

SINTESIS DE N-DERIVADOS DEL ANHIDRIDO 3-AMINOFTALICO

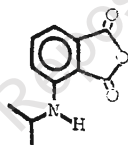
F. Walls, J. Senosiain y M. Salmón*

Contribución No. 295 del Instituto de Química.

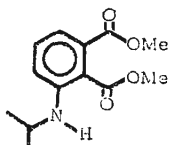
Recibido, mayo 7 de 1969.

Se encuentra descrita en la literatura la obtención de anhídrido 3-aminoftálico por hidrogenación de anhídrido 3-nitroftálico.¹ También se encuentran descritos numerosos métodos para obtener N-alquilaril aminas.² En el presente trabajo se describen las constantes físicas de varios derivados del anhídrido 3-aminoftálico, que se caracterizan sobre todo, por su intenso color amarillo en luz visible y fluorescencia azul-verde en luz ultravioleta. Esta fluorescencia disminuye cuando se forman los ésteres.

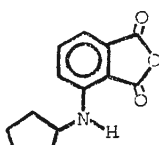
Los compuestos sintetizados y caracterizados y que no se han encontrado descritos en la literatura fueron los siguientes:



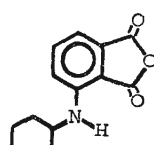
1



1 A

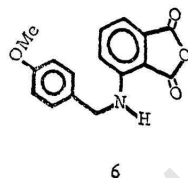
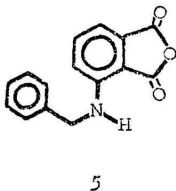
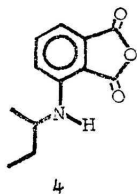


2



3

* Tomado en parte de una tesis que presentó Juan Senosiain a la Facultad de Química de la U.N.A.M., para obtener el título de Químico.



PARTE EXPERIMENTAL*

Anhídrido N-isopropil-3-aminofáltico 1. La única modificación que se hizo al método de Eliel,¹ fue que se empleó óxido de platino en vez de níquel Raney como catalizador en la hidrogenación: se disolvieron 5 g de anhídrido 3-nitroftáltico² en 10 ml de acetona y 150 ml de metanol y se hidrogenaron con 50 mg de PtO₂ a una presión de 3 atmósferas, a temperatura ambiente durante 3 horas. Se filtró, evaporó y cromatografió en 200 g de sílice. Las fracciones 2 a 27, eluidas con benceno, produjeron 3.5 g de un producto amarillo. Las fracciones 28 a 36, eluidas con B-AEt 95-5 produjeron 1.6 g de anhídrido 3-aminofáltico, p. f. 193-194°, λ máx. 203 (13 900), 249 (16 500) y 388 mμ (4 700). IR, Fig. 1.

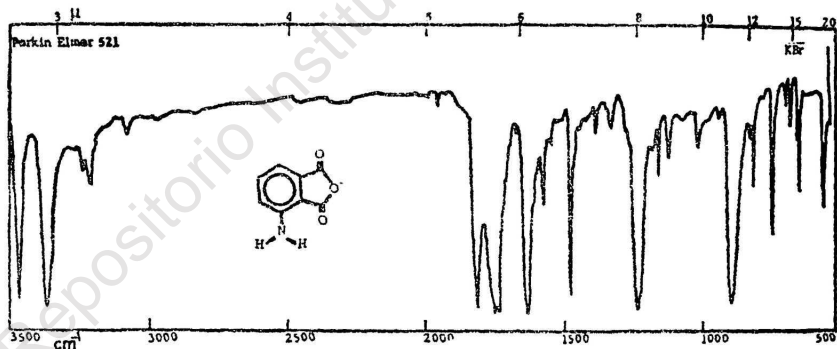


Figura 1

El producto amarillo, que se identificó como el anhídrido N-isopropil-3-aminofáltico 1, se purificó en cromatoplasmas preparativas,

* Ver nota en la pág. 40.

obteniéndose de la zona principal 3.5 g de cristales amarillos, p. f. 107-108° (rendimiento 59%; λ máx. 206 (15 500), 254 (13 600) y 408 $m\mu$ (6 100); IR, Fig. 2; rmn, Fig. 3; EM, Fig. 4, M^+ 205. Analiza para $C_{11}H_{11}NO_3$, PM, 205.21.

