

# Hidroformilação-Ciclização Tandem do Limoneno: Síntese “one-pot” de alcoóis de grande interesse da indústria de perfumes

Camila G. Vieira<sup>1\*</sup> (PG), Marina C. de Freitas<sup>1</sup> (IC), Eduardo N. dos Santos<sup>1</sup> (PQ), Elena V. Gusevskaya<sup>1</sup> (PQ) \**camilagrossi@yahoo.com.br*

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Palavras Chave: Reações tandem, hidroformilação, ciclização, limoneno, catalisador de ródio.

## Introdução

A funcionalização de monoterpênos, principais constituintes dos óleos essenciais, pode fornecer derivados oxigenados valiosos para a indústria de química fina. A hidroformilação representa uma relevante ferramenta na síntese de aldeídos e outros compostos oxigenados, podendo integrar reações seqüenciais (reações tandem ou sínteses “one-pot”), para a obtenção de intermediários sintéticos ou produtos finais de alto valor agregado, que apresentam propriedades organolépticas agradáveis<sup>1</sup>. O presente trabalho relata um eficiente método de síntese “one-pot” através da hidroformilação-ciclização do limoneno (**1**) para a obtenção de alcoóis bicíclicos (**3a,3b**) de elevado valor.

e isomerização do substrato, ainda é formada, totalizando 27%. O aumento da concentração da fosfina permitiu melhorar a seletividade do processo. A partir da razão atômica P/Rh=10, a seletividade para produtos de hidroformilação foi maior que 90%, sendo que os produtos majoritários foram os alcoóis **3a** e **3b** (Exp. 4 e 5). Na presença de PPh<sub>3</sub> dois diastereoisômeros do álcool bicíclico **3** são formados em proporções praticamente idênticas. Estes alcoóis são compostos amplamente usados em perfumes, e sua síntese foi descrita por dois métodos distintos em patentes da Mitsubishi Co<sup>2,3</sup>.

**Tabela 1:** Hidroformilação-ciclização do limoneno (**1**) catalisada por sistema [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/PyH(OTs): Efeito da razão atômica P/Rh<sup>a</sup>.

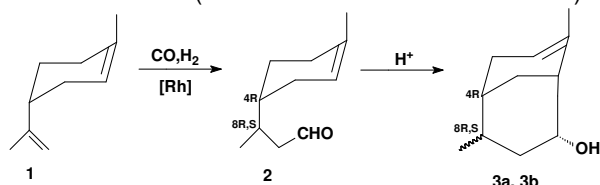
Exp.	P/Rh	Seletividade (%)			
		Hidroformilação			
		Total <sup>b</sup>	Alcoóis	Aldeído	Outros
1	0	47	<b>3a</b> (28); <b>3b</b> (19)	0	45
2	6	71	<b>3a</b> (35); <b>3b</b> (35)	1	27
3	10	92	<b>3a</b> (46); <b>3b</b> (40)	6	6
4	20	93	<b>3a</b> (46); <b>3b</b> (46)	1	5

<sup>a</sup> Condições: Limoneno (0,20 M), [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> (0,25 mM), PyH<sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> (4,0 mM), 100 °C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), tolueno, 24 h. 100% de conversão. Seletividades são baseadas na quantidade do substrato convertido.

<sup>b</sup> Seletividade total para aldeídos e alcoóis.

## Resultados e Discussão

A **Figura 1** representa a rota sintética para a obtenção dos alcoóis bicíclicos (**3a,3b**) derivados do limoneno (**1**), em duas etapas, que podem ser realizadas no mesmo reator e na presença de catalisador de ródio. O processo consiste na hidroformilação do limoneno (**1**) resultando no aldeído (**2**), e a ciclização deste aldeído formando o álcool bicíclico **3** (dois diastereoisômeros **3a** e **3b**).



**Figura 1:** Hidroformilação-ciclização do limoneno (**1**).

Alguns resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 1**. Sem a adição de ligante auxiliar de fósforo, os alcoóis **3a** e **3b** foram obtidos com apenas 47% da seletividade, em 100% de conversão. Isto é esperado, pois nestas condições as reações de hidrogenação e isomerização, cujos produtos são indicados como “outros” na **Tabela 1**, competem com a reação de hidroformilação, sendo responsáveis por 45% do balanço de massa. A adição de PPh<sub>3</sub> inibiu as reações paralelas, favorecendo a reação de hidroformilação. Na razão atômica P/Rh=6, 70% do balanço de massa correspondem aos alcoóis, em 100% de conversão. Entretanto, uma grande quantidade de outros produtos, principalmente produtos de hidrogenação

## Conclusões

Um sistema catalítico eficiente foi desenvolvido e aplicado com sucesso na síntese de alcoóis bicíclicos derivados do limoneno, que são substâncias de grande interesse da indústria de perfumes.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e DQ/UFMG.

<sup>1</sup> Dias, A. O.; *et. al Tetrahedrom Letters* **1997**, 38, 41.

<sup>2</sup> Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 59,112,933 (*Chem. Abstr.*, **1984**, 101, 191213h).

<sup>3</sup> Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.; Mitsubishi Yuka Fine Chemicals Co., Ltd. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 60,100,532 (*Chem. Abstr.*, **1985**, 103, 196290g).