

Síntese de 4-Pentadecilsalicilaldeído a partir do Cardanol

Luana C. Barberato* (IC), Renata Oliveira Silva (IC) e Luiz Antonio Soares Romeiro (PQ). E-mail: luana_barberato@yahoo.com.br

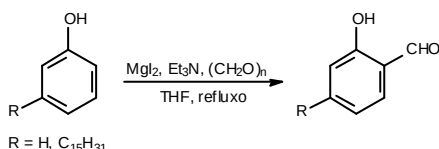
Laboratório de Desenvolvimento de Estratégias Terapêuticas, Universidade Católica de Brasília- DF, CEP: 71.966-700

Palavras Chave: formilação, cardanol, estudo metodológico

Introdução

A formilação de compostos aromáticos está compreendida entre as reações clássicas em química orgânica. Entre os procedimentos descritos na literatura encontram-se reações com formamidas substituídas e oxicloreto de fósforo (Vilsmeier-Haack), monóxido de carbono e ácido clorídrico na presença de cloreto de alumínio e cloreto cuproso (Gatterman-Koch), cianeto de zinco e HCl onde ácido cianídrico é gerado *in situ* (Gatterman) e clorofórmio e hidróxido (Reimer-Tiemann), cuja substituição do clorofórmio por hexametileno tetramina tem sido utilizada (Duff). Outros procedimentos utilizando ortoformatos, dihaloalquilalcóxidos bem como paraformaldeído na presença de solventes apróticos catalisados por reagentes de Grignard (Casiraghi) ou ácidos de Lewis e.g. SnCl_4 , MgBr_2 e aminas terciárias e.g. trietilamina.

Visando a síntese regioseletiva de derivados formilados do cardanol, descrevemos neste trabalho os resultados preliminares relacionados ao estudo metodológico com fenol na formação de salicilaldeído (1) bem como à síntese do 4-pentadecilsalicilaldeído (2) a partir do cardanol.



Resultados e Discussão

O estudo metodológico foi iniciado com fenol visando à obtenção de **1** por 3 diferentes procedimentos: A, B e C. O procedimento A compreendeu a preparação de MgI_2 gerado *in situ* a partir de Mg^0 (4 mmol), previamente tratado com HCl diluído, e **1** (4 mmol), em THF anidro. A mistura foi sonicada por 15 minutos seguido da adição de fenol (2 mmol), trietilamina (4 mmol) e paraformaldeído (6 mmol) em THF anidro (20 mL). A mistura, sob atmosfera de nitrogênio, foi aquecida a refluxo por 2 horas. A reação foi finalizada pela adição de ácido clorídrico 10% (5 mL) e a mistura extraída com acetato de etila. A mistura foi transferida para coluna cromatográfica e eluída com hexano-diclorometano 1:1, fornecendo **1** em rendimento de 27%, considerando conversão do fenol de 60%.

No procedimento B, a formação de iodeto de magnésio foi realizada em 16 horas antes de prosseguir o experimento, o que permitiu a obtenção de **1** em rendimento de 63%, considerando uma conversão de 66,5%.

A metodologia C consistiu na utilização da reação de Casiraghi pela substituição de MgI_2 por EtMgI , a qual levou à conversão de 60% do fenol e formação de **1** em 24% de rendimento.

Vale destacar que em todos os procedimentos observamos o consumo parcial do magnésio metálico, sendo um dos agentes limitantes da metodologia.

A partir dos dados obtidos, decidimos proceder síntese de 4-pentadecilsalicilaldeído utilizando a metodologia B. Desta forma **2** foi obtido em rendimento de 84% considerando 62% de conversão do cardanol. O derivado foi caracterizado pela presença de absorção em 1650 cm^{-1} no espectro no infravermelho, referente à carbonila aldeídica, confirmada pelo sinal em 196,4 ppm no espectro de RMN ^{13}C .

Conclusões

O estudo metodológico permitiu evidenciar o possível comprometimento das reações associado ao magnésio metálico, face à conversão incompleta dos fenóis empregados bem como identificar o melhor procedimento para a obtenção do composto-alvo, **2**, em rendimentos e pureza satisfatórios. O planejamento de novos procedimentos visando à otimização destes resultados, considerando o emprego de haletos de metais divalentes comerciais, metodologias com microondas e sonificador bem como a utilização de outros fenóis compreende a perspectiva deste trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UCB pela concessão de Bolsas PIBIC-CNPq à R.O. Silva e PIBIC-UCB à L.C Barberato.

¹ Hofsløkken, N. e Skattebøl, L., Acta Chem. Scand., **1999**, 53, 258-262

¹² Awar, H. F. et al., Tetrah. Lett., **2005**, 46, 5285-5287.