

REAÇÕES DE FRIEDEL-CRAFTS CATALISADAS POR InX_3

Clóvis .Peppe* (PQ)

Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba,
e-mail: peppe@quimica.ufpb.br

Carlos Alberto F. de Oliveira (PG)

Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba – CEFET-PB
e-mail: caf@openline.com.br

Resumo

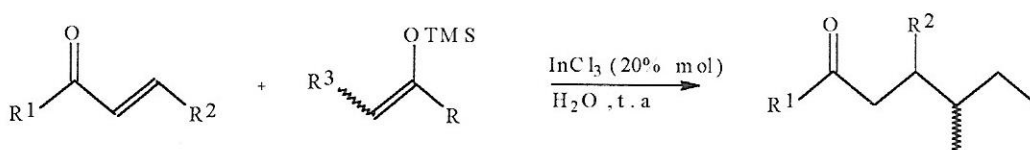
Tri-haletos de índio são ácidos de Lewis reconhecidos e sua química de coordenação frente a ligantes de diversas categorias é bem estabelecida. De fato, desde complexos tetracoordenados a hexacoordenados todos, foram bem caracterizados e resultam de interação de 1 a 3 moléculas de um ligante (monodentado)



No entanto, a utilização de InX_3 para a promoção ou catálises de reações orgânicas onde os tri-haletos de índio atuam como ácidos de Lewis foi durante muito tempo ignorada, possivelmente devido ao alto custo dos sais de índio.

Recentemente, o grande interesse dos químicos no desenvolvimento de metodologias de preparação de substâncias não agressivas ao meio ambiente, tem atraído a atenção de pesquisadores para os sais de índio, particularmente por serem estáveis em água.

De fato, algumas novas técnicas preparativas foram desenvolvidas utilizando-se estas substâncias como promotoras de reações em meio aquoso e não aquoso¹. Um exemplo específico é uma adição de Michael de silil enol éter a compostos carbonílicos α,β -insaturados descrito abaixo:

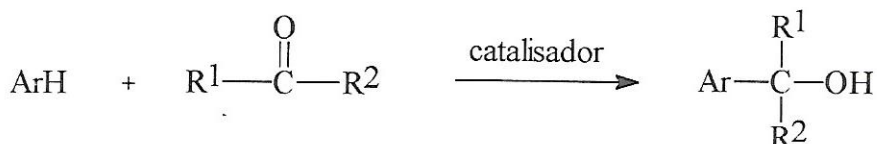


Palavras-chave: Índio(III). Friedel-Crafts

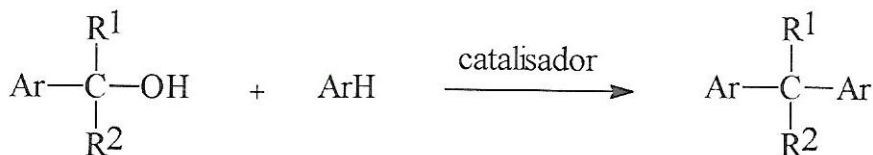
1. Introdução

Reações de Di-Arilação de Compostos Carbonílicos

Compostos aromáticos reagem com aldeídos ou cetonas através de um processo denominado hidroxi-alkilação para produzir o que corresponde ao álcool.



Muitas vezes o álcool produzido é envolvido num segundo processo para conduzir ao produto de di-arilação.

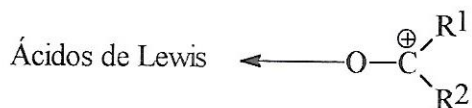


Estas reações são essencialmente do tipo de Friedel-Crafts e são promovidas por catalisadores típicos, tais como ácidos próticos (H_2SO_4) e ácidos de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4).

Apesar de sais de índio terem sido, esporadicamente, empregados como catalisadores tipo Friedel-Crafts para alkilação de anéis aromáticos a partir de haletos de alkila^{2,3}, eles não têm sido empregados como catalisadores em reações de hidroxi-alkilação ou di-arilação de compostos carbonílicos, com uma única exceção, que relata a alkilação redutiva de Friedel-Crafts de compostos aromáticos por compostos carbonílicos através do uso catalítico de InCl_3 na presença do agente redutor, dimetil-clorosilano (Me_2SiClH)⁴.

