Utilização de Ácidos Trialo-isocianúricos como Reagentes de Desoximação

Haryadylla da C. Sindra* (IC), Gabriela F. Mendonça (PG), Marcio C. S. de Mattos (PQ)

*Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. *dyllasindra@hotmail.com*

Palavras Chave: oximas, desproteção, cetonas

Introdução

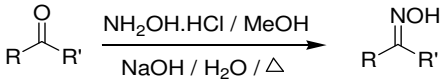
Oximas são facilmente preparadas a partir de compostos carbonilados.[1] Elas são muito úteis para a síntese orgânica quando utilizadas como grupo protetor de carbonilas.[2] Na literatura estão descritas várias metodologias para a regeneração de carbolinas a partir de oximas (desoximação), sendo que, em geral, essa reação ocorre em meio fortemente ácido ou na presença de um oxidante forte.[3]

Ácidos trialo-isocianúricos (TXCA) são oxidantes muito utilizados em síntese orgânica.[4] O ácido tri-cloro-isocianúrico (TCCA) é um sólido estável, de baixo custo e facilmente encontrado no mercado nacional.[5] Já o ácido tri-bromo-isocianúrico (TBCA) pode ser facilmente preparado a partir do ácido cianúrico, brometo de potássio e oxone.[6]

O projeto visa desenvolver uma nova metodologia alternativa para a conversão de oximas aos compostos carbonilados correspondentes utilizando ácidos trialo-isocianúricos.

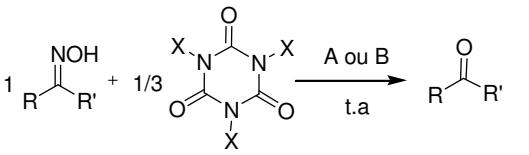
Resultados e Discussão

As oximas da acetofenona, da 3-heptanona e da cicloexanona foram preparadas a partir da reação do composto carbonilado com cloridrato de hidroxilamina em meio básico[1] (Esquema 1).



Esquema 1

O Esquema 2 apresenta as reações de desoximação pelos ácidos trialo-isocianúricos. Elas foram realizadas a temperatura ambiente e com o emprego de uma relação molar oxima : TCCA (1 : 1/3). Foram realizados estudos em acetona aquosa (meio A, Tabela 1) e em fase sólida sem solvente (meio B, Tabela 2). Esta última foi conduzida em gral de porcelana com agitação por pistilo dos reagentes, sendo observado que a regeneração do composto carbonilado ocorreu com apenas 2 minutos de reação.Todas as reações foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR).



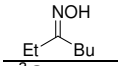
Esquema 2

Tabela 1. Reações de desoximação em meio aquoso (método A).

Oxima	Produto	TXCA	t (h)	Conv.(%)[a]
		TCCA	1,2	65
		TBCA	24	89
		TCCA	21	87
		TBCA	64	60
		TCCA	21	58
		TBCA	64	89

[a]Conversão determinada por CGAR.

Tabela 2. Reações de desoximação em meio sólido (método B).

Oxima	Produto	TXCA	t (min)	Conv.(%)[a]
		TCCA	2	37
		TBCA	2	71
		TCCA	2	62
		TBCA	2	34
		TCCA	2	58

[a]Conversão determinada por CGAR.

Conclusões

A nova metodologia proposta para a desoximação com TXCA é satisfatória, visto que é simples, limpa, fácil e segura.

Agradecimentos

CNPq

[1]de Mattos, M.C.S.; Kover, W. B.; *Química Nova*, **1994**, *17*, 123.
[2]Khazaei; A.; Manesh, A.A. *Synthesis*, **2004**, 1740.
[3]Khazaei; A.; Manesh, A.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 1740.
[4]Pore, D.M. *et al. Synth. Commun.*, **2008**, *38*, 3121.
[5]Wengert, M.; Sanseverino, A.M.; de Mattos, M.C.S. *J. Braz. Chem. Soc,* **2002,** *13*, 700.
[6]de Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. *Synlett,* **2006** 1515.