

## DBU como catalisador em reações de Aminólise de ésteres metílicos. Aplicações sintéticas e proposta mecanística baseada em ESI-MS.

Renato de O. Soares<sup>1</sup> (IC); Ayres G. Dias<sup>2</sup> (PQ); Carolina C. Souza (IC)<sup>4</sup>; Evanoel C. de Lima<sup>4</sup> (PG); Paulo R. R. Costa<sup>4</sup> (PQ); Boniek G. Vaz, (PG)<sup>3</sup>; Marcos M. Eberlin, (PQ)<sup>3</sup> (prrcosta@ism.com.br)

1. Fundação Técnico Educacional Souza Marques; 2. Dept. Química Orgânica, UERJ; 3. Laboratório Thompson of Mass Spectrometry, IQ-UNICAMP; 4. Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, Cidade Universitária, CCS, Bl. H; lab H1-027; cep 21941-590; RJ/RJ

Palavras Chave: Aminólise; catálise por DBU; espectroscopia de massa

### Introdução

O DBU tem sido empregado como catalisador em diversos tipos de reações, porém seu uso em aminólises de ésteres não encontra precedentes na literatura.<sup>1</sup> Neste trabalho apresentamos nossos resultados da aminólise dos ésteres **1**, **2** e **3** por aminas primária (**4**), secundária (**5**) e aromática (**6**), (Figura 1) empregando o DBU como catalisador. As correspondentes amidas **7a-c**, **8a-c** e **9a-c** foram obtidas em bons rendimentos.

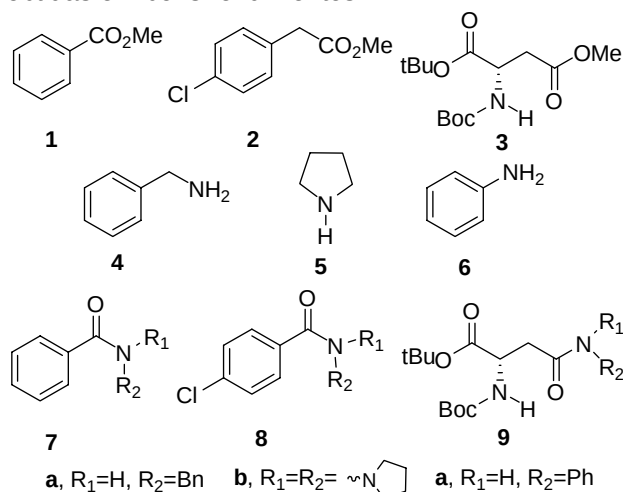


Figura 1. Ésteres e aminas empregados

### Resultados e Discussão

Na tabela 1 estão resumidas as condições empregadas e os resultados obtidos. Todas as reações foram executadas tendo as aminas como solvente (5 eq.) dando origem as respectivas amidas, **7-9**. O DBU mostrou-se capaz de aumentar a velocidade e melhorar o rendimento da reação com todas as aminas, sendo os efeitos mais marcantes observados para as reações com a anilina (**6**), a amina menos nucleofílica entre as estudadas.

O papel catalítico do DBU foi estudado por ESI-MS, tendo sido possível a interceptação de da espécie catiônica **7** (m/z 444), a forma protonada do zwitterion **8**, esperado como intermediário da reação de **2** com **4** (Figura 2).

Tabela 1

| Ent | Éster    | Amina    | Amida     | DBU Mol % | T   | Rend % |
|-----|----------|----------|-----------|-----------|-----|--------|
| 1   | <b>1</b> | <b>4</b> | <b>7a</b> | ----      | 72h | 42     |
| 2   | <b>1</b> | <b>4</b> | <b>7a</b> | 20        | 48h | 51     |
| 3   | <b>1</b> | <b>5</b> | <b>7b</b> | ----      | 72h | 48     |
| 4   | <b>1</b> | <b>5</b> | <b>7b</b> | 20        | 48h | 52     |
| 5   | <b>1</b> | <b>6</b> | <b>7c</b> | ----      | 72h | <5     |
| 6   | <b>1</b> | <b>6</b> | <b>7c</b> | 20        | 48h | 57     |
| 7   | <b>2</b> | <b>4</b> | <b>8a</b> | ----      | 72h | 80     |
| 8   | <b>2</b> | <b>4</b> | <b>8a</b> | 20        | 48h | 79     |
| 9   | <b>2</b> | <b>5</b> | <b>8b</b> | ----      | 72h | 83     |
| 10  | <b>2</b> | <b>5</b> | <b>8b</b> | 20        | 48h | 90     |
| 11  | <b>2</b> | <b>6</b> | <b>8c</b> | ----      | 72h | <5     |
| 12  | <b>2</b> | <b>6</b> | <b>8c</b> | 20        | 48h | 89     |
| 13  | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>9a</b> | ----      | 72h | 27     |
| 14  | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>9a</b> | 20        | 48h | 80     |
| 15  | <b>3</b> | <b>5</b> | <b>9b</b> | ----      | 72h | 34     |
| 16  | <b>3</b> | <b>5</b> | <b>9b</b> | 20        | 48h | 85     |
| 17  | <b>3</b> | <b>6</b> | <b>9c</b> | ----      | 72h | <5     |
| 18  | <b>3</b> | <b>6</b> | <b>9c</b> | 20m       | 48h | 75     |

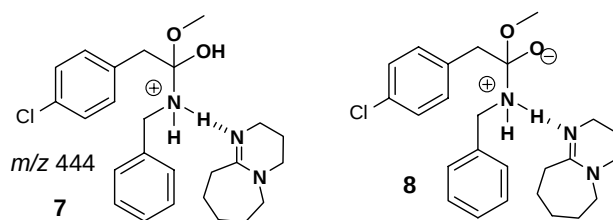


Figure 2. Zwitterion **8** e forma protonada **7** (ESI-MS)

### Conclusões

O DBU foi capaz de catalisar em reações de aminólise de ésteres e um intermediário zwitteriônico tetraédrico pôde ser detectado por ESI-MS.

### AGRADECIMENTOS

FAPERJ, CNPQ

1. Baidya, M.; Mayr, H. *Chem. Comm.* 2008, 1792; Kim et al *Tetrahedron* 2008, 64, 103; Shieh, et al. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 2188.; 2. LQB e Marcos Eberlin, trabalho em redação.