

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



1150012489

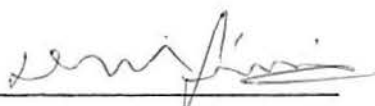


IQ
T/UNICAMP P276i

"Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por AMAURI FERREIRA DO PATROCÍNIO e aprovada pela comissão julgadora."

Campinas, 04 de julho de 1.990.




Prof. Dr. Décio Marchi Jr.
(Presidente da banca)

"INVESTIGAÇÃO DE UM MÉTODO QUE EMPREGA UM REAGENTE SILIL-CUPRATO PARA A SÍNTESE DE ALIL-SILANOS."

AMAURI F. PATROCÍNIO

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. DÉCIO MARCHI Jr.



12489



"Que o teu trabalho seja perfeito

para que mesmo depois de tua morte

ele permaneça"

(da Vinci)

● Dedicção a toda a classe científica ●

• Dedicção especial •

"A Adonias F.Patrocínio (in memoriam)
e Matilde P.Patrocínio.

Meus Eternos mestres"

A G R A D E C I M E N T O S

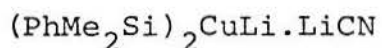
- Ao prof. Décio Marchi Jr. pela orientação do trabalho, apoio e amizade.
- À Universidade Estadual de Campinas; CNPq e CAPes.
- A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram nesta realização.

R E S U M O

Um alternativo método de preparação de alil-silanos, que emprega o reagente bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24 em reação com acetatos alílicos terciários, foi desenvolvido por I. Fleming e D. Marchi Jr.²⁴ e vem sendo estudado devido à sua importância para a síntese destes compostos de silício, principalmente pela boa regiosseletividade observada nas reações.

Neste trabalho o método foi investigado com relação à sua aplicabilidade frente a novos acetatos alílicos terciários, secundários e primários onde foi também observada a alta regiosseletividade das reações, apesar de que altos rendimentos não foram alcançados. Foram mostrados mecanismos para a ocorrência da α -sililação (entrada do grupo silila, $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$, no carbono- α com a saída do grupo acetato, $-\text{OAc}$) nos sistemas estudados, em lugar da mais esperada reação de γ -sililação (entrada do grupo silila no carbono- γ com transposição alílica e saída do $-\text{OAc}$), comum em compostos alílicos.

Álcoois alílicos terciários foram preparados e acetilados com anidrido acético empregando-se o catalisador 4-dimetil-amino piridina (4-DMAP) ocorrendo em alguns casos interessantes rearranjos alílicos que levaram à formação de acetatos alílicos primário e secundário.



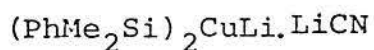
S U M M A R Y

An alternative method to prepare allyl-silanes that employ the lithium bis(dimethyl-phenyl-silyl)cuprate 24 in reactions with tertiary allylic acetates was developed by I.Fleming and D.Marchi Jr.²⁴ and has been studied due its importance to the synthesis of this silicon compounds.

In this work the method was investigated to observe its applicability to new allylic acetates. The yields were not high but all the reactions showed excellent regioselectivity.

The mechanisms of the α -silylation (the bonding of $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ group take place on the α -carbon) in the studied systems occurs instead of the γ -silylation (the bonding of $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ group take place on the γ -carbon with allylic transposition, common in allylic compounds reactions).

Tertiary allylic alcohols were prepared and acetylated with acetic anhydride employing the 4-dimethyl-amine-pyridine cataliser (4-DMAP). In some of these acetylations occurs interesting allylic rearrangements to form primary and secondary allylic acetates.



I N D I C E

1. INTRODUÇÃO	01.
Parte A: Os compostos Orgânicos de Silício	01.
A.1. Histórico.	01.
A.2. Características dos Organo-silanos e reações . . .	01.
A.3. A ligação Carbono-Silício (Aspectos Gerais). . . .	04.
A.4. A influência do grupo Silila, $-\text{SiR}_3$, na estabilização de íons carbônio. "O efeito β " ...	06.
A.5. Considerações finais sobre a ligação C-Si.	11.
Parte B: Os compostos alílicos de silício.	13.
B.1. Características e reações.	13.
B.2. Métodos de preparação de alil-silanos.	17.
2. OBJETIVOS	21.
3. DISCUSSÃO.	22.
3.1. Limitações do método de Seyferth.	22.
3.2. Preparação do reagente Silil-cuprato <u>24</u>	23.
3.3. Aspectos gerais sobre a química dos organo-cupratos.	24.
3.4. Características e reações do bis(dimetil- fenil-silil)cuprato de lítio <u>24</u>	27.
3.5. Preparação dos substratos <u>23</u> e precursores <u>30</u> ...	30.
3.5.1. Síntese do álcool <u>30a</u> e acetato <u>23a</u>	33.
3.5.2. Síntese do álcool <u>30b</u> e acetato <u>23b</u>	38.
3.5.3. Síntese do álcool <u>30c</u> e acetatos <u>23c</u> e <u>23c'</u> ...	41.
3.5.4. Síntese do álcool <u>30d</u> e acetato <u>23d</u>	44.
3.5.5. Preparação dos ciclo-propanóis <u>30e</u> , <u>30f</u>	47.

3.6. Comentários finais sobre a preparação dos álcoois <u>30</u> e acetatos <u>23</u>	52.
3.7. Preparação de um substrato com outro grupo de saída.	60.
3.8. Preparação dos Alil-silanos	62.
3.8.1. Reação de <u>24</u> com o acetato alílico <u>23a</u>	62.
3.8.2. Reação de <u>24</u> com o acetato alílico <u>23b</u>	64.
3.8.3. Reação de <u>24</u> com o acetato alílico <u>23c</u>	65.
3.8.4. Reação de <u>24</u> com o acetato alílico <u>23d</u>	66.
3.8.5. Tentativas de reação de <u>24</u>	67.
3.9. Sobre o mecanismo das reações	70.
3.10. Comentários finais sobre a preparação dos Alil-silanos <u>25</u>	76.
4. CONCLUSÃO	79.
5. PARTE EXPERIMENTAL	80.
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106.
7. ESPECTROS	110.

1. I N T R O D U Ç Ã O

PARTE A : OS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE SILÍCIO

A.1. HISTÓRICO

Compostos orgânicos de silício são definidos como espécies que apresentam ligações carbono-silício. O silício é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre, não ocorrendo na forma livre mas em combinações com oxigênio, como sílicas e silicatos metálicos.¹

Ao contrário dos compostos orgânicos de carbono que são encontrados em grande variedade na natureza, os organo-silanos (compostos derivados do silano, SiH_4) não ocorrem ou, não são encontrados na forma natural. Este fato proporcionou aos primeiros investigadores um grande obstáculo, até que em 1.823 Berzelius conseguiu preparar o tetracloro-silano, SiCl_4 , e em 1.857 Buff e Wöhler sintetizaram o tricloro-silano, SiCl_3H .¹

O primeiro organo-silano, o tetraetil-silano, foi preparado por Friedel e Crafts em 1.863 e nos últimos 15 anos a química orgânica do silício vem aumentando sensivelmente, apresentando cada vez mais utilidades consideráveis à química orgânica.¹

