

## COMUNICACION ORIGINAL

## REARREGLO PROTOTROPICO EN AMIDAS METALICAS

JOSE ANTONIO CHAMIZO (1)(2), MICHAEL F. LAPPERT (2)  
y ROBERTO SALCEDO (3)

(1) Div. de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.  
(2) School of Chemistry and Molecular Sciences University of Sussex  
(3) Instituto de Química, UNAM.

## RESUMEN

Un rearrreglo prototrópico ha sido inducido en las reacciones de metalación de la  $N, N'$ -bis (alil) etilendiamina con  $LiBu^n(tmeda)$ , el cual ha sido estudiado teóricamente empleando el método MNDO.

## ABSTRACT

A prototropic rearrangement has been induced in lithiation of  $N, N'$ -bis(allyl) ethylenediamine with  $LiBu^n(tmeda)$ . The process was theretically studied using the MNDO method.

## INTRODUCCION

La metalación de aminas ha suscitado en los últimos años un gran interés, una vez que la variedad de estructuras posibles para las amidas obtenidas, así como sus posteriores reacciones de transmetalación son muy variadas (1). De los diversos agentes metalantes,  $LiBu^n(tmeda)$  ( $tmeda$ =tetrametil etilendiamina) tiene la ventaja de generar especies sólidas cristalinas, además de ser superior en su capacidad de metalación que el  $Li$  o el  $BuLi^n$  (2).

En este trabajo reportamos los resultados teórico prácticos obtenidos del estudio de la reacción de metalación de la  $N, N'$ -bis(alil) etilendiamina con  $LiBu^n(tmeda)$ .

La adición de 1 equivalente de  $LiBu^n(tmeda)$  en hexano a  $N, N'$ -bis(alil)etilendiamina induce en ésta, además de la esperada reacción de metalación, un arreglo prototrópico en uno de los sustituyentes alilo, obteniéndose el compuesto (1) (Figura 1) como un sólido blanco-amarillo cristalino muy sensible al aire (Rendimiento 56%,  $RMN^7Li$  relativo a  $LiNO_3 = 0.466$  p.p.m. en  $C_6D_6$ ). Cuando son dos los equivalentes de  $LiBu^n(tmeda)$  empleados, se obtiene la diamina (2), donde ahora, ambos sustituyentes alilo se han rearrreglado. La reacción del compuesto (2) con clorotrimetil silano da lugar a la amina terciaria correspondiente (3) (Rendimiento 68 %, P.E.  $70^\circ C(0.05$  torr)1 y a  $LiCl(tmeda)$  como subproducto.

La caracterización de los nuevos productos obtenidos se realizó por las técnicas convencionales para el manejo de productos sensibles al aire (Tabla 1). En particular el rearrreglo prototrópico fue identificado a través de experimentos de

desacoplamiento selectivo en RMN protónica y por RMN de  $^{13}C$  que, en su versión de spin-eco da información definitiva sobre la estructura propuesta (Figura 2).

Este tipo de rearrreglo en sustratos semejantes ha sido informado como resultado de reacciones fotoquímicas en presencia de  $Fe(CO)_5$  (3) o por catálisis básica empleando principalmente  $KOBu^t$  en DMSO (4).

