

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**ESTUDOS SOBRE O USO DO PENTACLORETO DE
NIÓBIO, COMO ÁCIDO DE LEWIS, NA SÍNTESE DE
ENAMINAS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ADIÇÃO DE
MICHAEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ana Paula Toledo Trombini

Bauru

2013

ANA PAULA TOLEDO TROMBINI

**ESTUDOS SOBRE O USO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO,
COMO ÁCIDO DE LEWIS, NA SÍNTESE DE ENAMINAS
ATRAVÉS DE ADIÇÃO DE MICHAEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP, Bauru, SP), como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Licenciada em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2013

Trombini, Ana Paula Toledo

Estudo sobre o uso do pentacloreto de nióbio, como ácido de Lewis, na síntese de enaminas através da reação de adição de Michael/ Ana Paula Toledo Trombini, 2013.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho
Monografia (Graduação)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

1. Pentacloreto de Nióbio. 2. Reação de Adição de Michael. 3. Enaminas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a mim mesma, afinal fui a única responsável por essa conquista e a única responsável pelo meu sucesso ou destruição.

''Quem olha para fora sonha, quem olha para dentro desperta'' - Carl G. Jung

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e aos meus protetores espirituais por terem me auxiliado e por permitirem meu progresso nesse plano.

Agradeço à minha família, em especial minha mãe Maria do Carmo Toledo.

Agradeço aos meus brilhantes professores do ensino médio por terem despertado em mim a vontade de um dia vir a lecionar.

Agradeço à minha amiga Deborah Cerigatto Redondo, por sempre acreditar em mim e me dar suporte emocional, sem ela eu não teria ingressado na Unesp.

Agradeço à minha psicóloga Cláudia Lourenço Carvalho, por me escutar pacientemente e me ajudar nos momentos mais críticos, sempre me mostrando o lado mais racional da vida.

Agradeço a todos os amigos e professores que fizeram parte do meu ciclo nas faculdades que passei, UEM, USC e UNESP.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, pela oportunidade de realizar esta monografia.

Agradeço também o doutorando Willian Henrique dos Santos, do programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais (POSMAT), pela ajuda, paciência e amizade construída.

RESUMO

O NbCl_5 sendo um eletrófilo forte, é um candidato em potencial para agir como ácido de Lewis, e portanto mediar várias reações orgânicas. Por esta razão, tem recebido contínua atenção por parte pesquisadores brasileiros, especialmente nas últimas décadas, uma vez que o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento. A reação de adição de Michael é uma das reações mais utilizadas para a formação de ligações carbono-carbono e ocorre pela adição de nucleófilos a olefinas ativadas. Embora esse tipo de reação seja normalmente catalisada por base, há relatos na literatura sobre a utilização de diversos ácidos de Lewis neste tipo de reação. A síntese de enaminas baseadas em acetilenodicarboxilatos e aminas, aromáticas ou alquílicas, através da reação de adição de Michael é bastante interessante, pois estes são valiosos intermediários sintéticos para a síntese de heterocíclicos e utilização em reações multicomponentes. Os derivados de anilino-fumaratos também apresentam um grande potencial para aplicação na medicina. Neste trabalho investigamos o uso do pentacloreto de nióbio, como ácido de Lewis, em reações de adição de Michael entre derivados de anilina e acetilenodicarboxilatos na síntese de enaminas.

Palavras-chave: Pentacloreto de Nióbio, Reação de Adição de Michael, Enaminas

ABSTRACT

The NbCl_5 being a strong electrophile, is a potential candidate to act as a Lewis acid, and therefore it mediates various organic reactions. For this reason, it has received continuous attention by Brazilian researchers, especially in recent decades, since Brazil holds the largest reserves of niobium, besides being the largest producer of this element. The Michael addition reaction is one of the most widely used for forming carbon-carbon bonds and takes place by the addition of nucleophiles to activated olefins. Although this type of reaction is usually catalyzed by base, there are reports in the literature on the use of various Lewis acids in this type of reaction. The synthesis of enamines based acetilenodicarboxilates and amines, aromatic or alkyl, by Michael addition reaction is quite interesting, since these are valuable synthetic intermediates for the synthesis of heterocyclic and they are used in multicomponent reactions. The derivatives of anilino-fumarate also have a great potential for medical application. In this study we investigated the use of niobium pentachloride as Lewis acid to catalyze the Michael additions between the derivatives of aniline and acetilenodicarboxilates the synthesis of enamines.

Keywords: Niobium pentachloride, Michael addition reaction, enamines

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos ácidos de Lewis, criada por Pearson (PEARSON, 1963).	20
Tabela 2 – Resultados obtidos nas RMCs catalisadas pelo NbCl_5	27

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e crotonaldeído.....	16
Esquema 2 – Reação de alilação entre 2-fenilpropionaldeído e alil estanana.....	17
Esquema 3 – Reação de alilação entre N- benzilidenoanilina e alil estanana.....	17
Esquema 4 – Reações multicomponentes para a síntese de compostos derivados de 4- aril-3,4-di-hidrocumarinas.....	17
Esquema 5 – Reação entre AlCl_3 e trimetilamina.....	18
Esquema 6 – Mecanismo geral da reação de adição de Michael.....	21
Esquema 7 – Reação de obtenção de succinimidas.....	22
Esquema 8 – Reação entre α -nitro-ester e metilvinilcetona.....	22
Esquema 9 – Reação do protocolo de Rathke.....	23
Esquema 10 – Síntese do método de Ireland.....	24
Esquema 11 – Reação de Michael catalisada pelo NbCl_5	27
Esquema 12 – Mecanismo da reação de adição de Michael entre o acetilenodicarboxilato dimetila e os derivado de anilina.....	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dimérica do $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$	15
Figura 2 – Tautomeria entre Imina e Enamina.....	23
Figura 3 – Anilinas utilizadas nas reações de Michael.....	26

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1 – Seção de Espectros.....	36
--------------------------------------	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Sobre o Nióbio.....	13
1.2 Pentacloreto de Nióbio.....	14
1.3 Aplicação do NbCl ₅ em Sínteses Orgânicas.....	15
1.4 Ácidos de Lewis e Força dos Ácidos de Lewis.....	17
1.5 Reações de Adição de Michael.....	19
1.6 Enaminas.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	24
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Procedimento Geral das Reações de Adição de Michael para a Obtenção de Enaminas.....	27
4.2 Análises realizadas.....	27
5. CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS.....	30
APÊNDICES.....	34

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sobre o Nióbio

O Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, possuindo 98% das reservas, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas brasileiras estão situadas em 4 estados: Minas Gerais (Araxá e Tapira), Amazonas (São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo), Goiás (Ouvidor e Catalão) e Roraima (na área indígena “Raposa Serra do Sol”). A produção brasileira de nióbio é em torno de 105.000 t/ano, 96% da produção mundial (DNPM, 2013).

O nióbio é um metal de número 41 e massa atômica 92,906u. Possui uma densidade de 8,57g/cm³ e um grau de dureza, na escala Mohs, de seis. Foi descoberto no começo do século XIX pelo químico britânico Charles Hatchett. Inicialmente foi chamado de Colúmbio (Cb), posteriormente a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC, da sigla inglesa para International Union of Pure and Applied Chemistry) recomendou o nome Nióbio (Nb), em homenagem a deusa Niobe, filha de Tântalo, ambos da mitologia grega (DNPM, 2013).

Pertencente ao grupo 5 ou 5B da tabela periódica, o nióbio possui subníveis *d* livres, e pode acomodar um grande número de ligantes, apresentando diferentes números de coordenação. Ele apresenta diferentes números de oxidação que variam de +5 até -3, sendo que sua química é denominada pelos estados de oxidação maiores, especialmente +5 (DNPM, 2013).

O nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, por isso são sempre associados e encontrados juntos. Há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas naturalmente, das quais destacam-se a columbita-tantalita [(Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆], com teor máximo de 76% de Nb₂O₅; o pirocloro [(Na₃, Ca)₂ (Nb, Ti) (O, F)₇], com teor máximo de 71% de Nb₂O₅; o bariopirocloro [(Ba, Sr)₂ (Nb,Ti)₂ (O, OH)₇], com teor máximo de 67% de Nb₂O₅; a loparita [(Ce, Na, Ca)₂ (Ti, Nb)₂ O₆], com teor máximo de 20% de Nb₂O₅ e a pandaíta [(Ba, Sr)₂ (Nb, Ti, Ta)₂ (O, OH, F)₇] (DNPM, 2013).

O nióbio possui muitas utilidades e aplicações em diversos ramos econômicos, por conta de suas diversas propriedades. É muito resistente à corrosão, possui alta condutividade elétrica, é dúctil. Ele é utilizado na fabricação de diversos tipos de aço, em componentes de lâmpadas de alta intensidade, como supercondutor, na produção de cerâmicas finas e

implantes cirúrgicos. Também no ramo da catálise, os compostos de nióbio têm sido utilizados como catalisadores em diversas reações (DNPM, 2013).

Algumas reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de Nióbio em Síntese orgânica são: preparação de β -mercaptanas, síntese de 3-4-di hidropirimidinonas, síntese de β -ceto ésteres, acilação de Friedel-Crafts, acilação de álcoois e fenóis, reações de Diels-Alder e aza-Diels Alder, alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, reação de Sakurai, entre outras (ANDRADE; ROCHA, 2006).

1.2. Pentacloreto de Nióbio

O pentacloreto de nióbio (NbCl_5) é um sólido amarelo-limão que se hidrolisa rapidamente em HCl e NbOCl_3 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido nióbico). Pode ser preparado de diversas maneiras, mas, mais facilmente por cloração direta do metal nióbio em $300\text{-}350^\circ\text{C}$. Dissolve-se em solventes não aquosos, tais como álcoois e acetonitrila e forma complexos estáveis 1:1, com uma variedade de ligantes doadores, incluindo éteres, tio éteres, aminas terciárias, nitrilas, etc, (SCHLEWITZ, 1996).

O NbCl_5 existe como unidades diméricas no estado sólido, onde cada átomo de metal é circundado por um octaedro distorcido de átomos de cloro (Figura 1) (HUBERT-PFALZGRAF, 1996). Este dímero pode ser visto como dois octaedros compartilhando uma aresta. É altamente eletrofílico e, portanto, pode agir como ácido de Lewis, catalisando uma variedade de reações orgânicas (SILVA-FILHO; CONSTANTINO; LACERDA; DA SILVA; INVERNIZE, 2007).

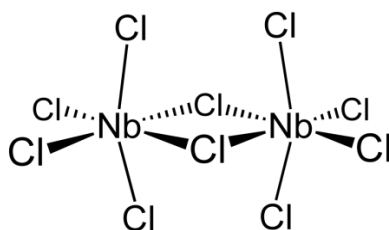
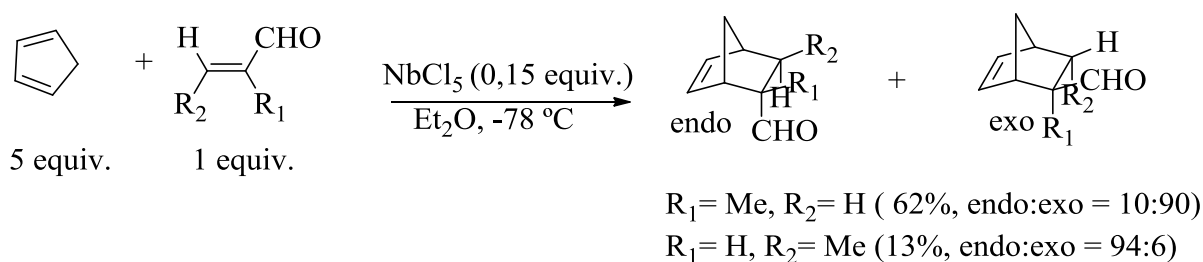


Figura 1 – Estrutura dimérica do $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$

1.3. Aplicações do NbCl_5 em Sínteses Orgânicas

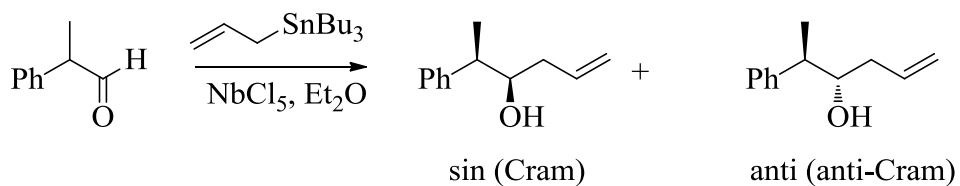
Uma das principais propriedades do pentacloreto de nióbio é sua capacidade de atuar como um eletrófilo forte, com isso, ele pode mediar diversas reações orgânicas (SILVA-FILHO, 2004).

