

## SÍNTESE DE DERIVADOS ACÍLICOS SOB CONDIÇÕES DE CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE<sup>3</sup>

PAULO MENEGHELI<sup>1</sup>  
JÚLIO CÉSAR PELIZZON<sup>2</sup>  
ELIZABETH COSTA PIZANO<sup>2</sup>

MENEGHELI, P.; PELIZZON, J.C.; PIZANO, E.C. Síntese de derivados acílicos sob condições de catálise por transferência de fase. **Semina**: Ci. Exatas/Tecnol., Londrina, v. 14/15, n.4, p. 374-377, dez. 1993/dez. 1994.

**RESUMO:** É descrita a síntese de ésteres, tioésteres e anidridos, obtidos a partir do correspondente ácido benzóico substituído, pelo método de catálise por transferência de fase. As reações se processam facilmente na presença de hidróxido de tetrabutilamônio como catalisador à temperatura ambiente, fornecendo produtos com altos rendimentos.

**PALA VRAS-CHA VE:** Ésteres, Tioésteres, Anidridos, Catálise por Transferência de Fase.

### 1 - INTRODUÇÃO

O método de catálise por transferência de fase tem se mostrado bastante eficiente na preparação de inúmeros compostos orgânicos (KELLER, 1986; LANG & COMASSETO, 1988), sobretudo porque, na maioria delas envolve uma solução aquosa como uma das fases, por não requerer solventes anidros como acontece nos métodos clássicos de preparação de muitos compostos orgânicos, pelo alto rendimento de produtos com bom grau de pureza, por permitir geralmente a utilização de baixas temperaturas, enfim, pelas facilidades experimentais que o método proporciona. Num artigo anterior (MENEGHELI et al., 1991), descrevemos a síntese de alguns ésteres utilizando esta técnica, e, agora, procuramos estendê-la e adaptá-la na preparação de novos ésteres bem como de compostos correlatos como tioésteres e anidridos simétricos e assimétricos.

### 2 - EXPERIMENTAL

#### Aparelhagem

Os pontos de fusão foram determinados através de um aparelho de Kofler padronizado com ácido benzóico P.A. da Carlo Erba (122-123 °C). Os espectros de infravermelho foram registrados num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1310 e os de RMN de <sup>1</sup>H foram obtidos em aparelhos Bruker AC-200 (200 MHz). As microanálises para C, H e N, foram efetuada na central analítica do IQUSP.

#### Reagentes

O diclorometano (Merck) foi refluxado em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e depois destilado. Metanol (Merck) hidróxido de tetrabutilamônio (40% em água, Aldrich) e hidróxido de sódio e

1 - Departamento de Química/CCE - Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina, Paraná, Brasil, CEP 86051-970.

2 - Estagiário do Curso de Química da UEL.

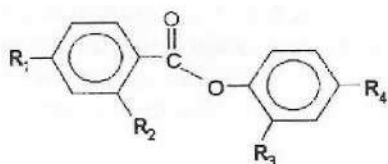
3 - Apoio: Coordenadoria de Pós-Graduação/UEL.

sulfato de magnésio anidro (Merck) foram utilizados sem prévia purificação. Os fenóis, tiofenóis e ácidos carboxílicos (Aldrich) foram previamente recristalizados em etanol/água 1:1 V/V, e suas purezas verificadas através de seus pontos de fusão.

### Preparação dos derivados acílicos

Os éteres (série I) foram preparados através da reação uma solução aquosa do respectivo fenolato de sódio obtido pela agitação de quantidades equimolares do fenol, e NaOH (37,5 mmols de cada, em 30 ml de água) até completa solubilização, cerca de 10 minutos. A esta solução acrescentou-se 0,1 ml do catalisador, hidróxido de tetrabutilamônio, e 30 ml de uma solução contendo 25 mmols do respectivo cloreto de acila, recém preparado (VOGEL, 1989), dissolvido em diclorometano. A mistura foi agitada vigorosamente por 30 minutos à temperatura ambiente. Após separação das fases (por decantação) a fase orgânica foi lavada uma vez com solução de 4% de NaOH e, em seguida, por 3 vezes com água. A solução foi seca com MgSO<sub>4</sub> anidro e, depois, o solvente foi evaporado. Obteve-se um rendimento médio ca. 70 a 80% dos produtos. Estes foram purificados por recristalização em metanol.