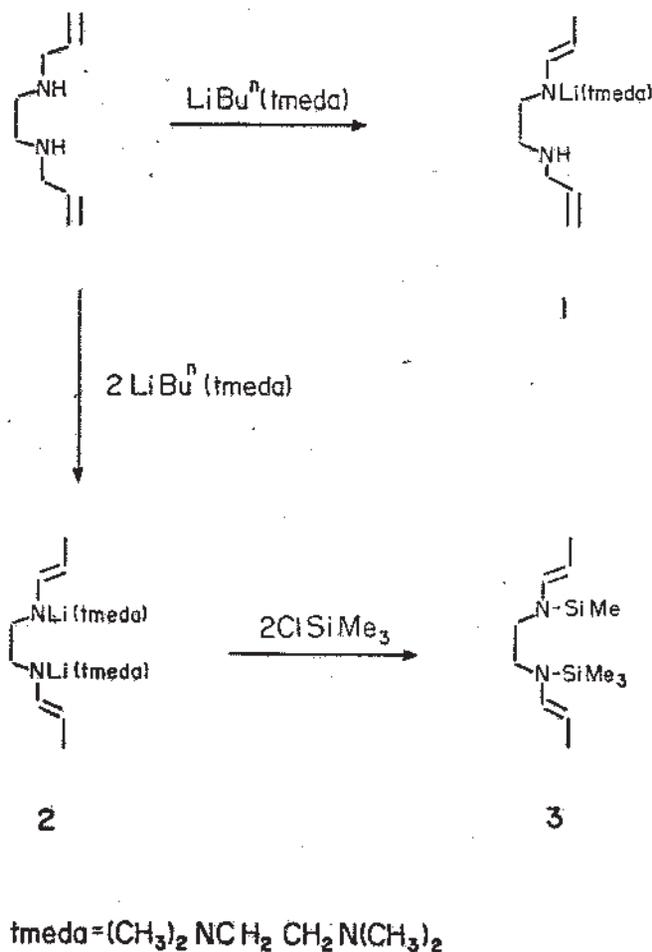


FIGURA 1  
Metalación y rearreglo de la  $N, N'$ -bis (alil)etilendiamina

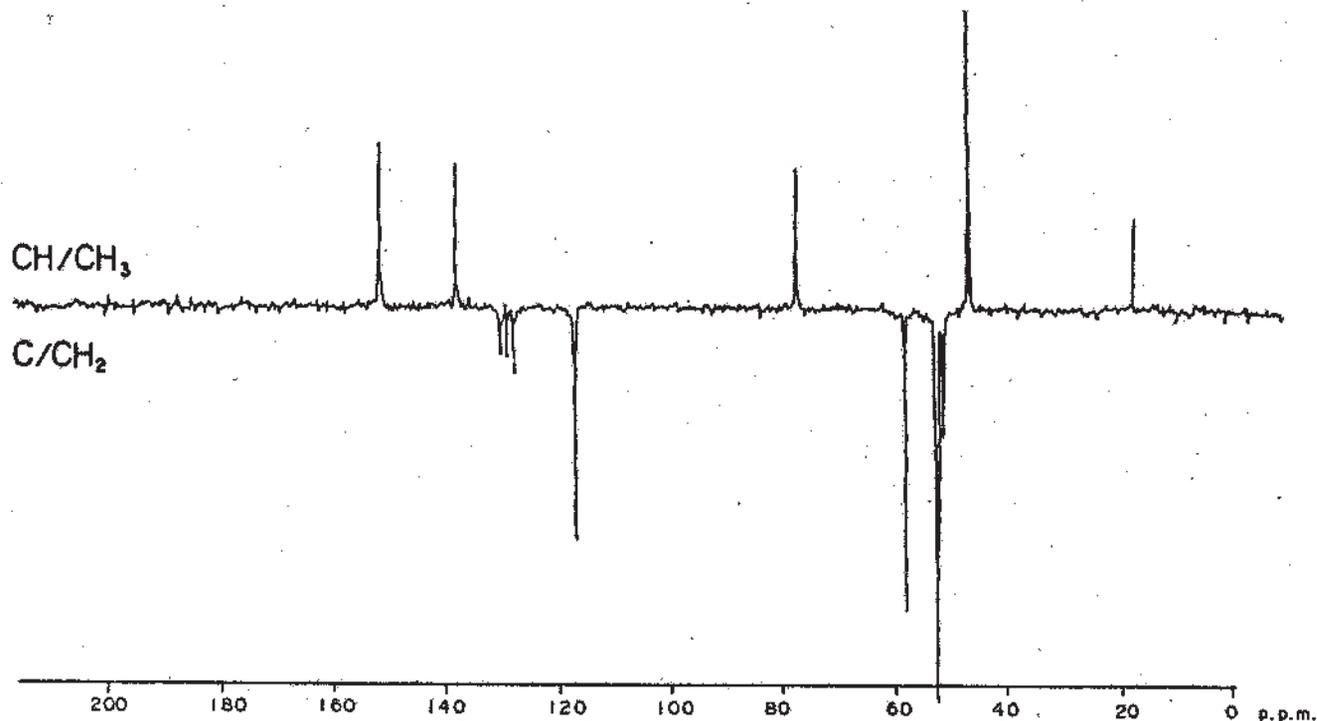


FIGURA 2  
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en su versión de spin-eco mostrando la diferencia entre átomos de carbón primarios y terciarios de los secundarios y cuaternarios.