O pentacloreto de nióbio foi utilizado pela primeira vez em 1937 em uma alquilação de Friedel-Crafts entre o benzeno e o etileno, obtendo-se produtos poli-alquilados (GROSSE; IPATIEFF, 1937). Demer e Billmeier em 1942 relataram seu uso na reação de acilação de Friedel-Crafts entre o tolueno e cloreto de benzoíla. Em 1996, Howarth e Gillespie relataram o uso do NbCl_5 como ácido de Lewis na reação de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e crotonaldeído (Esquema 1).

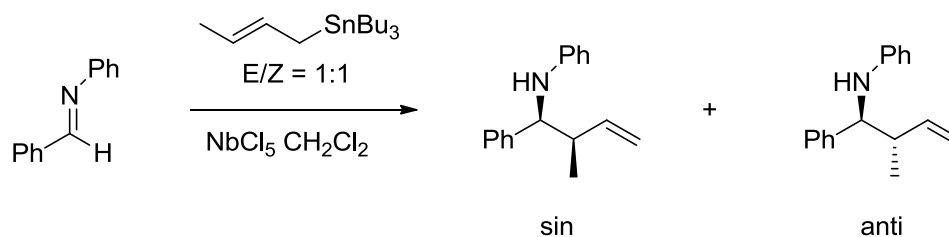


Esquema 1 – Reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e crotonaldeído

Andrade, Azevedo e Oliveira (2002) investigaram o uso do NbCl_5 na reação de alilação de aldeídos e iminas com alil estananas. A atenção dos pesquisadores voltou-se para a estereosseletividade das duas reações, ambas em presença do NbCl_5 . A primeira reação foi entre o 2- fenilpropionaldeído e alil estanana , gerando um álcool homoalílico (Esquema 2). Já a segunda reação ocorreu entre a N-benzilidenoanilina e alil estanana, gerando aldiminas (Esquema 3).

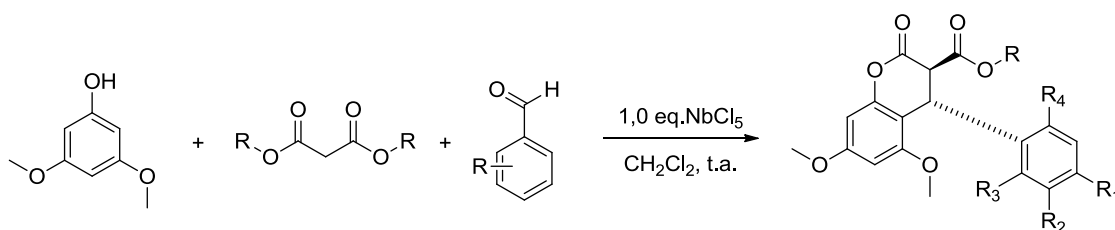


Esquema 2 – Reação de alilação entre 2-fenilpropionaldeído e alil estanana



Esquema 3 – Reação de alilação entre N- benzilidenoanilina e alil estanana

O NbCl_5 também é utilizado em reações multicomponentes para síntese de derivados de 4-aryl-3,4 – di- hidrocumarinas (Esquema 4) (DOS SANTOS, W,H.; SIQUEIRA, M. S.; SILVA-FILHO, L. C.,2013).



Esquema 4 – Reações multicomponentes para a síntese de compostos derivados de 4-aryl-3,4-di-hidrocumarinas

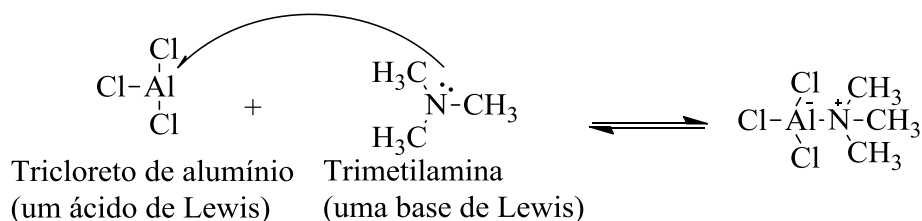
1.4. Ácidos de Lewis e Força dos Ácidos de Lewis

Desde os primórdios da química experimental, os cientistas reconheceram a existência de ácidos e bases por suas características. A palavra “ácido” vem do latim *acidus*. Já a palavra “base” deriva dos alquimistas, na qual classificavam essas substâncias pela facilidade de serem atacadas pelos ácidos (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 1999, p. 372).

Em 1880, o químico sueco Svante Arrhenius associou o comportamento ácido à presença de íons H^+ e o comportamento alcalino à presença de íons OH^- (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 1999, p. 372). Posteriormente em 1923, o químico dinamarquês Johannes Bronsted e o químico Thomas Lowry propuseram, independentemente um do outro, que o ácido poderia ser definido como espécie que pode doar próton e a base como espécie que pode receber (ou remover) um próton. (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 1999, p. 377).

Ainda em 1923, a teoria ácido-base foi ampliada consideravelmente por G. N. Lewis. Atacando o que ele chamava de “o culto ao próton”, ele propôs que os ácidos fossem definidos como receptores de elétrons e as bases fossem definidas como doadoras de par de elétrons. Nessa teoria doadores de prótons não são os únicos ácidos, muitas espécies também são ácidas (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

Vários cátions metálicos são ácidos de Lewis porque eles aceitam um par de elétrons quando formam uma ligação com uma base. Elementos do grupo 3A também são ácidos de Lewis, pois, possuem orbitais de valência não preenchidos e podem aceitar pares de elétrons de bases de Lewis. Similarmente muitos compostos de metais de transição como $TiCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ e $NbCl_5$ são ácidos de Lewis.



Esquema 5 – Reação entre $AlCl_3$ e trimetilamina

Analisando o esquema 5, observa-se que a trimetilamina, uma base de Lewis, doa um par de elétrons para um orbital de valência vazio do átomo de alumínio. Nessa reação, a direção do fluxo do par de elétrons é de uma base de Lewis rica em elétrons para um ácido de Lewis pobre em elétrons.

Completando a teoria de Lewis, em 1963, Pearson acrescentou o conceito de duro e mole, com a finalidade de explicar as afinidades entre ácidos e bases que não dependem de sua eletronegatividade ou de outras propriedades macroscópicas. A proposta de Pearson é baseada em uma regra termodinâmica no qual ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Esta definição de dureza e moleza dos ácidos é baseada nas características do átomo que receberá o par de elétrons. Ácidos duros geralmente apresentam átomos pequenos, com alto caráter positivo e não facilmente polarizáveis. Já ácidos moles são grandes, apresentando baixo caráter positivo e alguns elétrons de valência que podem ser facilmente removidos (CAREY; SUNDBERG, 2007).

A Tabela 1 mostra a classificação, criada por Pearson, sobre a dureza e moleza dos ácidos de Lewis (PEARSON, 1963).

Tabela 1 – Classificação dos ácidos de Lewis, criada por Pearson (PEARSON, 1963)

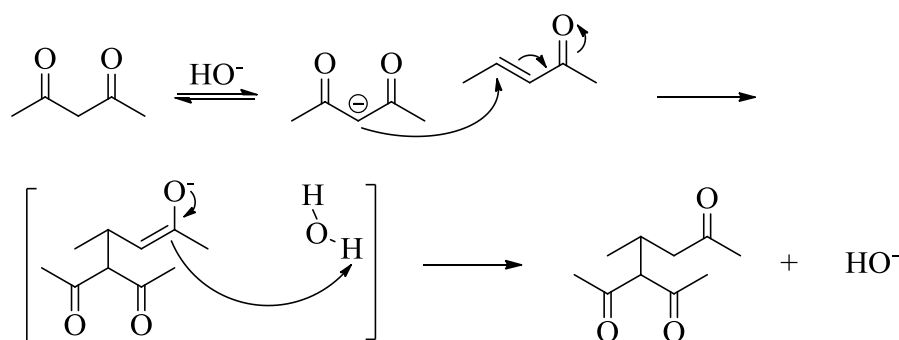
ÁCIDOS		
Duros	Intermediários	Moles
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ $BeMe_2$, BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$, $In(CH_3)_3$ RPO^{2+} , $ROPO^{2+}$ RSO^{2+} , $ROSO^{2+}$, SO_3 I^{7+} , I^{5+} , Nb^{5+} , Cl^{7+} R_3C^+ , RCO^+ , CO_2 , NC^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ Hg^+ , Cs^+ Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 RS^+ , RSe^+ , RTe^+ I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+ I_2 , Br_3 , ICN , etc. Trinitrobenzeno, etc. Cloroanil, quinonas, etc. Tetracianoetileno, etc. O , Cl , Br , I , R_3C M^0 (átomos metálicos)

1.5. Reações de Adição de Michael

Nucleófilos reagem com aldeídos, cetonas α , β insaturados e com derivados de ácido carboxílico, formando, respectivamente, produtos de adição direta ou conjugada e produtos de substituição nucleofílica acíclica ou produtos de adição conjugada. O produto obtido depende da natureza do nucleófilo, da estrutura dos compostos carbonílicos e das condições na qual a reação é realizada.

Quando o nucleófilo é um enolato, a reação é conhecida como reação de adição de Michael. Os melhores enolatos para esse tipo de reação são aqueles rodeados por dois grupos retiradores de elétrons. Esses compostos são bases relativamente fortes e se adicionam no carbono β de compostos α , β insaturados devido à baixa reatividade do grupo carbonila.

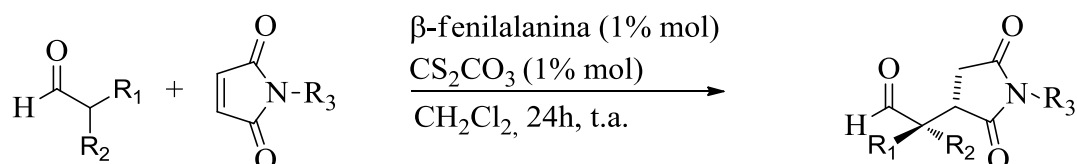
Todas as reações, catalisadas por uma base, ocorrem segundo o mesmo mecanismo, cuja divisão é feita em três etapas: primeiro uma base remove um próton do carbono α ; segundo o enolato é adicionado no carbono β de uma substância α , β insaturada formando um intermediário aniônico e terceiro o carbono α abstrai um próton do meio reacional, formando o aduto de Michael.



Esquema 6 – Mecanismo geral da reação de adição de Michael

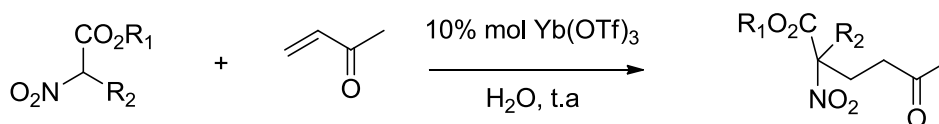
Essa reação é uma das mais utilizadas para a formação de ligações carbono-carbono e, embora, normalmente, seja catalisada por base, há relatos na literatura sobre a utilização de diversos ácidos de Lewis neste tipo de reação (MATTOS; MARZORATI, 1999).

A reação de adição de Michael é muito utilizada em organocatálise e na indústria farmacêutica. Este tipo de catálise é um método extremamente útil para a síntese de compostos opticamente ativos e potencialmente importantes (ANDRADE; ROCHA, 2006). Um exemplo de aplicação é a obtenção de succinimidas, a partir da reação entre derivados de maleimida e de aldeído, como mostrado no esquema 7 (DURMAZ; SIRIT, 2013).



Esquema 7 – Reação de obtenção de succinimidas

As reações de Michael além de ser realizadas em solventes orgânicos, também podem ser feitas em meio aquoso. Keller e Feringa estudaram a adição 1,4 de vários ceto-ésteres a aldeídos e cetonas α,β – insaturados (KELLER; FERINGA, 1996) e de α - nitro - ésteres à metilvinilcetona (KELLER; FERINGA, 1996) (Esquema 8). A reação ocorre em meio aquoso catalisada por ácido de Lewis tolerantes a água com o triflato de itérbio.