A.2. CARACTERÍSTICAS DOS ORGANO-SILANOS E REAÇÕES

Os organo-metálicos possuem reatividade que varia com o caráter iônico da ligação C-M. Nesta escala o sódio e o potássio formam ligação sigma com o carbono altamente polarizada e por isso são altamente reativos os organo-me-

tálicos formados por estes elementos. O Li, Mg, Zn e Cd (tabela I) possuem menor polarização na ligação com carbono sendo seus compostos menos reativos que os de Na e K e por isso são bastante empregados em síntese orgânica.²

TABELA I. (Caráter iônico C-M de acordo com a eletronegatividade de Pauling)

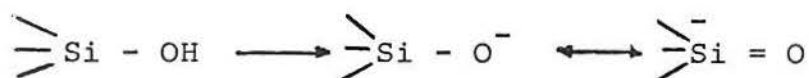
Metal	K	Na	Li	Mg	Zn	Cd	Si	H
%caráter iônico	51	47	43	35	18	15	12	4

O silício, como se vê, possui baixo caráter iônico em ligação com o carbono, possuindo fraca polarização da ligação sigma (em relação aos metais). Em consequência disso os compostos de silício são pouco reativos com eletrófilos e curiosamente esta propriedade dá ao silício muitas vantagens sobre os outros metais em sínteses orgânicas. Em geral os organo-silanos são mais estáveis que outros organo-metálicos, podendo ser trabalhados com mais facilidade e, na maioria das vezes não necessitam ficar em atmosfera inerte ou anidra e são também inertes na presença de um grande número de grupos funcionais. Reações como hidrogenação, oxidação, alquilação catalisada por base e outras, têm sido feitas com organo-silanos sem afetar a ligação C-Si. Por outro lado, organo-silanos podem reagir com eletrófilos em certas condições especiais.²

As energias envolvidas nas ligações com a participação do silício atribui aos organo-silanos uma diferença funda-

mental com a química do carbono (tabela II). Desta forma po-
de-se sugerir o porquê da inexistência, por exemplo, de sila-
nos ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) de longas cadeias e da alta estabilidade tér-
mica dos compostos oxigenados de silício, como as siliconas.
No caso da ligação Si-O é também bastante provável que a li-
gação σ entre silício e oxigênio seja reforçada por um certo
entrosamento π entre orbitais p e d.³

ESQUEMA 1.



Uma das evidências para esta suposição é quando se com-
para a acidez dos silanóis com os álcoois correspondentes. Os
silanóis são mais ácidos podendo o fato ser interpretado co-
mo consequência deste entrosamento p-d. Esta propriedade se
deve à capacidade do silício em expandir sua camada de valên-
cia por deslocalização de elétrons por intermédio do orbi-
tal d. Isto também pode ser notado quando se compara a basi-
cidade das silil-aminas com as aminas correspondentes, onde
a deslocalização de elétrons diminui a densidade eletrônica
do nitrogênio tornando as silil-aminas menos básicas.³

ESQUEMA 2.



TABELA II⁴. Energias de ligação C e Si, em Kcal/mol

	C	Si	O	H
C	83	76	85	99
Si	76	53	108	75

Apesar da relativa alta estabilidade da ligação C-Si os organo-silanos são bastante suscetíveis a ataques nucleofílicos os quais efetuam-se no átomo de silício. Muitas destas substituições nucleofílicas são fáceis não somente pela baixa eletronegatividade do silício, mas também devido à possibilidade que, com orbitais d "vazios" um nucleófilo pode atacar o eletrófilo sem a saída imediata do grupo abandonador.⁵

Abaixo exemplifica-se uma reação nucleofílica com um composto organo-silano:

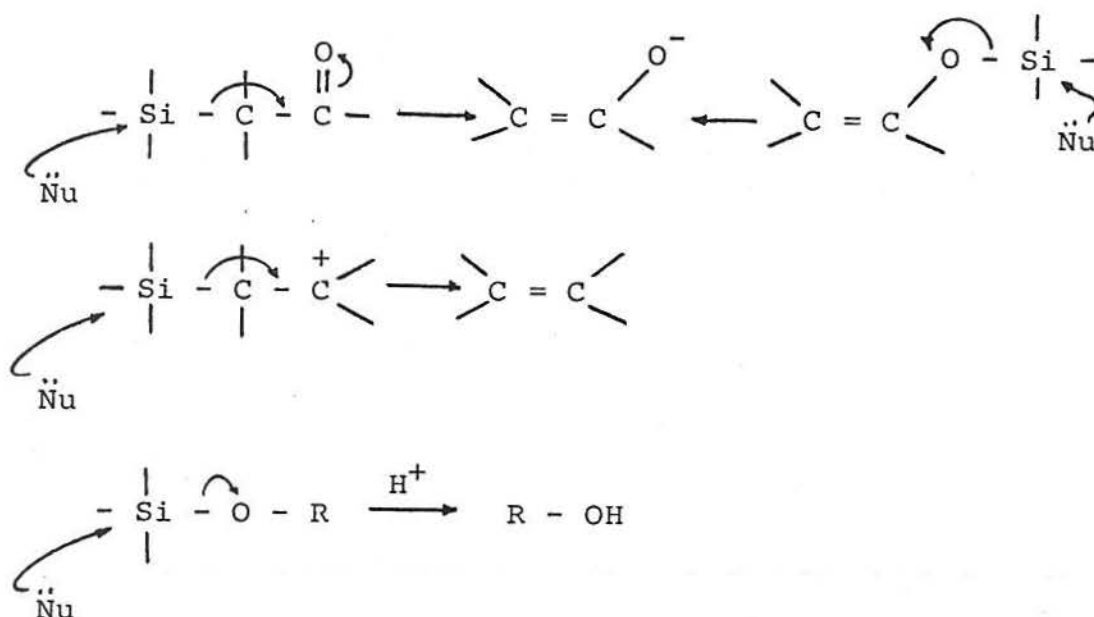
ESQUEMA 3.



A.3. A LIGAÇÃO CARBONO-SILÍCIO (ASPECTOS GERAIS)

O silício em ligação com o carbono possui certa polarização da ligação σ devido à diferença de eletronegatividade dos dois elementos, ou seja, o silício é eletropositivo em relação ao carbono. Conseqüentemente ocorre a tendência dos organo-silanos ao ataque nucleofílico (esquema 4)¹.

ESQUEMA 4.



Os organo-silanos são em geral tetracovalentes, com o silício fazendo ligações sp^3 (hibridização tetraédrica). A diferença com a química do carbono, neste ponto, está no fato de que o silício possui orbitais "d" livres, contendo outra configuração eletrônica, $3s^2 3p^2 3d^0$. Certas propriedades físicas e químicas de organo-silanos podem ser discutidas baseadas no possível envolvimento destes orbitais d.¹

A possibilidade de utilização dos orbitais d foi inicialmente proposta por Pauling para explicar a existência de espécies com covalência expandida, tais como SiF_6^{2-} e $RSiF_6^-$. Mais tarde, a utilização de orbitais d foi sugerida em termos de interação $(p-d)_\pi$ ou $(p-d)_\sigma$ para compostos com covalência normal. Esta idéia tornou-se, então, uma ferramenta universal para interpretações de anomalias nas propriedades e estruturas de organo-silanos, que permaneceu por um longo tempo.⁶

A primeira tentativa de expansão nas explicações das propriedades de organo-silanos foi observada no trabalho de

N.A.Kesweyanov que introduziu o conceito de conjugação σ - σ . Esta proposta tomou grande avanço após estudos feitos por Pitt⁷ que mostrou através de cálculos semi-empíricos CNDO na molécula de fenil-silano, que propriedades eletrônicas de grupos "silila(-SiR₃)" não necessitam de inclusão de orbitais d.⁶

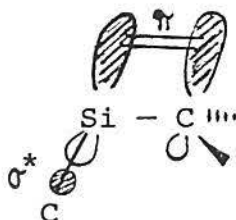
A.4. A INFLUÊNCIA DO GRUPO SILILA, -SiR₃, NA ESTABILIZAÇÃO DE ÍONS CARBÔNIO. "O EFEITO BETA"

Quando um organo-silano é tratado com uma base (em geral LDA) numa reação de α -próton abstração, esquema 5, o ânion formado (α -silil carbânion) é estabilizado pelo grupo silila. Esta estabilidade tem sido atribuída à polarização da ligação C-Si que favorece efeitos estabilizantes como o overlap (fig.1) e interação por transferência de carga do carbono contendo o par de elétrons livres, com o orbital antiligante σ^* da ligação adjacente antiperiplanar.¹

ESQUEMA 5.