El equilibrio entre la alilamina y la enamina fue estudiado teóricamente empleando el método semiempírico MNDO (5) cuyos resultados son equivalentes y en ocasiones superiores a los obtenidos con métodos *ab initio* (6). Para ello se optimizó completamente la geometría de los iones  $(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2)^+$  y  $(\text{CH}_3\text{NCHCH}_2)^+$  los cuales fueron empleados como modelo. En la Figura 3 aparece

la representación gráfica de las geometrías optimizadas con algunos de los órdenes de enlace más importantes, así como los esquemas del HOMO para ambos iones. Aquí además de observar una geometría *cis* para la enamina se puede apreciar la conjugación del par solitario del N con la doble ligadura en el antepenúltimo orbital ocupado (HOMO-2) de esta especie, lo cual no sucede con el alilo. Esto se evidencia en los órdenes de enlace NC y CC vinílico de la enamina. Así, del cálculo de

TABLA 1  
Caracterización de los productos reportados

Producto	Microanálisis <sup>a</sup>		
	C	H	N
1	52.8 (53.6)	11.2 (12.1)	18.3 (18.8)
2	50.3 (59.1)	11.6 (11.3)	9.7 (9.9)

Producto	RMN $^{13}\text{C}$ <sup>b</sup>	
	$\text{N(CH}_2)_2\text{N}$	Otros
1	2.56-3.1e	$\text{CH}_2\text{CHCH}$ 3.9e
		$\text{CH}_2\text{CHCH}$ 6.3d $\Delta = 12.1 \text{ H}_\alpha$
2	3.9e	$\text{SiMe}_3$ 6.2
		$\text{CH}_3$ 1.7

Producto	RMN $^{15}\text{N}$ <sup>b</sup>	
	$\text{N(CH}_2)_2\text{N}$	Otros
1	50.9, 52.0	$\text{CH}_2$ 17.3
		$\text{CH}_2\text{CH}$ 150.3 C=N 76.5
2	43.42	$\text{CH}_2$ 16.1
		$\text{CH}_2\text{CH}$ 134.7 C=N 94.5

<sup>a</sup> Valores calculados en paréntesis  
<sup>b</sup>  $\text{C}_2\text{D}_6$  como disolvente,  $\delta$  en p.p.m.

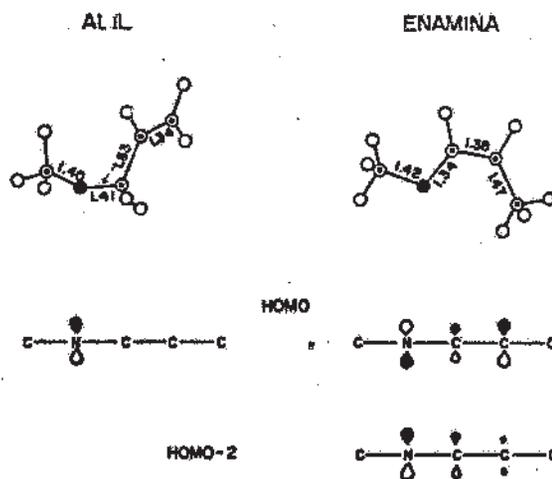


FIGURA 3 - Representación gráfica de la geometría (obtenida con el programa Molecular Graphics en una computadora IBM PC) y de algunos orbitales moleculares de los iones modelo calculados. Los números corresponden a órdenes de enlace.

Los calores de formación para estos iones modelo la reacción



se predice exotérmica en  $110\text{kJ mol}^{-1}$  (el error promedio de MNDO en el cálculo de calores de formación es entre  $25.1$  y  $26.4\text{ kJ mol}^{-1}$  (6)).