Esquema 8 – Reação entre α - nitro - ésteres e metilvinilcetona

1.6. Enaminas

Enaminas são aminas ligadas a duplas ligações carbono-carbono, que podem se encontrar em forma tautomérica de iminas, conforme apresentado na Figura 2.

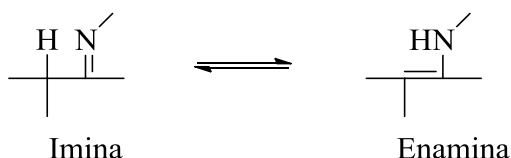
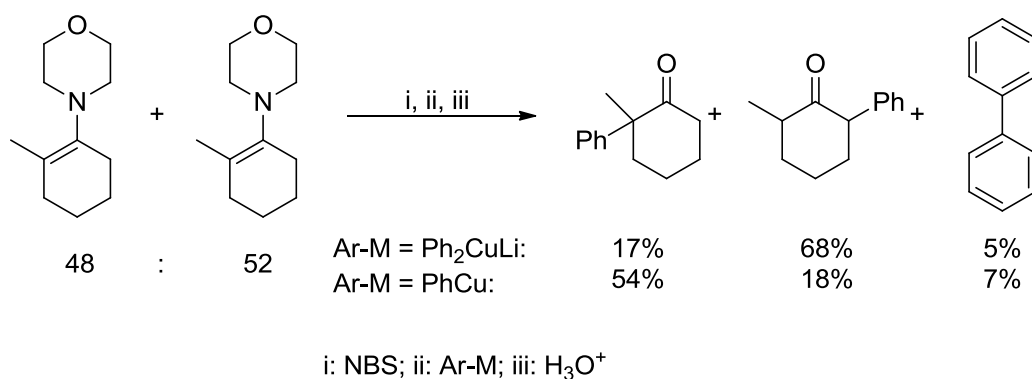


Figura 2 – Tautomeria entre Imina e Enamina.

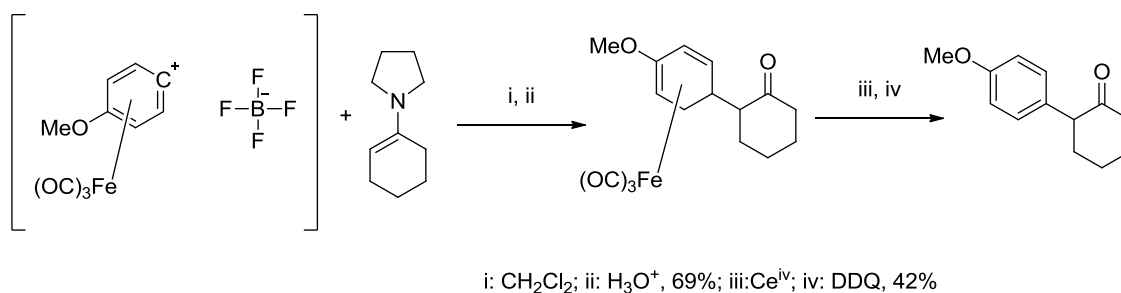
Entre as aplicações, pode-se citar o protocolo de Rathke (RATHKE; VOGIAZOGLOU, 1987) no qual consiste na bromação da enamina obtida a partir da reação da cicloexanona com morfolina e, posterior reação do brometo obtido com um organocuprato, seguida de hidrólise (SANTOS et al., 2003) (Esquema 9). Também se tem relatos que afirmam que a reação de Mannich assimétrica, catalisada por aminas quirais, surgiu com o advento de estudos sobre a reação Aldol, via o intermediário enamina (AMARANTE; COELHO, 2009).



Esquema 9 – Reação do protocolo de Rathke

As enaminas baseadas em dialquilacetilenodicarboxilatos ou alquilpropiolatos são importantes intermediários de sínteses de compostos heterocíclicos e de reações multicomponentes. E, elas também possuem grande potencial medicinal (MOHRI, 1999), assim como os derivados de anilino-fumaratos (KAZI, 2010).

Enaminas também são utilizadas na preparação de 2-arilcicloexanonas, moléculas utilizadas com relativa frequência na obtenção de compostos de interesse químico e biológico. Esta síntese é conhecida como método de Ireland e consiste na reação entre um cátion organometálico do tipo penta – hepto – cicloexadienilferro tricarbonil com uma enamina (SANTOS et al., 2003) (Esquema 10).



Esquema 10 – Síntese do método de Ireland

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi verificar o comportamento do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como catalisador da reação de adição de Michael, entre derivados de anilina e o acetilenodicarboxilato de metila, na síntese de enaminas. Além disso, outro objetivo foi investigar qual o efeito do NbCl_5 na proporção estereoisomérica (E/Z) dos produtos formados.

3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para a realização das reações de adição de Michael entre derivados de anilina e o acetilenodicarboxilato de metila, foram utilizadas as seguintes anilinas apresentadas na Figura 3.

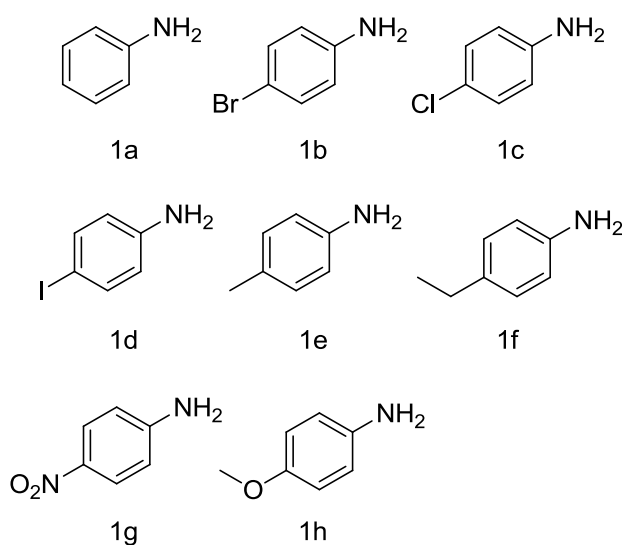
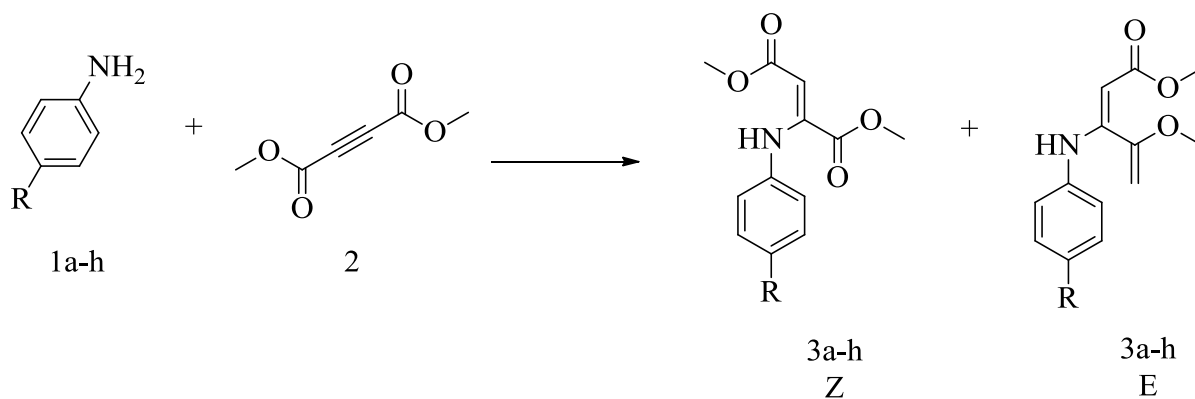


Figura 3 – Anilinas utilizadas nas reações de adição de Michael.

As reações foram realizadas em atmosfera de ar, à temperatura ambiente, com agitação constante e utilizando acetonitrila (CH_3CN) anidra como solvente. Utilizou-se o NbCl_5 na proporção de 25% em mol para cada derivado de anilina utilizado. O tempo reacional foi de 24 horas de reação.



Esquema 11 – Reação de adição de Michael catalisada pelo NbCl_5

Os produtos obtidos **3 (a-h)** foram isolados em coluna cromatográfica de sílica gel e caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H , RMN ^{13}C). A tabela 2 apresenta os resultados obtidos para essas reações catalisadas pelo NbCl_5 .

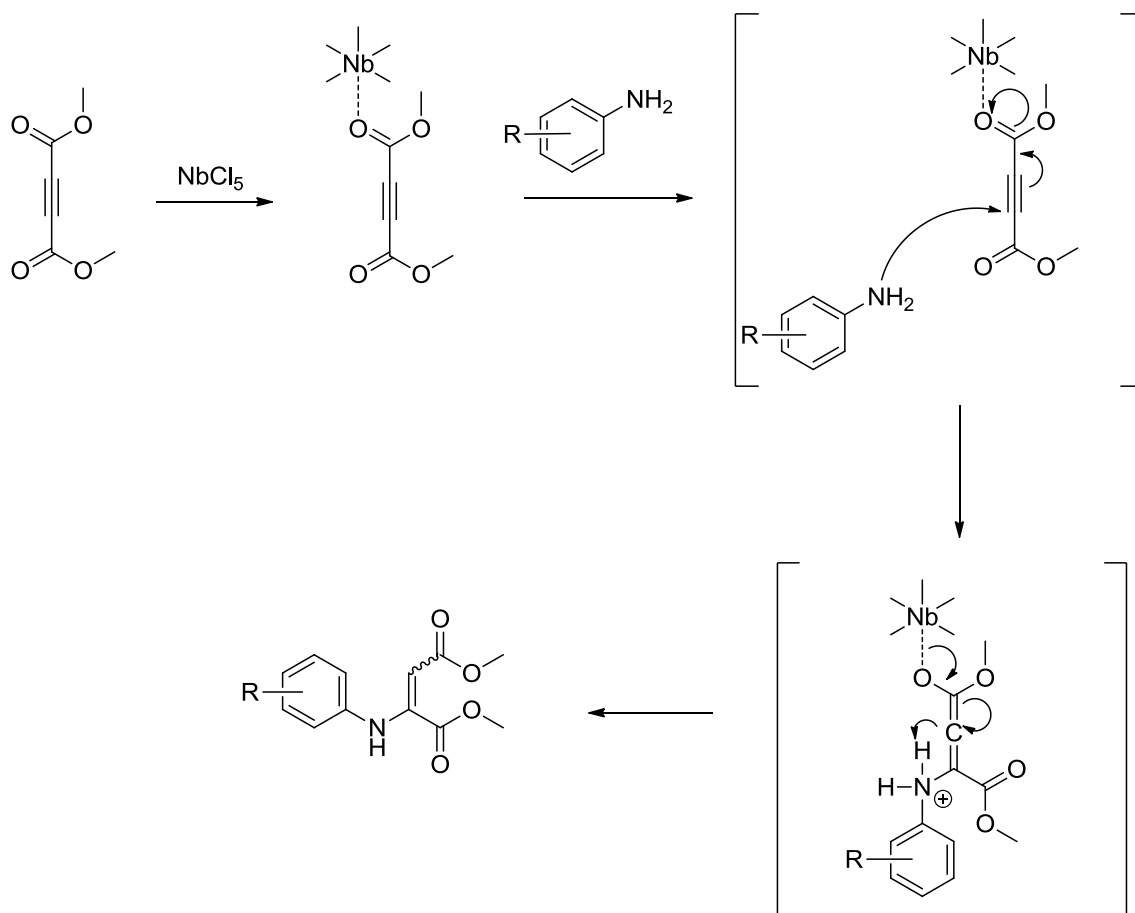
Tabela 2: Resultados obtidos nas reações de adição de Michael catalisadas pelo NbCl_5

Anilina	R	Rendimento (%)	% Z*	%E ¹
1a	H	61 (3a)	97,5	2,5
1b	Br	60 (3b)	98,5	1,5
1c	Cl	62 (3c)	94,0	6,0
1d	I	76 (3d)	99,3	0,7
1e	CH_3	64 (3e)	97,7	2,3
1f	CH_2CH_3	66 (3f)	98,0	2,0
1g	NO_2	41 (3h)	95,0	5,0
1h	OCH_3	53 (3f)	96,0	4,0

¹A proporção E/Z foi obtida através das análises dos espectros de RMN- ^1H das amostras brutas.