FIGURA 1.



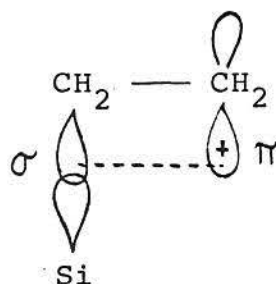
No caso de reações envolvendo íons carbônios em organo

silanos o cation α ao silício é desfavorecido ao passo que formação de cations β ao silício é comum e estabilizado pelo grupo silila. Esta estabilidade é comumente denominada efeito β .

Vários modelos de ligação vêm sendo estudados para explicar este efeito de estabilização promovido pelo grupo silila em organo-silanos. O modelo $(p - d)_\pi$ é sustentado por estudos⁹ de RMN ^{13}C e ^{19}F e o modelo da hiperconjugação $(p - \sigma)$ pelos cálculos¹⁰ CNDO/2 que reproduz os efeitos do grupo silila sem a inclusão de orbitais d.¹

É provável que no mecanismo deste efeito β entre os vários fatores envolvidos o mais importante seja o da conjugação $(p - \sigma)_\pi$ entre a ligação Si - C (fig.2).⁶

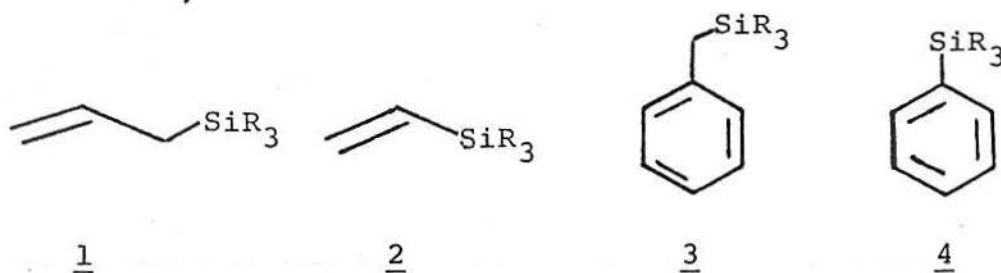
FIGURA 2.



A interação dos orbitais σ e π leva a uma parcial transferência de carga da ligação C - Si para o carbono carregado positivamente e, isto é acompanhado por um parcial caráter de ligação dupla na ligação central C - C, aparecendo uma parcial carga positiva no silício.⁶ É também provável que esta conjugação seja em parte responsável pelo enfraquecimento da ligação Si - C que promove o processo de clivagem tão freqüentemente observado em reações de organosilanos β -funcionalizados.¹

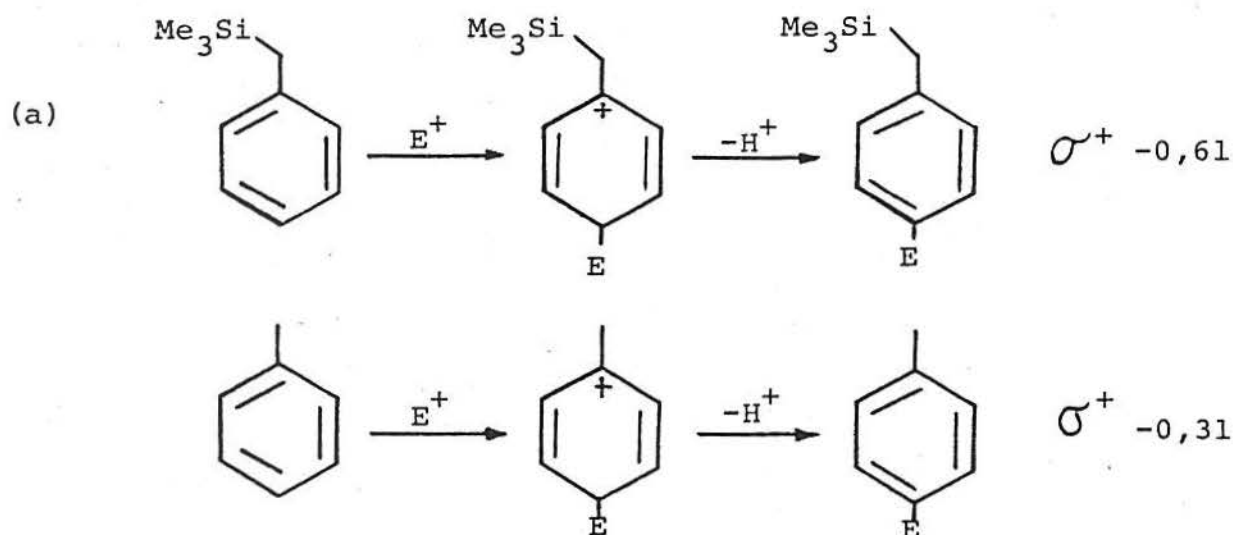
A importância do efeito β é bastante observada em com

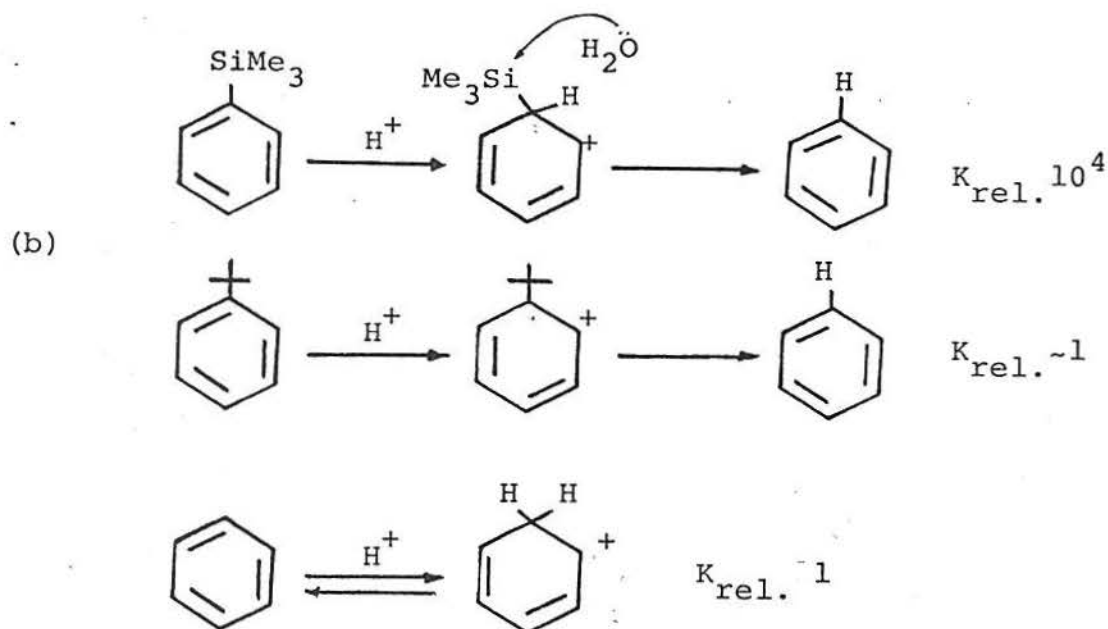
postos organo-silanos insaturados tais como os alil 1, vinil 2, benzil 3 e aril 4 silanos. Estes compostos reagem de uma forma específica em ataques eletrofílicos. O grupo silila(-SiR₃) pode facilitar o ataque de eletrófilos à dupla ligação gerando um íon carbônio ou uma deficiência eletrônica no carbono β .¹