El valor de la constante de acoplamiento vinílico  $J_{\text{ab}} = 12.1\text{ Hz}$  encontrado para el compuesto (1) es más cercano al informado para la especie trans  $\text{Et}_2\text{NCHCHCH}_3$  ( $J_{\text{ab}} = 12.7\text{ Hz}$ ) que la cis ( $J_{\text{ab}} = 8.6\text{ Hz}$ ) (7), de ahí que a pesar de que la geometría cis sea la más estable para el anión modelo  $(\text{CH}_2\text{NCHCHCH}_2)^-$  la interacción del N con el voluminoso grupo Li (tmeda) provoca que experimentalmente la estructura de la enamina litiada corresponda al menos estable isómero trans.

Estudios teóricos en un sistema cercano (MNDO, anión crotilo) (8) indican que para esa especie la diferencia de energía entre ambos isómeros es solamente de  $1.48\text{ kJ mol}^{-1}$ , barrera que puede ser fácilmente superada cuando hay interacciones estéricas importantes, como en este caso.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de Ar empleando la técnica Schlenk. Los disolventes empleados son estrictamente anhidros. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker WP 8057 (80MHz). Los cálculos teóricos se realizaron en una computadora Burroughs 7800.

Preparación de  $\text{Li}(\text{N}(\text{CHCHMe})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2))$  (tmeda) (1). A una solución en hexano de LiBu

(tmeda) (LiBu 6.25 ml, 10 mmol; tmeda 1.6g, 10 mmol) se le añadió lentamente N, N - Bis(alil) etilendiamina (1.4 g, 10 mmol) a  $0^\circ\text{C}$ . De la mezcla a temperatura ambiente precipitan cristales amarillentos a temperatura ambiente. Después de filtrarlos y lavarlos dos veces con pentano se obtienen 1.6 g de (1).

El compuesto (2) fue obtenido como una espuma después de diversos e infructuosos intentos de cristalizarlo. Fue caracterizado por RMN protónica y de  $^{13}\text{C}$  así como por la preparación de su derivado bis trimetil silado (3).

Preparación de  $((\text{MeCHCH})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2)_2$  (3). A una solución en hexano de  $\text{Li}_2(\text{N}(\text{CHCHMe})\text{CH}_2)_2$  (tmeda)<sub>2</sub> (2) (lg. 2.6 mmol) se le adicionó lentamente una solución de  $\text{SiClMe}_3$  (0.78g, 7.2 mmol) en hexano. Después de filtrar el precipitado blanco y eliminar al vacío los volátiles, el aceite crudo fue destilado a presión reducida para dar 0.5 g de (3).

#### REFERENCIAS

1. M.F.Lappert, P.P.Power, A.R.Sanger and R.C.Srivastava "Metal and metalloid amides", Ellis Horwood, Chichester, 1980.
2. M.F.Lappert, L.M.Engelhardt, C.L.Raston and A.H.White, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1982, 1323.
3. A.J.Hubert, P.Moniotte, G.Goebbels, R.Warin and P.Teysié, *J.Chem.Soc. Perkin II*, 1973, 1954.
4. R.Gigg and R. Connart, *Carbohydr. Res.*, 1982, 100, C5.
5. M.J.S.Dewar and W.Thiel, *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, 99, 4899.
6. M.J.S.Dewar and W.Thiel, *J.Am.Chem.Soc.*, 1985, 107, 3898.
7. J.Sauer and H.Prahl, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 1917.
8. M.J.S.Dewar and D.J.Nelson, *J.Org.Chem.*, 1982, 47, 2614.



FABRICANTE DE TEREFTALATO DE DIMETILO (DMT) Y  
ACIDO TEREFTALICO (TPA) Y EXPORTADOR DESDE 1976  
DE AMBOS PRODUCTOS A EUROPA, ASIA Y AMERICA DEL SUR.

ESTAS MATERIAS PRIMAS SE UTILIZAN EN LA FABRICACION  
DE FIBRAS POLIESTER, PELICULA, PET PARA BOTELLA  
Y PLASTICOS DE INGENIERIA.

PLANTA: ALTAMIRA, TAMAULIPAS

OFICINA MATRIZ: BELISARIO DOMINGUEZ Nº 2002  
COL. OBISPADO - MONTERREY, N.L.  
C.P. 64060 - TEL.: 46-31-12

OFICINA EN MEXICO D.F.: FUENTE DEL AMOR Nº 31  
COL. FUENTES DEL PEDREGAL  
C.P. 14140 MEXICO D.F.  
TEL.: 652-51-76