

Estudo da Formação de Eniminas a partir de Aldiminas: Autocondensação de *N*-(Propil)-butilimina

Flávia Rodrigues Teixeira¹ (IC), Rozângela Magalhães Manfrini¹ (PQ), Flávio José Leite dos Santos¹ (PQ), David Lee Nelson² (PQ), Dorila Piló-Veloso¹ (PQ), Antônio Flávio de C. Alcântara^{1*} (PG) aalcantara@qui.ufmg.br

¹Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil.

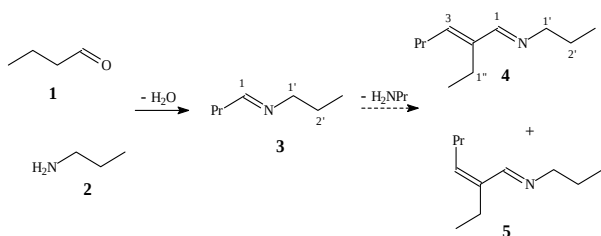
²Departamento de Alimentos, FAFAR, Universidade Federal de Minas Gerais.

Palavras Chave: autocondensação de iminas, enimina, análises por RMN.

Introdução

A ligação dupla C=N característica das iminas é encontrada comumente em muitos produtos naturais e drogas biologicamente ativos. As iminas são substratos versáteis em sínteses de aminas e enaminas quirais, bem como em sínteses diastereo e enancioseletivas de compostos nitrogenados.

Iminas alifáticas simples, na ausência de fatores estéricos ou eletrônicos, são normalmente instáveis, levando à formação de produtos de condensação tipo aldol, resultando em eniminas^{1,2}. Este trabalho descreve o estudo experimental da formação de *E*-enimina (**4**) e *Z*-enimina (**5**), inéditas, a partir da autocondensação da *N*-(propil)butilimina (**3**) que, por sua vez, foi obtida a partir da reação entre butanal (**1**) e propilamina (**2**), conforme mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Síntese das eniminas **4** e **5** a partir de butanal **1** e propilamina **2**.

Resultados e Discussão

Conforme apresentado no Esquema 1, obteve-se em uma primeira etapa a *N*-(Propil)butilimina (**3**)³ a partir da reação entre butanal (**1**) e propilamina (**2**). O rendimento da reação foi de 92%. Esta substância foi caracterizada por dados espectroscópicos de infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). IV (filme; cm⁻¹) ν : 1670 (C=N). RMN de ¹H (400 MHz; CDCl₃) δ_H : 7,60 (t, *J* = 4,6 Hz; H-1) e 3,30 (t, *J* = 6,5 Hz; H-1'). RMN de ¹³C (100 MHz; CDCl₃) δ_C : 158,4 (C-1) e 61,2 (C-1').

A partir da aldimina **3** na presença de ácido butanóico, sob agitação magnética, obteve-se um sólido amarelo com 59,3% de rendimento. Este

sólido foi caracterizado inicialmente por IV e Espectrometria de Massas (EM). IV (KBr, cm⁻¹) ν :

2950-2850, 1645, 1635, 1450, 1380, 1340, 1085, 1065 e 970. EM [*m/z* (%): 167,0 (57,9), 139,0 (12,6), 124,0 (50,0), 109,0 (19,1), 96,0 (16,8), 58,0 (12,0) e 43,0 (56,5).

O estudo deste sólido por RMN possibilitou distinguir a presença das suas substâncias **4** e **5** apresentadas no Esquema 1. (*E*)-*N*-Propil-2-etilex-2-enimina (**4**): RMN de ¹H (CDCl₃; 400 MHz) δ_H : 7,67 (s; H-1), 5,70 (t, *J*=7,2 Hz; H-3), 3,38 (t, *J*=7,2 Hz; H-1'), 2,38 (q, *J*=6,8 Hz; H-1''), 2,20 (m; H-4), 1,61 (m; H-2'), 1,48 (m; H-5), 1,04 (t, *J*=7,6 Hz; H-2''), 0,94 (t, *J*=7,2 Hz; H-6) e 0,87 (t, *J*= 7,6 Hz; H-3'); RMN de ¹³C (CDCl₃; 100 MHz) δ_C : 163,7 (C-1), 141,9 (C-2), 139,9 (C-3), 63,0 (C-1'), 29,8 (C-4), 23,5 (C-2'), 22,1 (C-5), 18,5 (C-1''), 13,8 (C-6), 13,6 (C-2'') e 11,0 (C-3'). (*Z*)-*N*-Propil-2-etilex-2-enimina (**5**): RMN de ¹H (CDCl₃; 400 MHz) δ_H : 8,27 (s; H-1), 5,78 (t, *J*=6,5 Hz; H-3), 3,43 (t, *J*=6,8 Hz; H-1'), 2,30–2,20 (m; H-1'' e H-4), 1,60–1,48 (m; H-2' e H-5), 1,00–0,85 (m; H-2'', H-6 e H-3'); RMN de ¹³C (CDCl₃; 100 MHz) δ_C : 157,7 (C-1), 139,0 (C-2), 135,5 (C-3), 63,3 (C-1'), 29,6 (C-4), 25,2 (C-2'), 23,4 (C-5), 18,5 (C-1''), 13,8 (C-6), 13,6 (C-2'') e 11,0 (C-3').

Conclusões

Apesar de a literatura descrever que aldiminas sofrem facilmente autocondensação, *N*-(propil)butilimina (**3**) apresentou-se estável quando armazenada à temperatura ambiente. Porém, sofre facilmente autocondensação em meio ácido, resultando na formação de (*E*)-*N*-Propil-2-etilex-2-enimina (**4**) e (*Z*)-*N*-Propil-2-etilex-2-enimina (**5**), ainda não descritas na literatura, na proporção de 89,7:10,3.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq.

¹Shiraishi, H.; Kawasaki, Y.; Sakaguchi, S.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7291.

²Suaréz-Pantiga, S.; Rubio, E.; Alvarez-Rúa, C.; González J. M. *Organic Lett.* **2009**, 11, 13.

³Alcântara, A. F. C.; Piló-Veloso, D.; Nelson, D. L. *J. Braz. Chem. Soc.*
1996, 7, 225.