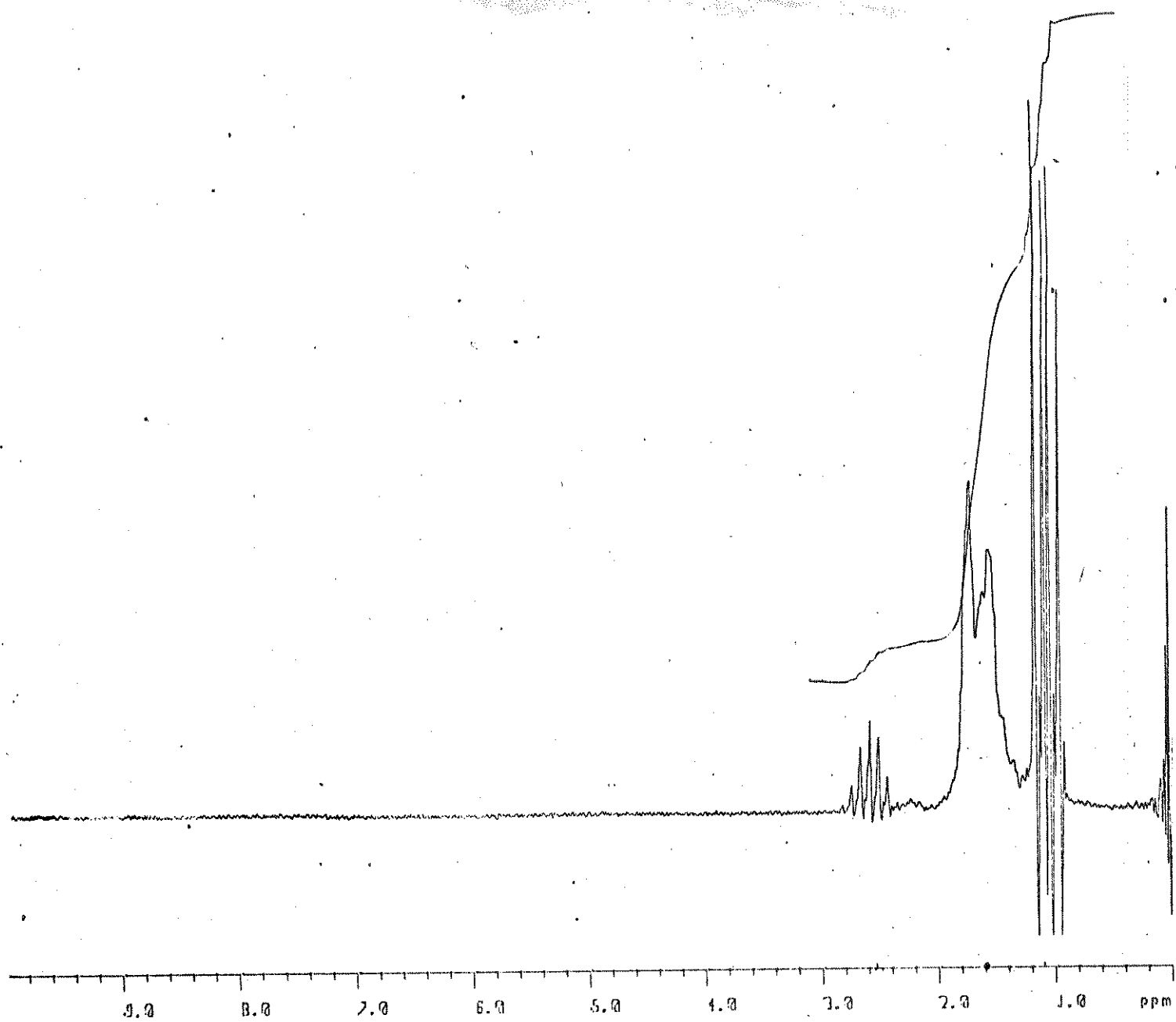
Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 /TMS) do composto 105



Espectro de $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS) do composto **33c**



Espectro de $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /TMS) do composto 106



Espectro de $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) do composto 104

119

