

# A Reação de 2,2,6-Trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona (TMD) com Anilinas em Meio Aquoso para Obter Acetoacetanilidas

Fernando Henrique de Souza Gama\* (PG), Simon J. Garden (PQ)

\*fernandogama@ufrj.br

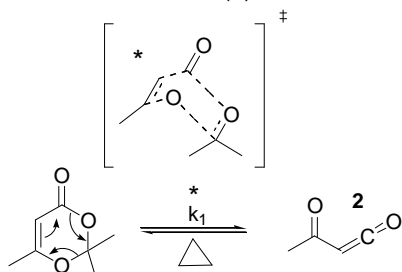
<sup>1</sup>Instituto de Química (IQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Acetilceteno, 2,2,6-Trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona, Acetoacetanilidas.

## Introdução

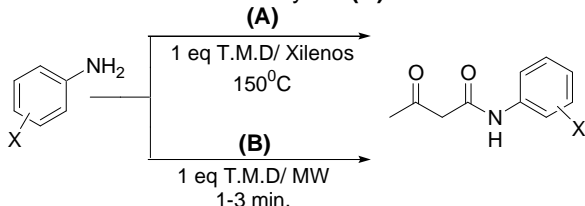
Desde o início da década passada têm-se observado a crescente atividade no que tange ao uso da química verde em química orgânica. Este uso está relacionado às sínteses as quais utilizam, como por exemplo, a água como o solvente.<sup>1</sup>

O TMD é um líquido castanho-avermelhado bastante estável a temperatura ambiente, o qual se decompõe em um rearranjo "pseudo" retro Diels-Alder<sup>2,3</sup> quando aquecido em altas temperaturas para fornecer o acetilceteno (**2**).



Esquema 1: Rearranjo Retro Diels-Alder para a obtenção do acetilceteno

Para se formar o acetilceteno *in situ* é necessário atingir uma temperatura maior que 95°C para que haja o rearranjo "pseudo" retro Diels-Alder (demonstrado acima) para que este (**2**) possa vir a reagir com espécies nucleofílicas, por exemplo anilinas, para gerar acetoacetanilidas. Na síntese das acetoacetanilidas, os métodos mais conhecidos são o aquecimento de TMD em solventes apolares, como xilenos ou tolueno, em altas temperaturas (acima de 100°C),<sup>5,6</sup> (A) ou métodos mais alternativos, como a utilização de microondas, através do método de Miriyala<sup>4</sup> (B).

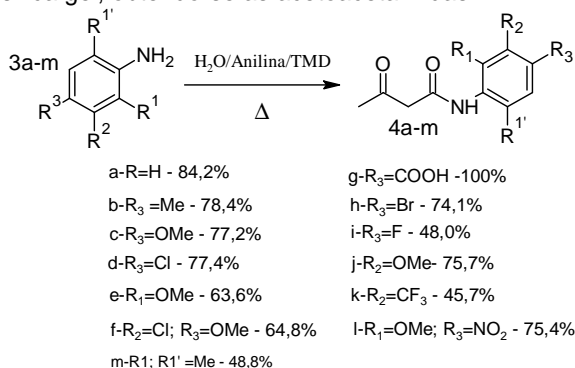


Esquema 2: Reações de obtenção das acetoacetanilidas para a de acordo com a literatura (X = substituinte).

Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese das acetoacetanilidas utilizando um método alternativo em relação aos encontrados na literatura,<sup>4,5,6</sup> empregando água como solvente.

## Resultados e Discussão

Assim, para a obtenção das acetoacetanilidas, as anilinas (3a-m) foram aquecidas em água sob refluxo e com forte agitação. O TMD foi adicionado sobre a mistura reacional e a reação aquecida sobre refluxo, durante duas horas. Ao final da reação, acompanhado por CCF, a mistura reacional foi evaporada em um evaporador rotatório sobre pressão reduzida, gerando um óleo viscoso marrom. Este material bruto foi purificado em uma coluna de sílica gel, obtendo-se as acetoacetanilidas.



Esquema 3: Preparação e rendimentos das acetoacetanilidas

## Conclusões

A química verde é uma atividade crescente dentro do universo da química orgânica e é de tremenda importância a implementação de novos métodos voltados a este fundamento.

O acetilceteno formado *in situ* é um intermediário bastante reativo formado a partir da decomposição térmica do reagente TMD, fazendo com que este seja a espécie envolvida na formação das acetoacetanilidas. O método alternativo utilizado neste trabalho se mostrou tão eficiente quanto os métodos encontrados na literatura.

## Agradecimentos

A CAPES/FAPERJ/CNPq pelo apoio financeiro.

- [1] Da Silva, F. M., De Lacerda, P.S.B., Junior, J.J., *Quim. Nova*, 28,1, 103-110, 2005.  
 [2] Kato, T. *Lect. Heterocycl. Chem.* 1982, 6, 105;  
 [3] Shawn W. E. Eisenberg, Mark J. Kurth, and William H. Fink, *J. Org. Chem.* 1995,60, 3736-3742.  
 [4] Miriyala, B., Williamson, J.S., *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 7957-7959.  
 [5] Huggins, M. T., Barber, P. S., Florian, D., Howton, W., *Syn. Commun.* 2008, 38, 4226.  
 [6] Stewart, A. W.; Wilsmore, N. T. M. *Nature (London)*, 1907, 75, 510.