

FORMAÇÃO DE BIS(HIDRAZINOCARBOXIMIDAMIDAS) A PARTIR DO REARRANJO DE α,β -EPOXICHALCONAS PROMOVIDO POR ULTRASSOM

Caren Letícia Centurión (carenletis@hotmail.com)

Lucas Pizzuti (lucaspizzuti@ufgd.edu.br)

Vários métodos sintéticos para a preparação de pirazóis foram desenvolvidos nos últimos anos devido à sua ampla aplicabilidade na área de química medicinal, agroquímica e química dos materiais. Entre eles, a reação entre cetonas α,β -insaturadas com hidrazinas é a abordagem mais utilizada para a preparação de derivados de pirazóis devido à sua simplicidade, disponibilidade de materiais de partida e regioseletividade. Além disso, é possível preparar pirazóis aromáticos, mantendo a regioseletividade, a partir da oxidação da ligação dupla C=C de chalconas formando α,β -epoxicetonas seguido dos passos de condensação/desidratação. Assim, em continuidade à pesquisa sobre a síntese promovida por ultrassom e a atividade biológica de derivados de pirazóis, estudamos as reações entre epoxichalconas e hidrazinas ampliando o alvo para hidrazinas mais complexas em busca de um método sintético mais limpo. Todavia, a partir dessa reação foi possível verificar a formação de um coproduto inesperado. Sendo assim, foi descrito a formação de uma bis(hidrazinocarboximidamida) a partir da reação entre epoxichalconas e cloridrato de aminoguanidina, bem como sua determinação estrutural por difração de raios X e RMN. Primeiramente, as epoxichalconas foram preparadas seguindo metodologias descritas na literatura. Em seguida, elas foram utilizadas como materiais de partida para a reação com cloridrato de aminoguanidina visando a síntese amidino pirazóis. A análise por CG/EM do produto mostrou a presença do pirazol desejado juntamente com um pico adicional. Este componente foi separado do pirazol por solubilização seletiva em metanol seguida de filtração. A análise dos espectros de RMN e da estrutura de raios X do material isolado revelou que o produto obtido possuía a estrutura do dicloridrato de 2,2'-(1,3-difenilpropano-1,2-diilideno) bis(hidrazinocarboximidamida). Com o tratamento adicional da solução de metanol foi possível isolar o amidino pirazol com rendimento de 79%. O mecanismo proposto para a formação da bis(hidrazinocarboximidamida) inicia com o rearranjo da epoxichalcona à 1,2-dicetona seguido da condensação catalisada por ácido com dois equivalentes de cloridrato de aminoguanidina. Assim, foi estabelecido um procedimento rápido e simples para a obtenção de pirazóis aromáticos a partir de epoxichalconas. Entretanto, a reação levou à formação de um coproduto interessante que teve a estrutura totalmente elucidada por difração de raios X e RMN. O mecanismo proposto para a formação inesperada da bis(hidrazinocarboximidamida) abriu um caminho para explorar a viabilidade do uso de aminoguanidina como organocatalisador para a conversão de epoxichalconas em 1,2-dicetonas.

Palavras-chave: α,β -epoxichalconas, pirazóis, carboximidamidas, sonoquímica.