

2, 4-DINITROFENILHIDRAZONAS DE β -HALOCETOESTERES
ALILICOS

Oscar Sánchez Romero*

ABSTRACT

Conventional methods for forming 2, 4-dinitrophenylhydrazones usually leave traces of acids complexed with derivatives and cause variable melting points. NMR studies showed that traces of acids catalyze the syn-anti isomerization or dehydration of the products and thus cause the melting point anomalies. In recent years attention has been directed to the use of other solvents in which the reagent as the free base is more soluble and which therefore do not require the high acid concentration used in earlier procedures.

2, 4-DINITROFENILHIDRAZONAS

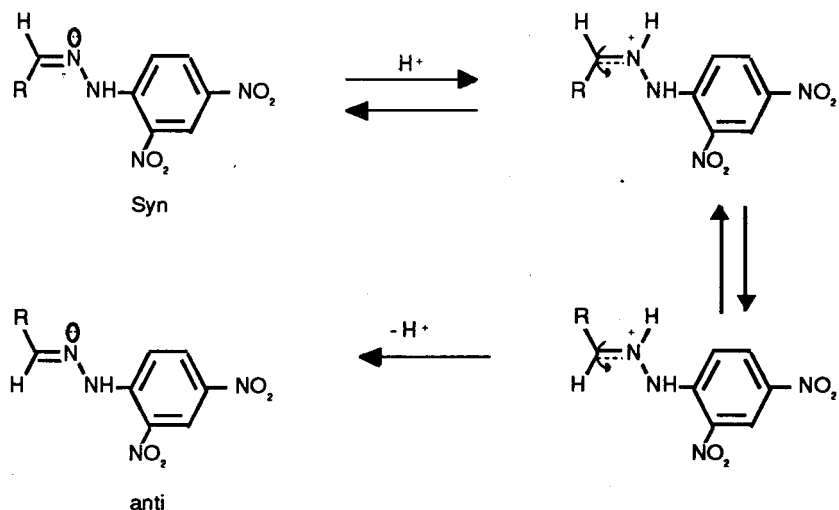
La caracterización de aldehídos y cetonas a través de sus 2, 4-dinitrofenilhidrazonas derivadas fue introducido por Allen [1] y Brady [2].

El método de Brady ha sido ampliamente utilizado debido a la gran solubilidad de la 2, 4-dinitrofenilhidracina en ácido sulfúrico. Esta técnica no siempre previene la contaminación del derivado resultante con el reactivo, la cual puede originar reacciones secundarias indeseables, aunque algunas ligeras modificaciones han sido reportadas [3, 4]. En los últimos veinte años, se han

* Facultad de Química e Ingeniería Química, Departamento de Química Orgánica
U.N.M.S.M. Av. Venezuela s/n Lima.

usado otros solventes como diglima [5], dietilfosfonato [6], dimetilformamida y dimetilsulfóxido [7], en los que el reactivo, como una base libre, es mucho más soluble y no requiere altas concentraciones de ácido, como se utilizaba en los primeros procedimientos.

Las hidrazonas mismas pueden espontáneamente descomponerse en breas ó azinas por el agua o catálisis [8, 9]. Rangos variables de punto de fusión son debidos a la isomerización syn-anti de los productos. Trazas de ácido permanecen en las muestras recristalizadas y catalizan la isomerización syn-anti [10] (Esquema 1).



Esquema 1

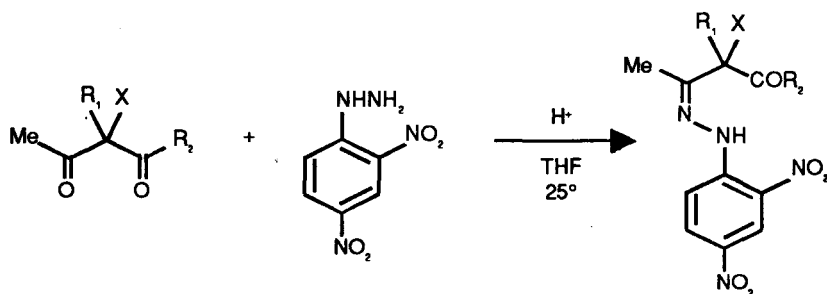
Quando el ácido es retirado por un lavado con base, no hay interconversión de los isómeros durante la fusión (o en soluciones) y el punto de fusión es estabilizado [15].

