

Alquilação de Indóis com Nitroalcenos via reação de Friedel-Crafts catalisada por Ácidos de Lewis na ausência de solvente.

Cristiane Storck Schwalm* (PG), Dennis Russowsky (PQ)

cristiane@iq.ufrgs.br

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

Palavras Chave: indol, nitroalcenos, Friedel-Crafts

Introdução

A reação de Friedel-Crafts é uma ferramenta importante na construção de ligação carbono-carbono e os nitroalcenos são bons aceptores de Michael, fornecendo intermediários versáteis nas reações com indóis.¹

O desenvolvimento de reações sem solvente vem crescendo bastante na síntese orgânica, e já é grande o número de metodologias reportadas na literatura. A ausência de solvente apresenta vantagens como redução de resíduos, custos mais baixos e simplicidade do processo e tratamento da reação.²

Neste trabalho utilizou-se haletos metálicos hidratados como novos ácidos de Lewis na reação de Friedel-Crafts entre indóis **1** e nitroalcenos **2**, na ausência de solventes, obtendo-se os adutos **3** em bons rendimentos (Figura 1).

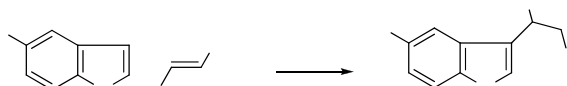


Figura 1. Esquema genérico da reação de Friedel-Crafts.

Resultados e Discussão

Inicialmente investigou-se a reação do trans- β -nitroestireno com indol, na presença de diferentes ácidos de Lewis. Os experimentos foram realizados a 90°C, na ausência de solvente, sob agitação e acompanhados por CCD. Os resultados são apresentados na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Resultados obtidos nas reações utilizando diferentes Ácidos de Lewis

Ent.	Ácido de Lewis	Tempo (h)	Rend. (%)
1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,25	97
2	CrCl ₃ ·6H ₂ O	0,5	81
3	CeCl ₃ ·7H ₂ O	0,5	93
4	MnCl ₂ ·4H ₂ O	2	95
5	NiCl ₂ ·6H ₂ O	8	95
6	SrCl ₂ ·6H ₂ O	12	96
7	SnCl ₂ ·2H ₂ O	2	57
9	-	0,5	41

Embora todos os ácidos de Lewis tenham sido efetivos na promoção desta reação, os melhores resultados foram obtidos com o emprego de CoCl₂·6H₂O (10% em mol) como catalisador.

Estas condições foram estendidas às reações entre diferentes indóis e nitroalcenos. Os resultados são apresentados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2. Reações entre indóis e nitroalcenos catalisadas por CoCl₂·6H₂O.

Ent.	1 R ¹	2 R ²	T (min)	3- Rend.
1	H	Ph	15	3a-97
2	MeO	Ph	15	3b-95
3	H	4-MeO-C ₆ H ₄	15	3c-92
4	MeO	4-MeO-C ₆ H ₄	15	3f-86
5	H	3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	15	3g-90
6	MeO	3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	15	3h-98
7	H	4-(N,N-Me ₂)-C ₆ H ₄	60	3i-98
8	MeO	4-(N,N-Me ₂)-C ₆ H ₄	30	3j-87
9	H	2-Tiofeno	15	3d-98
10	MeO	2-Tiofeno	15	3e-93
11	H	1-Naftil	30	3k-97
12	MeO	1-Naftil	15	3l-98

Os produtos foram caracterizados por ¹H-RMN, ¹³C-RMN e IV.

Conclusões

Os ácidos de Lewis investigados foram efetivos na promoção da reação de Friedel-Crafts entre indóis e nitroalcenos na ausência de solvente e os melhores resultados foram quando CoCl₂·6H₂O foi utilizado como catalisador (10 mol%). O uso deste ácido de Lewis possibilitou a obtenção dos nitroalcanos correspondentes com rendimentos de moderados a bons.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fapergs pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa de mestrado concedida (C.S.S.).

¹ Bartoli, G.; Di Antonio, G.; Giuli, S.; Marcantoni, E.; Marcolini, M.; Paoletti, M. *Synthesis.*, **2008**, 2, 320.

² Tanaka, K.; Toda, F.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1025.