

Cloreto de Cério (III) em reações de alilação mediada por estanho em meio aquoso.

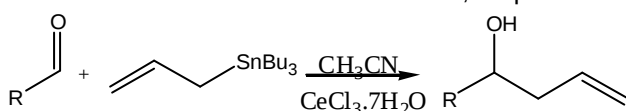
Dimas J. P. Lima* (PG), Livia N. Cavalcanti (IC), Lothar W. Bieber (PQ) e Ivani Malvestiti (PQ).
dimaspaz@gmail.com

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco – Cidade Universitária – Recife – PE CEP: 50.740-540, tel (81) 2126 8440.

Palavras Chave: Alilação, Aldeídos e sal de Cério(III).

Introdução

Numerosos exemplos têm sido descritos para a reação de alilação envolvendo brometo de alila em meio aquoso¹. Essas reações geralmente necessitam de catálise, aquecimento ou uso de ultra-som para ocorrerem¹. Por outro lado, a utilização de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tem sido descrita para diversas reações, inclusive em reações de alilação envolvendo compostos de alilestanho pré-formados e compostos carbonílicos em acetonitrila com bastante sucesso², esquema 1.



Esquema 1

Considerando que sais de lantanídeos são bons catalisadores em meio aquoso³, foi proposto o estudo da reação de brometo de alila com diferentes aldeídos mediados por Sn na presença de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso.

Resultados e Discussão

As condições reacionais foram inicialmente testadas com benzaldeído. Os melhores resultados foram obtidos quando foi utilizado 0,5mmol de aldeído, 0,375mmol de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,75mmol de brometo de alila e 0,75mmol Sn em pó em 2,0 mL de água sob agitação vigorosa por um período de 15 horas. Após este tempo a reação foi acidificada e extraída com 1,0 mL de solução 0,18M de anisol em CCl_4 como padrão interno. A fase orgânica foi analisada por RMN ^1H , onde foi observado o álcool homoalílico em rendimento de 86%.

Essa metodologia foi estendida para aldeídos aromáticos, alifáticos e α,β -insaturados, sendo os resultados sumarizados na tabela 1.

O rendimento observado para a reação com 3-metoxi-benzaldeído foi moderado (60%), mas compatível com o da literatura para este aldeído em meio aquoso⁴.

A reação com o heptanal levou a um baixo rendimento, sendo necessárias novas condições reacionais. Já para o hidrocinamaldeído um ótimo resultado foi obtido, estando de acordo com mesmo descrito na literatura, tanto em meio aquoso como

orgânico^{2,5}, porém em ambos os casos usando alilestananas pré-formadas.

Tabela 1. Reação de alilação com aldeídos aromáticos, alifáticos e α,β -insaturados em meio aquoso.

Linha	Aldeído	Rendimento %
1	Benzaldeído	86
2	3-metoxi-benzaldeído	60
3	Heptanal	30
4	Hidrocinamaldeído	100
5	Cinamaldeído	90
6	3-formil-cromona	50

Para as reações envolvendo aldeídos α,β -insaturados como cinamaldeído e 3-formil-cromona, foram observados apenas o produto de adição 1,2 em rendimentos de moderado a bons. Também, para estes aldeídos há poucos dados de alilação *in situ*, sendo em alguns casos descritos em meio orgânico e usando alilestananas pré-formadas⁶.

Conclusões

Os resultados obtidos na tabela 1 mostraram que reações de alilação por brometo de alila mediada por Sn na presença de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ levou à formação de álcool homoalílico em rendimentos de moderados a bons. Porém novas condições, bem como o uso de outros aldeídos, serão testadas em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq e CAPES.

¹ Gosmini, C.; Rollin, Y.; Perichon, J.; Wakselman, C.; Tordeux, M.; Marival, L. *Tetrahedron*. **1997**, 53, 6027-6034.

² Bartoli, G.; Bosco, M.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Palmieri, A.; Petrini, M.; Sambri, L. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1290-1297.

³ Aspinall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807.

⁴ Li, C.-J.; Zhang, W.-C. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3230-3236.

⁵ Tan, X.-H.; Hou, Y.-Q.; Shen, B.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 5525-5528.

⁶Yadav, J. S.; Reddy, B. V.; Krishna, A. D.; Sadasiv, K.; Chary, C. J.
Chemistry Letters. **2003**, 32, 248-249.