

Estudo de Reações de Bromação de Compostos Aromáticos e de Cetonas pelo Ácido Tricloroisocianúrico na Presença de Brometo.

José A. Nóbrega (PQ), Neirivaldo C. da Silva (IC)*, Rodrigo F. F. de Menezes (IC)

Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB

*(neirivaldocavalcante@gmail.com)

Palavras Chave: Ácido Tricloroisocianúrico, Bromação, Halocetonas, Compostos Aromáticos.

Introdução

Os anéis aromáticos halogenados e cetonas α -halogenadas representam estruturas orgânicas comuns e importantes¹. Eles podem ser usados como intermediários na obtenção de produtos naturais e compostos biologicamente ativos, além de serem reagentes muito importantes em síntese orgânica. A bromação direta de anéis aromáticos e/ou cetonas usando bromo molecular gera HBr, o que ocasiona sérios problemas de ordem ambiental. Algumas abordagens alternativas para a bromação envolvem a geração *in situ* do íon bromônio (Br^+) através da oxidação do íon brometo. Neste trabalho relatamos os nossos resultados com o uso do ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente oxidante em algumas reações de bromação².

Resultados e Discussão.

As reações investigadas até o momento podem ser representadas de acordo com a figura 1:

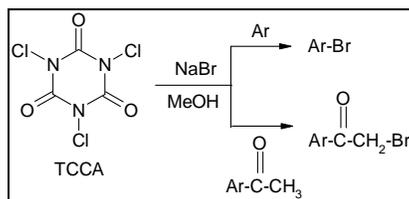
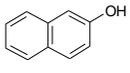
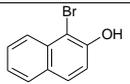
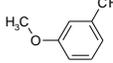
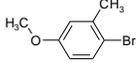
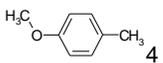
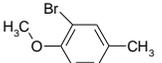
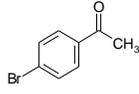
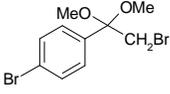


Figura 1. Reação de Bromação promovidas pelo TCCA.

Derivados aromáticos ativados (grupo metóxi ou alcóxi) sofrem bromação de modo bastante eficiente utilizando metanol como solvente. A estequiometria padrão utilizada na maioria das reações foi a seguinte: (Aromático/TCCA/NaBr \rightarrow 1/0,37/1 equivalentes). O procedimento experimental é bastante simples, envolvendo a combinação dos reagentes à pressão e temperatura ambiente, seguido de isolamento da fração orgânica por meio de sistema bifásico água/solvente orgânico e posterior purificação via coluna cromatográfica. A tabela 1 apresenta alguns dos resultados obtidos:

Tabela 1. Produtos das respectivas entradas.

	Reagente	Produto	t / Rend%
1	 2-Naftol	 1-bromo-2-Naftol	1h / 74,4
2	 3-metilanisol	 4-bromo – 3 – metilanisol	1:20h / 70,7
3	 4- metilanisol	 2-bromo – 4 – metilanisol	2:24h / 58,1
4	 4'-bromo acetofenona	 2,4'-dibromo acetofenona dimetil acetal	2h / 51

As entradas 1,2 e 3 mostram resultados esperados, tendo em vista as características ativantes no anel aromático exercidas pelo grupos hidróxi e metóxi. A entrada 4 mostra que a halogenação na posição α da 4-bromoacetofenona também ocorre, porém o produto isolado é o derivado acetal da halocetona. Provavelmente, o íon bromônio formado no meio atua como catalisador no processo de acetalização em metanol.

Conclusões

O ácido tricloroisocianúrico é eficiente para realizar a bromação de derivados aromáticos na presença de ânions brometo. A bromação de cetonas aromáticas levou a formação do derivado acetal monobromado na posição α em uma única etapa.

Agradecimentos

Ao LTF (UFPB) pela obtenção dos espectros.

¹ Carey, F. A. e Sundberg, R. J. Advanced Organic Chemistry, 4a Edição, Kluwer Academic, 2001, pp. 57-60.

² Para uma revisão sobre o TCCA: Tilstam, U.; Weinmann, H. *Organic Process Research & Development*, **2002**, n^o 6, 384 – 393.