Se ha demostrado que el uso del reactivo recién preparado no es necesario como sugieren algunos reportes [10]. Los rangos de fusión de las hidrazonas son los mismos usando un reactivo de dos meses o recientemente preparado.

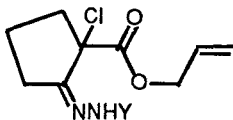
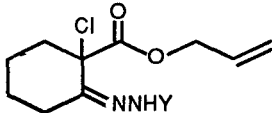
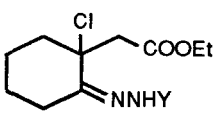
Los aldehídos o cetonas α -halogenados pueden reaccionar de manera anómala con la 2, 4-dinitrofenilhidracina para dar productos libres del halógeno [12 - 15].

Para la obtención de las 2, 4-dinitrofenilhidrazonas de β -clorocetoésteres y bromoacetoacetamida se hizo reaccionar con 2, 4-dinitrofenilhidracina en tetrahidrofurano y unas gotitas de ácido mineral. Un 'punto-final' conveniente para la reacción es la observación del cambio de color de la solución roja a amarilla. Usando este método las siguientes hidrazonas 1 - 10 fueron obtenidas con muy buenos rendimientos (Tabla 1) [16].

TABLA 1. 2, 4-Dinitrofenilhidrazonas de β -halocetoésteres.



2, 4-DNFH	X	R ₁	R ₂	p.f. °C	%	Observado (%) (requerido)		
						C	H	N
1	Cl	Me	-OCH ₂ CH=CH ₂	52-53	81	45.40 (45.35)	4.05 4,05	15.21 15.11)
2	Cl	Cl	-OCH ₂ CH=CH ₂	103-108	91	39.99 (39.89)	3.10 3.07	14.41) 14.32)
3	Cl	H	-OCH ₂ C≡CH	97-100	75	44.26 (44.00)	3.34 3.10	16.10 15.79)
4	Cl	H	-OCH ₂ CH=CHPh	118-120	74	52.41 (52.71)	4.09 3.93	12.69 12.95)

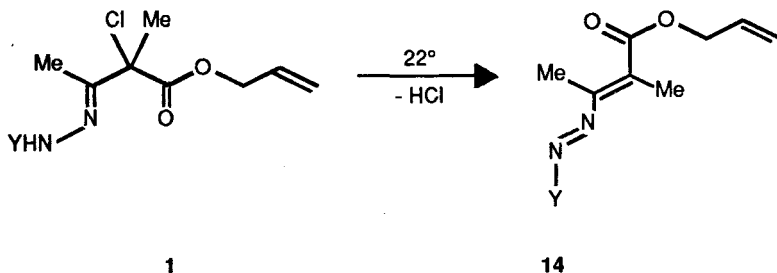
5	Cl	H	-OCH ₂ CH=CHPh	137-140	67	51.64 (51.34)	4.12 4.28	12.65 12.54)
6	Cl	H	-OCH ₂ CH=CH ₂	a	91			
7	Cl	Cl	-OCH ₂ CH=CH ₂	b	89			
8	Cl	H	-OCH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	40-42	86		c	
9	Br	H	-NHCH ₂ CH=CH ₂	113-118	60	39.06 (39.00)	3.50 3.50	17.45 17.50)
10	Cl	Me	-OEt	63-65	84	43.56 (43.50)	4.13 4.21	15.49 15.61)
11				126-129	67	47.00 (47.05)	3.88 3.92	14.24 14.54)
12				127-129	69	48.38 (48.42)	4.39 4.32	14.38 14.12)
13				141-143	79	46.89 (46.80)	4.44 4.45	14.71 14.56)

Y=C₆H₃(NO₂)₂-2,4-

a, b, c fueron caracterizados por sus espectros ¹H-NMR e IR.