Analisando a tabela 2 é possível verificar que mesmo na presença de diferentes derivados de anilina, o NbCl_5 promove a reação de adição de Michael com bons rendimentos e um excelente excesso estereoisomérico do produto com a configuração Z.

Um possível mecanismo para a reação de adição de Michael, catalisada pelo NbCl_5 , é apresentada no Esquema 12. Acreditamos que o mecanismo para a reação seja o mesmo que o proposto por Rana et al (2013) utilizando o TiO_2 como ácido de Lewis. Inicialmente ocorre à formação de um complexo entre o acetilenodicarboxilato de dimetila e o NbCl_5 , em seguida, o complexo formado sofre uma adição nucleofílica da amina, gerando a enamina de interesse.



Esquema 12 – Mecanismo da reação de adição de Michael entre o acetilenodicarboxilato de dimetila e os derivados de anilina

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Procedimento geral das reações de adição de Michael para a obtenção de enaminas

Para uma solução de NbCl_5 (0,25 eq.) dissolvido em 5,0 mL de Acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionada uma solução contendo os correspondentes derivados de anilina (**1 a-h**) (1,0 mmol) e o acetilenodicarboxilato de dimetila (**2**) (1,0 mmol) em 3,0 ml de solvente anidro (CH_3CN). As reações foram realizadas em atmosfera de ar, à temperatura ambiente e em constante agitação. Os tempos reacionais foram de 24 horas. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com Acetato de Etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO_3 (1 x 10,0 mL) e NaCl (1 x 10,0 mL), secou-se com MgSO_4 anidro, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos formados (**3 a-h**) nas reações foram separados por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando como eluente hexano:acetato de etila 9,0:1,0.

4.2. Análises realizadas

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN ^1H** , 500 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-500 e os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN ^1H** , 400 MHz) em um espectrômetro Bruker DPX-400, no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (**RMN ^{13}C** , 100 MHz) e os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (**RMN ^{13}C** , 75 MHz) foram obtidos nos mesmos equipamentos (espectrômetro Bruker DPX-400 e DPX-300), utilizando a técnica Espectro de Carbono 13 Desacoplado de Hidrogênio **$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$** .

As análises por cromatografia em camada delgada (ccd) foram feitas utilizando-se placas de sílica gel 60 da Merck®. As purificações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando-se sílica gel 60 (70-230 mesh) da Merck®.

Os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados conforme métodos usuais (ARMAREGO; CHAI, 2009).

5. CONCLUSÕES

O estudo realizado nos permitiu verificar que o pentacloreto de nióbio é um ácido de Lewis bastante reativo nas reações de adição de Michael entre derivados de anilina e acetilenodicarboxilato de dimetila, fornecendo os produtos com bons rendimentos em condições reacionais suaves. Além disso, os resultados mostraram que o NbCl_5 promove as reações de adição com um excelente excesso estereoisomérico dos produtos que apresentam a configuração Z.

REFERÊNCIAS

ALVES, D. S.; SENA, M. M.; VIANA, F. A.; ROCHA, R. O. Organocatálise: Conceitos e Aplicações nas Reações de Aldol, Adição Conjugada e Henry. **Revista Processos Químicos**, p.64-78, 2011.

AMARANTE, G. W.; COELHO, F. **Química Nova**, v.32, n.2, p.469 - 481, 2009.

ANDRADE, C. K. Z. Niobium Pentachloride in Organic Synthesis: Applications and Perspectives. **Current Organic Synthesis**, v.1, p.333-353, 2004.

ANDRADE, C. K. Z.; AZEVEDO, N. R.; OLIVEIRA, G. R. **Synthesis**, n.7, p.0928 - 0936, 2002.

ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. O. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, n.4, v.3, p.271 - 280, 2006.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 6.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.

BROWN, D. The Chemistry of Niobium and Tantalum. **Comprehensive Inorganic Chemistry**, Oxford, v.3, p.553-622, 1973.

BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: ciência central**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. v.2. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry Part A: structure and mechanisms**. 5.ed. New York: Springer, 2007.

CHIN, C. M.; FERREIRA, E. I. **Química Nova**, n.1, v.22, p. 75 – 84, 1999.

DA SILVA, B. H. S. T.; MARTINS, L. M.; SILVA-FILHO, L. C. **Synlett**, n.13, v. 23, p.1973 – 1977, 2012.

DEMER, O. C.; BILLMEIER, R. A. **J. Chem. Soc.**, n.2, v. 64, p.464 - 465, 1942.

DOS SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C. **Synthesis**, n.21, v.44, p.3361 - 3365, 2012.

DOS SANTOS, W. H. et al. **Química Nova**, n.9, p. 1303 – 1307, 2013.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) Disponível em :
<<http://www.dpnm.gov.br>> .

DURMAZ, M.; SIRIT, A. **Tetrahedron**, n.23, v.24, p.1443, 2013.

FERRAZ, H. M. C.; PEREIRA, F. L. C. **Quim. Nova**, n.1, v. 27, p.89, 2004.

FERRAZ, H. M. C; GONÇALO, E. R. S. **Quim. Nova**, n.4, v. 30, p.957 - 964, 2007.

GROSSE, A. V.; IPATIEFF, V. N. **J. Org. Chem.**, n.6, v.1, p.559 - 566, 1937.

HOWARTH, J.; GILLESPIE, K. **Tetrahedron Lett.**, n.33, v.37, p.6011 - 6012, 1996.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. In Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, v.3, p.2444, 1996.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry. In: HUBERT-PFALZGRAF, L. G. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 1996, v.3, p.2444.

KAZI, S. A. et al. **Tetrahedron**, n.48, v.66, p.9461 - 9467, 2010.

KELLER, E.; FERLINGA, B. L. **Synlett.**, n.7, p.842 - 844, 1997.

KELLER, E.; FERLINGA, B. L. **Tetrahedron Lett.**, n. 11, v.37, p.1879 – 1882, 1996.

MATTOS, M. C.; MARZORATI, L. **Quím. Nova**, n.5, v. 22, p.710 – 714, 1999.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**: combo. 6.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

MOHRI, K. et al. **Heterocycles**, n.10, v.51, p.2377 - 2384, 1999.

PEARSON, R.G. **J. Am. Chem. Soc.**, n.22, v.85, p.3533 - 3539, 1963.

RANA, S.; BROWN. M.; DUTTA, A.; BHAUMIK, A.; MUKHOPADHYAY, C. **Tetrahedron Letters**, n.11, v.54, p.1317 - 1379, 2013.

RATHKE, M. W.; VOGIAZOGLU, D. **J. Org. Chem.**, n.16, v.52, p.3697 - 3698, 1987.

SANTOS, R. P.; DE AMORIM, M. B; LOPES, R. S. C.; LOPES, C. C.; **Química Nova**. n.2, v. 26, p.216 - 222, 2003.

SCHLEWITZ, J. H. In `` **Niobium and Niobium Compounds**`, *Encyclopedia of Chemical Technology*, v.17, p.43, 1996.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Spectrochimica Acta Part A**, n 1 – 2, v.61, p.171 - 176, 2004.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Lett. Org. Chem.**, n.4, v.1, p.360 - 364, 2004.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Synthesis** , n.20, v. 37, p.3529 - 3539, 2007.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Synthesis**, n.16, p.2527 - 2536, 2008.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Beil. J. Org. Chem.**, n.14, v.1, p.1 - 5, 2005.

SILVA-FILHO, L. C. et al. **Química Nova**, n.4,v. 31, p.763 - 766, 2008.

SILVA-FILHO, L. C.; FRENHE, M. **Orbital**, n.1, v.3, p.1 - 14, 2011.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica I**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

THORWIRTH, R.; STOLLE, A. **Synlett**, n.15, p.2200 - 2202, 2011.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Seção de Espectros

➤ Espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C

Espectro de RMN ^1H do composto 3a

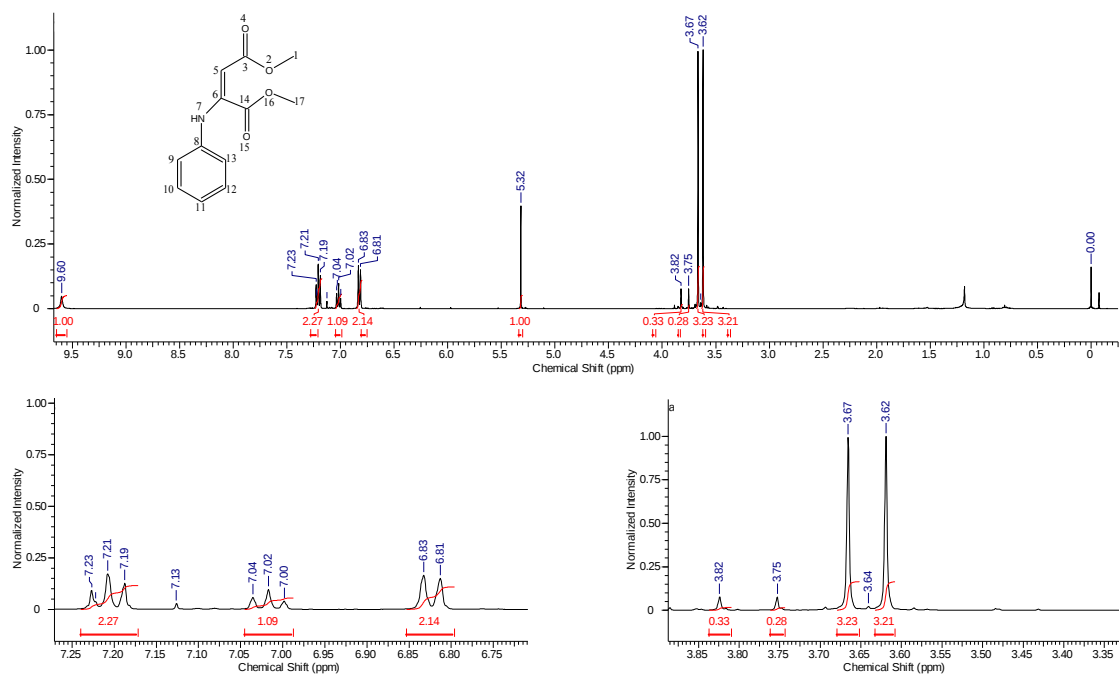


Tabela 1- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3a (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,60	H-7	s	
7,23-7.19	H-10 e H-12	m	
7,04-7.00	H-11	m	
6,83	H-9 e H-13	d	$J = 7,5 \text{ Hz}$
5,32	H-5	s	
3,67	H-17	s	
3,62	H-1	s	

Espectro de RMN ^{13}C do composto 3a

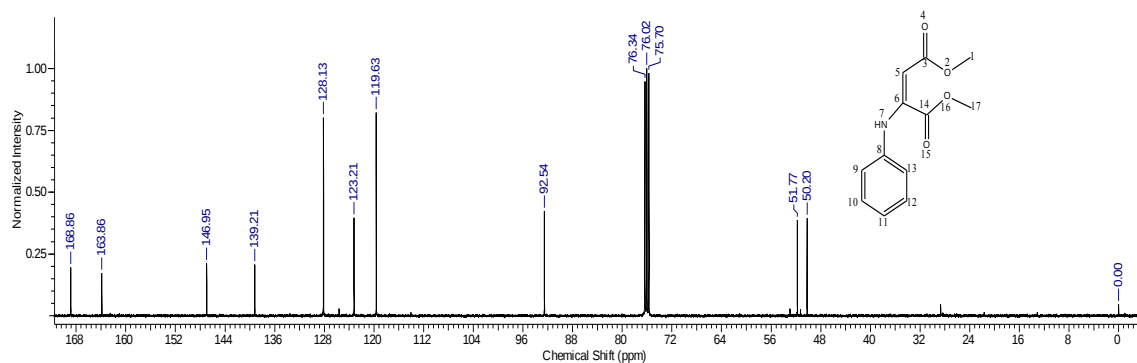


Tabela 2- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3a (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
168,9	C ₃
163,9	C ₁₄
146,9	C ₆
139,2	C ₈
128,1	C ₁₀ e C ₁₂
123,2	C ₁₁
119,6	C ₉ e C ₁₃
92,5	C ₅
51,7	C ₁₇
50,2	C ₁

