

# Reação Tricomponente entre Aldeídos, Carbamatos e Aliltrimetilsilano na Ausência de Solvente.

Ingrid Komorizono de Oliveira (IC)<sup>1</sup>, Ramon Sonedson Vasconcelos(PQ) e Ronaldo A. Pilli (PQ)<sup>1\*</sup>  
(pilli@iqm.unicamp.br)

Instituto de Química - UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, SP, 13084-971.

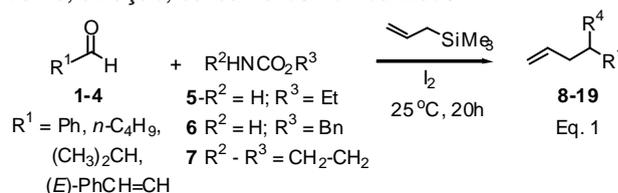
Palavras Chave: Reação multicomponente, ausência de solvente, alilação, carbamatos homoalílicos.

## Introdução

A necessidade de minimizar o impacto ambiental das atividades da indústria química tem levado à busca de processos ambientalmente aceitáveis. Um dos aspectos mais relevantes desta abordagem é a minimização ou eliminação do uso de solventes uma vez que muitos dos solventes orgânicos empregados (especialmente os clorados) são tóxicos. De grande interesse acadêmico e industrial são também os processos em que três ou mais reagentes são combinados em um mesmo frasco reacional para fornecer o produto desejado, metodologia denominada de reação multicomponente (RMC). Motivados pela simplificação operacional e eventual aumento de rendimento que pode acompanhar um processo multicomponente em que a formação da espécie eletrofílica e sua interceptação por nucleófilos ocorram sequencialmente no mesmo frasco de reação (reação multicomponente), decidimos investigar a reação de alilação de *N*-aciliminas a serem obtidas *in situ* a partir da reação entre aldeídos, carbamatos e aliltrimetilsilano, na presença de um ativante adequado (eq. 1).

## Resultados e Discussão

Com base em trabalhos de literatura em que a reação multicomponente abaixo foi estudada na presença de solventes<sup>1</sup>, investigou-se inicialmente o uso de quantidades sub-estequiométricas de ácido *p*-toluenosulfônico, tricloreto de índio e iodo molecular na reação entre carbamato de etila (**5**), aliltrimetilsilano e diferentes aldeídos (**1-4**), à temperatura ambiente e na ausência de solvente. Os melhores rendimentos foram alcançados com o uso de 50 mol% de iodo molecular, não tendo sido verificada variação significativa em função da natureza do aldeído empregado (aromático, alifático não-ramificado, alifático ramificado na posição  $\alpha$  ou  $\alpha,\beta$ -insaturado). Não foi observada a formação dos alcóois homoalílicos resultantes da reação de alilação dos aldeídos empregados (Tabela 1).



**Figura 1:** Reação multicomponente na ausência de solvente entre aldeídos, carbamatos e aliltrimetilsilano.

Posteriormente, o estudo foi estendido para o carbamato de benzila (**6**) tendo-se, neste caso, observado diminuição considerável nos rendimentos obtidos para todos os aldeídos empregados. O uso da 1,3-oxazolidin-2-ona (**7**) como agente nucleofílico permitiu o isolamento dos produtos alilados em rendimentos variáveis.

**Tabela 1 .:**

| RCHO | Carbamatos |          |          |
|------|------------|----------|----------|
|      | 5          | 6        | 7        |
| 1    | 8 (66%)    | 12 (34%) | 16 (80%) |
| 2    | 9 (66%)    | 13 (23%) | 17 (65%) |
| 3    | 10 (62%)   | 14 (25%) | 18 (24%) |
| 4    | 11 (63%)   | 15 (47%) | 19 (48%) |

Rendimentos dos produtos **8-19** após purificação cromatográfica em coluna de sílica gel.

## Conclusões

A reação multicomponente entre aldeídos, aliltrimetilsilano e os carbamatos de etila, benzila e a 1,3-oxazolidin-2-ona forneceu os produtos alilados correspondentes em rendimentos variáveis. Estudos deverão ser realizados visando otimizar os rendimentos desse processo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

[1] Para estudos realizados na presença de solvente, ver: a) Veenstra, S. J., Schmid, P., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 997; b) Niimi, L., Serita, K., Hiraoka, S., Yokozawa, T., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7075; c) Ollevier, T., Ba. T., *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9003; d) Phukan, P., *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4005.