Os dados analíticos para os produtos obtidos da série I são:



série I:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
(a)	Cl	Cl	NO <sub>2</sub>	H
(b)	Cl	Cl	H	NO <sub>2</sub>
(c)	Cl	Cl	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
(d)	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>
(e)	NO <sub>2</sub>	H	Cl	NO <sub>2</sub>
(f)	NO <sub>2</sub>	Cl	H	H

**Ia.** 2,4-Diclorobenzoato de 2-nitrofenila, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>; Calculado: C 50.00, H 2.24, N 4.49. Determinado: C 50.29, H 2.11, N 4.26; p. fusão 104-6 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1750 (C=O), cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.50 (d, J 8.5 Hz, 1H); 7.90 (dd, J 8.5 e 2.2 Hz, 1H); 8.00 (d, J 2.2 Hz, 1H); 8.20-8.40 (m, 4H), ppm.

**Ib.** 2,4-Diclorobenzoato de 4-nitrofenila, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>; Calculado: C 50.00, H 2.24, N 4.49. Determinado: C 50.18, H 2.27, N 4.24; p. fusão 145-6 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1745 (C=O), cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.45 (d, J 8.2 Hz, 1H); 7.80 (dd, J 8.2 e 2.0 Hz, 1H); 7.95 (d, J 2.0 Hz, 1H); 8.45 (d, J 8.7 Hz, 2H); 8.60 (d, J 8.7 Hz, 2H), ppm.

**Ic.** 2,4-Diclorobenzoato de 2,4-dinitrofenila,

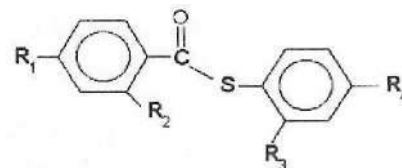
C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Calculado: C 43.70, H 1.68, N 7.84. Determinado: C 43.97, H 2.11, N 7.80; p. fusão 133-5 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1756 (C=O), cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.50 (d, J 8.5 Hz, 1H); 7.85 (dd, J 8.5 e 2.0 Hz, 1H); 8.00 (d, J 2.0 Hz, 1H); 8.50 (dd, J 8.8 e 2.3 Hz, 1H); 8.60 (dd, J 8.8 Hz, 1H), 8.90 (d, J 2.3 Hz, 1H), ppm.

**Id.** 4-Nitrobenzoato de 4-nitrofenila, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Calculado: C 54.17, H 2.78, N 9.79. Determinado: C 54.27, H 2.71, N 9.80; p. fusão 161-2 °C; lit. (KIRSCH et al., 1958), 158.5-9 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1746 (C=O), cm<sup>-1</sup>.

**Ie.** 4-Nitrobenzoato de 2-cloro-4-nitrofenila, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Calculado: C 48.37, H 2.17, N 8.68. Determinado: C 48.45, H 2.02, N 8.68; p. fusão 153-4 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1745 (C=O), cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.50 (d, J 8.5 Hz, 2H); 7.65 (d, J 8.5 Hz, 2H); 8.45 (dd, J 8.2 e 2.0 Hz, 1H); 8.55 (d, J 8.2 Hz, 1H), 8.65 (d, J 2.0 Hz, 1H), ppm.

**If.** 2-Cloro-4-Nitrobenzoato de fenila, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Calculado: C 56.22, H 2.88, N 5.05. Determinado: C 56.17, H 2.71, N 5.08; p. fusão 61-2 °C; lit. (SUZUKI, 1959), 65 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1748 (C=O), cm<sup>-1</sup>.