Espectro de RMN ¹H do composto 3b

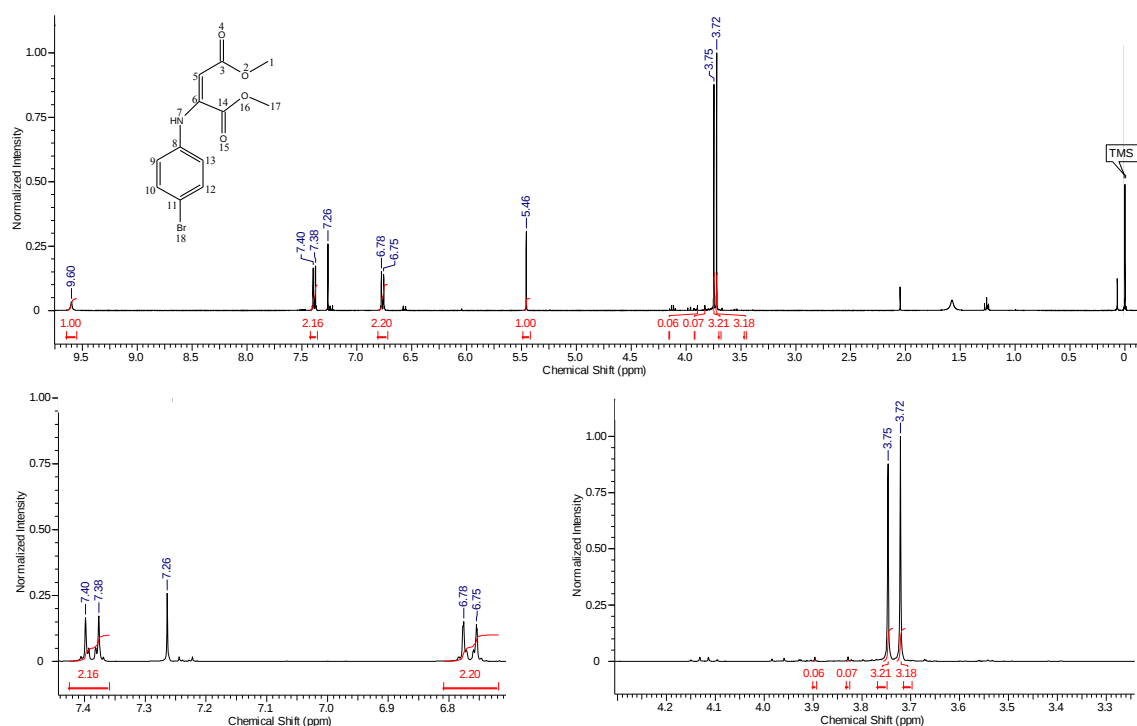


Tabela 3- Dados espectrais de RMN ¹H do composto 3b (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,60	H-7	s	
7,40	H-10 e H-12	d	J= 8,5 Hz
6,78	H-9 e H-13	d	J= 8,5 Hz
5,46	H-5	s	
3,75	H-17	s	
3,72	H-1	s	

Espectro de RMN ^{13}C do composto 3b

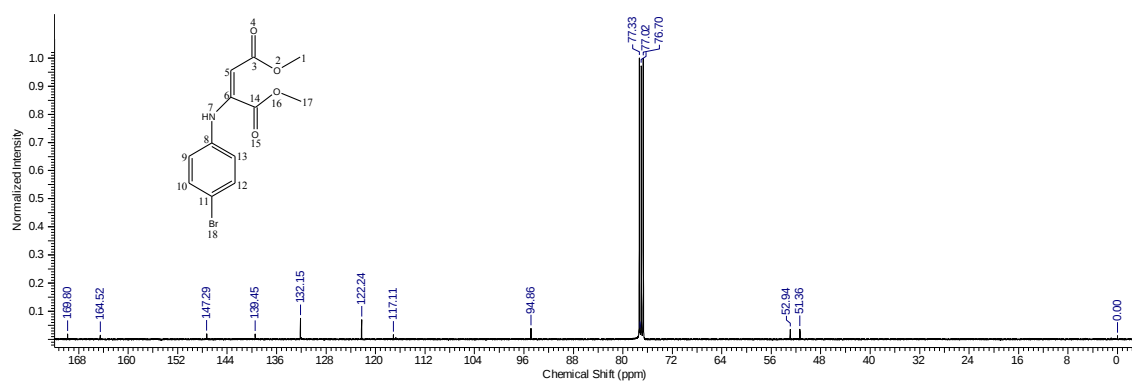


Tabela 4- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3b (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
169,8	C_3
164,5	C_{14}
147,3	C_6
139,4	C_8
132,1	C_{10} e C_{12}
122,2	C_{11}
117,1	C_9 e C_{13}
94,8	C_5
52,9	C_{17}
51,4	C_1

Espectro de RMN ^1H do composto 3c

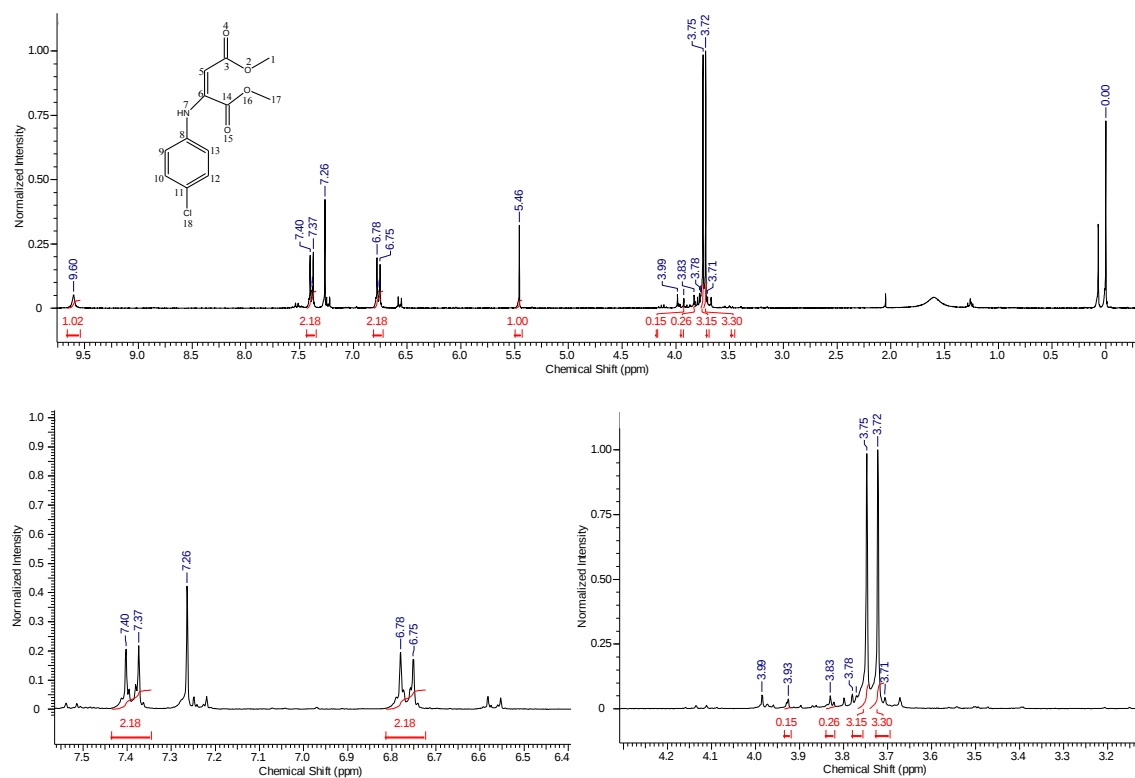


Tabela 5- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3c (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,60	H-7	s	
7,40	H-10 e H-12	d	$J = 8,5 \text{ Hz}$
6,78	H-9 e H-13	d	$J = 8,5 \text{ Hz}$
5,46	H-5	s	
3,75	H-17	s	
3,72	H-1	s	

Espectro de RMN ^{13}C do composto Cl

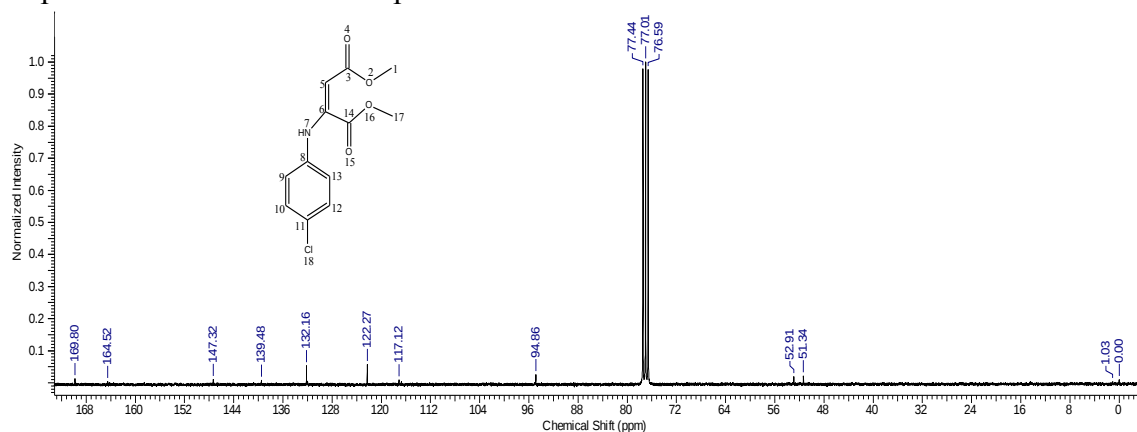


Tabela 6- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3c (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição
169,8	C ₃
164,5	C ₁₄
147,3	C ₆
139,5	C ₈
132,2	C ₁₀ e C ₁₂
122,2	C ₁₁
117,1	C ₉ e C ₁₃
94,8	C ₅
52,9	C ₁₇
51,3	C ₁

Espectro de RMN ¹H do composto 3d

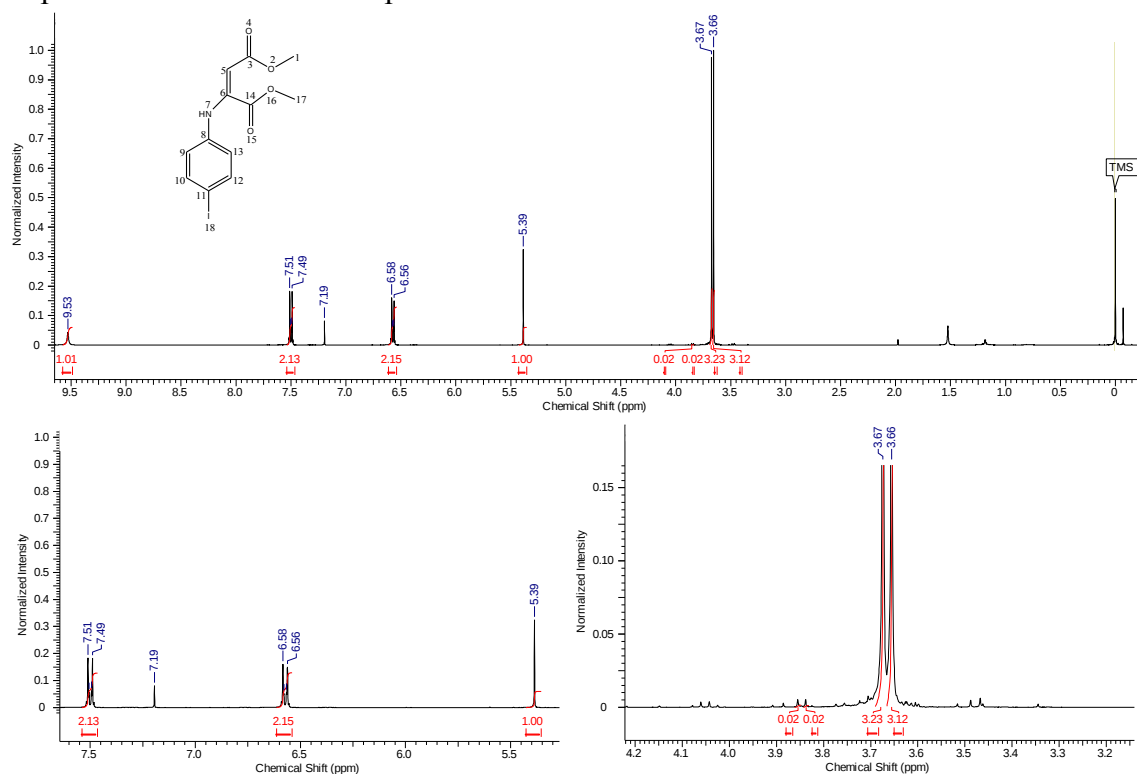


Tabela7 - Dados espectrais de RMN ¹H do composto 3d (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	<i>J</i> (Hz)
9,50	H-7	s	
7,51	H-10 e H-12	d	<i>J</i> = 8,5 Hz
6,58	H-9 e H-13	d	<i>J</i> = 8,5 Hz
5,39	H-5	s	
3,67	H-17	s	
3,66	H-1	s	