Um elegante trabalho mostrando a estabilização de íons carbônios pelo efeito β foi realizado por Traylor¹⁰ e Earborn¹¹ sobre a o,p-substituição, esquema 6(a), do benzil-trimetil-silano que é acelerada em relação ao tolueno e a substituição eletrofílica, esquema 6(b), que ocorre mais rapidamente quando se tem o grupo trimetil-silil ligado ao anel.⁵

ESQUEMA 6.

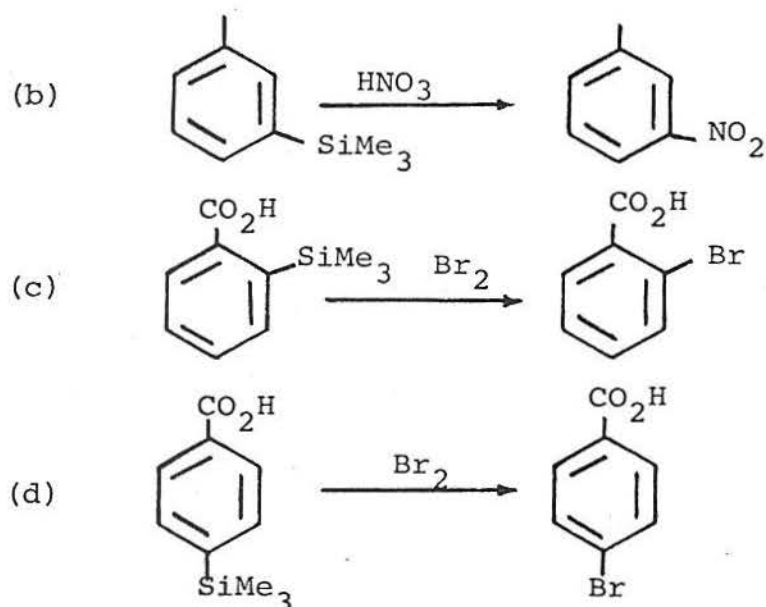




Além deste interesse mecanístico, esta possibilidade de substituição eletrofílica no átomo de carbono no qual está ligado o grupo silila leva a interessantes resultados em determinadas reações com substratos que possuem a natural tendência a ataques de eletrófilos em posições estabelecidas. No esquema 7(a) nota-se substituição pelo bromo no carbono-3 quando a tendência normal é o ataque na posição 4 e, em 7(b), (c) e (d) observa-se que o efeito de grupos orto-para-meta dirigentes pode ser anulado pela presença de um grupo silila no anel.⁵

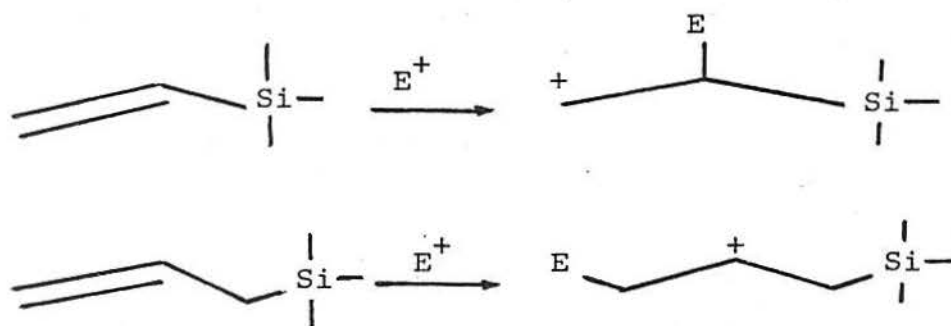
ESQUEMA 7



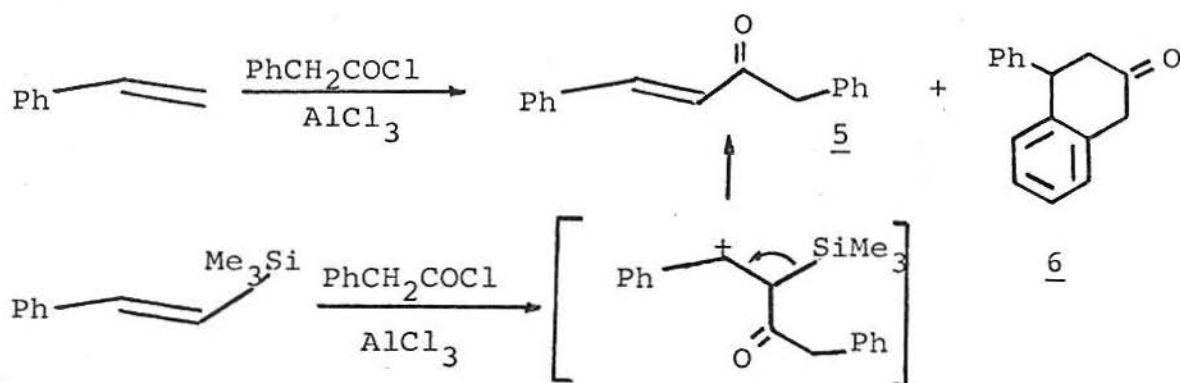


Alil e vinil silanos são compostos homólogos com relação à regiosseletividade em ataques eletrofílicos.¹ Porém, em alil silanos o ataque se dá no carbono γ ao silício e em vinil-silanos o ataque se dá no carbono α , gerando nos dois casos uma carga positiva β ao silício, esquema 8. No esquema 9 exemplifica-se uma reação de Friedel-Crafts do estireno com e sem a presença de um grupo silila em β . Nota-se que o íon carbônio está estabilizado pelo efeito β e, o fato de que a ligação Si-C se rompe mais facilmente que a C-H, a eliminação do grupo silila ocorre e um produto único 5 é obtido. Sem o grupo silila a reação leva também à formação do produto cíclico 6⁵. Compostos alil-silanos serão comentados adiante, com maiores detalhes, na parte B.

