

# Utilização de peneiras moleculares na obtenção de diazo compostos 1,3-dicarbonilados

Cristine Saibert\* (IC), Luiz Gustavo Dutra (PG) e Marcus M. Sá (PQ)

\*crisaibert@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 88040-900

Palavras Chave: Diazo compostos, Peneira molecular

## Introdução

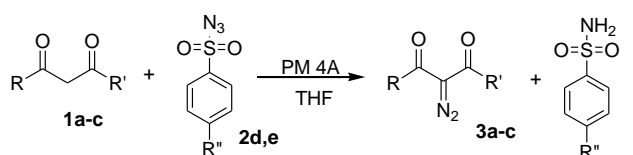
Diazo compostos carbonilados são versáteis intermediários em síntese orgânica.<sup>1</sup> A possibilidade de obtenção de espécies divalentes estáveis e seletivas (carbenóides), via decomposição catalítica de compostos  $\alpha$ -diazocarbonilados na presença de catalisadores metálicos, possibilita a utilização desses compostos em reações de ciclização e inserção C-H.<sup>2</sup>

A reação de transferência de diazo desenvolvida por Regitz é usualmente utilizada na obtenção de compostos  $\alpha$ -diazocarbonilados.<sup>3</sup> No entanto, esse tipo de reação apresenta certas desvantagens, sendo que a utilização de bases nitrogenadas pode levar a reações laterais, além de gerar resíduo de reação.

O presente trabalho visa dar continuidade ao estudo desenvolvido pelo grupo, o qual objetiva o desenvolvimento de um método simples e eficiente para a obtenção de diazo compostos 1,3-dicarbonilados baseado na utilização de peneiras moleculares<sup>4</sup> (PM) em substituição às bases usualmente utilizadas.<sup>3</sup> O estudo de recuperação da PM para sua reutilização em reações seguintes também está sendo estudado.

## Resultados e Discussão

As condições da reação de transferência de diazo para compostos 1,3-dicarbonilados foram otimizadas utilizando como substrato modelo o acetoacetato de etila (**1a**) na presença de *p*-toluenossulfonilazida (TsN<sub>3</sub>) e PM 4Å em THF. Após filtração para retirada do catalisador a reação foi extraída com uma mistura hexano/éter e o produto **3a** foi obtido com alto grau de pureza, não necessitando de purificação posterior em coluna cromatográfica. A análise da reação utilizando dodecilbenzenossulfonilazida (**2e**) encontra-se descrita na Tabela 1, em comparação aos resultados inicialmente obtidos com TsN<sub>3</sub> (**2d**).



a R = CH<sub>3</sub> e R' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
b R = CH<sub>3</sub> e R' = OCH<sub>3</sub>  
c R-R' = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

d R' = CH<sub>3</sub>  
e R' = *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Esquema 1.

Os resultados demonstram que a sulfonilazida **2e** é menos eficiente que a **2d** devido a uma menor conversão aos produtos esperados e maior dificuldade de separação da sulfonamida **4e** formada como subproduto.

Tabela 1. Comparação da reatividade das azidas

Substrato	Sulfonilazida	Tempo (h)	Rend. (%)
<b>1a</b>	<b>2d</b>	48	77
<b>1a</b>	<b>2e</b>	50	*
<b>1b</b>	<b>2d</b>	5	81
<b>1b</b>	<b>2e</b>	118	*
<b>1c</b>	<b>2d</b>	6	78
<b>1c</b>	<b>2e</b>	112	*

\*Os produtos não foram purificados

A recuperação da PM 4Å para reutilização em reações posteriores minimiza a geração de resíduos, acentuando a eficiência e praticidade do método. Os resultados indicam valores de rendimento de 79% para a primeira reação utilizando PM recuperada. Já para a segunda recuperação o rendimento foi de 65%, indicando uma pequena redução de atividade do catalisador.

A dificuldade na retirada do catalisador da reação por filtração levou à tentativa de calcinação da PM na expectativa de se obter grânulos maiores que facilitassem a filtração. A reação utilizando PM calcinada a 1000 °C não apenas facilitou a etapa de filtração como também levou à obtenção do produto **3a** após 12 horas, com rendimento de 93%. A metodologia será estendida para outros substratos.

## Conclusões

A utilização de PM em reações de transferência de diazo para compostos 1,3-dicarbonilados apresentou bons rendimentos. A TsN<sub>3</sub> demonstrou-se mais reativa em comparação a sulfonilazida **2e**. A diminuição no tempo de reação e a maior facilidade na retirada do catalisador da reação indicam que a PM 4Å calcinada apresenta-se mais efetiva para a realização da reação.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESC e UFSC, INCT-Catálise.

<sup>1</sup> Zhang, Z.; Wang, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577.

<sup>2</sup> Ferreira, V. F.; Pereira, L. O. R.; Souza, M. C. B. V. *Química Nova* **2001**, *24*, 540.

<sup>3</sup> Hendrickson, J. B.; Wolf, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *33*, 3610.

<sup>4</sup> Dutra, L. G.; Sá, M. M.; Saibert, C. Resumo 4<sup>th</sup>ICGC **2012** - Foz do Iguaçu - PR, p. 221.