

SINTESE DE ENAMINO COMPOSTOS UTILIZANDO SUPORTES SÓLIDOS.

Mara E.F. Braibante, Hugo T.S. Braibante e
Silvia J.S.A. Salvatore.

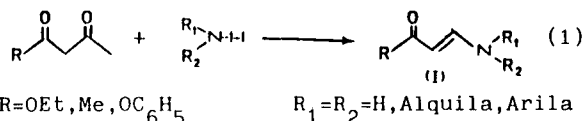
Departamento de Química, Universidade Federal
de Santa Maria, CEP 97119, Santa Maria, RS,
Brasil.

Recebido em 02/08/89

Abstract: SYNTHESIS OF ENAMINO COMPOUNDS USING
SUPPORTES REAGENTS.

Montmorillonite(K-10) and Alumina were used as solid supports in reactions of the β -dicarbonyl compounds, ethyl acetoacetate and acetylacetone with the hindered primary amines, t-Butylamine and i-Propylamine, leading to respective enamino compounds with high selectivity and in good yields.

O método geral¹⁻⁴ para obtenção de enaminos(I) envolve a reação direta de 1,3-dicetonas ou 3-cetoésteres com aminas primárias ou secundárias em solvente aromático com remoção da água formada(Eq.1).

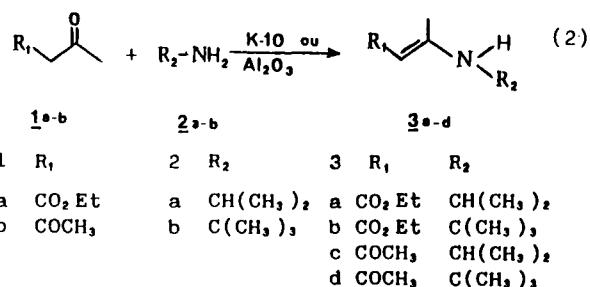


Quando as aminas utilizadas apresentam baixa reatividade, procedimentos drásticos fazem-se necessários¹⁻³, como operar em autoclave a altas temperaturas. Estas condições na maioria das vezes, conduzem a formação de produtos secundários em alta proporção.

Nesta comunicação, estamos relatando resultados obtidos, utilizando procedimento seletivo na síntese de enamino compostos, derivados de aminas de baixo ponto de ebulição. Este método consiste em utilizar suportes sólidos como Alumina e Montmorillonita(K-10).

Nas reações efetuadas neste trabalho(Eq.2) utilizou-se acetoacetato de etila (1a) e acetylacetona (1b), com aminas primárias impedidas, i-propilamina(2a) e t-butilamina(2b). O grande êxito destas reações utilizando suporte sólido é sua alta seletividade, pois em meio homogêneo, devido as condições drásticas, obtém-se acetoamidas como produto principal. Uso de suportes sólidos nos permite trabalhar

em condições brandas, levando ao produto desejado com a vantagem de serem de baixo custo e fácil manuseio⁵.



Através de um estudo comparativo destas reações com suporte sólido e em meio homogêneo constatou-se que, além da seletividade, o rendimento do enamino composto aumenta consideravelmente. A escolha dos suportes, Alumina e Montmorillonita(argila), se deve ao fato que estudos da ativação aniônica em "meio seco"^{6,7} demonstram em muitos casos, que forças eletrostáticas favorecem adsorção de ânions em Alumina, mas não em argilas.

O estudo comparativo das reações em suporte demonstrou que o K-10 apresentou maior eficiência. A utilização dos K-catalizadores tem sido demonstrada em vários tipos de reações^{8,9}, atuando tanto pela doação de protons, através dos sítios ácidos(acidez de Brønsted) quanto por complexação dos sítios da argila com o substrato (acidez de Lewis),além de orientar moléculas polares intercaladas o que favorece as interações.

Nas Tabelas 1,2 e 3 encontram-se as condições reacionais empregadas e os dados espectroscópicos dos enamino compostos 3 obtidos.

Tabela 1. Condições Reacionais.

Produto	suporte sólido	Temperatura/ tempo	Rendimento (%)
3a	K-10	t.amb./5h	90
	Al ₂ O ₃	t.amb./5h	90
3b ^a	K-10	40°C/48h	68
	Al ₂ O ₃	40°C/48h	45
3c	K-10	t.amb./5h	81
	Al ₂ O ₃	-	-
3d	K-10	60°C/48h	60
	Al ₂ O ₃	-	-

^a rendimentos obtidos após purificação por cromatografia em coluna de gel e sílica.