ESQUEMA 8

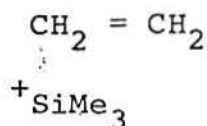
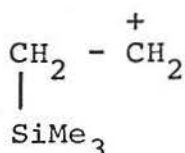
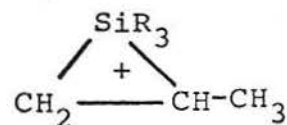


ESQUEMA 9



A.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A LIGAÇÃO C-Si

Todas as suposições e conceitos sobre a química dos organo-silanos vêm sendo suportadas por numerosos estudos teóricos e práticos. Mesmo os mais discutidos e aceitos, tal como o da hiperconjugação e o da interação $(p-d)\pi$ não chegam a dar uma real explicação para as diferenças encontradas entre a química orgânica e a dos organo-silanos.⁶ Desta forma outras considerações têm sido apresentadas e vêm reforçando os conhecimentos nesta área. O trabalho de Cook, Eaborn e Walton¹², por exemplo, sobre a solvólise do 2-bromo-etil-trimetil-silano sugere a participação de íons carbônio estabilizado pelo grupo silila, envolvendo hiperconjugação (conjugação $\sigma-\pi$) associada com contribuições de estruturas como 7. Neste mesmo trabalho o íon não-clássico 8 é apresentado como uma possível explicação para a rápida clivagem da ligação Si-C em alil-silanos através de catálise ácida.

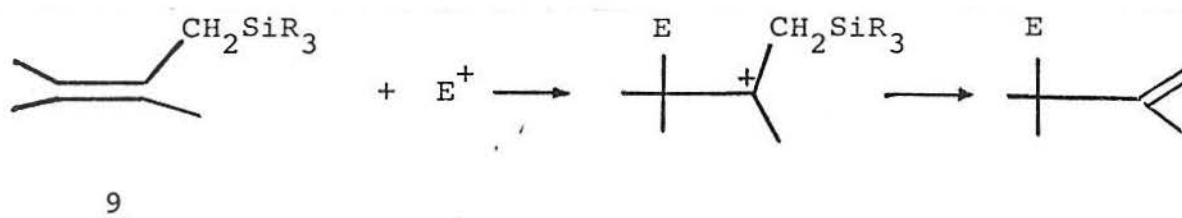
78

A evidência maior, no entanto, parece recair no decisivo fato da grande polarização do silício comparado ao carbono, a qual manifesta a grande habilidade de distribuição eletrônica para acomodar cargas induzidas pelas perturbações externas, físicas ou químicas, quando provocadas nos compostos organosilanos.⁶

PARTE B : OS COMPOSTOS ALÍLICOS DE SILÍCIO

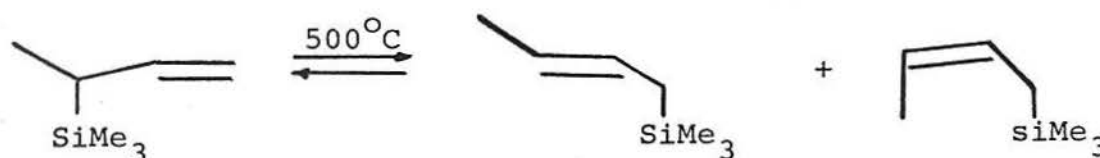
B.1. CARACTERÍSTICAS E REAÇÕES

Os compostos alílicos de silício, os alil-silanos como 9, são bastante empregados em síntese orgânica devido à grande regiosseletividade ao ataque de eletrófilos. Esta regiosseletividade é atribuída ao efeito β que estabiliza o cátion após o ataque do eletrófilo promovendo a rápida saída do grupo silila¹³.



Esta maneira de reatividade é a mesma que outros alil-metálicos com eletrófilos e foi estudada por Sommer e colaboradores¹⁴ por volta de 1.948. Entretanto, os alil-silanos, diferentemente dos outros alil-metálicos, não sofrem rearranjos a não ser em condições drásticas.²

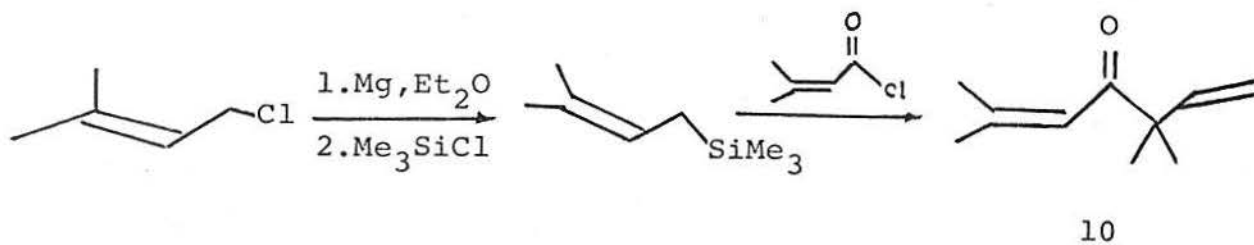
ESQUEMA 10.



Desta forma reações de alil-silanos são em geral regio-específicas, dando um único produto ao passo que um correspondente alil-Grignard pode dar uma mistura de isômeros.² Esta regiosseletividade de alil-silanos tem sido bastante estudada e

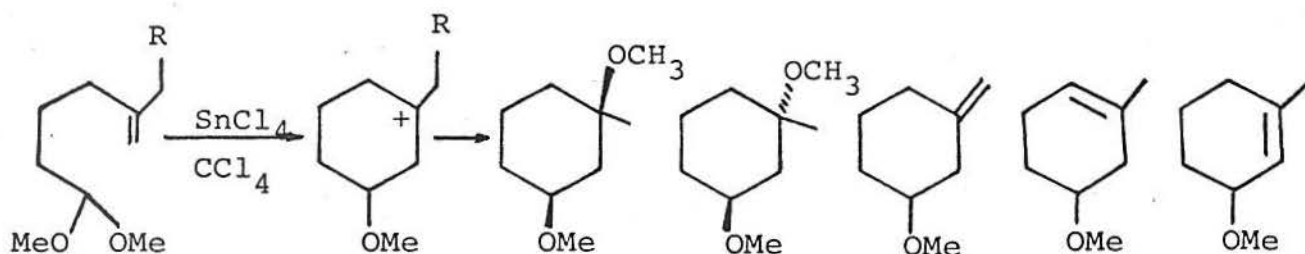
exemplo, a síntese da cetona-artemisia¹⁵ (3,3,6-trimetil-1,5-heptadieno-4-ona), composto empregado em síntese de perfumes devido às interessantes propriedades organolêpticas. Esta cetona 10 foi obtida facilmente e com controle regio-específico promovido pelo grupo silila, esquema 11.

ESQUEMA 11.

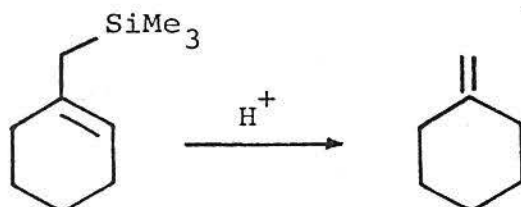


Um outro trabalho bastante interessante enfatizando as vantagens de alil-silanos foi feito por Fleming e colaboradores¹⁶ onde estudam a utilidade de íons carbônio como intermediários em síntese orgânica. O íon carbônio pode ter utilidade em síntese quando o produto esperado é único mas isso não acontece sempre e, em muitos casos dão misturas de produtos ou levam a produtos não interessados. Este trabalho, esquema 12, é então contrastado ao feito por Johnson¹⁷ que mostrou que o íon carbônio 12 fornece cinco produtos quando R=H, dois éteres diastereoisômeros 13 e 14 e mais três possíveis olefinas 15, 16 e 17. A troca de R=H por R=SiMe₃, iniciada em 11, levou a apenas um produto, a olefina 15.

