

Alquilação Redutiva de Nitrobenzeno Promovido por Estanho

Ricardo L. Guimarães (PG), Lothar W. Bieber (PQ), Ivani Malvestiti* (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 50740-540

* ivani@ufpe.br

Palavras Chave: nitrobenzeno, alquilação, estanho.

Introdução

Recentemente, a adição *in situ* de haletos orgânicos a compostos carbonílicos, promovido por vários metais em meio prótico, tem tido suas aplicações ampliadas até mesmo para a síntese de moléculas mais complexas. Inicialmente restrita a haletos alílicos, a metodologia tem sido estendida para outros haletos funcionais, dentre eles os saturados.¹ Em contraste à grande gama de nucleófilos usados, os eletrófilos mais comumente empregados são aldeídos e cetonas, e apenas alguns substratos contendo nitrogênio podem reagir em casos especiais.²

Nosso estudo foi direcionado para o uso de eletrófilos não-convencionais, como os nitrocompostos. Estes possuem uma carga formal positiva no nitrogênio e, portanto, devem reagir bem com nucleófilos.³

Outro ponto de especial interesse, além do estudo das alquilações, é a formação de azacicloalcanos a partir de haletos dihalogenados. Estes compostos heterocíclicos têm grande aplicação sintética, principalmente como intermediários na síntese de vitaminas, hormônios, antibióticos, etc.⁴

Resultados e Discussão

Os estudos da reação de Barbier usando nitrobenzeno como substrato foram inicialmente desenvolvidos utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente (figura 1). Alguns haletos alquílicos foram testados: iodeto de metila, de etila, de isopropila, iodeto de n-butila e o diiodeto de n-butila. Também foram testados os haletos alílicos, brometo de crotila e de prenila.

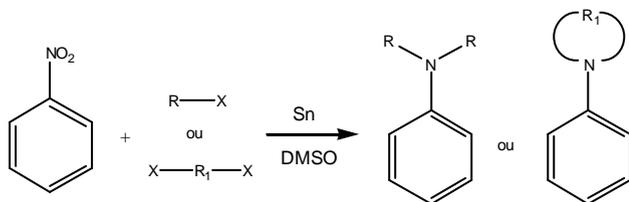


Figura 1. Alquilação redutiva do nitrobenzeno.

Os resultados iniciais com iodeto de metila foram muito ruins, alcançando-se rendimentos inferiores a 10% para o produto di-alquilado. Foram testados além de DMSO, DMSO/H₂O, MeOH, acetonitrila e dioxano.

Os demais haletos (alquílicos e alílicos) apresentaram de baixos a bons rendimentos, como pode ser observado na tabela 1.

Em todas as reações foi observado o produto N,N-dialquil anilina, obtendo-se em alguns casos apenas traços de compostos mono-alquilados. Para os haletos de etila e n-butila, foram obtidos bons resultados (linha 1 e 3), e um rendimento moderado na reação com o brometo de crotila (linha 5), observando-se a formação do produto de adição a. Com o di-haleto, cujo produto é um composto azacicloalcano, o rendimento até o presente momento é baixo (linha 4). Novos estudos envolvendo solventes próticos serão realizados a fim de viabilizar a metodologia para solventes aquosos.

Tabela 1. Alquilação redutiva de nitrobenzeno mediado por estanho metálico^a

	Haleto	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	CH ₃ CH ₂ I	48	80
2	(CH ₃) ₂ CHI	48	17
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	72	79
4 ^b	ICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	48	25
5	CH ₃ CH=CHCH ₂ Br	48	47
6	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ Br	48	23

^a a) procedimento geral: mistura-se o nitrobenzeno (0,5 mmol), o haleto (3,0 mmol) e o estanho (2 mmol) em 1,0 mL de solvente (DMSO) e deixa-se em agitação. Após o tempo reacional, extrai-se com solução 10% de NaOH e 1,0 mL de CCl₄ contendo 0,05 mmol de ciclohexano ou 0,18 mmol de anisol. ^b haleto (1,0 mmol)

Conclusões

Compostos N,N-alquilados com rendimentos moderados têm sido obtidos através da reação do tipo Barbier mediada por estanho.

Agradecimentos

CNPq e Capes.

¹ Li, C-J. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 5643.

² Chan, T. H. e Lu, W. *Tetrahedron Lett*. **1998**, 39, 8605.

³ Bieber, L. W., da Costa, R. C. e da Silva, M. F. *Tetrahedron Lett*. **2000**, 41, 4827

