Obtenção de Enamino Carbonílicos usando K-10/"*ball-milling*".

Hugo T. S. Braibante[1*](PQ), Mara E. F. Braibante[1](PQ), Denise da Silva (IC),

hugots@quimica.ufsm.br

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

Palavras Chave: Enamino carbonílico, K-10, ball-milling.

Introdução

Uso de K-10 na obtenção de β-enamino carbonílicos vem sendo uma metodologia utilizada com sucesso pelo nosso grupo.[1] Desenvolvemos protocolos de utilização do K-10 como suporte, posteriormente adotamos esta metodologia associada a ultra-som e por fim a energia de microondas.[2] Neste trabalho descrevemos a utilização de reação em suporte sólido, K-10 associado a mecanicoquímica,[3] reações efetuadas em moinho de bolas – "ball-milling". Esta técnica é amplamente aplicada a moagem de minerais em finas partículas e na preparação e modificação de sólidos inorgânicos. Sua aplicação em síntese orgânica é citada por Kaupp e colaboradores que utilizaram este procedimento em reações como condensação de Knoevenagel,[4a] proteção de dióis,[4b] e reações tipo Heck.[4c]

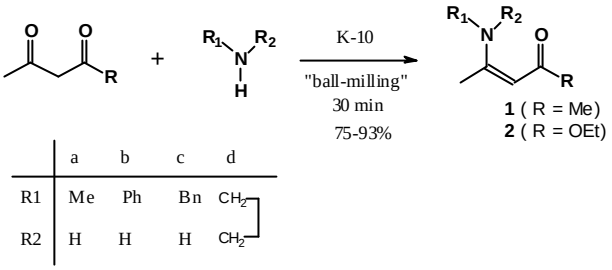
Resultados e Discussão

Em continuidade a nossos estudos na utilização de montmorillonita K-10 na síntese e reatividade de enamino carbonílicos, neste trabalho associamos a técnica mecanoquímica para efetuar reações em suporte sólido, especificamente o K-10. Para validar o método utilizamos a reação de aminas frente a acetilcetona e acetoacetato de etila para obtermos enamino cetonas e enamino ésteres. As aminas empregadas foram metilamina, benzilamina, fenilamina e pirrolidina. Os compostos obtidos enamino cetonas 1a-d e enamino ésteres 2a-d foram obtidos com bons rendimentos 70-93%, não otimizados, em um tempo reacional de 30 minutos.

O moinho de bolas utilizado foi vaso fechado com capacidade de 100 mL, provido de quatro esferas de porcelana com 15 mm de diâmetro operando a uma freqüência de 30–35 Hz a temperatura ambiente (sem controle de temperatura).

Procedimento geral **:** Em moinho de bolas equipado com quatro esferas foi colocado 10 mmol de acetilcetona ou acetoacetato de etila em 3g de K-10, triturado e adicionado 10 mmol da amina. O vaso foi fechado e acionado o moinho de bolas a temperatura ambiente e a 30 Hz durante 30 minutos. Após este tempo o vaso foi aberto e o sólido extraído com diclorometano. O solvente foi evaporado o solvente. Os enaminos carbonílicos sólidos foram recristalizado em éter di-isopropílico.

Todos os enamino carbonílicos foram isolados em rendimentos comparáveis ao procedimento usando K-10 sem solvente (70-93%) e com uma redução de tempo significativa, de 18-24h para 30 minutos. Os produtos foram identificados por espectroscopia de ^{1}H e ^{13}C, IV e ponto de fusão, quando sólidos.



	a	b	c	d
R1	Me	Ph	Bn	CH_2
R2	H	H	H	CH_2

Esquema 1. Esquema reacional da obtenção de compostos enamino carbonílicos usando K-10/"ball-milling".

Conclusões

Este trabalho descreve um novo e eficiente procedimento para a preparação de β-enamino carbonílicos, apresentando como vantagens (i) reação isenta de sub-produtos, (ii) tempo reacional, (iii)sem emprego de solventes, (iv) não utiliza catalizadores metálicos, (v) isolamento se resume a filtração. Estes fatores tornam o ball-mill /K-10 um eficiente procedimento para a obtenção de β-enamino carbonílicos e sistemas análogos.

Agradecimentos

Agradecemos o Setor de Química Ambiental do Departamento de Química da UFSM por disponibilizar o moinho de bolas.

---

[1] Braibante, M.E.F, Braibante, H.T,S.; Missio, L.; Andricopulo, A. *Synthesis*, **1994**, 899

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

[3] Zoz, H.; Kaupp, G., Ren, H. Naimi-Jamal, M.R., *Metall*, **2005**, 59, 293.

[4] (a) Kaupp, G., Ren, H. Naimi-Jamal, Schmeyers, J.; *Tetrahedron*, **2003**,

59, 3753.(b) Kaupp, G., Ren, H. Naimi-Jamal, Stepanenko J.; *Chem.*
Eur. **2003**, 9, 41536 (c) Tullberg, T., Schacher, F., Peter, D., Frejd, T.,
Synthesis, **2006**, 1183.