ESQUEMA 12.



A possibilidade de síntese envolvendo alil-silanos é extremamente ampla (exemplos na tabela III), na maioria das vezes as reações se dão com transposição alílica através de ataques eletrofílicos. A mais comum destas reações é quando o eletrófilo é o próton H^+ , a qual é denominada reação de próton-dessililação.



A reação de alil-silanos com compostos carbonilados não se dá prontamente sem a presença de um ácido de Lewis. O $TiCl_4$ é o mais poderoso destes ácidos sendo o mais empregado em síntese. O mecanismo envolve um processo cíclico, esquema 13, no qual o $TiCl_4$ polariza parcialmente a carbonila ativando-a para ataques nucleofílicos.¹⁸ Este mecanismo pode ser entendido semelhantemente ao proposto para reações de silil-enol-éteres.¹⁹

ESQUEMA 13.

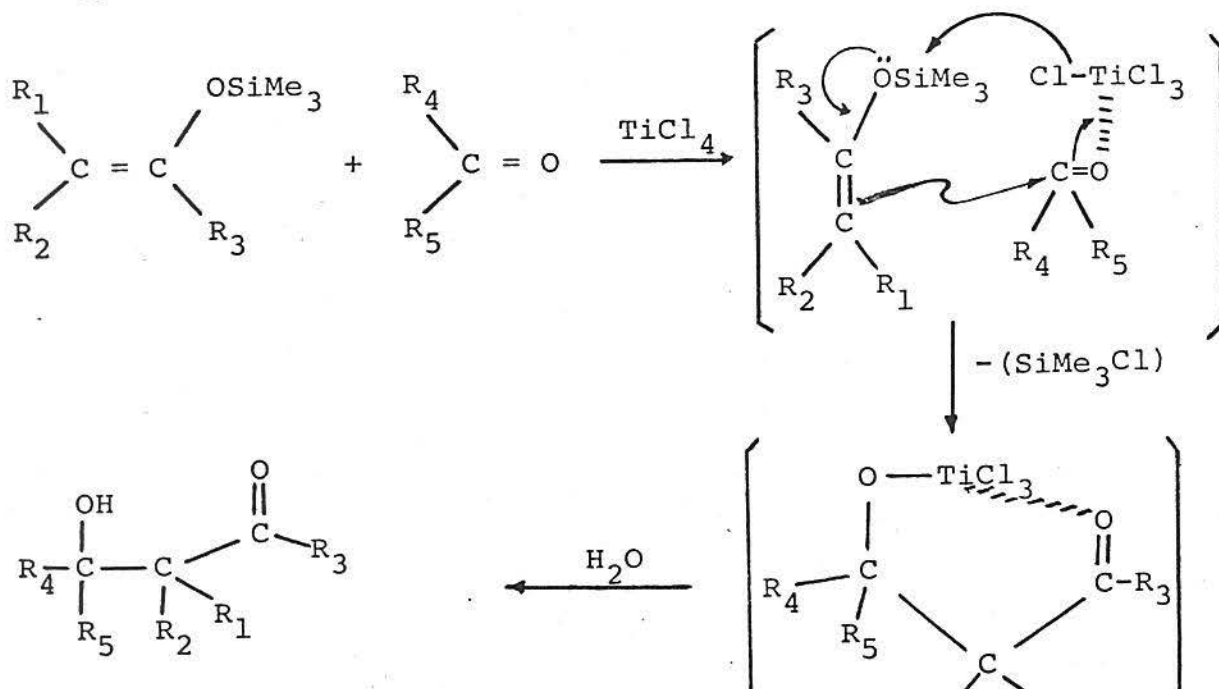
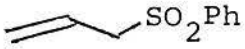
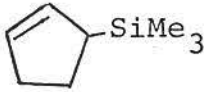
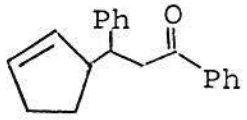
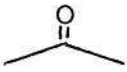
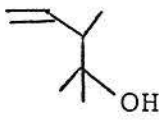
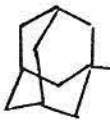
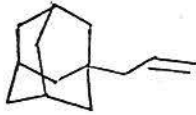


TABELA III. (Substituição eletrofílica de alil-silanos)²

SUBSTRATO	CONDIÇÕES DE REAÇÃO	PRODUTO	REND (%)
	H_2SO_4 ou HCl		48
	$\text{Ph-SO}_2\text{-Cl}$		50
	Ph-CH=CH-C(=O)Ph TiCl_4		84
	 $\text{TiCl}_4; \text{CH}_2\text{Cl}_2$		72
	 $\text{Cl}; \text{TiCl}_4$		85

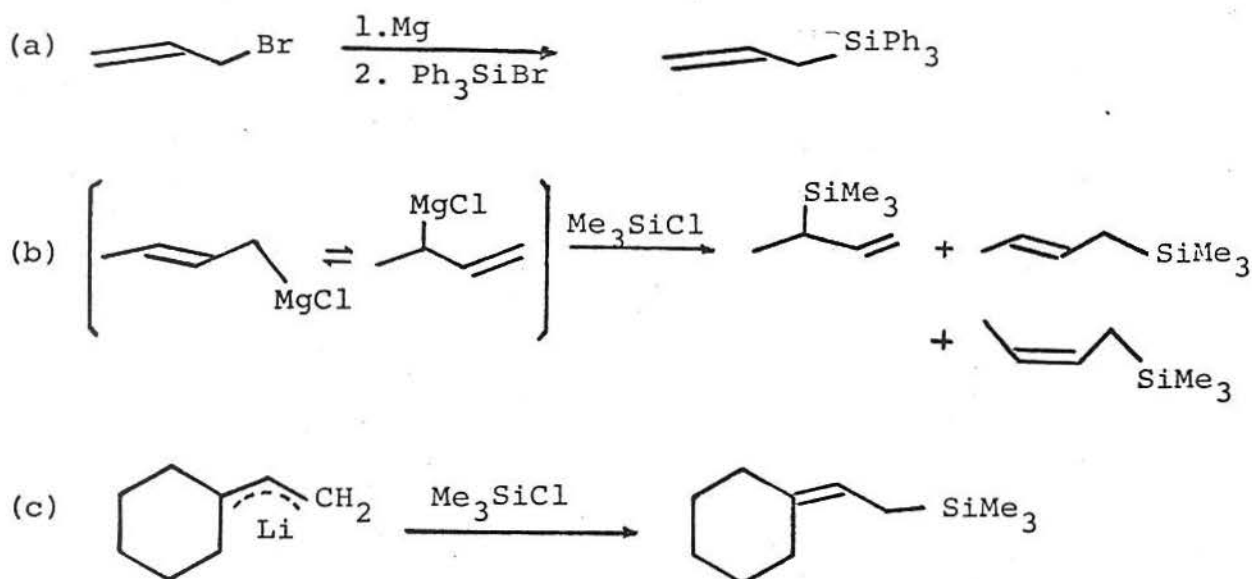
B.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ALIL-SILANOS

Alil-silanos podem ser preparados por intermédio de uma variedade de métodos que são aplicados de acordo com a viabilidade de cada um em determinadas rotas de síntese orgânica. Alguns destes métodos serão comentados de forma resumida nos itens a seguir:

a. Sililação de compostos alil-metálicos²

Este talvez seja o método mais simples onde um composto alil-metálico reage com um halogeneto de silício, esquema 14(a). A regiosseletividade é o maior problema do método quando o alil-metal é assimétrico, esquema 14(b), mas, quando fatores estéricos ou eletrônicos atuam diferentemente nas duas posições terminais do sistema alílico uma boa regiosseletividade pode ser obtida, esquema 14(c).