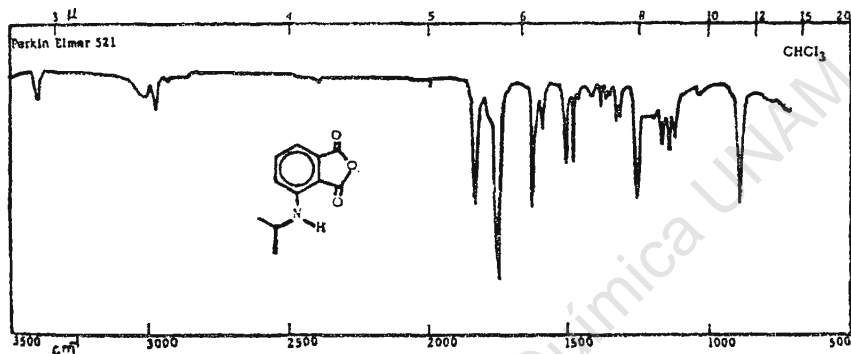


Figura 2

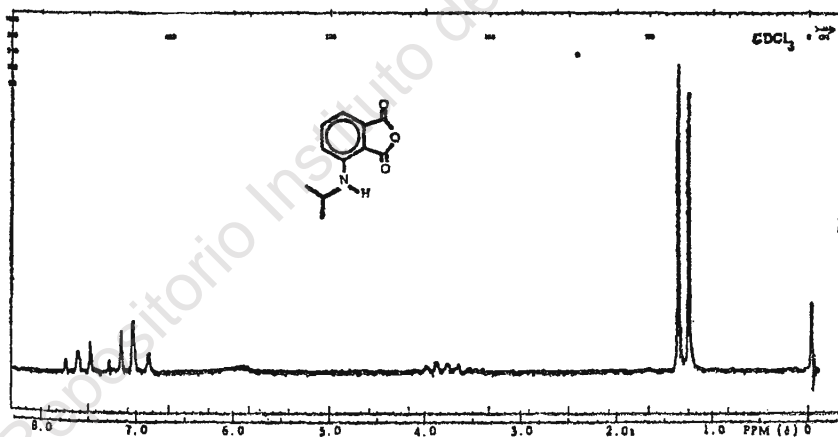


Figura 6

Este producto es muy estable, ya que resiste que se le funda con ácido bórico, dando una perla que al irradiarse con luz ultravioleta fluoresce y que es fosforescente al dejar de irradiarse,⁴ fenómeno que persiste por más de 30 segundos.

Cuando el anhídrido 3-nitroftálico se redujo con PtO_2 usando ácido acético como disolvente, se obtuvo 73% del anhídrido 3-aminoftálico. Cuando la reducción se hizo con PtO_2 en acetona pura, el rendimiento de anhídrido N-isopropil-3-aminoftálico disminuyó a 13%, dando una gran proporción de subproductos inestables que no se estudiaron.

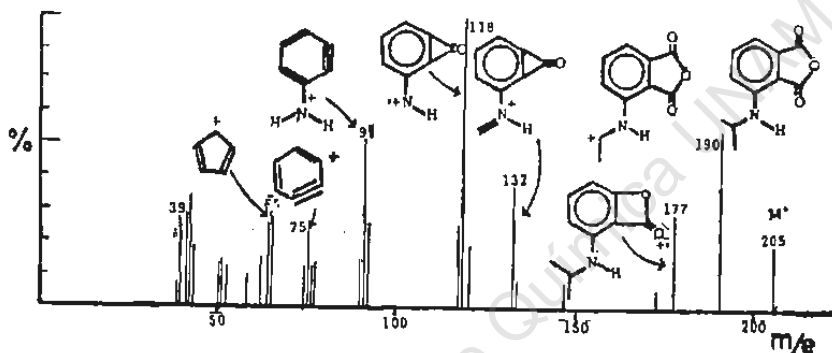


Figura 4

Al reducir con PtO_2 usando acetofenona como disolvente, se obtuvo 85% de anhídrido 3-aminoftálico (Eliel *et al.* obtienen, con su método, un rendimiento de 77%).

