

# Síntese de Sulfetos Vinílicos via Hidrotiolação de Alquinos Usando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ em Meio Livre de Solvente<sup>#</sup>

Márcio S. Silva (PG), Renata G. Lara (IC), Júnior M. Marczewski (PG), Raquel G. Jacob (PQ), Eder J. Lenardão (PQ) e Gelson Perin (PQ)<sup>1\*</sup>. [gelson\\_perin@ufpel.edu.br](mailto:gelson_perin@ufpel.edu.br)

Instituto de Química e Geociências - LASOL – Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Cx Postal 354, 96010-900 - Pelotas - RS – Brasil

Palavras Chave: Hidrotiolação, Sulfetos vinílicos, Meio livre de solvente.

## Introdução

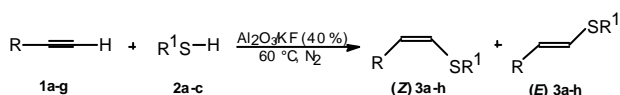
Sulfetos vinílicos têm sido considerados uma importante ferramenta em síntese orgânica, pois grupos que contêm enxofre servem como uma importante função auxiliar em seqüências sintéticas. Muitos dos métodos descritos fazem uso de solventes orgânicos tóxicos e são catalisados por metais de transição ou bases.<sup>1</sup> Em anos recentes, têm aumentado o uso de fluoreto de potássio em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ ) como um sistema catalítico “verde” para inúmeras transformações. Recentemente, descrevemos várias metodologias eficientes usando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ .<sup>2-3</sup> Usando-se  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ , os produtos podem ser facilmente isolados por filtração e há geração de grandes quantidades de sais ao final da síntese, bem como o uso de bases estequiométricas. Neste sentido descrevemos os resultados da hidrotiolação de alquinos usando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  em meio livre de solvente (Esquema 1).

## Resultados e Discussão

Inicialmente, escolhemos o álcool propargílico e o tiofenol como materiais de partida. Examinamos a temperatura, quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  (40%) e o uso de atmosfera inerte. Quando uma mistura de **1a** (2 mmol) e **2a** (1 mmol) foi agitada na presença de 0,08 g (51 mol %) de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  40% a temperatura ambiente, os produtos da hidrotiolação foram obtidos em uma média de 25% em um tempo de 3,5 horas, com formação de grande quantidade de dissulfeto de difenila. Quando o mesmo procedimento foi conduzido sob ligeiro aquecimento (60°C) e atmosfera inerte, os rendimentos aumentaram para 63% (Tabela 1, linha 1).

O uso de 0,120g (77mol %) do catalisador ou tempo prolongado (24h) não levou ao aumento nos rendimentos.

O sistema catalítico pode ser reutilizado duas vezes, sendo suficiente apenas uma lavagem com acetato de etila e secagem a vácuo. Este procedimento foi expandido para álcoois alquílicos e tióis.



## Esquema 1. Hidrotiolação de Alquinos

**Tabela 1.** Hidrotiolação de alquinos usando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  em meio livre de solvente.

| Linha | Alquino   | Tiol ( $\text{R}^1$ )                        | t (h) | Rend. (%) <sup>a</sup> |
|-------|---|--|-------|------------------------|
| 1     | $\text{CH}_2\text{OH}$<br><b>1a</b>             | $\text{C}_6\text{H}_5$<br><b>2a</b>          | 3,5   | 63                     |
| 2     | <b>1a</b>                                       | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$<br><b>2b</b>      | 1     | 57                     |
| 3     | <b>1a</b>                                       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$<br><b>2c</b> | 4     | 65                     |
| 4     | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$<br><b>1b</b> | $\text{C}_6\text{H}_5$<br><b>2a</b>          | 3     | 56                     |
| 5     | <b>1b</b>                                       | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$<br><b>2b</b>      | 5     | 63                     |
| 6     | <b>1b</b>                                       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$<br><b>2c</b> | 6,5   | 86                     |
| 7     | $\text{C}_6\text{H}_5$<br><b>1c</b>             | $\text{C}_6\text{H}_5$<br><b>2a</b>          | 1     | 90                     |
| 8     | <b>1c</b>                                       | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$<br><b>2b</b>      | 1     | 95                     |

<sup>a</sup>Rendimento dos produtos puros isolados por coluna cromatográfica (hexano/acetato) e identificados por espectroscopia de massas, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

## Conclusões

Vários sulfetos vinílicos podem ser preparados diretamente em meio livre de solvente usando-se  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ , que pode ser reutilizado duas vezes. Este método é geral e pode ser aplicado a tióis aromáticos e alifáticos.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAGERGS.

<sup>#</sup> Artigo aceito para publicação na revista *Tetrahedron Letters* DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.01.093

<sup>1</sup> Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3205

<sup>2</sup> Lenardão, E. J.; Mendes, S. R.; Ferreira, P. C.; Perin, G.; Silveira, C. C.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7439..

<sup>3</sup> Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 935.