

Síntese de azo-enaminonas via diazotação de enaminonas cíclicas

Monique Ferreira Marques (PG) e Silvio Cunha* (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador - BA, 40170-290, Brasil
e-mail: silvioldc@ufba.br

Palavras Chave: enaminona, diazotação.

Introdução

Enaminonas são intermediários sintéticos valiosos na obtenção de carbo e heterociclos. São facilmente obtidas, densamente funcionalizadas com vários centros reativos, o que lhes confere comportamento ambifílico e ambidentado.¹ Uma subclasse das enaminonas são as azo-enaminonas, que são obtidas através da incorporação do grupo azo no sistema conjugado N-C=C-C=O.² O grupo azo tem um papel importante na manifestação das propriedades eletroópticas³ deste sistema, pois proporciona a planaridade na estrutura através de ponte de hidrogênio intramolecular, e a planaridade do sistema π conjugado é uma característica necessária para a máxima interação entre os grupos doadores e receptores de elétrons de um cromóforo de óptica não-linear. Em virtude do potencial sintético das enaminonas, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à exploração destas substâncias, desenvolvendo azo-enaminonas com propriedades eletroópticas com potencial aplicação em óptica não-linear.

Resultados e Discussão

Quatro enaminonas cíclicas e foram reagidas com diferentes sais de diazônio, de acordo com os exemplos abaixo.

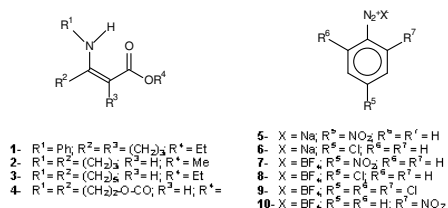


Figura 1. Enaminonas e sais de diazônio utilizados.

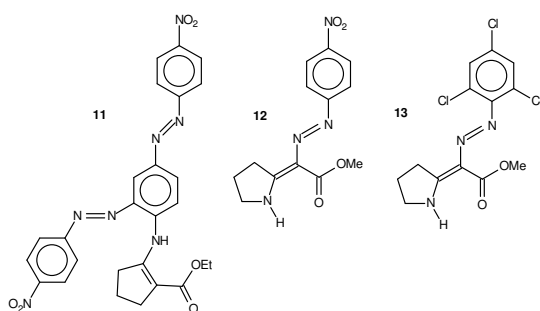


Figura 2. Azo-enaminonas

Tabela 1: Combinações dos reagentes

Enaminona	Sal de Diazônio	Produto*	Rend. (%)
1	5	11	9
1	6	MC	-
1	7	11	37
1	8	MC	-
1	9	MC	-
1	10	MC	-
2	5	12	69
2	6	MC	-
2	7	12	60
2	8	MC	-
2	9	MC	-
2	10	13	73
3	5	MC	-
3	6	MC	-
4	5	MC	-
4	6	MC	-

*MC: mistura complexa

As reações descritas na Tabela 1 foram conduzidas à temperatura ambiente, tendo com solvente diclorometano. Os produtos **11**, **12** e **13** foram obtidos por recristalização com diclorometano e hexano e caracterizados por RMN ¹H e RMN ¹³C. As misturas complexas estão sendo purificadas por cromatografia em sílica gel. A enaminona **1**, com o nitrogênio exocíclico, forneceu o produto **11** com um padrão de substituição diferente do que ocorre nas outras enaminonas cíclicas, reagindo com o sal de diazônio de forma não-estequiométrica (1:2). Os cloretos de diazônio foram gerados *in situ*, levando a menores rendimentos que os tetrafluoroboratos, devido ao difícil controle do pH exigido nessas reações.

Conclusões

Enaminonas cíclicas são reativas frente a diversos sais de diazônio. Outras reações estão sendo conduzidas para complementar esse estudo, que é o primeiro a empregar várias enaminonas cíclicas polissubstituídas em diazotações.

Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas concedidas a SC e MM.

¹ Chemla, D.S.; Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Academic Press: New York, 1987, Vols. I e II.

² Lue, P.; Greenhill, J. V. *Em Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., ed.; Academic Press: New York, 1997; Vol 67, pp 207-343.

³ Kuckländer, V. *Em The Chemistry of Enamines*; Rappoport, Z., ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994; Part 1, pp 525-639.