

## Alilação de aldeídos em célula de cavidade com cátodo de pó de grafita

Ronny F. M. de Souza\* (PG), Pedro F. J. M. de Oliveira (IC), Madalena C. C. Areias (PQ), Marcelo Navarro (PQ) e Lothar W. Bieber (PQ)

Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, av. Prof. Luis Freire S/N, 50740-901 Recife, Brasil. Fax: +55 81 2126 8442.; Tel: +55 81 2126 7447; E-mail: ronnyfms@hotmail.com

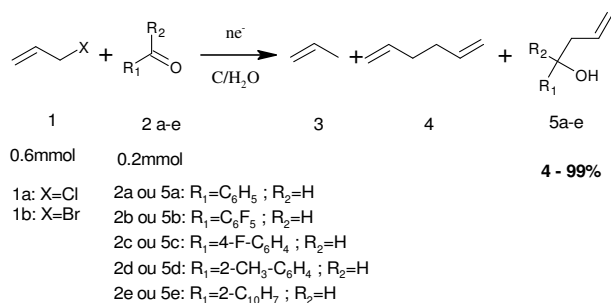
**Palavras Chave:** eletrossíntese orgânica, alilação de aldeídos, célula de cavidade, eletrólito aquoso.

### Introdução

A alilação de compostos carbonílicos tem sido intensamente estudada devido sua utilidade sintética na formação de alcoóis homoalílicos, que são versáteis blocos de construção na síntese de moléculas de maior complexidade [1]. Neste enfoque, destaca-se a reação de Barbier em meio aquoso [2]. No entanto, este procedimento necessita de quantidades estequiométricas de metais reativos como: zinco, estanho, índio e magnésio. Uma alternativa é o uso de sistemas eletroquímicos que podem ser controlados através do ajuste da corrente ou do potencial. Contudo, poucos trabalhos abordam a alilação de compostos carbonílicos, sendo a maioria limitada a solventes anídros [3], anodos de sacrifício [4], sistemas eletrocatalíticos [5] e sistemas em fluxo de difícil scale-up [6]. Aqui mostramos a aplicação de uma metodologia eletroquímica, usando célula de cavidade [7,8] para promover a alilação de aldeídos com elevados rendimentos (Figura 1), cuja metodologia é caracterizada por: anólito aquoso, catodo de pó de grafita e fácil isolamento dos produtos.

### Resultados e Discussão

Analisando a tabela 1 observamos que os melhores resultados do produto de acoplamento **5a-e** são obtidos na reação entre o cloreto de alila **1a** e os aldeídos estudados **2a-e** (entradas 1-14). Notamos ainda que aldeídos ativados apresentaram melhores resultados com **1b** (entrada 7 e 8). Esforços estão sendo feitos para estender esta metodologia a aldeídos saturados e cetonas.



**Figura 1.** Reação de alilação de aldeído em célula de cavidade.

**Tabela 1.** Resultados da reação de alilação em cela de cavidade.

Entrada	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Haleta	E / V	Rend. (%)	
					A	B
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1a	-1.0	91	89
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1a	-1.2	88	92
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1a	-1.4	95	98
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1b	-1.0	13	33
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1b	-1.2	36	89
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1b	-1.4	22	84
7	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	1a	-1.4	>99	>99
8	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	1b	-1.4	>99	91
9	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1a	-1.4	>99	>99
10	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1b	-1.4	40	42
11	2-CH <sub>3</sub> -	H	1a	-1.4	85	89
12	2-CH <sub>3</sub> -	H	1b	-1.4	traces	4
13	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	1a	-1.4	97	96
14	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	1b	-1.4	13	57

<sup>a</sup> O procedimento experimental é descrito na referencia 7. <sup>b</sup> (vs. Ag/AgCl, KCl sat.). <sup>c</sup> Rendimentos determinados por GC. A= método A (150 mg de grafita misturado com 2% de Ag), B= método B (150 mg de grafita misturados com 3% de TBABF<sub>4</sub>).

### Conclusões

Mostramos aqui um método de alilação de aldeídos em cátodo de pó de grafita simples, eficiente e ambientalmente viável.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FACEPE e UFPE.

<sup>1</sup> Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.

<sup>2</sup> Li, C. J. *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5643

<sup>3</sup> Satoh, S.; Suginome, H.; Tokuda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 1971.

<sup>4</sup> Durandetti, S.; Sibille, S.; Périchon, J. *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2198.

<sup>5</sup> Huang, J. M.; Ren, H. R. *Chem. Comm.*, **2010**, *46*, 2686.

<sup>6</sup> Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T.; Atobe, M. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2730.

<sup>7</sup> Areias, M. C. C.; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F. B.; Leonel, E.; Cachet-Vivier, C.; Nedelec, J. Y. *Electrochim. Acta.* **2008**, *53*, 6477.

<sup>8</sup> de Souza, R. F. M.; de Souza, C. A.; Areias, M. C. C.; Cachet-Vivier, C.; Laurent, M.; Barhdadi, R.; Leonel, E.; Navarro, M.; Bieber, L. W. *Electrochim. Acta.* **2010**, *56*, 575.