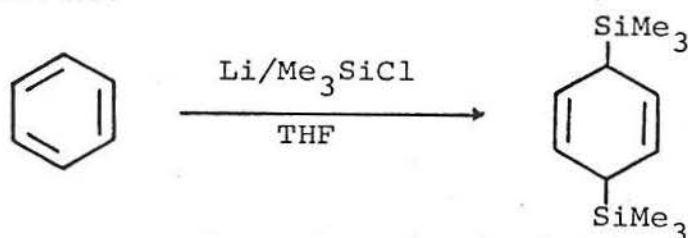
ESQUEMA 14.



b. Sililação redutiva²

A sililação redutiva é um método de preparação de alil-silanos através de compostos aromáticos, dienos, alenos, álcoois alílicos e tio-éteres.

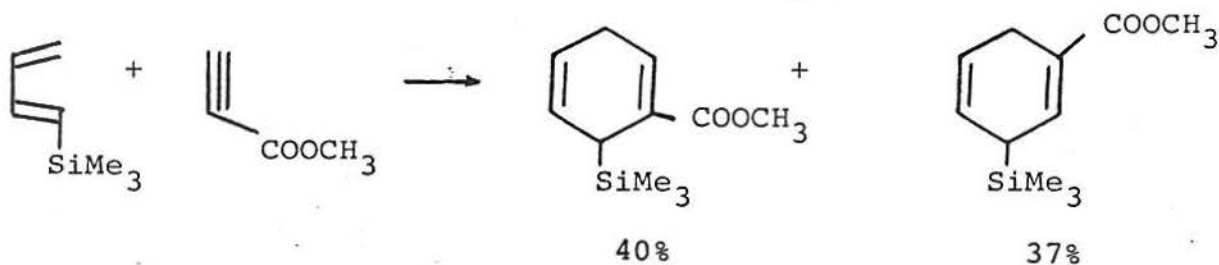
ESQUEMA 15.



c. Por reação de Diels-Alder²

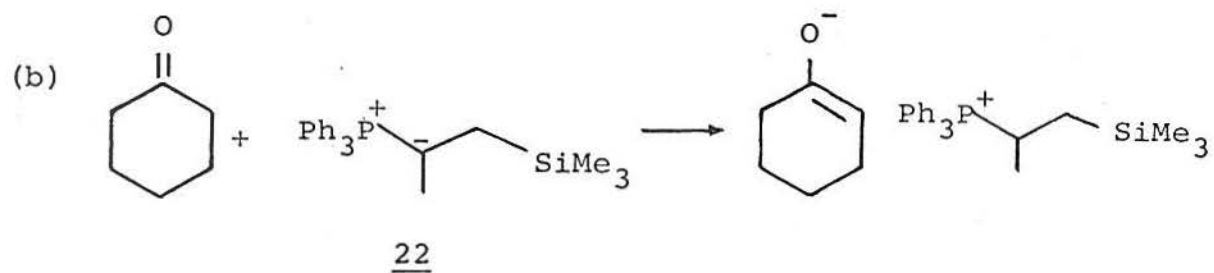
Reações de Diels-Alder podem ser empregadas para preparar alil-silanos cíclicos. O grupo silila confere pouca regiosseletividade nestas reações.

ESQUEMA 16.



d. Através de fosfatos alílicos²⁰

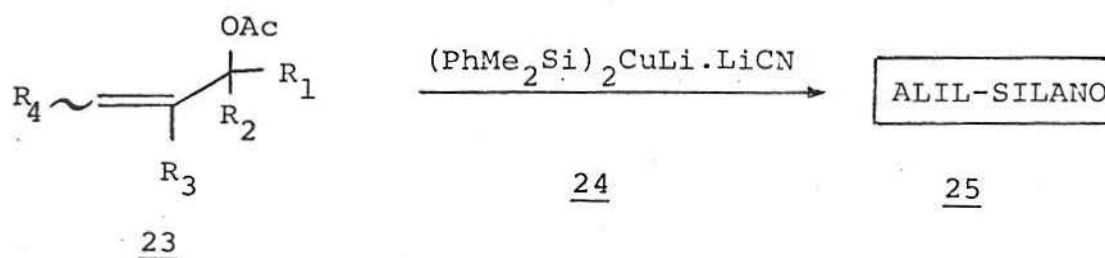
Alil-silanos podem ser obtidos por reações de fosfatos alílicos, como 18, com o reagente silil-organo-alumínio 19 o qual é obtido em reação do cloreto de etil-alumínio com o dime-til-fenil-silil-lítio, $(\text{PhMe}_2\text{SiLi})$ ²¹, esquema 17(a). A regiosse-



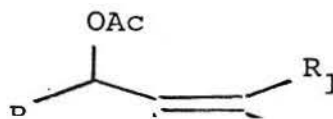
2. O B J E T I V O S

Um método alternativo para síntese de alil-silanos, desenvolvido por Fleming e Marchi²⁴, que emprega a química dos cupratos, o bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24, em reações com acetatos alílicos será neste trabalho investigado com relação à sua aplicabilidade. Esta aplicabilidade será estudada observando-se a reatividade de 24 frente a novos substratos alílicos 23 (tab. IV) buscando adaptações de condições necessárias que possam contribuir para a expansão da solidez do método.

ESQUEMA 19.

TABELA IV. (Acetatos alílicos testados com 24)

<u>23</u>	R_1	R_2	R_3	R_4
<u>a</u> (*)	Ph	Ph	H	Me
<u>b</u> (*)	Ph	Ph	H	H
<u>c</u>	Ph	Ph	Me	H
<u>d</u>	Ph	Ph	H	Ph
<u>e</u>	- C_2H_4 -		H	H
<u>f</u>	- C_2H_4 -		H	Me

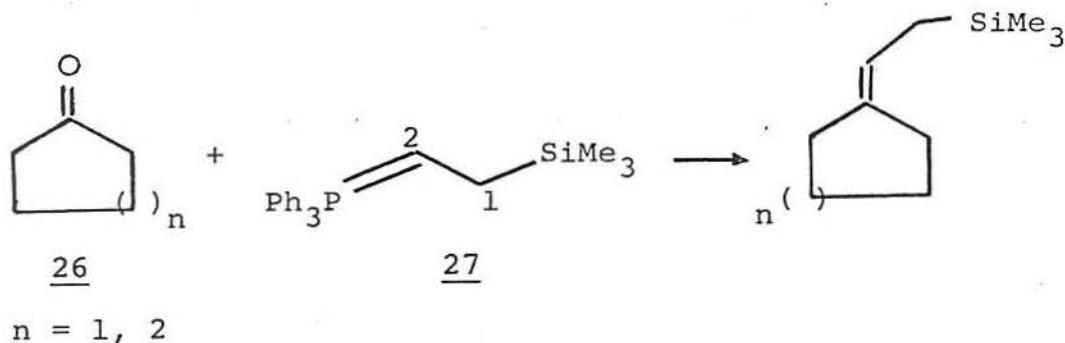
(*) Estrutura 23 rearranjada:

