

Ácido tribromo-isocianúrico na reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos

Leonardo Rangel Sodré* (IC), Marcio C. S. de Mattos (PQ)

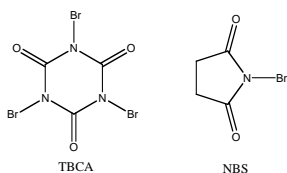
Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, UFRJ. E-mail: leonardu.rangel@gmail.com

Palavras Chave: Hunsdiecker, ácido tribromo-isocianúrico, ácido cinâmico

Introdução

A reação de Hunsdiecker¹ consiste na halogenação eletrofílica acompanhada de descarboxilação de um ácido carboxílico α,β -insaturado, sendo bastante útil para preparar β -haloestirenos. Na literatura estão descritos vários reagentes como fonte de halogênio eletrofílico para as reações de Hunsdiecker, tais como as *N*-halo-succinimidas² ou mesmo os halogênios na sua forma molecular.

O objetivo deste trabalho é estudar um novo reagente doador de bromo eletrofílico, o ácido tribromo-isocianúrico (TBCA), para a reação de Hunsdiecker de ácidos cinâmicos substituídos e compará-lo com o reagente *N*-bromo-succinimida (NBS), conhecido na literatura.



Resultados e Discussão

A primeira reação estudada foi a do ácido cinâmico com NBS, onde foi possível obter o (*E*)- β -bromoestireno com um bom grau de pureza (analisado por CGAR) e caracterizado por espectrometria de massas, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹H e ¹³C).

Conhecido o produto, fez-se a reação do ácido cinâmico com TBCA. A partir de *n*-pentadecano como padrão interno, obteve-se o gráfico da Figura 1, onde se comparam essas duas reações.

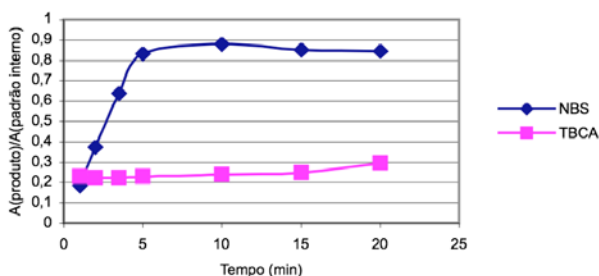
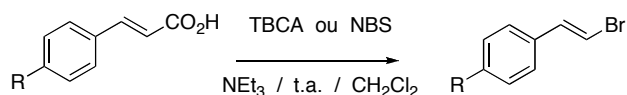


Figura 1: Gráfico de formação de (*E*)- β -bromoestireno na reação do ácido cinâmico com reagentes doadores de bromo eletrofílico.

A partir desses dados, estendeu-se a reação para derivados do ácido cinâmico, onde as fontes doadoras de bromo eletrofílico foram NBS e TBCA, e os resultados apresentados na Tabela 1. As reações foram feitas à temperatura ambiente em CH_2Cl_2 (15 mL), agitando-se o ácido cinâmico (5 mmol) com TBCA ou NBS (1,67 ou 5 mmol, respectivamente) em presença de NEt_3 (50 μL).

Tabela 1: Rendimentos químicos observados nas reações do ácido cinâmico e derivados com NBS e TBCA



R	NBS (%)	TBCA (%)
OCH ₃	62	22
CH ₃	48	18
H	42	14
Cl	27	21
NO ₂	----	25

Conclusões

Concluiu-se que o TBCA pode ser usado como reagente doador de bromo eletrofílico para reações de Hunsdiecker, porém com um rendimento menor e com um maior tempo de reação do que o reagente NBS, já estudado na literatura.

Observou-se, também, que quanto mais ativado é o substrato para uma reação eletrofílica, maior é o rendimento da reação.

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro e bolsa a L.R.S.

¹Hunsdiecker, H. C. Chem. Ber. **1942**, 75, 291. (b) Crich, D. In: *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Steven, V. L., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**; Vol. 7, p 717. (c) Sheldon R. A.; Kochi, J. K. *Org. React.* (N. Y.) **1942**, 19, 326.

² Evans, T.A. J. Chem. Ed. **2006**, 83, 1062.