Estas hidrazonas son compuestos muy estables, excepto la hidrazona **1**, la cual empieza a cambiar de color, de amarillo a rojo-naranja, en sólo 24 h. Cromatografía de capa delgada mostró que se trataba de una mezcla de dos compuestos, la hidrazona **1** y el azoalqueno **14**.

Las 2, 4-dinitrofenilhidrazonas **6** y **7** fueron obtenidas como gomas de color anaranjado, esto podría ser debido a la labilidad del halógeno en los α-cloroacetoacetato-ésteres-2, 4-dinitrofenilhidrazonas, los cuales darían productos libres del halógeno [12 - 15].



Según los espectros de $^1\text{H-NMR}$, los isómeros *syn* fueron exclusivamente formados y altamente favorecidos cinéticamente.

El espectro infrarrojo mostró absorciones fuertes a 3300 y 1610 cm^{-1} para los grupos NH y $\text{C}=\text{N}$ (imina) respectivamente.

t-BUTOXICARBONILHIDRAZONAS

Los α -cloro- β -cetoésteres también reaccionan con la t-butoxicarbonilhidracina para dar las t-butoxicarbonilhidrazonas **15-18**, con buenos rendimientos. Esta reacción proporciona una indicación de la pureza de los cloroésteres. Un sólido blanco es obtenido con cloroésteres puros y una goma de difícil purificación si los cloroésteres están impuros (Tabla 2) [16].

TABLA 2. t-Butoxicarbonilhidrazonas.

Compuesto	p.f.°C	%	Observado (%) (requerido)		
			C	H	N
15 	109-110	71	53.26 (53.08)	6.86 (6.84)	8.94 (8.85)
16 	145-148	60	54.40 (54.44)	7.05 (7.09)	8.37 (8.42)

17		68-69	73	51.31 (51.21)	6.98 6.94	9.14 9.19)
18		95-98	53	49.17 (49.21)	7.27 7.23	9.60 9.56)

PREPARACION DE HIDRAZONAS

2, 4-Dinitrofenilhidrazonas

Los β -cetoésteres y acetoacetamida halogenados (0.01 mol) son agregados a una solución de 2, 4-dinitrofenilhidracina (0.01 mol) en tetrahydrofurano (5 ml), la mezcla es agitada para obtener una solución homogénea, luego se agregan 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla es agitada por 24h. Evaporación del solvente deja un sólido amarillo.

t-Butoxicarbonilhidrazonas

A una solución de α -cloro- β -cetoésteres (0.01 mol) en éter dietílico anhidro se agrega la t-butoxicarbonilhidrazina (0.01 mol), luego es agitada por unos segundos; se añade ácido acético glacial (2 gotas). Agitación de la mezcla por 24h a 22°C, seguida de destilación del solvente a presión reducida, obteniendo finalmente un sólido blanco.

REFERENCIAS

1. Allen, C. (1930) *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2955.
2. Brady, L. (1921) *J. Chem. Soc.*, 756.
3. Shine, H. (1959) *J. Org. Chem.*, **24**, 1790.
4. Johnson, G. (1951) *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5888.

5. Shine, H. (1959) *J. Org. Chem.*, **24**, 252.
6. Maynard, J. (1962) *Australian J. Chem.*, **15**,867.
7. Parick, J., y Rasburn, J. (1965) *Can. J. Chem.*, **43**,3453.
8. Newkome, G y Fishnell, D. (1966) *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 677.
9. Blout, E, y Gofstein, R. (1945) *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 13.
10. Shiner, R., Fuson, R. y Curtin, D. **Systematic Identification of Organic Compounds** 6a Ed. Wiley N. Y., 1980.
11. Behforous, M., Bolan, J. y Flyrt, M. (1985) *J. Org. Chem.*, **50**, 1186.
12. Ramírez, F. y Kirby, A. (1952) *J. Am. Chem. Soc.*, **74**,4331.
13. Ramírez, F. y Kirby, A. (1953) *J. Am. Chem. Soc.*, **75**,6026.
14. Mattox, V. y Kendall, E. (1950) *J. Am. Chem. Soc.*, **72**,2260.
15. Ross, A. y King, R. (1961) *J. Org. Chem.*, **26**, 579.
16. Sánchez, R. O.A., PhD Tesis, Universidad de Liverpool, 1987.