

SÍNTESE DIRETA DE AMINAS DERIVADAS DO EUGENOL E ESTRAGOL ATRAVÉS DA HIDROAMINOMETILAÇÃO

Alexandra Gonçalves Santos¹ (IC), Kelley Cristina B. Oliveira¹ (PG), Eduardo N. dos Santos^{1*} (PQ)

¹Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. *nicolau@ufmg.br

Palavras Chave: Hidroaminometilação, eugenol, estragol, amina.

Introdução

A hidroaminometilação consiste na funcionalização catalítica de uma ligação dupla carbono-carbono através de uma sequência de reações que envolve a hidroformilação, a condensação do aldeído formado com uma amina para formar uma enamina, que é hidrogenada para formar uma amina homóloga¹.

Neste trabalho são descritos os resultados da hidroaminometilação dos substratos de origem natural, eugenol e estragol, visando obter boa regioselectividade para as aminas lineares correspondentes.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em uma autoclave de aço inoxidável e as manipulações foram feitas em atmosfera inerte. O sistema catalítico foi composto pelo catalisador $[Rh(cod)(\mu-Ome)]_2$; pelos ligantes trifenilfosfina (PPh_3), sistema 1 ou 2,2-[bis(difenilfosfino)metil]-1,1-binaftila (NAPHOS), sistema 2; pelos substratos eugenol ou estragol e pelas aminas dibutilamina ou morfolina. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Nas condições estudadas a conversão do substrato foi completa e após 24 horas a seletividade para as aminas homólogas (4+7) variou de 51 a 79%. A regioselectividade para aminas lineares (7) foi bastante elevada (92-99)%.

É surpreendente que o sistema 1 apresente seletividade superior ao sistema 2, visto que a NAPHOS conhecidamente favorece a regioselectividade para produtos lineares na hidroformilação. Isso se deve ao fato da enamina

linear ser convertida mais eficientemente que a ramificada com a utilização do sistema 1.

Tabela 1: Hidroaminometilação dos substratos alil aromáticos.

Substrato	Amina	Ligante	Seletividade aminas (%)	Amina 4: 7 (%)
Eugenol	dibutilamina	PPh_3^a	79	99:1
Eugenol	dibutilamina	Naphos ^b	64	97:3
Eugenol	morfolina	PPh_3^a	65	92:8
Eugenol	morfolina	Naphos ^b	51	95:5
Estragol	dibutilamina	PPh_3^a	65	92:8
Estragol	dibutilamina	Naphos ^b	76	93:7

Condições: Substrato e amina (1×10^{-2} mol), Rh (1×10^{-5} mol), $120^\circ C$, $P(CO:H_2=1:3)=40$ bar, 30 ml de tolueno, 24 horas. a PPh_3 (2×10^{-5} mol) b NAPHOS (1×10^{-5} mol)

Conclusões

A reação de hidroaminometilação catalisada pelo sistema complexo de ródio/ligante de fósforo mostra-se eficiente quando aplicada ao eugenol e estragol. Aminas lineares foram sintetizadas com elevada seletividade em condições otimizadas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-Cat.

¹L. Routaboul, C. Buch, H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lettes*, 46 (2005) 7401.

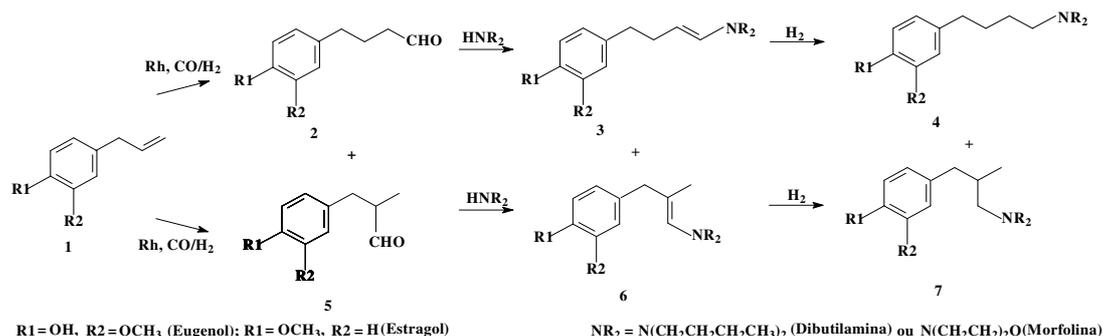


Figura 1: Esquema das reações de Hidroaminometilação
33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química