2. Resultados e Discussões

Neste trabalho, demonstra-se que sais de índio (III) são ativos em reações do tipo Friedel-Crafts, em que espécies eletrofílicas são obtidas mediante complexão de compostos carbonílicos com os sais de índio.



As reações estudadas foram:

1. Reações de xilenos com 4-cloro-benzaldeído catalisadas por InBr_3 .
2. Reação de ácido benzóico com difenil-amina, catalisada por InCl_3 , para produção de 9-fenil-acridina (Síntese de Bernthsen).

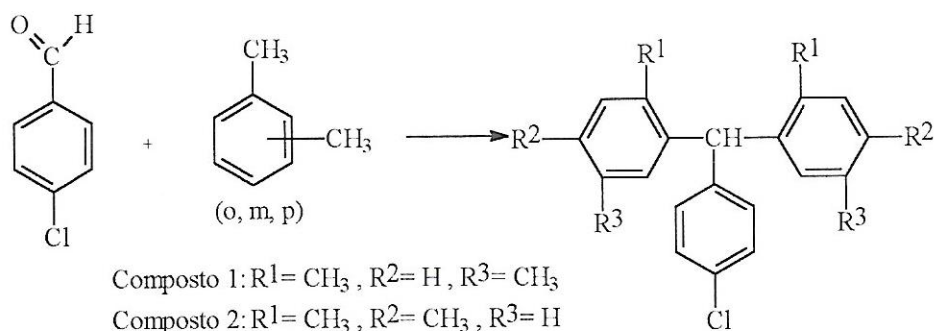
1. Reações de xilenos com 4-cloro-benzaldeído catalisadas por InBr_3 .

A reação de 4-cloro-benzaldeído e xilenos (orto, meta e para) catalisada por InBr_3 foi investigada sob duas condições experimentais distintas:

- em diclorometano como solvente e à temperatura ambiente;
- em excesso de xileno, sob refluxo, com 1 equivalente molar do catalisador.

Na condição a, não observamos qualquer indício de reação. Porém, na condição experimental b, os correspondentes produtos de di-arilação foram obtidos em baixos rendimentos. Especificamente, 4-cloro-fenil-bis(2,5-dimetil-fenil)-metano (1), proveniente da reação com para-xileno foi obtido com 26% de rendimento; enquanto 4-cloro-fenil-bis(2,4-dimetil-fenil)-metano (2), foi obtido com 57% de rendimento da reação com meta-xileno.

A reação com orto-xileno produziu uma mistura de dois componentes em 58% de rendimento, que não foi possível separar por cromatografia de coluna.



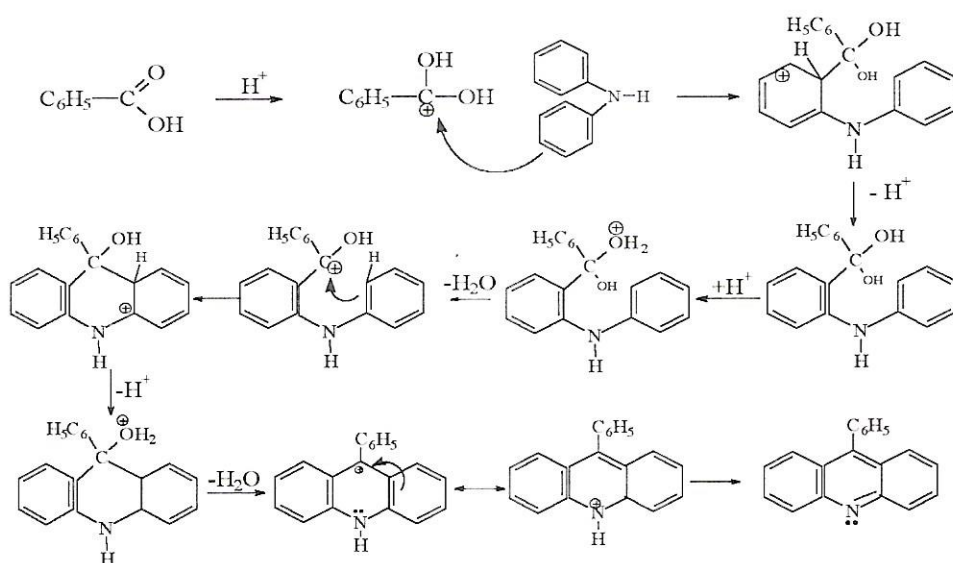
Os compostos 1 e 2 foram purificados por cromatografia em coluna e caracterizados por técnicas espectroscópicas (IV, RMN e espectrometria de massa).

