

O uso de K-10/KHSO₄ como suporte sólido na obtenção do sistema β-Enamino carbonílico em reações sem solventes.

Hugo T. S. Braibante* (PQ), Mara E. F. Braibante (PQ), Roberto do Carmo (IC).

hugots@quimica.ufsm.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria-RS-Brasil

Palavras Chave: Enamino-compostos, K-10, suporte sólido.

Introdução

A obtenção de sistemas β-enamino-carbonílicos, usando K-10, uma das metodologias utilizada com sucesso pelo nosso grupo¹ iniciou com a utilização do K-10 como suporte sólido, após adotamos esta metodologia associada a energia de ultra-som e posteriormente a energia de micro-ondas.² Recentemente usamos K-10 associado a mecanicoquímica.^{3a} Entre as aplicações destacamos o estudo comparativo do emprego de K-10 impregnado com L-prolina^{3a} "ClayPro" e com ácidos de Lewis, como cloretos de Co⁺⁺ e Fe⁺⁺⁺, na síntese de enamino-compostos e β-acetamido carbonílicos^{3b}.

O KHSO₄ é um eficiente catalisador sólido para várias reações orgânicas atuando tanto em meio homogêneo como heterogêneo. É um reagente de baixo custo, de fácil manuseio e não tóxico. A mistura KHSO₄/SiO₂ foi empregada por Jing-Hua Li^{4a} para preparar β-enamino compostos usando dicetonas aromáticas sólidas com sais de amônio, enquanto Shingare^{4b} preparou 2-Metil-Quinolinonas empregando NaHSO₄/SiO₂/micro-ondas.

Este trabalho aborda o emprego de K-10/KHSO₄ como suporte sólido na obtenção de enamino compostos.

Resultados e Discussão

Com objetivo de avaliar o emprego de K-10/KHSO₄ na obtenção de β-enamino compostos utilizamos dicetonas e cetoésteres, acíclicas e cíclicas com e sem substituintes no C_α (1-4) frente a amins alifáticas e aromáticas, como fonte de Amins A) BnNH₂ (benzilamina), B) acetato ou carbonato da amônio e C) tiocianato de amônio. O tempo utilizado para as reações foi de 15 minutos. As reações foram efetuadas misturando os reagentes adsorvidos ao suporte K-10/KHSO₄.

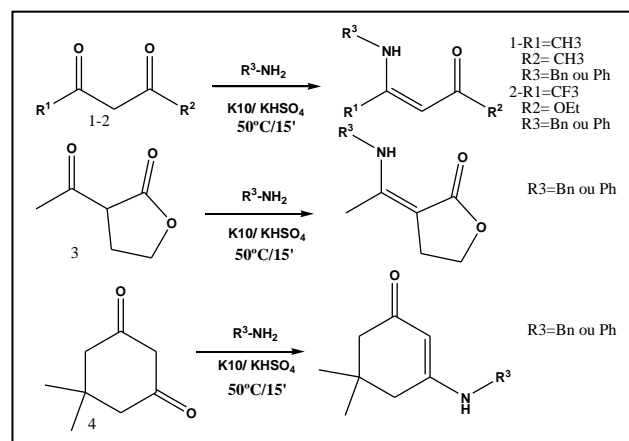
Procedimento: O composto 1,3-dicarbonílico (5 mmol), Amina (5 mmol, benzilamina ou anilina), KHSO₄/K-10 (0.136 g/1,0 g) foram moídos e aquecido a 50°C. Após a conclusão da reação (15 minutos), filtrar a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2×10 mL) usando funil de Hirsch. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e concentradas sob pressão reduzida. Rendimento 90-95%.

A utilização de benzilamina e anilina levam a bons rendimentos nas condições empregadas enquanto

com os sais de amônio cai drasticamente o rendimento, o que atribuímos a possível decomposição destes sais nas condições utilizadas.

Tabela 1. Obtenção β-enamino-carbonílicos usando K-10/KHSO₄.

1,3 dicarbonílico	A (%)	B (%)	C (%)
Acetilacetona (1).	95	65	58
Trifluoroacetato etila (2)	93	61	55
Acetilbutirolactona (3).	90	52	50
Dimedona (4).	95	55	54



Esquema 1. Esquema reacional da obtenção do sistema β-Enamino carbonílico usando K-10/KHSO₄.

Conclusões

Este trabalho ressalta a validade do uso do sistema K-10/KHSO₄, para preparar enamino compostos cíclicos e acíclicos, com metodologia simples, limpa, mantendo as vantagens do *work-up* das reações com suporte sólido. Os produtos foram caracterizados por RMN ¹H.

Agradecimentos

PIBIC/FIEX/FIPE - UFSM

¹ a) Braibante, M.E.F., Braibante, H.T.S.; Missio, L.; Andricopulo, A. *Synthesis*, **1994**, 899. b) Braibante, M.E.F., Braibante, H.T.S.; Rosso, G.B.; Oriques, D.A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 994.

² Braibante, H.T.S.; Braibante, M.E.F.; Rosso, G.B.; Oriques, D.A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 994.

³ a) Braibante, H.T.S. Braibante, M.E.F., *XIX Encontro de Química da Região Sul SBQsul*, **2012** b) Braibante, H.T.S. Braibante, M.E.F., **35 RASBQ**, **2012**.

⁴ a) Les iang Xu, Cheng-Ping Li, Jing-Hua Li, Synlett, **2009**, 5, 0818. b) S. B. Sapkal, K. F. Shelke, B. B. Shingate, e M. S. Shingare, *J. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 54,