Espectro de RMN ^{13}C do composto 3d

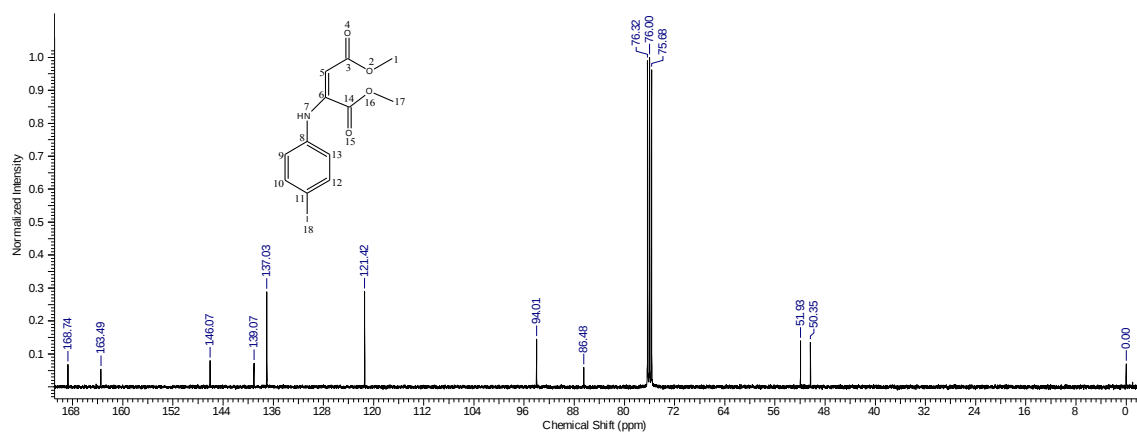


Tabela 8- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3d (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
168,7	C_3
163,5	C_{14}
146,1	C_6
139,1	C_8
137,0	C_{10} e C_{12}
121,4	C_{11}
94,0	C_9 e C_{13}
86,4	C_5
51,9	C_{17}
50,4	C_1

Espectro de RMN ^1H do composto 3e

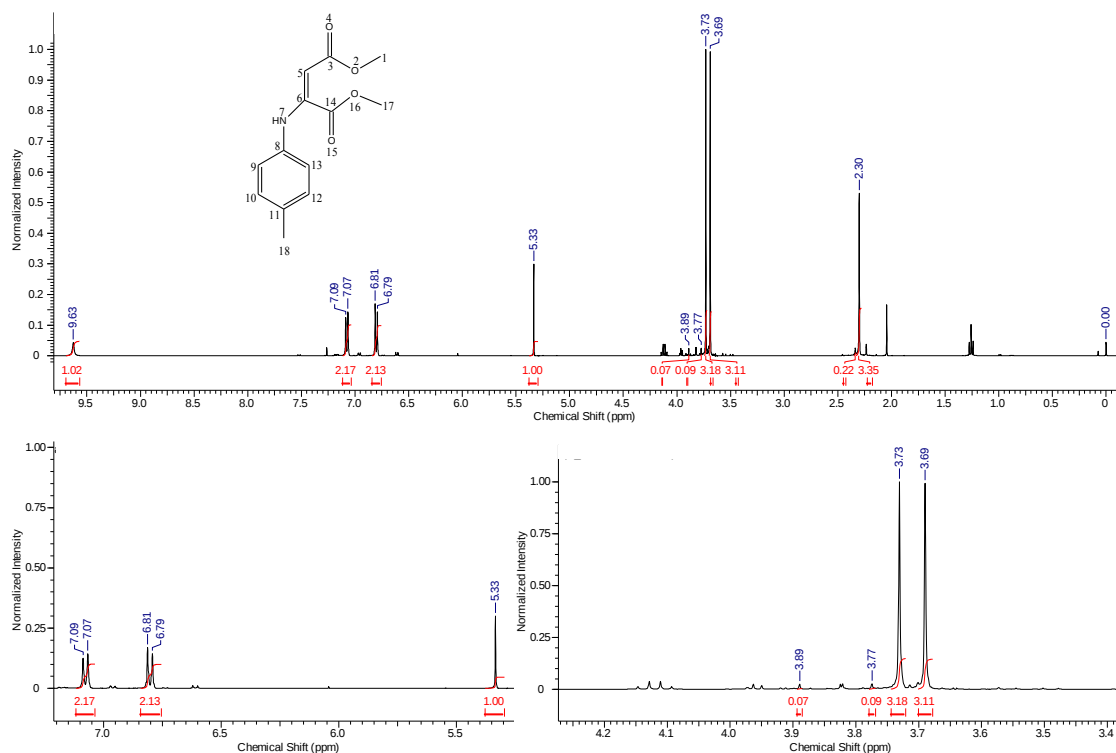


Tabela 9- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3e (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,63	H-7	s	
7,09	H-10 e H-12	d	$J = 8,0 \text{ Hz}$
6,81	H-9 e H-13	d	$J = 8,0 \text{ Hz}$
5,33	H-5	s	
3,73	H-17	s	
3,69	H-1	s	
2,30	H-18	s	

Espectro de RMN ¹³C do composto 3e

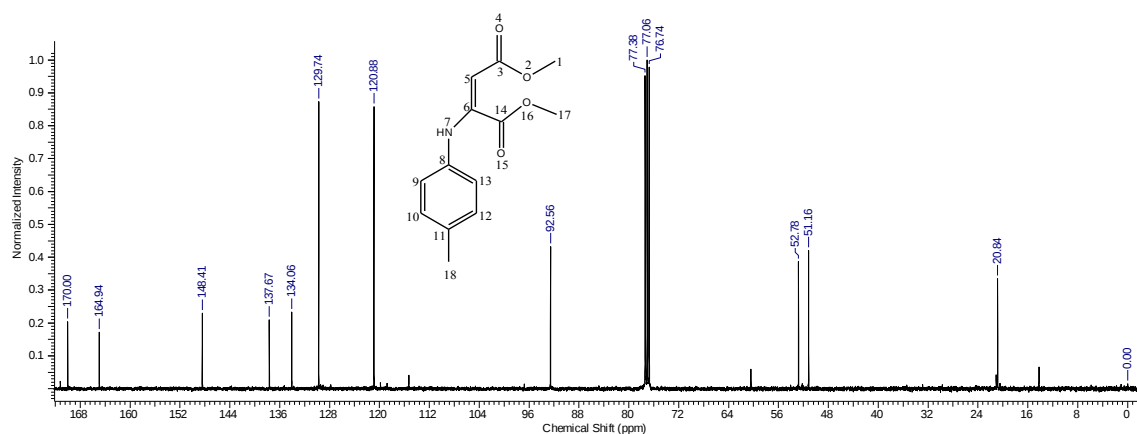


Tabela 10- Dados espectrais de RMN ¹³C do composto 3e (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição
170,0	C ₃
164,9	C ₁₄
148,4	C ₆
137,7	C ₈
134,1	C ₁₁
129,7	C ₁₀ e C ₁₂
120,8	C ₉ e C ₁₃
92,6	C ₅
52,8	C ₁₇
51,2	C ₁
20,8	C ₁₈

Espectro de RMN ^1H do composto 3f

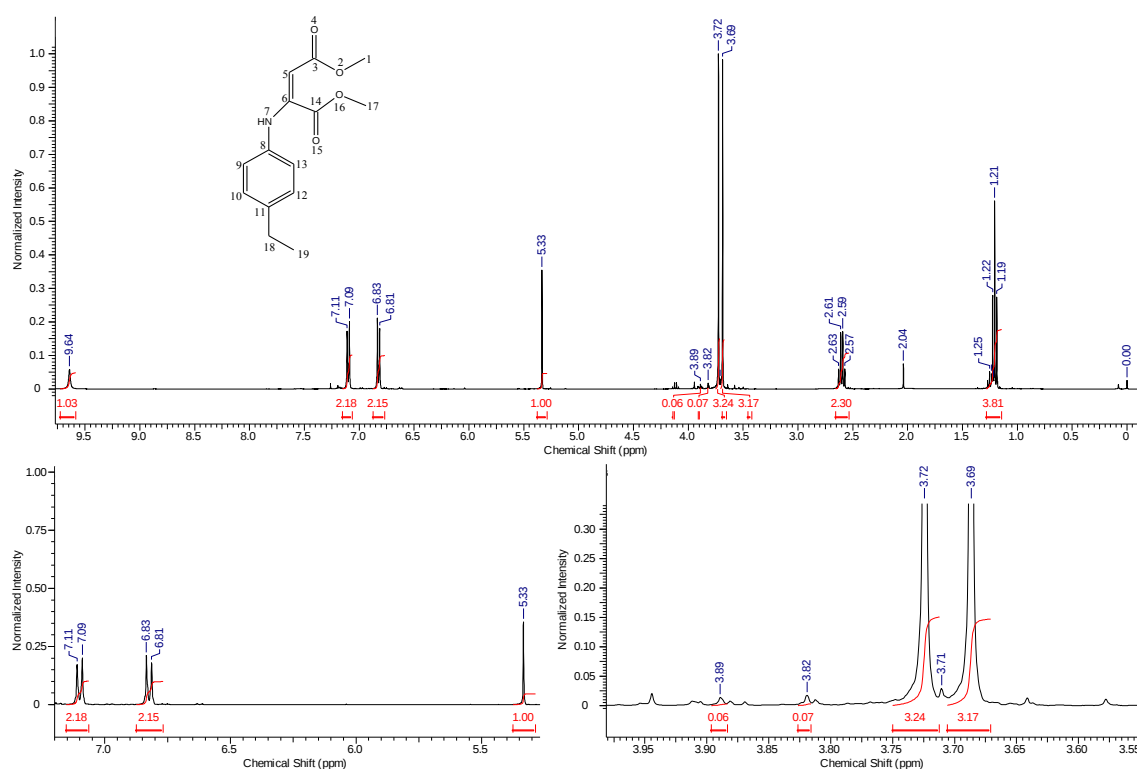


Tabela 11- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3f (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,64	H-7	s	
7,11	H-10 e H-12	d	$J= 8,5 \text{ Hz}$
6,83	H-9 e H-13	d	$J= 8,5 \text{ Hz}$
5,33	H-5	s	
3,72	H-17	s	
3,69	H-1	s	
2,60	H-18	q	$J= 7,5$
1,21	H-19	t	$J= 7,5$

Espectro de RMN ^{13}C do composto 3f

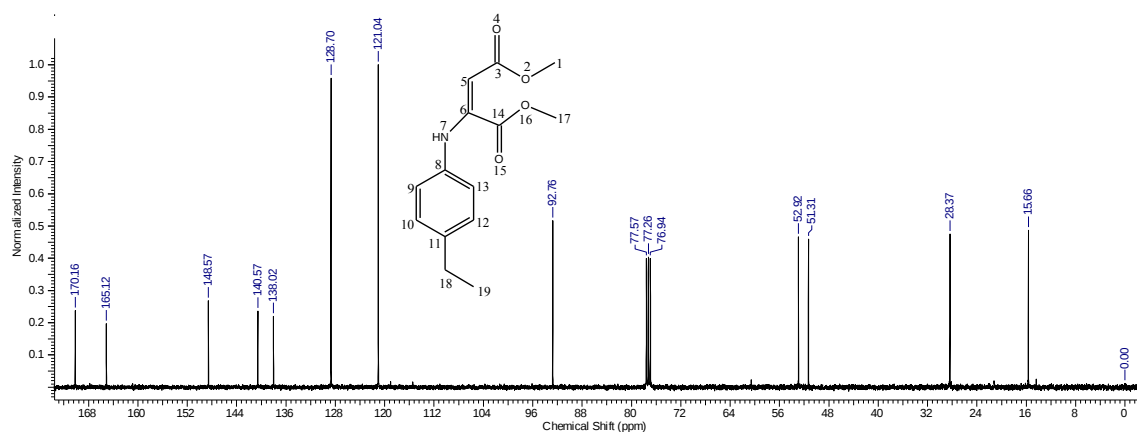


Tabela 12- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3f (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
170,2	C_3
165,1	C_{14}
148,5	C_6
140,6	C_8
138,0	C_{11}
128,7	C_{10} e C_{12}
121,0	C_9 e C_{13}
92,7	C_5
52,9	C_{17}
51,3	C_1
28,4	C_{18}
15,7	C_{19}

