

Obtenção de Butanotiol “in-situ” e sua Reação com Compostos α,β -Insaturados.

Rogério A. Gariani¹(PG), Alcindo A. dos Santos²(PQ) e João V. Comasseto²(PQ)

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - CEP 05508-900, São Paulo - SP.

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washinton Luiz, Km 325 – CEP 13565-905, São Paulo – SP.

Palavras Chave: *Tióis, Adição de Michael.*

Introdução

Os alcanotióis são compostos amplamente empregados em síntese orgânica. Esta classe de compostos tem uma ampla aplicação em reação de adição do tipo Michael a sistemas α,β -insaturados.¹ Um problema na utilização dos alcanotióis é seu forte odor, empregando a metodologia desenvolvida em nosso laboratório para gerar teluróis² e selenóis³ “in-situ” preparamos alcanotióis “in-situ”, evitando esse problema.

Resultados e Discussão

O butanotiol foi gerado “in-situ” conforme o esquema 1. A uma suspensão de enxofre elementar em THF adicionou-se uma solução de *n*-butillítio comercial em hexano (1) a 0°C. A solução inicialmente tornou-se intensamente alaranjada, tornando-se por fim incolor após a adição da quantidade estequiométrica de *n*-butillítio. Após 5 min foram adicionados 2,5 equivalentes de água deaerada, que imediatamente tornou-se viscosa, deixou-se esta solução sob agitação vigorosa por 10 min. para obtenção do tiol (3). Por fim, adicionou-se o composto α,β -insaturado, mantendo-se sob agitação por 30min.

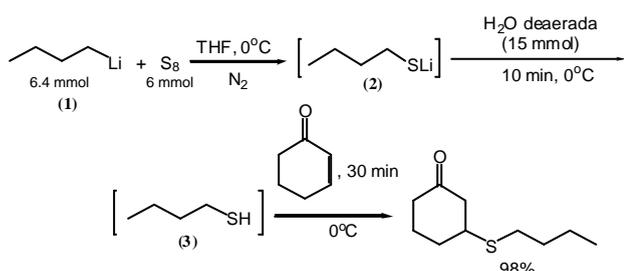


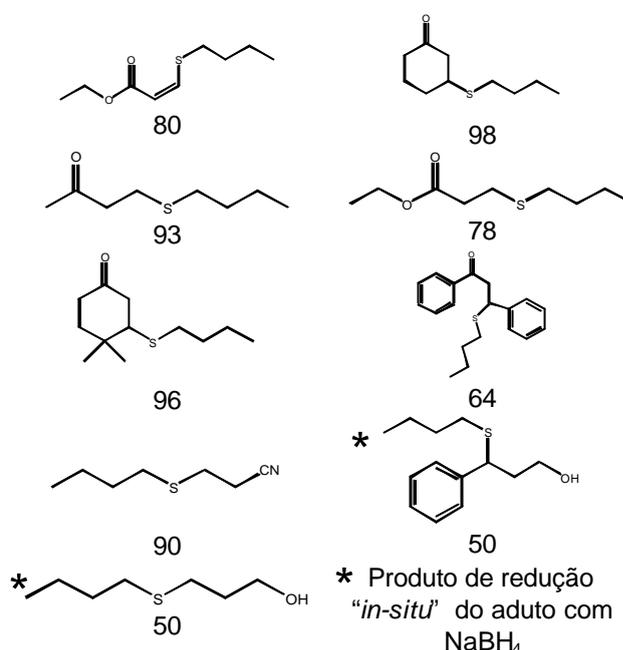
Figura 1. Reação do tipo Michael entre alcanotióis e compostos α,β -insaturados.

Os compostos obtidos foram purificados em coluna cromatográfica, obtendo-se os produtos na forma pura em bons rendimentos (Tabela 1).

Destacamos que durante todo o procedimento anteriormente descrito não foi detectado o odor característico de butanotiol. Ao reagirmos butanotiolato de lítio com 2-ciclohexen-1-ona o

rendimento foi de apenas 50% ao contrário dos 98% obtidos usando-se a metodologia aqui descrita.

Tabela 1- Adutos de Michael obtidos.



* Produto de redução “in-situ” do aduto com NaBH_4

Conclusões

A metodologia desenvolvida neste trabalho permite a geração de butanotiol “in-situ”, evitando-se o manuseio do extremamente mal-cheiroso butanotiol puro. Esse composto adiciona-se a compostos α,β -insaturados sem necessidade de aditivos, ao contrário de trabalhos anteriores existentes na literatura.⁴

Agradecimentos

Agradecimento a Capes e Fapesp, pelo suporte financeiro.

¹ Houghton, T. J.; Choi, S.; Rawal, V. H., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3615.

² Comasseto J. V., Cunha R. L. O. R., Clososki, G. C. in *Comprehensive organometallic Chemistry III*, D. M. P. Mingos e R. H. Crabtree (eds) Elsevier, Amsterdam, 2007, Vol 9, p 588-647.

³ Back, T., G., in *Organoselenium Chemistry : A Practical Approach*, New York, Oxford University Press, 1999.

⁴ Khan, A. T.; Ghosh, S. G.; Choudhury, L. H., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2226.