

# Síntese de 1-Indanonas através da Reação de Acilação de Friedel-Crafts Intramolecular utilizando $\text{NbCl}_5$ como ácido de Lewis

Luiz C. Silva-Filho (PQ),<sup>1,2</sup> Ellen C. Polo (IC),<sup>1</sup> Gil V. J. da Silva (PQ)<sup>1</sup> e Mauricio G. Constantino (PQ)<sup>1</sup>

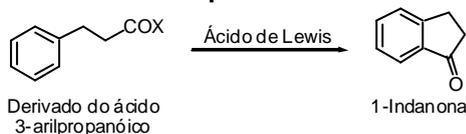
<sup>1</sup>LSO, FFCLRP-USP, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil. <sup>2</sup>LBEZ, CEIS-IBRC-UNESP, Av. 24-A, 1515, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil.

Palavras Chave: Friedel-Crafts Intramolecular, Pentacloroeto de Nióbio, Derivados da 1-Indanona.

## Introdução

A reação de acilação de Friedel-Crafts intramolecular é um dos métodos mais simples e eficientes para a síntese de cetonas benzocíclicas, como as 1-indanonas.<sup>1</sup> Uma maneira clássica de realizar esta ciclização é o tratamento de um haleto de acilo ou ácido carboxílico contendo um anel benzênico com um ácido de Lewis ou de Brönsted.<sup>2</sup>

### Esquema 1



Já foram descritos, na literatura, alguns processos para efetuar a síntese de indanonas através da ciclização de ácidos 3-arylpropanóicos, como mostrado no esquema 1, por tratamento com diferentes ácidos de Lewis:  $\text{Tb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ , etc.<sup>3</sup> No entanto, estes métodos geralmente requerem altos tempos reacionais e elevadas temperaturas, sendo comum obter baixos rendimentos.

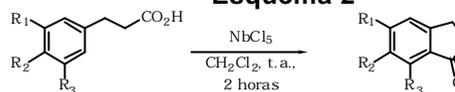
Neste trabalho relatamos nossos estudos sobre o uso do pentacloroeto de nióbio em reações de acilação de Friedel-Crafts intramolecular de ácidos 3-arylpropanóicos.

## Resultados e Discussão

Em todos os experimentos para a obtenção dos respectivos derivados da 1-indanona foi utilizado sempre 1 mmol do ácido, variando o número de equivalentes de  $\text{NbCl}_5$ . Os experimentos foram todos realizados sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), utilizando diclorometano anidro como solvente. Para comparar a atividade do  $\text{NbCl}_5$  em diferentes condições resolvemos realizar todas as reações com a mesma duração (2 horas). Todos os experimentos foram interrompidos pela adição de água ao meio reacional, agitando-se por mais 30 minutos após a adição. Os resultados obtidos estão mostrados no Esquema 2 e na Tabela 1.

Pelos dados apresentados na tabela 1, podemos verificar que com o aumento da quantidade de pentacloroeto de nióbio houve um aumento considerável na quantidade de indanona formada, em condições bem mais suaves que as descritas na literatura, onde estas mesmas reações são realizadas em tubo selado a altas temperaturas (~ 250 °C).<sup>3</sup>

### Esquema 2



- |                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| 1 R1=R2=R3= H       | 5 R1=R2=R3= H            |
| 2 R2= OMe, R1=R3= H | 6 R2= OMe, R1=R3= H      |
| 3 R1=R2= OMe, R3= H | 7 R1=R2= OMe, R3= H      |
| 4 R1=R2=R3= OMe     | 8 R2=R3= OMe, R1= H      |
|                     | 9 R1=OH, R2= OMe, R3= H  |
|                     | 10 R1=OMe, R2= OH, R3= H |
|                     | 11 R1=R2=R3= OMe         |

Tabela 1: Resultados obtidos para os testes realizados.

ácido	Produto	$\text{NbCl}_5$ (eq.)	Rendimento (%)
1	5	1,0	21
		1,5	56
		2,0	78
		2,5	82
2	6	1,0	10
		1,5	29
		2,0	31
3	7, 8, 9 e 10	0,5	28 (7), 0 (8), 0 (9) e 0 (10)
		1,0	65 (7), 0 (8), 0 (9) e 0 (10)
		1,5	83 (7), 1 (8), 0 (9) e 0 (10)
		2,0	58 (7), 1 (8), 16 (9) e 8 (10)
4	11	0,5	33
		1,0	77
		1,5	95

As reações com substratos metoxilados exige um certo controle, porque existe uma reação secundária possível, a ruptura da ligação  $\text{CH}_3\text{-O}$ . No entanto, como mostrado pelos nossos resultados, esta reação secundária é suficientemente mais lenta para permitir a obtenção do produto desejado com bom rendimento.

## Conclusões

Podemos assim concluir que o pentacloroeto de nióbio é um ótimo ácido de Lewis para a reação de acilação de Friedel-Crafts intramolecular, para a formação de derivados de 1-indanonas, pois leva à formação dos produtos desejados com tempos reacionais satisfatórios e bons rendimentos, se comparado com outros ácidos de Lewis.

## Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq e CBMM.

<sup>1</sup> Ferraz, H. M. C.; *et al. Quím. Nova* **2005**, *28*, 703.

<sup>2</sup> Larock, R. *Comprehensive Organic Transformations*, 1st ed.; VCH: New York, 1989; pp 704-708.

<sup>3</sup> a) Cui, D.M.; *et al. Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1741; b) El-Sayrafi, S.; *et al. Molecules* **2001**, *6*, 279; c) Wu, C.; *et al. Tetrahedron* **2001**, *57*, 9575; d) Hanessian, S.; *et al. Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3469.