

Síntese eficiente e seletiva de 2,6-diiodofenóis em água fazendo uso de iodo e peróxido de hidrogênio.

Rafael D. C. Gallo (IC), Karimi S. Gebara (PG), Rozanna M. Muzzi (PQ) e Cristiano Raminelli* (PQ)

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS

*raminelli@ufgd.edu.br

Palavras Chave: 2,6-diiodofenóis, reação em água.

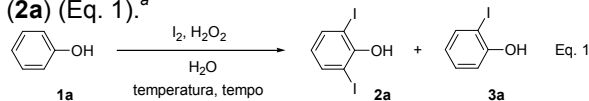
Introdução

No curso de nossa pesquisa visando à preparação de sililaril triflatos para formação de arinos,¹ fazendo uso de iodofenóis, nos deparamos com um amplo arsenal de métodos para a produção de 2-iodofenóis.^{2,3} Por outro lado, quando idealizamos a preparação de 2,6-diiodofenóis, notamos escassez de procedimentos eficientes e seletivos para a preparação de tais compostos. Dentro deste contexto, voltamos nossa atenção para a implementação de uma metodologia simples, eficiente e seletiva para a síntese de 2,6-diiodofenóis, a qual apresentamos neste manuscrito.

Resultados e Discussão

Tendo em mente o conveniente protocolo para monoiodação de fenóis fazendo uso de iodo e peróxido de hidrogênio,² exploramos tais condições reacionais visando a preparação seletiva de 2,6-diiodofenóis (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização da síntese do 2,6-diiodofenol (**2a**) (Eq. 1).^a



exp.	I ₂ (equiv)	H ₂ O ₂ (equiv)	T (°C)	t (h)	2a (%) ^b	3a (%) ^b
1	0,5	1	t.a.	24	21	49
2	0,75	1,5	t.a.	24	46	31
3	1	2	t.a.	24	76	10
4	1,5	3	t.a.	24	83	12
5	2	4	t.a.	24	80	11
6	2	-	t.a.	24	0	0
7	1,5	1,5	t.a.	24	63	20
8	1,5	3	t.a.	12	70	23
9	1,5	3	50	24	92	<5

^aCondições reacionais: 2 mmol de fenol (**1a**), a quantidade indicada de I₂, a quantidade indicada de H₂O₂ 30% e 10 mL de H₂O foram mantidos sob agitação a temperatura e período de tempo apresentados. ^bRendimento isolado.

Como pode ser visto na Tabela 1, uma alta seletividade com relação à obtenção de 2,6-diiodofenol (**2a**) foi alcançada quando submetemos fenol (**1a**) à reação com 1,5 equivalentes de I₂, 3 equivalentes de H₂O₂ 30%, a 50 °C por 24 h.

Empregando as condições otimizadas apresentadas na Tabela 1 (experimento 9), alguns

iodofenóis (**2**) foram obtidos em ótimos rendimentos (80 a 95%) (Tabela 2).

Tabela 2. Síntese de iodofenóis (**2**) por meio da reação de fenóis (**1**) com iodo na presença de peróxido de hidrogênio em água.^a

exp.	fenol	iodofenóis	rendimento isolado (%)
1			92
2			92
3			80
4			90
5			95

^aCondições reacionais: 2 mmol do fenol (**1**), 3 mmol de I₂, 6 mmol de H₂O₂ 30% e 10 mL de H₂O foram mantidos sob agitação a 50 °C por 24 h.

Vale destacar que fazendo uso das condições reacionais relativamente brandas apresentadas na Tabela 2, fenóis contendo grupos substituintes desativantes (**1b-e**) foram iodados com sucesso.

Conclusões

Uma metodologia simples, eficiente e seletiva para a preparação de 2,6-diiodofenóis foi desenvolvida e derivados fenólicos contendo grupos substituintes desativantes foram iodados em condições reacionais relativamente brandas, apresentando ótimos rendimentos.

Agradecimentos

À FUNDECT e ao CNPq pelo suporte financeiro.

¹ Liu, Z.; Shi, F.; Martinez, P. G. D.; Raminelli, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 219.

² Jereb, M.; Zupan, M.; Stavber, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2614.

³ Lista, L.; Pezzella, A.; Napolitano, A.; d'Ischia, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 234.