Diéster metílico del ácido N-isopropil-3-aminoftálico 1A. Al tratar de obtener el éster por el método convencional, con H_2SO_4 y MeOH , se obtienen mezclas. Por ello se utilizaron dos métodos para obtener 1A: a un gramo de 1 en 50 ml de acetona se le agregaron 2.2 g de K_2CO_3 y 2 ml de sulfato de dimetilo. Se calentó a ebullición durante 6 horas. Se enfrió, se le agregaron 5 ml de amoníaco, se filtró y la solución se evaporó. El residuo se extrajo con AEt y se cromatografió en 200 g de sílice, obteniéndose 628 mg de éster 1A (rendimiento 53%), que se purificó en cromatoplasmas preparativas; λ máx. 217 (16 900), 261 (5 500) y 361 $\text{m}\mu$ (3 500); IR, Fig. 5; rnm , Fig. 6; EM, Fig. 7, M^+ 251. (Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, PM, 251.27).

Cuando la esterificación se hizo con 1 g de 1, 3g de Ag_2O , 15 ml de CH_3I en 50 ml de MeOH , manteniéndolo a ebullición 24 horas, se obtuvo un rendimiento de 58% de éster 1A.

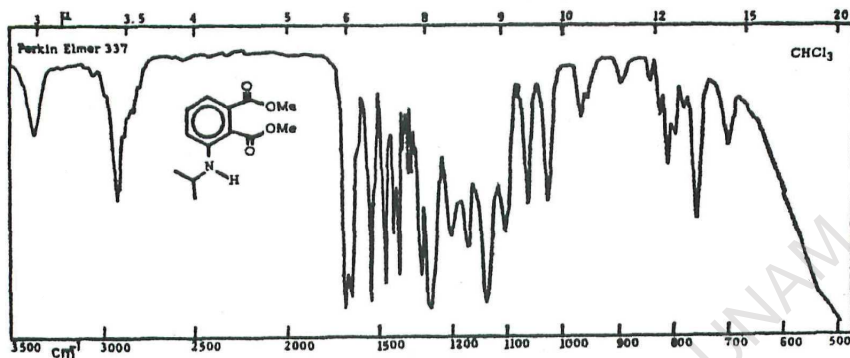


Figura 5

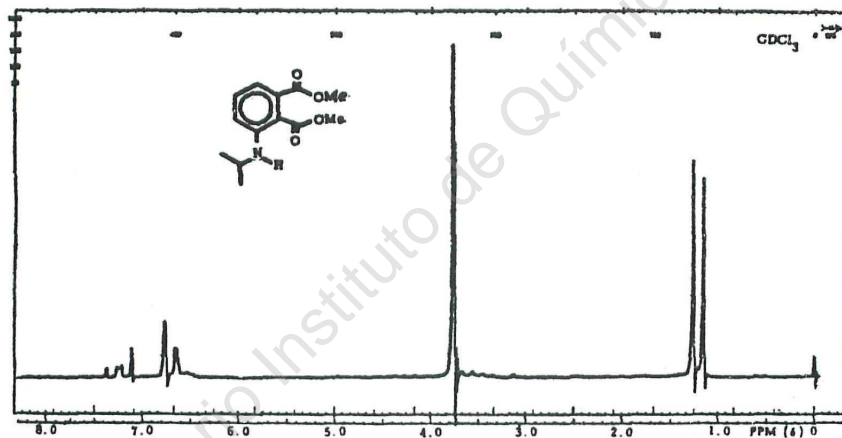


Figura 6

Utilizando el mismo método de hidrogenación que se describe para 1, se sintetizaron los siguientes compuestos cambiando únicamente la cetona o el aldehído:

Anhídrido N-ciclopentil-3-aminofáltico 2.

En presencia de ciclopentanona; rendimiento 67%; p. f. 109-110°; λ máx. 206 (14 800), 255 (11 500) y 403 $m\mu$ (3 700); IR, Fig. 8; rmn, Fig. 9; EM, Fig. 10, M^+ 231. (Calculado para $C_{13}H_{13}NO_3$, PM, 231.24).

Anhídrido N-ciclohexil-3-aminoftálico 3.

