

Alilação de Aldeídos Aromáticos com Alitrifluoroborato de Potássio via Moagem Assistida por Solvente

Viviane P. de Souza (IC), Paulo H. Menezes (PQ) e Ivani Malvestiti* (PQ). *ivani@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil

Palavras Chave: Alilação, Alitrifluoroborato, Moagem Assistida por Solvente.

Introdução

Várias metodologias para reação de alilação de aldeídos com alitrifluoroboratos estão descritas, tais como: reações em meio aquoso ou bifásico utilizando catalisador de transferência de fase ou na presença de um ácido de Lewis ou de Brønsted.¹ Apesar dos diferentes métodos disponíveis, o desenvolvimento de reações de formação de ligações C-C que reduzam o uso de solvente é importante, pois são a principal fonte de rejeitos em uma síntese. Neste contexto, a mecanoquímica é uma alternativa interessante, pois permite reduzir o uso de solvente e o consumo de energia.² Apesar dos métodos mecanoquímico de moagem em síntese orgânica ser cada vez mais frequente, em reações de alilação apenas dois trabalhos encontram-se descritos na literatura.³

Resultados e Discussão

A reação de alilação do *p*-nitrobenzaldeído (**2a**) com alitrifluoroborato de potássio (**1**) foi avaliada utilizando um moinho de bolas (Biospec Products, 70 Hz) sem solvente e assistidas por diferentes sistemas de solvente (H₂O, CH₂Cl₂ e meio bifásico). O melhor resultado ocorreu com a utilização de 100 μL de H₂O e 20 minutos de reação, Tabela 1.

Tabela 1. Estudo da influência do solvente na síntese do composto **3a**.

Ensaio	Solvente ^b	Rendimento (%) ^a
1	CH ₂ Cl ₂	23 ^c
2	CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O (99:1)	54
3	CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O (8:2)	78
4	CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O (1:1)	90
5	H ₂ O	97

^a Rend. isolado; ^b 100 μL; ^c Grau de pureza (CG).

Em seguida, outros benzaldeídos substituídos, com grupos doadores e retiradores de elétrons, foram testados com o composto **1** utilizando o método de

moagem com esferas de vidro assistida por 100 μL de água e tempo reacional de 20 minutos, Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento das reações de alilação de diferentes benzaldeídos substituídos.

Ensaio	Aldeído	Subst.	Produto	(%)
6	2b	<i>o</i> -NO ₂	3b	89
7	2c	<i>m</i> -NO ₂	3c	89
8	2d	<i>p</i> -Cl	3d	89
9	2e	<i>p</i> -Br	3e	87
10	2f	<i>p</i> -OH	3f	73
11	2g	<i>m</i> -OH	3g	81

As reações com **2b** e **2c** apresentaram rendimentos ligeiramente inferiores ao do álcool **3a**. Outros benzaldeídos substituídos com grupos retiradores de elétrons, **2d** e **2e**, também proporcionaram bons rendimentos. Os rendimentos dos aldeídos com grupo doador de elétrons, **2f** e **2g**, foram ligeiramente inferiores. Esses resultados indicam uma influência pequena do efeito substituinte da posição no rendimento da reação. Os tempos reacionais e rendimentos e obtidos são compatíveis com os métodos descritos na literatura.

Conclusões

A síntese do **3a** foi realizada utilizando o método de moagem com bolas assistida por diferentes sistemas de solvente. A reação de alilação de aldeídos aromáticos sólidos com alitrifluoroborato assistida por água mostrou-se bastante eficaz, apresentando rendimentos de 73 % à 97 %.

Agradecimentos

dQF/UFPE, LandFoton, Pronex-FACEPE, Inct-INAMI

¹(a) Menezes et. al., *Tetrahedron*, **2013**, 69, 7006; (b) Oliveira et. al., *Molecules*, **2012**, 17, 14099; (c) Batey et. al., *Org. Lett.*, **2002**, 22, 3827.

²(a) G. W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7668; (b) G. A. Bowmaker, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 334.

³(a) Bora et. al., *Can. J. Chem.*, **2011**, 90, 167; (b) Wada et.al., *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2160.