2. Reação de ácido benzóico com difenil-amina, catalisada por InCl_3 , para produção de 9-fenil-acridina (Síntese de Bernthsen).

9-fenil acridina foi primeiramente preparada em 1878, através da reação entre ácido benzóico e difenil-amina catalisada por ZnCl_2 (Síntese de Bernthsen)⁵. Outras rotas de preparação deste composto e análogos foram desenvolvidas ao longo destes anos. Entre elas podemos citar:

- a reação de 9 (10 H) acridona com fenil lítio em benzeno sob refluxo em 92% de rendimento⁶;
- N-[2-(trimetilsilil)etoxi]metilacridona com fenil lítio em THF a -70°C , também em 92% de rendimento⁶;
- a reação de difenilamina e ácido benzóico catalisada por ácido polifosfórico em 18% de rendimento⁷.

Parece inquestionável que das reações envolvendo difenil-amina e ácido benzóico, o catalisador, seja o ácido de Lewis ou o ácido prótico, que é utilizado para a geração da espécie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, mediante ataque eletrofílico aos anéis aromáticos da difenilamina, conduz à formação do produto final (Esquema 1).



Esquema 1: Mecanismo da reação de ácido benzóico com difenil-amina catalisada por ácido prótico.

Neste trabalho, mostramos que InCl_3 promove efetivamente a reação de difenil-amina com ácido benzóico para a produção de 9-fenil-acridina. A reação ocorre com rendimento de 56%, a 260°C e em tubo selado. Essas condições experimentais são praticamente idênticas às utilizadas na Síntese de Bernsthensen, em que rendimento ligeiramente inferior (48%) é obtido.

A caracterização estrutural da 9-fenil-acridina foi baseada em medida de ponto de fusão, espectroscopia de RMN (de hidrogênio e C^{13}), CG/EM e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3. Considerações Finais

Os resultados discutidos anteriormente mostram claramente que tri-haletos de índio são capazes de gerar eletrofilos de aldeídos e de ácidos carboxílicos, os quais são eficientes em ataques eletofílicos a anéis aromáticos.

Nos dois processos estudados, nas reações dos xilenos com 4-cloro-benzaldeído e na síntese de 9-fenil-acridina, os rendimentos são moderados.

A utilização de tricloreto de índio na síntese de Bernsthensen oferece rendimentos superiores aos catalisadores normalmente utilizados (56%), ZnCl_2 (48%) e ácido polifosfórico (18%) e é, portanto, uma alternativa interessante para a realização desse processo, em que rendimentos superiores somente são obtidos quando se utilizam acridonas como reagentes de partida.

Com relação às reações de di-arilação de compostos carbonílicos, InBr_3 surge como uma opção nas reações de di-arilação de aldeídos, já que produtos laterais não foram observados, o que é comum quando se utilizam outros catalisadores.

4. Referências Bibliográficas

- [1] LOH, T. P.; WEI, L. L.; Tetrahedron, 54,7615 (1998).
- [2] ROBERT, R. M.; SHEINGTHONG, D.; Journal American Chem. Soc., 86, 2851 (1964).
- [3] OLAH, G. A.; KOBAYASHI, S.; TASHIRO, M.; Journal American Chem. Soc., 94, 7438 (1972).
- [4] MIYAI, T.; ONISHI, Y.; BABA, A.; Tetrahedron Lett., 39, 6291 (1998).
- [5] SMITH, M. B.; Organic Synthesis. New York: McGraw-Hill, pp. 1346 (1994).
- [6] ZENG, Z.; ZIMMERMAN, S. C.; Tetrahedron Lett., 29, 5123-5124 (1998)
- [7] POPP, F. D.; Journal Organic Chemistry, 27, 2658 (1962).

Agradecimentos: CNPq, CAPES, FAPESQB, CEFET-PB