En presencia de ciclohexanona; rendimiento 63%; p. f. 111-112°; λ máx. 206 (14 700), 256 (11 900) y 405 m μ (4 300; IR, Fig. 11;

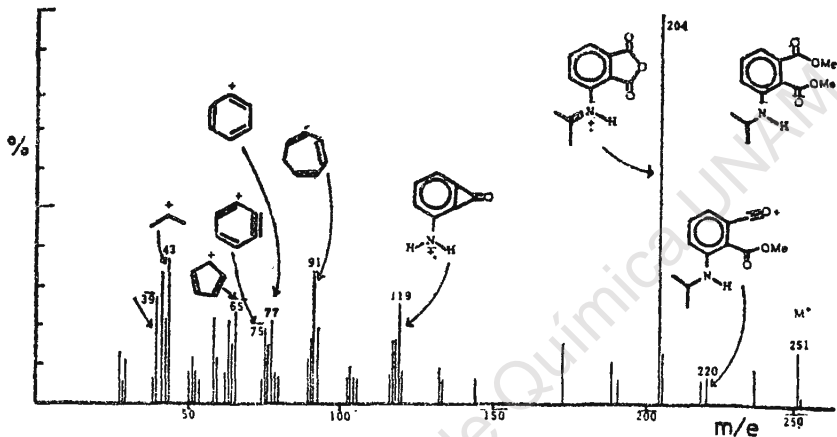


Figura 7

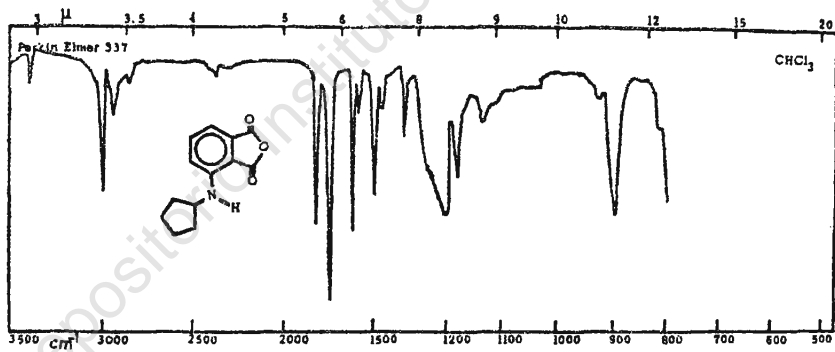


Figura 8

rmn, Fig. 12; EM, Fig. 13, M⁺ 245. (Calculado para C₁₄H₁₅NO₃, PM, 245.27).

Como producto secundario se obtuvo anhídrido 3-aminoftálico (19%).

Anhidrido N-(1,2-dimetilpropil)-3-aminoftálico 4.

En presencia de metil isopropil cetona; rendimiento 64%; p. f. 86°; λ máx. 207 (17 500), 256 (20 900), 355 (7 200) y 405 $m\mu$ (4 300); IR, Fig. 14; rmn, Fig. 15; EM, Fig. 16, M^+ 233. (Calculado para $C_{13}H_{15}NO_3$, PM, 233.26).