Espectro de RMN ^1H do composto 3g

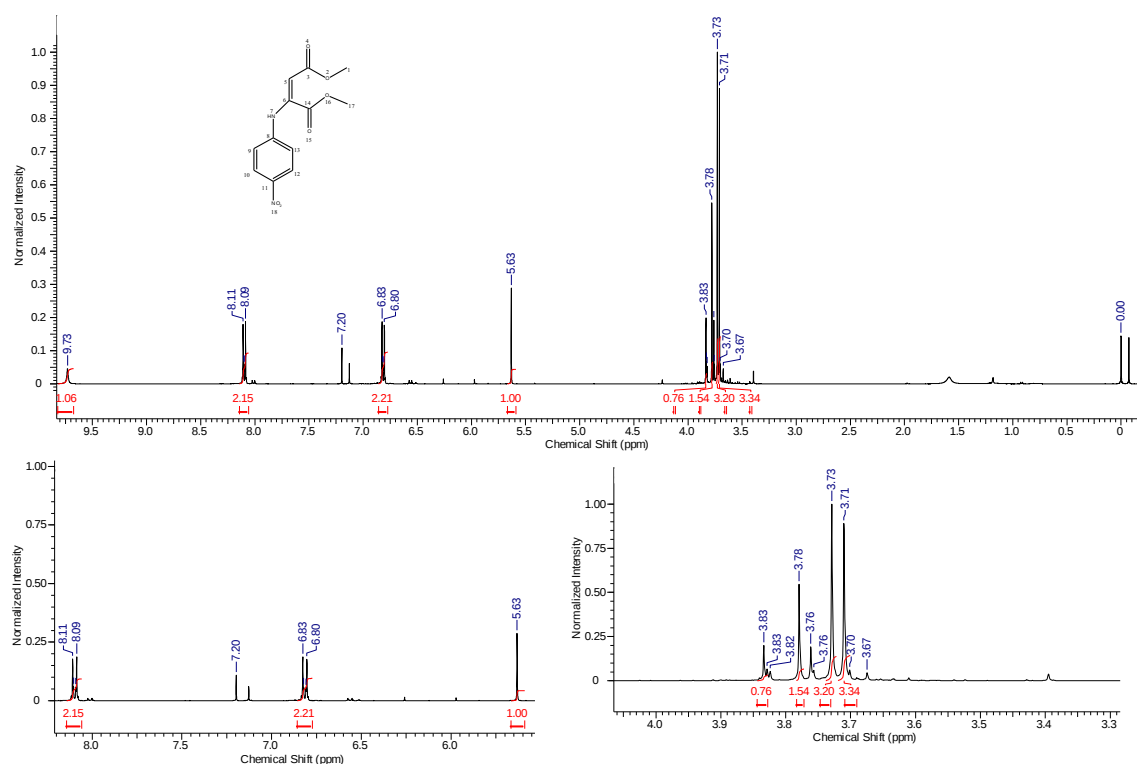


Tabela 13- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3g (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,70	H-7	s	
8,11	H-10 e H-12	d	$J = 8,8 \text{ Hz}$
6,83	H-9 e H-13	d	$J = 8,8 \text{ Hz}$
5,63	H-5	s	
3,73	H-17	s	
3,71	H-1	s	

Espectro de RMN ^{13}C do composto 3g

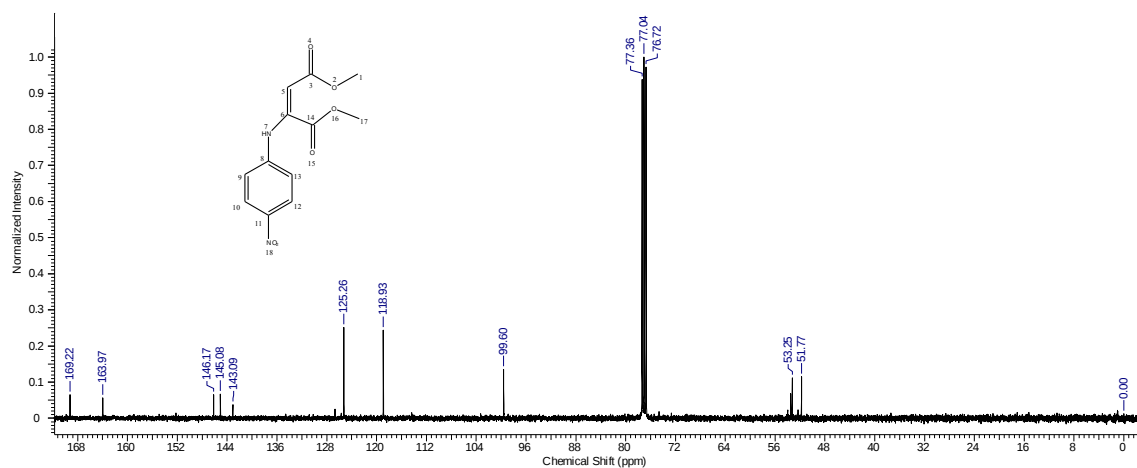


Tabela 14- Dados espectrais de RMN ^{13}C do composto 3g (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
169,8	C_3
164,5	C_{14}
147,3	C_8
139,4	C_6
132,1	C_{11}
122,2	C_{10} e C_{12}
117,1	C_9 e C_{13}
94,4	C_5
52,9	C_{17}
51,4	C_1

Espectro de RMN ^1H do composto 3h

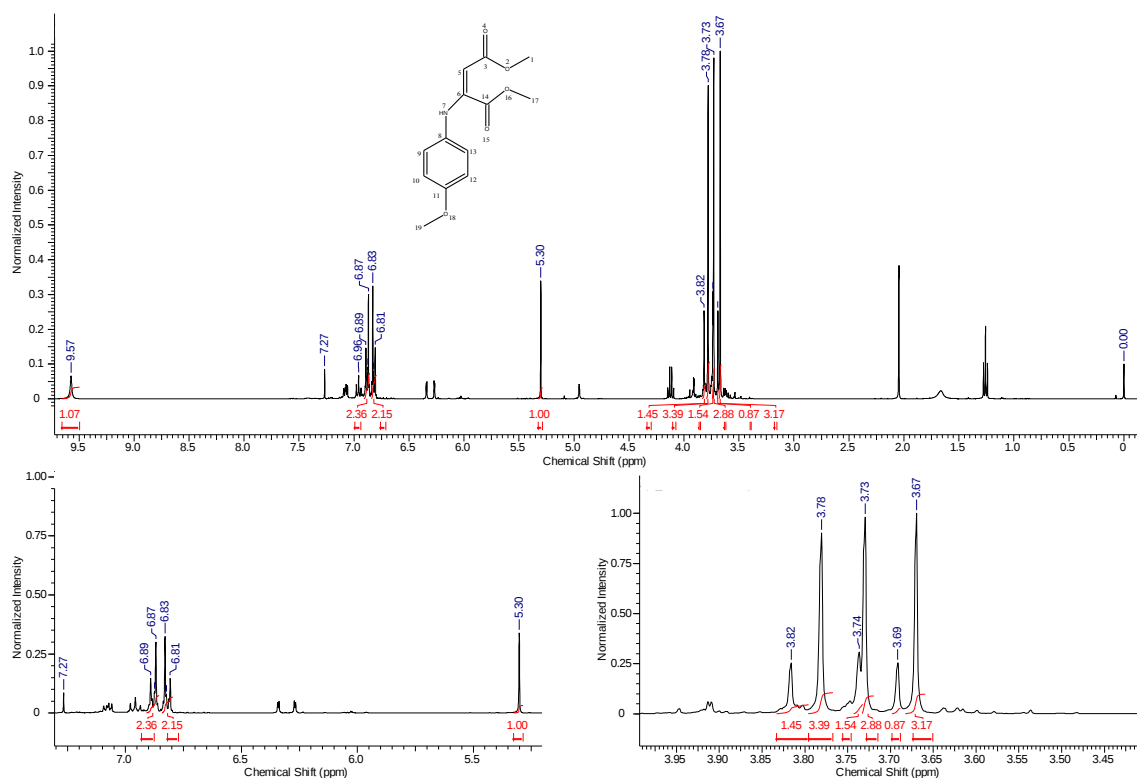


Tabela 15- Dados espectrais de RMN ^1H do composto 3h (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,57	H-7	s	
6,89	H-10 e H-12	d	$J = 8,8 \text{ Hz}$
6,83	H-9 e H-13	d	$J = 8,8 \text{ Hz}$
5,30	H-5	s	
3,78	H-17	s	
3,73	H-1	s	
3,67	H-18	s	

Espectro de RMN ¹³C do composto 3h

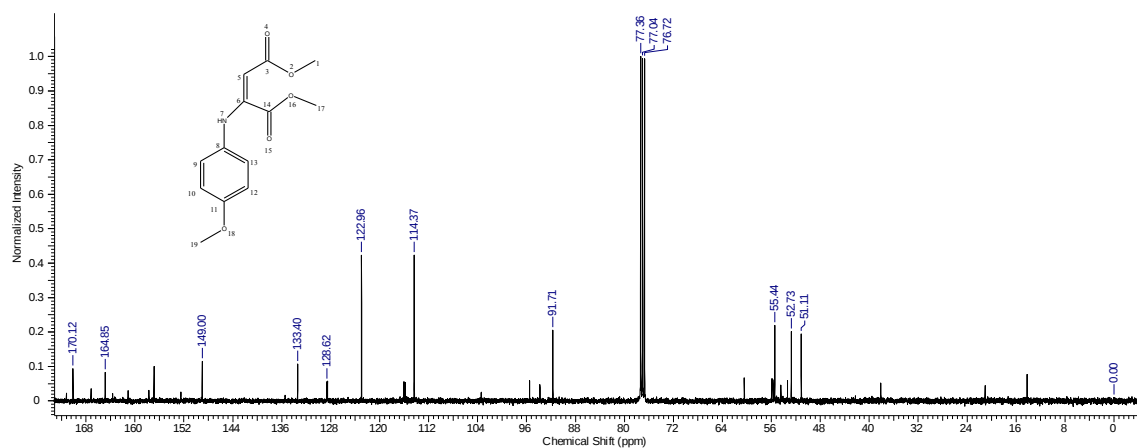
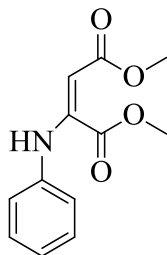


Tabela 16- Dados espectrais de RMN ¹³C do composto 3h (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição
170,1	C ₃
164,8	C ₁₄
149,0	C ₆
133,4	C ₈
128,6	C ₁₁
122,9	C ₁₀ e C ₁₂
114,4	C ₉ e C ₁₃
91,7	C ₅
55,4	C ₁₇
52,7	C ₁
51,1	C ₁₈

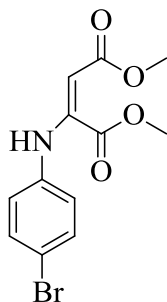
Dados Espectroscópicos

Composto 3a: Dimethyl 2-(phenylamino)maleate



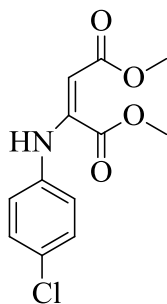
(sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,60 (s, 1H); 7,21 (m, 2H); 7,02 (m, 1H); 6,83 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H); 5,32 (s, 1H), 3,67 (s, 3H); 3,62 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 168,9; 163,9; 146,9; 139,2; 128,1; 123,2; 119,6; 92,5; 51,7; 50,2.

Composto 3b: Dimethyl 2-((4-bromophenyl)amino)maleate



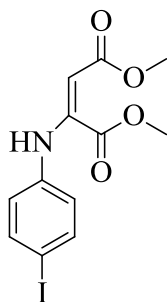
(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,60 (s, 1H); 7,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 6,78 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 5,46 (s, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,72 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 169,8; 164,5; 147,3; 139,4; 132,1; 122,2; 117,1; 94,8; 52,9; 51,4.

