

Diferente reatividade do aduto 2,6-dibromo-3-metilbenzoquinona-ciclopentadieno frente a nucleófilos duros e moles

Andreas A. von Richthofen (IC), Cláudio di Vitta* (PQ), Liliana Marzorati (PQ), Júlio Zukerman-Schpector (PQ)
 *e-mail: cldvitta@iq.usp.br”

Introdução

A importância de compostos quinoidicos está amplamente documentada na literatura, tanto pelas suas diversificadas propriedades biológicas¹, bem como pelos seus potenciais sintéticos². As benzoquinonas representam um subgrupo importante destes compostos³, digno de ser pesquisado. Assim, decidimos estudar a reatividade dos átomos de bromo do aduto **1** frente a nucleófilos, visando-se obter adutos polifuncionalizados, potenciais precursores de benzoquinonas, por pirólise.⁴

Resultados e Discussão

O composto **1**, facilmente preparado a partir da conhecida 2,6-dibromo-3-metilbenzoquinona⁵, foi submetido à reação com diversos nucleófilos, em condições homogêneas e heterogêneas. O sistema sólido-líquido mostrado no Esquema 1 se mostrou seletivo na substituição do átomo de bromo angular de **1**, gerando **2** e **3** de maneira rápida, limpa e em bons rendimentos (Tabela 1 / Entradas 1-4).

Esquema 1.

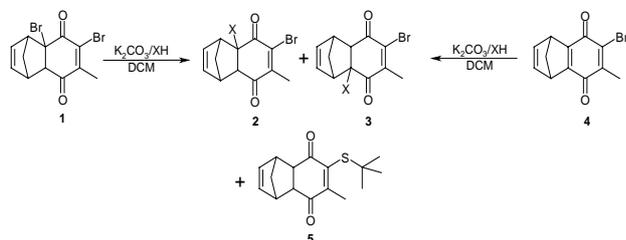


Tabela 1

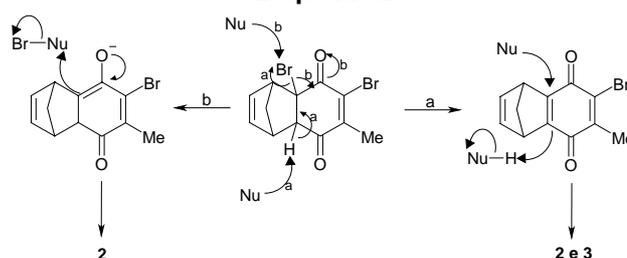
Entrada	Composto de partida	X	Produto (proporção)	Rendimento (%)
1	1	PhS	2	95
2	1	MeS	2 e 3 (1:1)	75
3	1	t-BuS	2, 3 e 5 (1:3:3)	40 (2 e 3) 27 (5)
4	1	MeO	2 e 3 (1:5)	80
5	4	PhS	2 e 3 (1:3)	89
6	4	MeO	2 e 3 (1:6)	81

* regioquímica de 2 e 3 definida por difração de raios-X para X=PhS e sugerida para X=MeO e t-BuS por comparação do deslocamento dos prótons angulares ¹H-RMN

Inicialmente, racionalizamos que a substituição seletiva do átomo de bromo angular em **1** se devia à rápida eliminação de HBr, levando ao intermediário **4**, o qual sofreria uma adição 1,4 de

HX, resultando nos adutos **2** e **3** correspondentes (Esquema 2 / Mecanismo a). Porém, esta proposta não explica as diferentes regioseletividades mostradas na Tabela 1, para nucleófilos de oxigênio e enxofre. Para comprovar a intermediação de **4**, este último foi preparado (pela reação de **1** com alumina neutra, em clorofórmio⁶) e depois tratado com nucleófilos (Tabela 1 / Entradas 5 e 6). A reação de **4** com metanol gerou **2** e **3** em proporções próximas daquelas obtidas a partir de **1**. Porém quando tiofenol foi usado, formou-se uma mistura de **2** e **3** enriquecida com o regioisômero **3**. Em vista disto, descartamos o mecanismo de eliminação-adição para o caso do tiofenol, propondo-se, para este caso, o mecanismo b (Esquema 2).

Esquema 2



Esta proposta é reforçada pela intensa coloração vermelha (característica de compostos RSB^r) que se observa quando tiofenol é utilizado como nucleófilo, e também pelo isolamento de **5**. Além disso, os eventos sugeridos estão de acordo com o esperado das interações entre ácidos e bases duros e moles, isto é, a base mole (tiofenol) ataca o centro mole (o átomo de bromo), enquanto a base dura (metanol) ataca o centro duro (hidrogênio).

Conclusões

Foram determinadas as condições para a substituição seletiva do átomo de bromo angular de **1** por nucleófilos de oxigênio e enxofre, obtendo-se precursores de benzoquinonas inéditas. Além disso, apresentamos um modelo para explicar a diferente reatividade de **1** frente a nucleófilos de oxigênio e de enxofre.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPQ pela bolsa concedida.

¹ Bolton, J. L. ; Trush, M. A.; Chem. Res. Toxicology, **2000**, 13, 135.

² W. Carruthers; Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis, **1990**, 8.

³ R. H. Thomson; Naturally Occurring Quinones IV; **1997**.

⁴ Vitta, C. , Wladislaw, B. , Marzorati, L.; Synthesis, **1983**, 464.

⁵ Perumal, P. ; Bhart, V. M. ; Synthesis, **1979**, 205.

⁶ Morisso, F. D. P. ; Wagner, K. ; Hörner, M.; Synthesis, **2000**, 9, 1247.