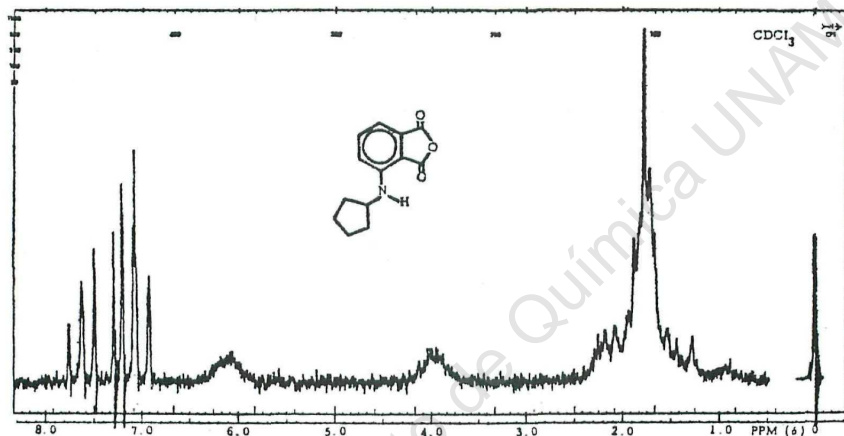


Figura 9

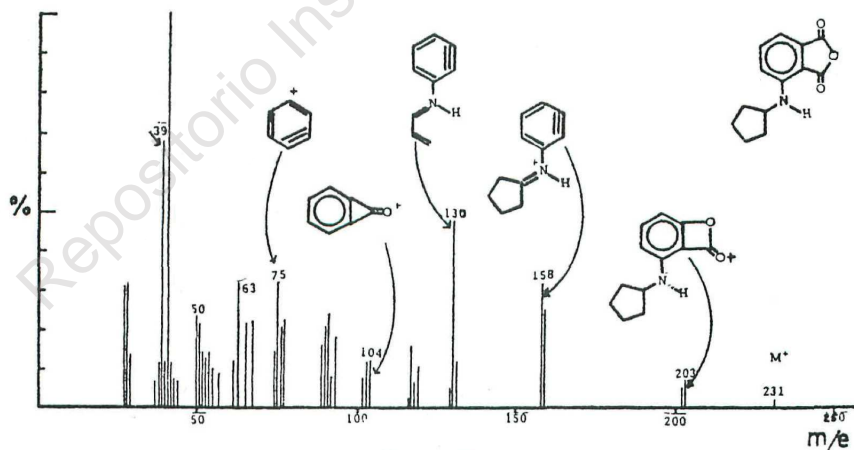


Figura 10

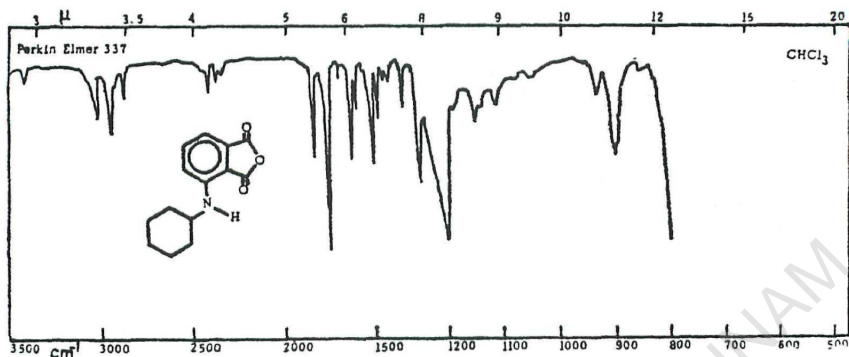


Figura 11

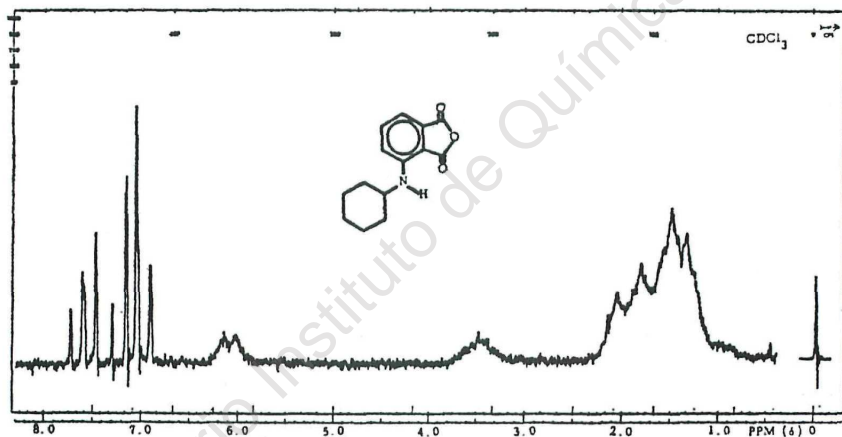


Figura 12

Anhidrido N-bencil-3-aminoftálico 5.

En presencia de benzaldehído; rendimiento 76%; p. f. 158-159°; λ máx. 212 (15 100), 224 (16 800), 257 (12 600) y 396 $m\mu$ (8 300); IR, Fig. 17; rmn, Fig. 18; EM, Fig. 19; M^+ 253. (Calculado para $C_{15}H_{11}NO_3$; PM, 253.25).

Anhidrido N-(p-metoxibencil)-3-aminoftálico 6.