Composto 3c: Dimethyl 2-((4-chlorophenyl)amino)maleate



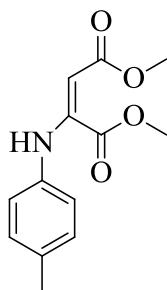
(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,60 (s, 1H); 7,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 6,78 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 5,46 (s, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,72 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 169,8; 164,5; 147,3; 139,5; 132,2; 122,2; 117,1; 94,8; 52,9; 51,3.

Composto 3d: Dimethyl 2-((4-iodophenyl)amino)maleate



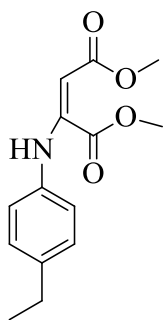
(Sólido amarelo) RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 9,50 (s, 1H); 7,51 (d, $J=8,5$ Hz, 2H); 6,58 (d, $J=8,5$ Hz, 2H); 5,39 (s, 1H); 3,67 (s, 3H); 3,66 (s, 3H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 168,7; 163,5; 146,1; 139,1; 137,0; 121,4; 94,0; 86,4; 51,3; 50,4.

Composto 3e: Dimethyl 2-(*p*-tolylamino)maleate



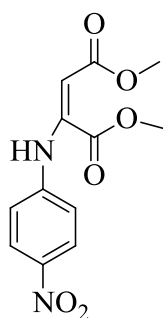
(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,63 (s, 1H); 7,09 (d, $J=8,0$ Hz, 2H); 6,81 (d, $J=8,0$ Hz, 2H); 5,33 (s, 1H); 3,73 (s, 3H); 3,69 (s, 3H); 2,30 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 170,0; 164,9; 148,4; 137,7; 134,1; 129,7; 120,8; 92,6; 52,8; 51,2; 20,8.

Composto 3f: Dimethyl 2-((4-ethylphenyl)amino)maleate



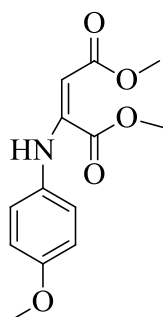
(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,64 (s, 1H); 7,11 (d, $J=8,3$ Hz, 2H); 6,83 (d, $J=8,3$ Hz, 2H); 5,33 (s, 1H); 3,72 (s, 3H); 3,69 (s, 3H); 2,60 (q, $J=7,5$ Hz, 2H); 1,21 (t, $J=7,5$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 170,2; 165,2; 148,5; 140,6; 138,0; 128,7; 121,0; 92,7; 52,9; 51,3; 28,4; 15,7.

Composto 3g: Dimethyl 2-((4-nitrophenyl)amino)maleate



(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,70 (s, 1H); 8,11 (d, J = 8,8 Hz, 2H); 6,83 (d, J = 8,8 Hz, 2H); 5,63 (s, 1H); 3,73 (s, 3H); 3,71 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 169,8; 164,5; 147,3; 139,4; 132,1; 122,2; 117,1; 94,8; 52,9; 51,4.

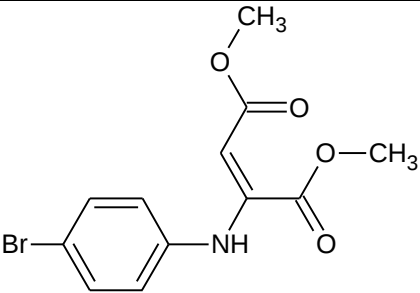
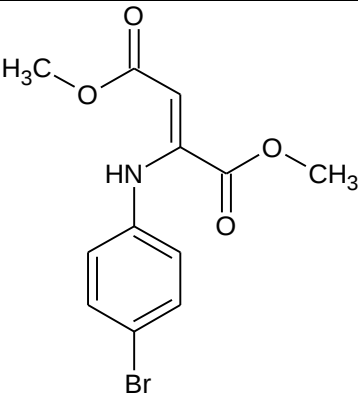
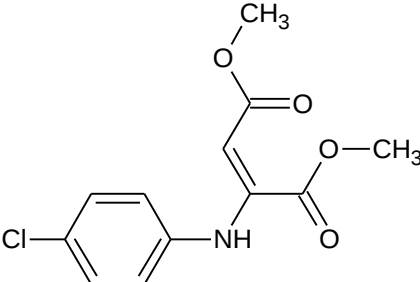
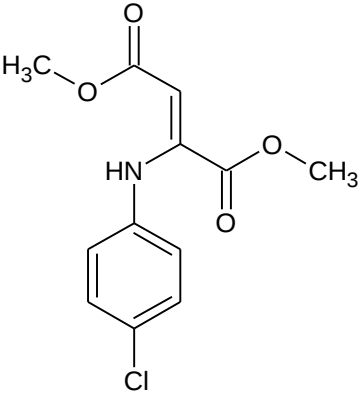
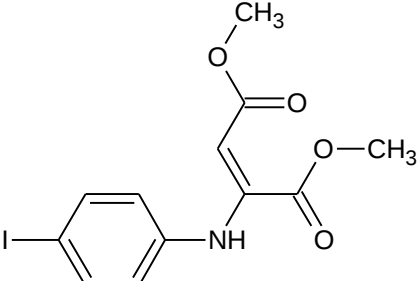
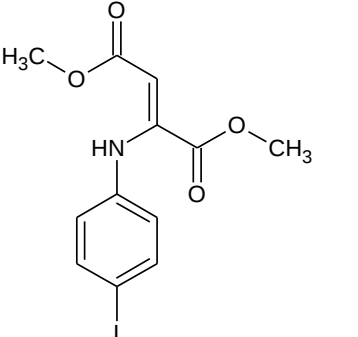
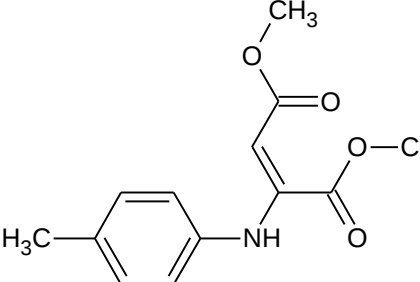
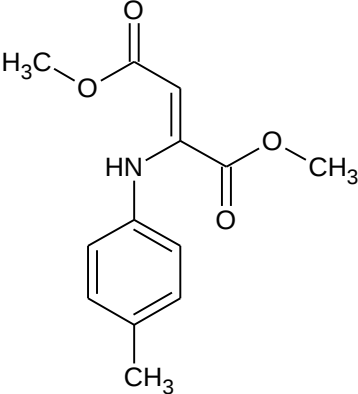
Composto 3h: Dimethyl 2-((4-methoxyphenyl)amino)maleate

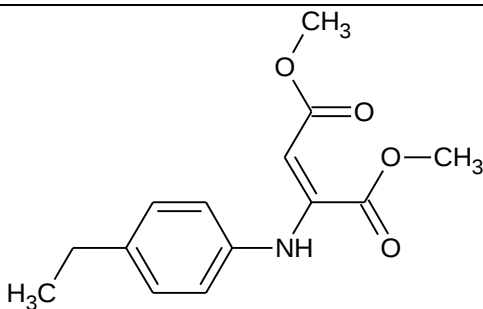
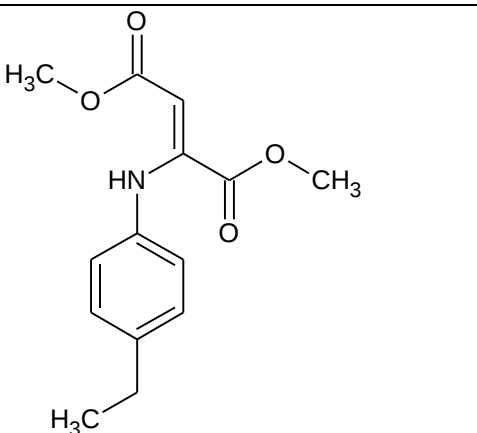
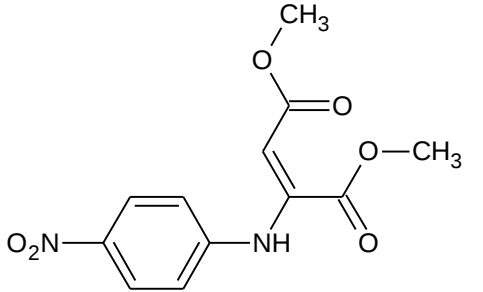
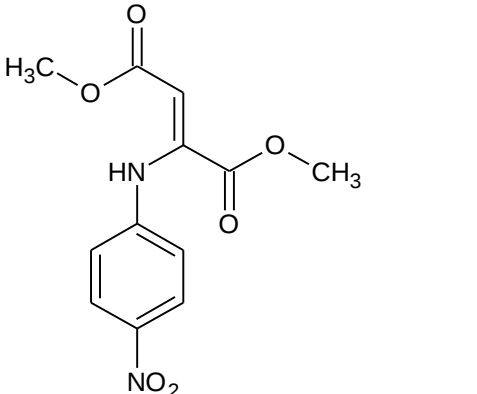
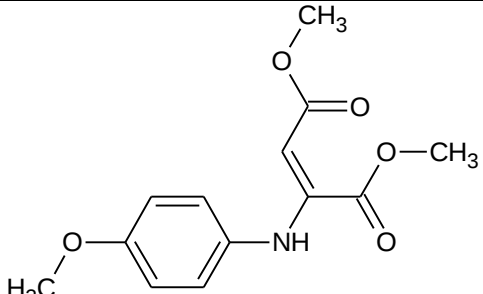
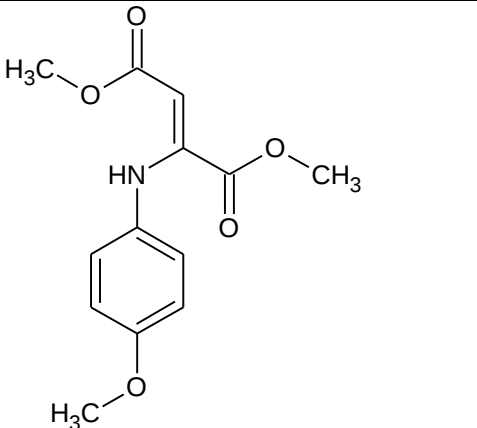


(Sólido amarelo) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,57 (s, 1H); 6,89 (d, J = 8,8 Hz, 2H); 6,83 (d, J = 8,8 Hz, 2H); 5,30 (s, 1H); 3,78 (s, 3H); 3,73 (s, 3H); 3,67 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 170,1; 164,8; 149,0; 133,4; 128,6; 122,9; 114,4; 91,7; 55,4; 52,7; 51,1.

Resultados obtidos para as enaminas

		Rendimento (%)	
Enaminas		E	Z
		16	84
Dimethyl (2E)-2-(phenylamino)but-2-enedioate	Dimethyl (2Z)-2-(phenylamino)but-2-enedioate		

 Dimethyl (2E)-2-[(4-bromophenyl)amino]but-2-enedioate	 Dimethyl (2Z)-2-[(4-bromophenyl)amino]but-2-enedioate	8	92
 Dimethyl (2E)-2-[(4-chlorophenyl)amino]but-2-enedioate	 Dimethyl (2Z)-2-[(4-chlorophenyl)amino]but-2-enedioate	9	91
 Dimethyl (2E)-2-[(4-iodophenyl)amino]but-2-enedioate	 Dimethyl (2Z)-2-[(4-iodophenyl)amino]but-2-enedioate	8	92
 Dimethyl (2E)-2-[(4-methylphenyl)amino]but-2-enedioate	 Dimethyl (2Z)-2-[(4-methylphenyl)amino]but-2-enedioate	8	92

Dimethyl (2 <i>E</i>)-2-[(4-methylphenyl)amino]but-2-enedioate		Dimethyl (2 <i>Z</i>)-2-[(4 methylphenyl)amino]but-2-enedioate		9	91
Dimethyl (2 <i>E</i>)-2-[(4-ethylphenyl)amino]but-2-enedioate		Dimethyl (2 <i>Z</i>)-2-[(4-ethylphenyl)amino]but-2-enedioate		24	76
Dimethyl (2 <i>E</i>)-2-[(4-nitrophenyl)amino]but-2-enedioate		Dimethyl (2 <i>Z</i>)-2-[(4-nitrophenyl)amino]but-2-enedioate		38	62