Tabela 2. RMN ^1H (CDCl_3 /TMS) dos enaminocompostos 3.*

Composto	δ (ppm) J(Hz)
3a	1,19(6H,d,(CH_3) ₂ ,J=4,8);1,24(3H,t, OCH_2CH_3 ,J=5,4);1,93(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);3,70(1H,m, $\text{CH}=\text{N}$,J=4,8);4,07(2H,q, OCH_2 ,J=5,4);4,38(1H,s,HC=);8,45(1H,s,N-H).
3b	1,24(3H,t, OCH_2CH_3 ,J=5,4);1,37(9H,s,(CH_3) ₃);2,04(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);4,08(2H,q, OCH_2 ,J=5,4);4,38(1H,s,HC=);8,89(1H,s,N-H).
3c	1,23(6H,d,(CH_3) ₂ ,J=6,3);1,94(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);1,98(3H,s, CH_3CO);3,71(1H,m, $\text{CH}=\text{N}$,J=6,3);4,90(1H,s,HC=);10,82(1H,s,N-H).
3d	1,40(9H,s,(CH_3) ₃);1,98(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);2,05(3H,s, CH_3CO);4,89(1H,s,HC=);11,35(1H,s,N-H).

*Espectros obtidos em espectrômetro Bruker AC-80

Tabela 3. RMN ^{13}C (CDCl_3) dos enaminocompostos 3.*

Composto	δ (ppm)
3a	18,98($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);160,60($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);81,73($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);170,43($\text{C}=\text{O}$);57,97(OCH_2);14,51(OCH_2CH_3);44,28($\text{CH}=\text{NH}$);23,96((CH_3) ₂).
3b	20,69($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);161,85($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);83,36($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);170,27($\text{C}=\text{O}$);57,88(OCH_2);14,45(OCH_2CH_3);51,66(C-NH);30,91(CH_3).
3c	18,23($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);161,46($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);94,57($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);194,14($\text{C}=\text{O}$);23,55(COCH_3);44,29($\text{CH}=\text{NH}$);28,41(CH_3).
3d	20,35($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);163,21($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);96,20($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);193,87($\text{C}=\text{O}$);28,59(COCH_3);52,19(C-NH);30,74(CH_3).

*Espectros obtidos em espectrômetro Bruker AC-80.

Experimental: Procedimento geral.

O composto β -dicarbonílico 1(10mmol) é disperso em 3g do suporte sólido, Alumina(neutra,Merck 60) ou em Montmorillonita (Fluka) utilizando-se agitação magnética. A amina primária 2(12mmol) é adicionada gota a gota sobre a mistura resfriada com banho de gelo e sob eficiente agitação. Deixa-se a mistura reacional sob agitação pelo tempo indicado na Tabela 1. O produto é extraído com diclorometano, tratado com sulfato de magnésio anidro, fil

trado e evaporado em evaporador rotatório. O produto 3b é purificado por cromatografia em coluna de gel e sílica (Merck,70-230), usando como eluente hexano/acetato.

Agradecimentos: Ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Bibliografia.

- Jirkovsky,I.; Can.J.Chem. (1974) 52, 55.
- Azzaro,M.;Geribaldi,S.;Videau,B.; Synthesis (1981) 880.(2a) Hoffmann-La Roche.; C.A. (1935) 29, 5995. (2b) Cone,E.J.;Garner,R.H.; Hayes,A.W.; J.Org.Chem. (1972) 37,4436.
- Cone,E.J.;Garner,R.H.;Hayes,A.W.; J.Org.Chem. (1972) 37, 4436.
- Greenhill,J.V.; J.Chem.Soc.Rev. (1977) 6, 277.
- Texier-Bouillet,F.;Klein,B.;Hamelin,J.; Synthesis (1986) 5, 409.
- Bram,G.;Decots,G.; Tetrahedron Lett. (1980) 21, 5011.
- Laszlo,P.; "Preparative Chemistry using Supported Reagents", Academic Press,Inc.; London (1987).
- Cornelis,A.;Laszlo,P.; Synthesis (1985) 909.
- Hoyer,S.;Laszlo,P.;Orlovic,M.;Polja,E.;Synthesis (1986) 655.