En presencia de p-metoxibenzaldehído; rendimiento 62%; p. f. 168-169°; λ máx. 207 (17 600), 256 (21 000) y 354 $m\mu$ (7 600); IR, Fig. 20; rmn, Fig. 21; EM, Fig. 22, M^+ 283. (Calculado para $C_{16}H_{13}NO_4$, PM, 283.27).

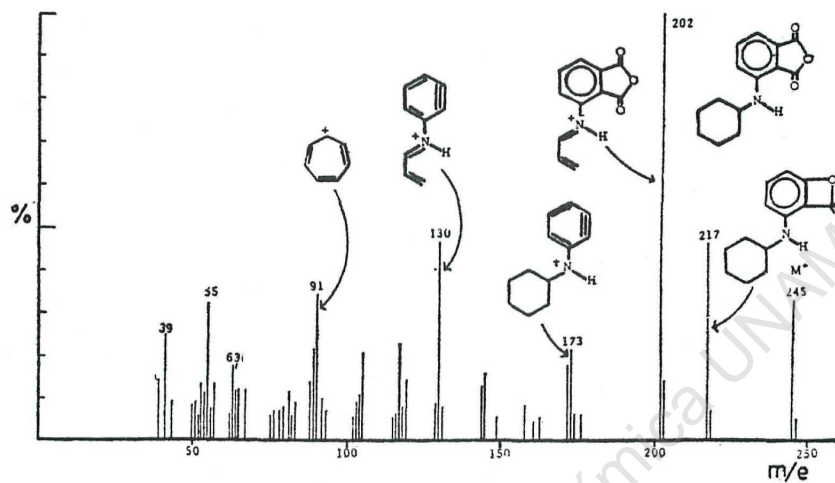


Figura 13

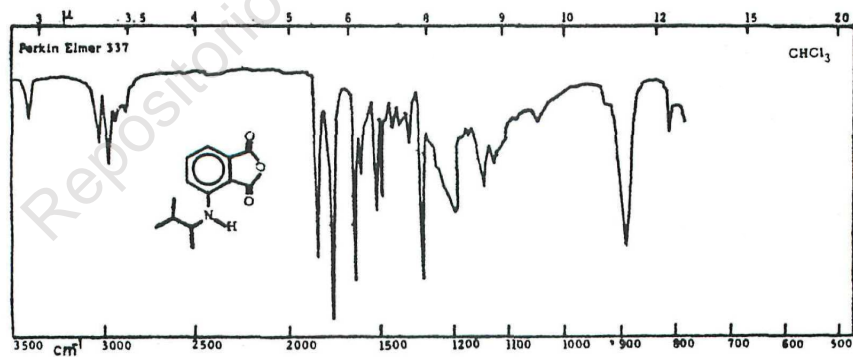


Figura 14

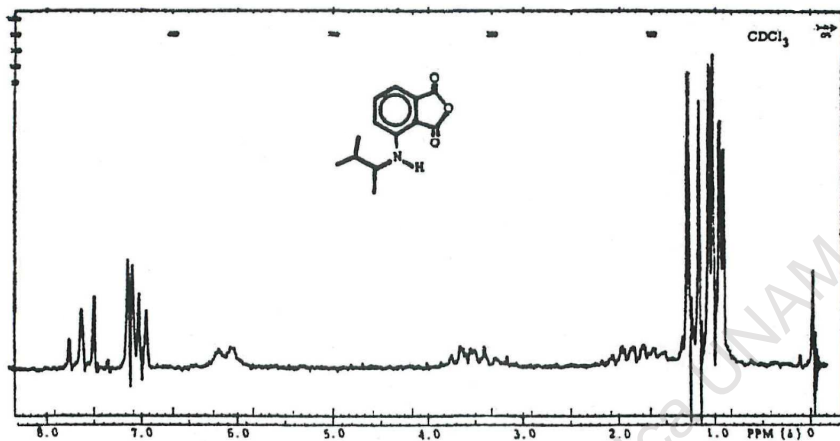


Figura 15

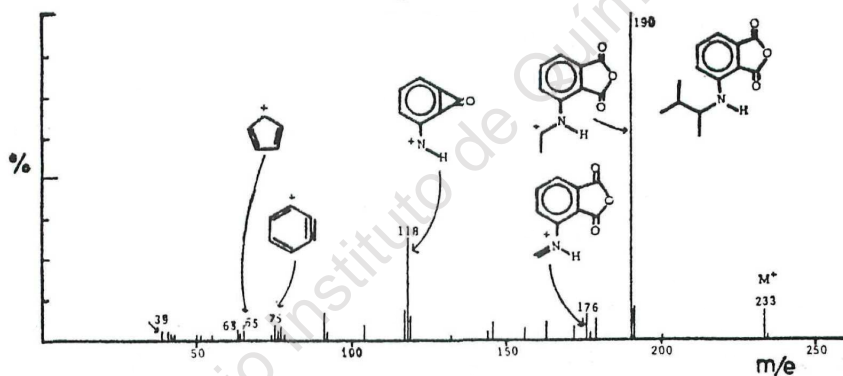


Figura 16

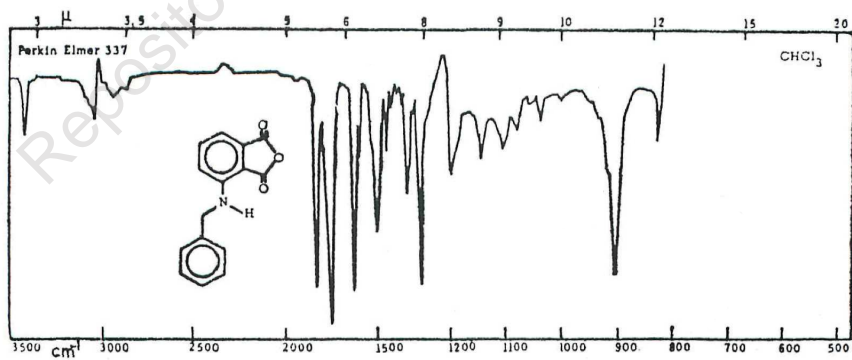


Figura 17

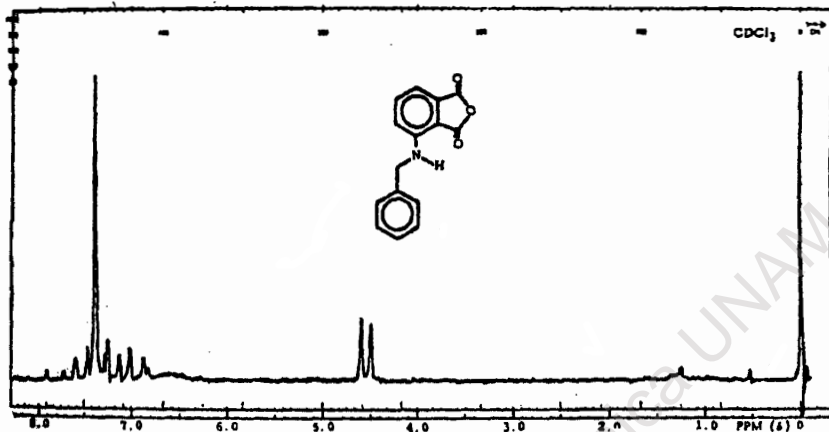


Figura 18

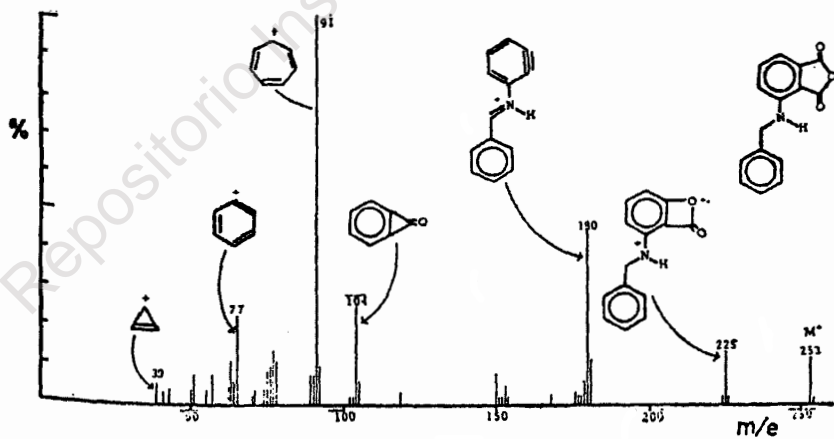


Figura 19

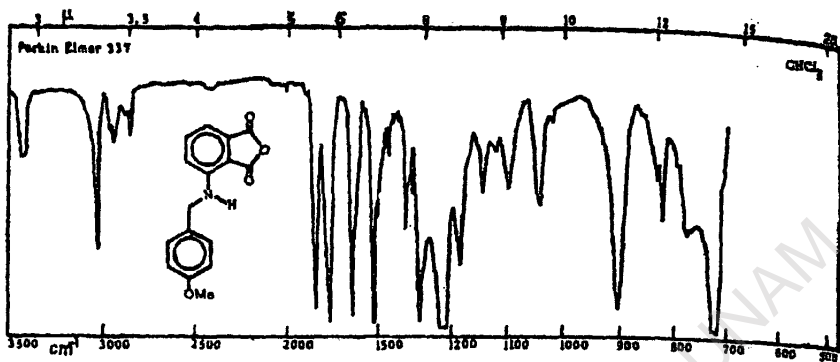


Figura 20



Figura 21

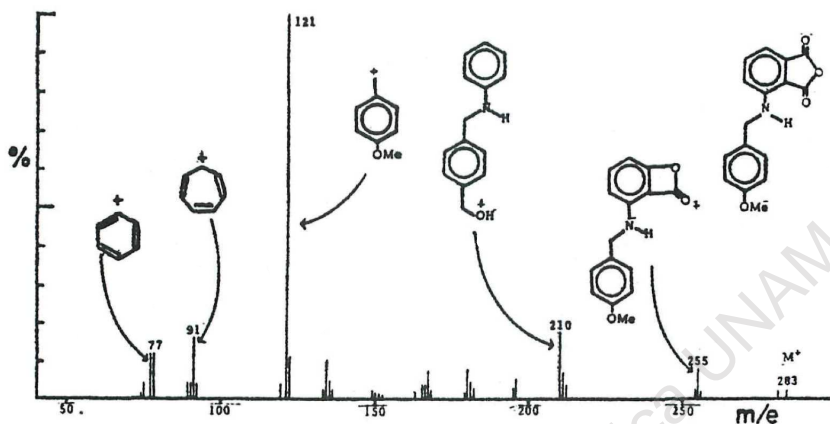


Figura 22

RESUMEN

