

Síntese de glicidil ésteres a partir da reação de epícloridrina com sais de ácidos carboxílicos usando TBAB como transferidor de fase

Yara J. Kerber de Araújo (PG), Ingridhy O. Maia Freitas da Silveira (IC), Dênis Pires de Lima (PQ) e Adilson Beatriz* (PQ). adilbeat@nin.ufms.br.

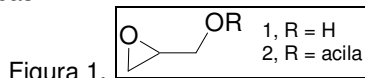
Departamento de Química, CCET/UFMS. Av. Senador Filinto Müller, 1555, CEP 79074-460, Campo Grande, MS.

Palavras Chave: glicidil ésteres, glicerol, epícloridrina, catálise, transferência de fase

identificados através de RMN de ^1H e de ^{13}C .

Introdução

Ésteres 2,3-epóxi-propílicos **2** (Fig. 1) podem ser usados de diversas maneiras em adesivos, resinas sintéticas e vernizes e como agentes de ligações cruzadas, entre outros.¹ Glicidol quiral (**1**) e seus derivados têm encontrado amplas aplicações como blocos de construção quirais em sínteses assimétricas.²



Vários métodos são descritos na literatura para obtenção desses compostos, no entanto, baixos rendimentos e longo tempo de reação são observados ou condições extremamente anidras são necessárias para obter melhores rendimentos.² Uma estratégia usada para a síntese de glicidil ésteres é o uso da reação de epícloridrina com sais de ácidos carboxílicos na presença de um catalisador de transferência de fase. No presente trabalho, estamos apresentando um método simples e direto para a síntese de ésteres (\pm)-2,3-epóxi-propílicos, usando TBAB (brometo de tetrabutilamônio) como catalisador de transferência de fase, tendo como material de partida o glicerol.

Resultados e Discussão

Inicialmente, preparou-se epícloridrina borbulhando-se HCl gasoso, seco, em uma mistura aquecida (105–110°C) de glicerol com quantidade catalítica de ácido acético, seguido de desidrocloração com NaOH.³ Os carboxilatos de Na ou K solubilizados em acetonitrila ou tolueno contendo TBAB foram suficientemente nucleofílicos para reagir com epícloridrina e produzir os ésteres **5-7** de nosso interesse para trabalhos futuros (Esquema 1). Investigamos o efeito do solvente sobre o rendimento da reação de transferência de fase. Para formação de **5**, acetonitrila foi melhor solvente (20 e 45% para sais de Na e K, respectivamente); enquanto que tolueno foi o melhor para obter o butirato **6**. Para formação do benzoato **7**, não houve diferenças significativas nos rendimentos (~60%) para os dois solventes estudados. Os resultados estão apresentados na Tab. 1. Foram também usados éteres coroas (15 e 18-crown) como catalisadores. No entanto, apenas rendimentos baixos foram obtidos (1-10%). Os compostos foram

Esquema 1

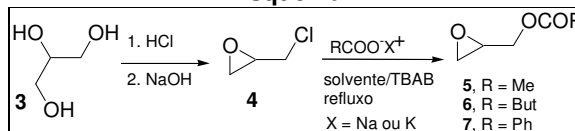


Tabela 1. Preparação de ésteres (\pm)-2,3-epóxi-propílicos, usando TBAB.

Sal	Solvente ^a	Produto	T ^b (h)	Rend. (%)
CH ₃ CO ₂ Na	MeCN	5	5	20
	Tolueno		5	8
CH ₃ CO ₂ K	MeCN	5	5	45
	Tolueno		5	11
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ Na	MeCN	6	5	33
	Tolueno		5	90
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ K	MeCN	6	5	28
	Tolueno		5	34
C ₆ H ₅ CO ₂ Na	MeCN	7	5	60
	Tolueno		5	60
C ₆ H ₅ CO ₂ K	MeCN	7	5	65
	Tolueno		5	60

^a anidro, sob refluxo. ^b T = tempo

Conclusões

A partir do glicerol, um método simples para preparar glicidil ésteres foi desenvolvido, envolvendo reação de epícloridrina com sais de ácidos carboxílicos, tendo TBAB como catalisador de transferência de fase. Os rendimentos obtidos foram razoáveis, destacando-se alto rendimento (90%) na formação do butirato **6**.

Agradecimentos

FUNDECT/MS, CNPq e PROPP/UFMS.

¹ Nees, F. et al. *Process for the production of aromatic glycidyl esters*. United States patent 4667044. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4667044.html>.

² Ranjeet, V. N.; Prashant, N. P.; Manikrao, M. S. C. *Synth. Commun.* **1999**, 29, 2559.

³ *Organic Syntheses Coll.* **1922**. Vol. 1 p. 292-294; vol. 2 p. 29.