Os tioésteres (série II) foram preparados de maneira semelhantes aos compostos da série I utilizando-se um tiofenol no lugar do fenol. O tempo médio de reação foi um pouco menor, cerca de 20 minutos e o rendimento de ca. 55 a 70%. Os dados analíticos para os produtos obtidos desta série são:



série II:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
(a)	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>
(b)	NO <sub>2</sub>	H	H	Cl
(c)	CN	H	H	NO <sub>2</sub>

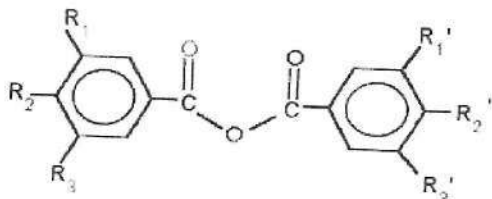
**Ila.** 4-Nitrobenzotioato de 4-clorofenila, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S; Calculado: C 51.32, H 2.63, N 9.21. Determinado: C 51.17, H 2.81, N 9.50; p. fusão 148-9 °C; lit. (GRILLOT et al., 1954), 150-3 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1680 (C=O), 1202 (OC-S), cm<sup>-1</sup>.

**Ilb.** 4-Nitrobenzotioato de 4-clorofenila, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>3</sub>S; Calculado: C 54.17, H 2.78, N 9.79. Determinado: C 54.27, H 2.71, N 9.80; p. fusão 145-7 °C; (KOMIVES et al., 1976), 144-5 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1672 (C=O), 1201 (OC-S), cm<sup>-1</sup>.

**Ilc.** 4-Cianobenzotioato de 4-nitrofenila, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S; Calculado: C 62.69, H 2.99, N 9.72. Deter-

minado: C 62.39, H 2.77, N 9.54; p. fusão 118-20 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 2215 (C=N), 1680 (C=O), 1207 (OC-S),  $\text{cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 7.30 (d, J 9.0 Hz, 2H); 7.45 (d, J 9.0 Hz, 2H); 8.65 (d, J 8.8 Hz, 2H); 8.85 (d, J 8.8 Hz, 2H), ppm.

Os anidridos (série III) também foram preparados de maneira semelhante aos compostos de série I utilizando-se um carboxilácido no lugar do fenol. O tempo médio de reação foi de 35 a 50 minutos e o rendimento de ca. 80 a 90%. Os dados analíticos para os produtos obtidos desta série são:



série III:	R <sub>1</sub>	R' <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R' <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R' <sub>3</sub>
(a)	H	H	Cl	H	H	H
(b)	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H
(c)	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
(d)	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
(e)	H	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H

**IIIa.** Anidrido mono-clorobenzóico,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_3\text{S}$ ; Calculado: C 64.49, H 3.45. Determinado: C 64.27, H 3.61, p. fusão 66-7 °C; (SMALLEY & SUSCHITZKY, 1964), 68-70 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1786 e 1727 (C=O),  $\text{cm}^{-1}$ .

**IIIb.** Anidrido mono-nitrobenzóico,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}$ ;

Calculado: C 61.99, H 3.32, N. 5.17. Determinado: C 62.27, H 3.21, N. 5.28; p. fusão 128-9 °C; (SMALLEY & SUSCHITZKY, 1964), 131 °C. I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1788 e 1728 (C=O),  $\text{cm}^{-1}$ .

**IIIc.** Anidrido mono-3,5-dinitrobenzóico,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ ; Calculado: C 53.16, H 2.53, N. 8.86. Determinado: C 53.27, H 2.71, N. 8.80; p. fusão 109-10 °C; (ZEA-VIN & FISHER, 1932), 114 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1792 e 1733 (C=O),  $\text{cm}^{-1}$ .

**IIId.** Anidrido 3,5-dinitrobenzóico,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_{11}$ ; Calculado: C 41.38, H 1.48, N. 13.79. Determinado: C 41.17, H 1.41, N. 13.60; p. fusão 111-3 °C; (ZEA-VIN & FISHER, 1932), 115.5 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1798 e 1735 (C=O),  $\text{cm}^{-1}$ .

