Reações de 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno com aminas. Monossustituição de nitro e dissustituição de cloro e nitro

Fabício Gava Menezes (PG), Juan Ricardo (IC), Rafael Dias (PG), Rosane Kolling (IC) e Cesar Zucco* (PQ) *czucco@qmc.ufsc.br

Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina – CP 476, 88040-900, Florianópolis - SC

Palavras Chave: 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno, Aminas, Substituição Nucleofílica Aromática

Introdução

O 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno, DCDNB, com quatro grupos elétron-atraentes, reage com o íon hidroxila para formar 4,5-dicloro-2-nitrofenol, por meio da substituição de um grupo nitro. Foi postulado para essa reação o mecanismo SET (*single electron transfer*)¹. O produto da reação entre DCDNB e *n*-butilamina, 1,2-dicloro-4(*n*-butilamino)-5-nitrobenzeno, também é resultado da substituição de um grupo nitro². Todavia, a reação de DCDNB com morfolina, em DMSO, formou, com 68 % de rendimento, 1-cloro-2,4-dimorfolino-5-nitrobenzeno, resultado da dissustituição de um cloro e de um nitro³. Essas reações envolvendo o DCDNB^{1,2,3} não foram previsíveis em relação ao tipo de substituição, e exige que novas investigações sejam realizadas para determinar-se as condições em que um nitro ou um nitro e um cloro são substituídos.

O objetivo do presente trabalho é preparar e caracterizar os derivados das reações do DCDNB com aminas primárias e secundárias, em acetonitrila, no intuito de verificar as condições experimentais de monossustituição de nitro, e dissustituição de cloro e nitro.

Parte Experimental

Procedimento 1: obtenção de produtos mono-nitro-substituídos

Reagiu-se DCDNB com 3 equivalentes de amina (metilamina, *n*- e *i*-propilamina, *n*- e *t*-butilamina, cicloexilamina, benzilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, *n*-butilmetilamina, pirrolidina e piperidina) em acetonitrila, em temperatura ambiente. O acompanhamento das reações foi feita por CCD, e os produtos purificados por recristalização ou por coluna flash.

Procedimento 2: obtenção de produtos cloro-nitro-dissubstituídos

Reagiu-se DCDNB com 10 equivalentes de amina (metilamina, *n*-propilamina, *n*-butilamina, dimetilamina, pirrolidina e piperidina) em acetonitrila, sob refluxo. Após 24 horas de reação os produtos foram purificados por recristalização ou por cromatografia em coluna.

Resultados e Discussões

Substituição do grupo nitro

O grupo nitro é substituído nas reações envolvendo o DCDNB com aminas primárias e secundárias, produzindo uma série de derivados com rendimentos entre 54 % e 95 %. O tempo de reação, medido pelo consumo do DCDNB ou pelo aparecimento da espécie dissustituída, utilizando cromatografia de camada delgada, variou para cada amina, e de modo geral, crescia com o aumento da cadeia alquílica das aminas. As aminas cíclicas, e.g., piperidina e pirrolidina, estão entre as mais nucleofílicas, consumindo o DCDNB, nas condições experimentais estudadas, em no máximo 3 minutos. Amimas mais impedidas, incluindo algumas primárias, todavia, requereram até 24 horas, ou mais, de tempo de reação, mesmo sob refluxo.

Substituição dos grupos cloro e nitro

Após a substituição inicial do grupo nitro, o anel aromático contém ainda três grupos em condições de sofrer substituição nucleofílica. A segunda substituição, a de um grupo cloro, ocorre muito mais lentamente do que a do nitro. Utilizando-se refluxo e 10 vezes excesso do reagente amínico, metilamina, dimetilamina, pirrolidina e piperidina apresentaram reatividade semelhante e converteram o DCDNB nos respectivos produtos de dissustituição. As aminas primárias *n*-propilamina e *n*-butilamina, nas mesmas condições, formaram os produtos dissustituídos em menor quantidade. Outras aminas mais impedidas estericamente, nas mesmas condições, não formaram produtos dissustituídos, ou o fizeram em quantidade muito pequena. As análises de RMN de ¹H, CHN, e cristalografia de raio-x permitiram que as estruturas dos produtos fossem caracterizadas. A acetonitrila foi usada como solvente devido i) à sua alta polaridade, o que favorece as substituições nucleofílicas aromáticas e ii) à facilidade de sua remoção durante o tratamento da reação.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e UFSC.

¹ Zucco, C. Trabalho não publicado.

² Bradshaw, J.D.; Tessier, C.A.; Youngs, W.J.; Tetrahedron Lett. 1995, 36 (35), 6217.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Zucco, C.; Neves, A.; Vencato, I.; Szpoganicz, B.; Bertoldi, F.C.;
Acta Cryst. **1999**, C-55, 654.