

Síntese Verde de 3-organoiltiocitronelal. Aplicação ao Óleo Essencial do Capim Limão (*Cymbopogon citratus*)

Eder João Lenardão* (PQ), Patrícia da Costa Ferreira (IC), Gelson Perin (PQ), Raquel Guimarães Jacob (PQ) e Luiz Gustavo Dutra (IC). lenardao@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências – Laboratório de Síntese Orgânica Limpa – LASOL, Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas-RS.

Palavras Chave: adição conjugada de tióis, meio livre de solvente, citronelal e derivados.

Introdução

Uma reação chave, tanto em processos biossintéticos como em síntese orgânica é a adição conjugada de tióis a compostos carbonílicos α,β -insaturados para formar novas ligações carbono-enxofre. Além disso, compostos organoenxofre são de grande interesse na preparação de compostos biologicamente ativos na indústria farmacêutica.¹ Como consequência, muitas metodologias para a adição 1,4 de tióis estão descritas na literatura, especialmente em condições de catálise básica.² Entretanto, a maioria destes métodos demanda *work up* aquoso, envolve o uso de condições drásticas e reagentes caros e, em muitos casos, o rendimento e a seletividade são baixos, em função da ocorrência de várias reações laterais. Por outro lado, nosso grupo tem desenvolvido, nos últimos anos, novos protocolos para reações clássicas de interesse na síntese orgânica, dentro da filosofia da química verde.³ Neste sentido, apresentamos aqui os resultados parciais na reação de adição 1,4 de tióis ao citral, na presença de KF/alumina, levando à obtenção exclusivamente de 3-organoiltiocitronelal.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de determinar as melhores condições reacionais para a obtenção dos adutos da adição de Michael ao citral, efetuou-se inicialmente um estudo variando a temperatura reacional, o efeito da radiação com microondas e a quantidade de KF/alumina (Esquema 1, Tabela 1). Assim, quando tiofenol (**2a**, 1 mmol) foi adicionado a uma mistura de citral **1** (1 mmol) e KF/Al₂O₃ (40% m/m, 0,20 g), 3-feniltiocitronelal (**3a**) foi obtido em 69% de rendimento após 2 horas de agitação à t.a. (Tabela 1, linha 1, Método A). Na tentativa de aumentar o rendimento e reduzir o tempo reacional, efetuamos a reação sob aquecimento brando (50 °C), mas não foi observado alteração significativa no rendimento e no tempo reacional. Por outro lado, sob irradiação com microondas (Método B) o tiofenol **2a** foi consumido totalmente após 1 minuto de irradiação a 548 W, levando ao composto organoenxofre **3a** em 50% de rendimento (Tabela 1, linha 2). O método B foi estendido a outros tióis aromáticos e alifáticos, levando aos respectivos derivados sulfurilados do

citronelal **3** (Tabela 1, linhas 4 a 7). Quando o Método B foi aplicado utilizando o óleo essencial do capim-limão (*Cymbopogon citratus*, que contém ~60 % de citral), 3-feniltiocitronelal **3a** foi obtido em 52% de rendimento (linha 3, Tabela 1).

Esquema 1

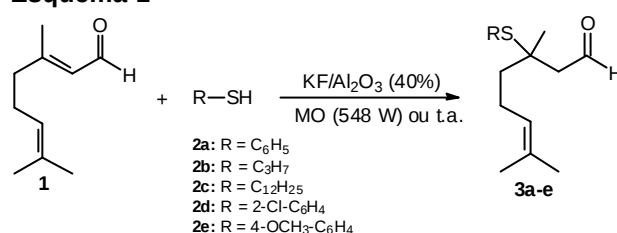


Tabela 1. Síntese de 3-organoiltiocitronelal **3**

Linha	Tiol 2	Produto 3	Método ^a	Tempo (min)	Rend (%) ^b
1	PhSH	3a	A	120	69
2	PhSH	3a	B	1	50
3	PhSH	3a	B	0,5	52 ^c
4	C ₃ H ₇ SH	3b	B	1	67
5	C ₁₂ H ₂₅ SH	3c	B	1	35
6	2-Cl-C ₆ H ₄ SH	3d	B	0,5	38
7	4-MeOC ₆ H ₄ SH	3e	B	1	38

^a Método A: Agitação à temperatura ambiente; Método B: Irradiação com MO em forno doméstico (548 W). ^b Após purificação por coluna cromatográfica. ^c A partir do óleo essencial de capim limão.

Conclusões

Em resumo, um novo método foi desenvolvido para a preparação de derivados do citronelal β -tio-substituídos. O método é simples, eficiente, não necessita de *work-up* aquoso e pode ser empregado diretamente ao óleo essencial, sem necessidade da dispendiosa purificação do citral. Estudos no sentido de melhorar o rendimento e estender o método a outros aldeídos encontram-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERGS e ChemRAWN-XIV International Green Chemistry Grants Program.

¹ Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Baishya, G. J. *Org. Chem.* **2003**, 68, 7098 e referências citadas.

² Emori, E.; Arai, T.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4043.

³ Jacob, R. G.; Perin, G.; Loi, L. N.; Pinno, C. S.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3605; Jacob, R. G.; Perin, G.; Botteselle, G. V.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6809.