La hidrogenación catalítica con PtO_2 en metanol del anhídrido 3-nitroftálico, en presencia de cetonas o aldehídos, produce, con buen rendimiento, anhídridos 3-aminoftálicos N-sustituídos, que son productos cristalinos amarillos, con fluorescencia intensa en luz ultravioleta. Estos compuestos se han caracterizado por medio de sus constantes físicas, que se incluyen. En esta forma se prepararon los siguientes anhídridos N-alquil-3-aminoftálicos:

N-isopropil 1; N-ciclopentil 2; N-ciclohexil 3; N-(1,2-dimetil-propil) 4; N-bencil 5 y N-(p-metoxibencil) 6.

ABSTRACT

The hydrogenation of 3-nitroptalic anhydride with PtO_2 in methanol, in the presence of ketones or aldehydes has resulted in the obtention, in good yields, of N-substituted 3-aminophtalic anhydrides, which are yellow, crystalline substances, strongly fluorescent under UV light. These compounds have been characterized by their physical constants, which are reproduced in full. Thus, the following

N-alkyl-3-aminophtalic anhydrides were prepared: N-isopropyl 1; N-cyclopentyl 2; N-cyclohexyl 3; N-(1,2-dimethylpropyl) 4; N-benzyl 5, and N-(p-methoxybenzyl) 6.

BIBLIOGRAFIA

1. E. L. Eliel, A. W. Burgstahler, D. E. Rivard y L. Haeefe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 5092 (1955).
2. L. F. Fieser y M. Fieser. *Organic Chemistry*. Reinhold Publishing Co., p. 600 (1956).
3. *Org. Synth. Coll. Vol. I*, p. 408 (1947).
4. P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*. Interscience Publishers, Inc. N. Y. 1949, p. 434.

Repositorio Instituto de Química UNAM