

Cloração alílica de olefinas terminais promovida por tricloreto de índio na presença de hipoclorito de sódio.

Diego S. Pisoni (PG), Carlos V. Fonseca (IC), Jessé S. da Costa (IC), Eduardo R. de Oliveira (PQ), Cesar L. Petzhold (PQ), Marco A. Ceschi^{1*} (PQ). * mceschi@iq.ufrgs.br

Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: cloração alílica, tricloreto de índio, hipoclorito de sódio

Introdução

Cloretos alílicos são materiais amplamente utilizados em química orgânica sintética. Podem ser preparados a partir de álcoois alílicos pela ação de uma grande variedade de reagentes.¹ Alternativamente, a cloração alílica de olefinas terminais pode ser realizada na presença de hipoclorito de sódio na presença de ácidos de Lewis.¹

Neste trabalho, desenvolveu-se a cloração alílica de olefinas terminais empregando-se tricloreto de índio na presença de hipoclorito de sódio em meio bifásico (diclorometano/água) com bons rendimentos.

A generalização deste novo método foi estudada empregando-se substratos que apresentam diferentes funcionalidades.

Resultados e Discussão

Para estabelecer um procedimento geral, escolheu-se a (*R*)-(-)-carvona como composto modelo e otimizou-se a estequiometria, temperatura, e tempo de conversão para o respectivo cloreto alílico (Tabela 1).

Tabela 1. Cloração da (*R*)-(-)-carvona com InCl_3 e NaClO

Entrada	equiv. de InCl_3	equiv. de NaClO^a	Conversão (%) ^{b,c}
1	0,3	4,0	0
2	0,5	4,0	17
3	1,1	2,0	81
4	2,0	4,0	-----
5	1,1	4,0	93

^a Solução aquosa de NaClO 5,84%; ^b Determinado pela análise de CG do produto bruto obtido na reação, usando bifenila como padrão interno; As reações foram conduzidas por 30 min a 0 °C.

A partir dos resultados obtidos da cloração alílica da (*R*)-(-)-carvona, uma ampla variedade de olefinas foram tratadas com 1,1 equiv. de InCl_3 e 4,0 equiv. de solução NaClO 5,84%. (Tabela 2). Em todos os casos, as reações procederam em sistema bifásico ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$), a 0 °C durante 30 min.

Tabela 2. Exemplos de cloração de olefinas na presença de NaClO e InCl_3 .

Substrato	Produto	Rend ^{a,b}
		90
		76
		60
		58

^a Rendimentos referentes ao produto isolado; ^b Produtos caracterizados RMN de ^1H e ^{13}C e IV

Conclusões

Desenvolveu-se um método simples de cloração alílica de olefinas terminais, utilizando-se tricloreto de índio na presença de hipoclorito de sódio. As vantagens principais deste método são a segurança do procedimento, bons rendimentos e condições reacionais brandas.

Agradecimentos

Pró-Reitoria de pesquisa - UFRGS, CNPq, FAPERGS

1. Javier Moreno-Dorado, F.; Guerra, F.M.; Manzano, F.L.; Aladro, F.J.; Jorge, Z.D.; Massanet, G.M.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6691.