

# Reações de adição eletrofílica sobre alcenos funcionalizados. Síntese de halo hidrinas e compostos di-halogenados

Thais A. Rossa\* (IC), Marcelo V. Marques (PG) e Marcus M. Sá (PQ)

\*thais\_rossa@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 88040-900

Palavras Chave: Química Verde, Halo hidrinas, lactonas

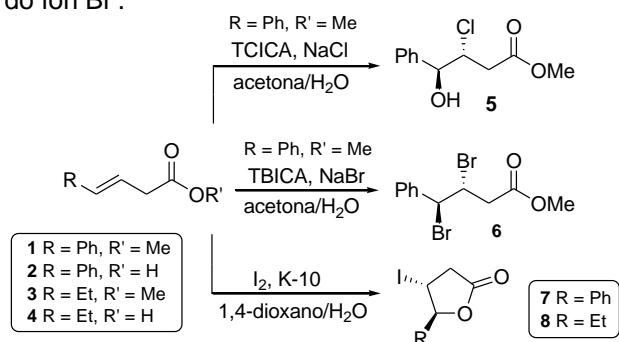
## Introdução

Haleto orgânicos são importantes blocos de construção na síntese de diversos compostos de interesse biológico e industrial.<sup>1</sup> Em particular halo hidrinas e compostos di-halogenados, que são intermediários versáteis na obtenção de heterociclos e em reações de formação de ligação C-C e de substituição nucleofílica.<sup>2,3</sup>

Neste trabalho serão apresentadas metodologias para a formação da cloro hidrina **5** e do composto dibromado **6**, utilizando reagentes de fácil acesso e condições brandas (Esquema 1). Além disso, será descrita a síntese de  $\gamma$ -iodo lactonas intermediadas por iodo hidrinas.

## Resultados e Discussão

As reações de formação de **5** e **6** foram realizadas utilizando a metodologia relatada por Mattos e colaboradores.<sup>4</sup> Esta descreve a formação de compostos dibromados e diclorados. Porém, ao efetuar a reação sobre o éster  $\beta,\gamma$ -insaturado **1**, utilizando TCICA (ácido tricloroisocianúrico) e NaCl em acetona/água, o produto obtido foi a cloro hidrina **5** ao invés do composto diclorado (Tabela 1, entrada 1). Visto que o íon  $\text{Cl}^-$  não atuou como nucleófilo, a reação foi realizada sem a fonte de  $\text{Cl}^-$  (entrada 2), obtendo **5** em tempo e rendimento similares ao caso da entrada 1. Já na reação utilizando NaBr e TBICA (ácido tribromoisocianúrico), o composto dibromado **6** foi obtido (entrada 3). Esse contraste entre as reações pode ser justificada pela maior reatividade do íon  $\text{Br}^-$ .<sup>5</sup>



Esquema 1. Síntese dos compostos **5-8**.

Para a tentativa de preparação de iodo hidrinas foram utilizados I<sub>2</sub>, montmorilonita K-10 e 1,4-dioxano/água à temperatura ambiente.<sup>6</sup> As reações

foram efetuadas sobre os ésteres  $\beta,\gamma$ -insaturados **1** e **3** (Esquema 1). Porém, em todos os casos a iodo hidrina esperada não foi isolada. A sua formação foi seguida pela ciclização, fornecendo as lactonas **7** e **8** (Tabela 1, entradas 4 e 6). Dessa maneira, a reação foi repetida com os ácidos carboxílicos **2** e **4**, obtendo os produtos em menor tempo e em rendimentos similares ou maiores (entradas 5 e 7).

Tabela 1. Síntese dos compostos **5-8**.

#	Subst.	Cond. <sup>a</sup>	Tempo (h)	Prod.	Rend. (%) <sup>b</sup>
1	<b>1</b>	A	1	<b>5</b>	91
2	<b>1</b>	B	1,5	<b>5</b>	89
3	<b>1</b>	C	24	<b>6</b>	85
4	<b>1</b>	D	78	<b>7</b>	58
5	<b>2</b>	D	1,5	<b>7</b>	84
6	<b>3</b>	D	24	<b>8</b>	75
7	<b>4</b>	D	3,5	<b>8</b>	77

<sup>a</sup> A: NaCl, TCICA, acetona/H<sub>2</sub>O; B: TCICA, acetona/H<sub>2</sub>O; C: NaBr, TBICA, acetona/H<sub>2</sub>O; D: I<sub>2</sub>, montmorilonita K-10, 1,4-dioxano/H<sub>2</sub>O; <sup>b</sup> Rendimento do produto bruto.

## Conclusões

Os compostos **5-8** foram obtidos com bons rendimentos e alta pureza, em meio aquoso e sob condições brandas e sustentáveis. Além disso, a cloro hidrina **5** e o dibromado **6**, ainda inéditos, apresentam potencial uso como intermediários, principalmente para a síntese de heterociclos. Já a metodologia utilizando I<sub>2</sub> e K-10 pode ser interessante para a síntese de lactonas em geral, de modo que serão feitos estudos posteriores sobre o catalisador e o solvente utilizado.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC, UFSC, INCT-Catálise

- <sup>1</sup> Dewkar, G. K.; Narina, S. V.; Sudalai, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4501.  
<sup>2</sup> Wengert, M.; Sanseverino, A. M.; Mattos, M. C. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 700.  
<sup>3</sup> Spargo, P. L. *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 113.  
<sup>4</sup> Tozetti, S. D. F.; Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; Mattos, M. C. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 675.  
<sup>5</sup> Denmark, S. E.; Edwards, M. G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7293.  
<sup>6</sup> Villegas, R. A. S.; Aguiar, M. R. M. P.; Mattos, M. C. S.; Guarino, A. W. S.; Barbosa, L. M.; Assumpção, L. C. F. N. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 150.