**IIIe.** Anidrido 4-nitrobenzóico,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ ; Calculado: C 53.16, H 2.53, N. 8.86. Determinado: C 53.22, H 2.51, N. 8.98; p. fusão 192-3 °C; (KIKUKAWA et al.), 189-90 °C; I.V. (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1793 e 1735 (C=O),  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3 - CONCLUSÃO

O método descrito mostrou-se eficiente na preparação de derivados acílicos, especialmente os derivados de ácidos benzóicos, mesmo para aqueles, cujos cloretos de acila são muito facilmente hidrolisáveis. A limitação se restringe aos compostos reagentes cuja solubilidade não permite o uso do método. Os anidridos assimétricos são instáveis sobretudo quando aquecidos à temperatura de fusão. Sofrem decomposição e passam a fundir numa larga faixa de temperatura acima da temperatura inicialmente verificada.

MENEGHELI, P.; PELIZZON, J.C.; PIZANO, E.C. Synthesis of acyl derivatives under phase transfer catalysis conditions. **Semina**: Ci. Exatas/Tecnol., Londrina, v. 14/15, n. 4, p. 374-377, Dec. 1993/Dec. 1994.

**ABSTRACT:** The synthesis of esters, thiol esters and anhydrides, obtained from the corresponding substituted benzoic acids, under phase transfer catalysis is reported. The reactions easily proceed in the presence of tetrabutylammonium hydroxide a catalyst at room temperature, providing high yielding products.

**KEY-WORDS:** Esters, Thiol Esters, Anhydrides, Phase Transfer Catalysis.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRILLOT, G.F.; FELTON, H.R.; GARRET, B.R.; GREENBERG, H.; GREEN, R.; CLEMENTI, R.; MOSKOWITS, M. The condensation of Thiophenols with Secondary Amines and Formaldehyde. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 76, p. 3969, 1954.

KELLER, W.E. *Phase Transfer Reactions. Fluka Compendium*. New York: Thieme, 1986. v. 1 e 2.

KIKUKAWA, K.; KONO, K.; NAGIRA, K.; WADA, F.; MATSUDA, T. Novel Transformation of Arenediazonium

Salts to Acid Anhydrides under Palladium Catalysis. *Tetrahedron Letters*, v. 21, p. 2877, 1980.

KIRSCH, J.F.; CLEWELL, W.; SIMON, A. Multiple Structure-Reactivity Correlations. The Alkaline Hydrolyses of Acyl- and Aryl Substituted Phenyl Benzoates. *J. Org. Chem.*, v. 33, n. 1, p. 127, 1968.

KOMIVES, T.; MARTON, A.F.; DUTKA, F. Substituent Effects on Aminolysis of S-p-Chlorophenyl Thiobenzoates in Acetonitrile. *J. Prakt. Chemie Band.*, v. 318, p. 248, 1976.

LANG, E.S.; COMASSETO, J.V. Catálise por Transferência de Fase. *Química Nova*, v. 11, n. 2, p. 239, 1988.

MENEGHELI, P.; FARAH, J.P.S.; EL SEOUD, O.A. Imidazole-Catalyzed Hydrolysis of Substituted Benzoate Esters. A detailed Kinetic and Mechanistic Study. *Ber. Bunsen. Phys. Chemistry*, v. 95, n. 12, p. 1610, 1991.

SMALLEY, R.K.; SUCHITZKY. A Simple Preparation of Acid Anhydrides. *J. Chem. Soc.*, p. 5922, 1964. Suppl.

SUZUKI, M. Syntheses of p-amino-salicylic acid, its derivs.

and analagous compounds with Haney Ni (II). *Yakugaku Zasshi*, v. 79, p. 286, 1959. C.A. 53: 14991e.

VOGEL, A.I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5. ed. London: Longman, 1989.

ZEAVIN, J.M.; FISHER, A.M. The Friedel and Crafts Reactions. Some Unsymmetrical Acid Anhydrides and Their Behavior with Benzene and Aluminum Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 54, p. 3739, 1932.

Recebido para publicação em 29/06/94