3. D I S C U S S Ã O

3.1. LIMITAÇÕES DO MÉTODO DE SEYFERTH

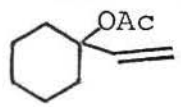
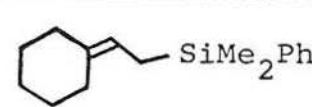
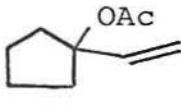
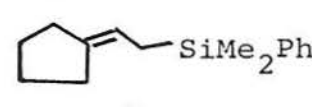
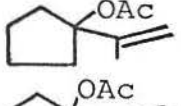
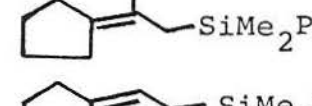
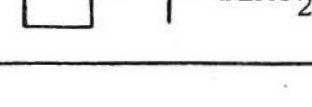
O método de Seyferth, pg.19, que emprega a reação de Wittig para síntese de alil-silanos mostra-se deficiente quando o regente (Ilídio) possui carbono substituído e reage com substratos com certos impedimentos estéricos. No mesmo trabalho de Fleming e Marchi²⁴, onde eles buscam suprir estas deficiências com um novo método, algumas cetonas cíclicas 26 foram colocadas em reação com o ilídio 27 e, quando o carbono-2 era substituído alil-silanos foram obtidos com baixíssimo rendimento. Além disso, alil-silano com substituinte no carbono-1, por este método torna-se inviável devido à grande dificuldade em se preparar o ilídio precursor.²⁴

ESQUEMA 20.



Porém, resultados excelentes, tabela V, foram conseguidos quanto ao rendimento e regiosseletividade quando estes alil-silanos foram preparados por Fleming e Marchi no desenvolvimento deste método alternativo onde empregam a química dos organo-cupratos.

TABELA V. (Síntese de alil-silanos por Fleming e Marchi)²⁴

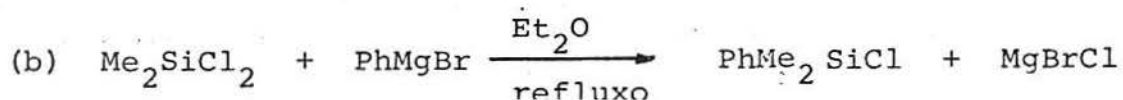
Acetato	Alil-silano	Rend. %
		93
		93
		87
		86

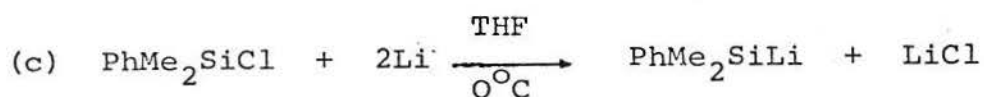
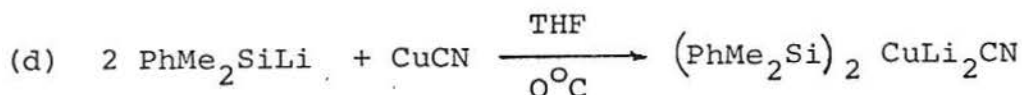
Cabe ressaltar, neste ponto, que este método mostrou-se bastante eficiente quando acetatos alílicos terciários com dupla exocíclica eram os substratos, porém, acetatos alílicos secundários e primários não reagiram com 24 em THF.²⁴ Esta deficiência foi sanada num trabalho posterior onde a mudança de solvente, de THF para uma mistura THF/éter etílico/Pentano em devidas proporções, permitiu a síntese de alil-silanos através de acetatos alílicos secundários.²⁵

3.2. PREPARAÇÃO DO REAGENTE SILIL-CUPRATO 24

O bis{dimetil-fenil-silil}cuprato de lítio 24 é preparado de acordo com a seqüência de reações expostas a seguir:

ESQUEMA 21.



2924

O composto 28 foi caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-01) utilizando-se como referência interna o dioxano, δ 3,60ppm (espectro E-66). Os sinais característicos são observados em 0,70ppm (s, 6H, CH_3) e δ 7,20 - 7,70ppm (m, 5H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). O composto 29, o dimetil-fenil-silil-lítio, é preparado e reagido sem isolamento sendo apenas caracterizado visualmente pela coloração vermelha impregnada à solução. O reagente bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24 é talvez o ponto principal de toda a discussão que envolve esta alternativa rota de síntese de alil-silanos. Este reagente é responsável pela transferência, ou inclusão, do grupo "dimetil-fenil-silil" num substrato orgânico. Desta forma é interessante conhecer alguns aspectos que envolve a química destes compostos de cobre, que serão descritos a seguir.

3.3. ASPECTOS GERAIS SOBRE A QUÍMICA DOS ORGANO-CUPRATOS

O primeiro reagente organo-cobre foi preparado em 1.923 por Reich²⁶ quando tratou CuI com PhMgBr para obter PhCu e mais tarde Gilman²⁷ também preparou MeCu através de CuI, CuCl e CuSCN²⁸.

Durante as décadas passadas estes compostos organo-cobres

vêm tendo particular aceitação como valiosos reagentes em síntese orgânica, os quais mostram ter vantagens sobre os tradicionais organo-lítios e organo-magnésios. No entanto, na maioria das vezes estes compostos são instáveis termicamente e insolúveis em solventes não coordenáveis, e também a ligação Cu-C é muito suscetível à hidrólise e oxidação. Por isso a maioria dos compostos necessitam ser preparados e reagidos "in situ".²⁹

Na preparação do reagente 24 observa-se a alta sensibilidade deste com relação à hidrólise, oxidação e temperatura. Assim como no caso de 29 a maneira de caracterização de 24 é a coloração da solução, quando bem formado ele atribui cor azul ou violeta ao meio reacional. A decomposição é observada pelo aparecimento da cor verde, ou às vezes negra, na solução.

O reagente 24 faz parte de uma classe de organo-cobres denominados organo-cupratos, que são compostos possuidores de íon(s) positivo(s) atribuindo assim, um caráter aniônico ao cobre. Estes compostos, em geral, vêm tendo um grande avanço nos últimos 15 anos com o aumento do número de estudos e publicações. Compostos como R_2CuLi , $RR'CuLi$, R_2CuMgX são chamados homocupratos e aqueles contendo um grupo ligante diferente do carbono (halogênio, CN, SCN), como 24, são conhecidos como heterocupratos (ou cupratos mixtos). Estes últimos quando preparados na proporção de um mol de um sal CuX com dois moles de um organo-lítio formam os cupratos de "alta ordem" conotados como R_2CuLi_2X (ou outras conotações similares) e são em geral mais reativos que outros organo-cupratos, $RCuLiX$ ("baixa ordem").²⁹ Esta diferença de reatividade tem sido demonstrada experimentalmente, ver por exemplo ref.30. O reagente 24, como visto no esquema 21(d), é preparado na proporção que deve re-

sultar na estrutura de "alta ordem" e, alguns substratos, com os quais este reagente mostrou-se bastante eficiente, foram também tratados com a estrutura de "baixa ordem", estrutura que deve ser obtida quando se prepara o cuprato reagindo-se um mol do sal CuX com um mol do organo-lítio, não tendo sido observada nenhuma reação.

A química dos organo-cupratos baseia-se na transferência de ligantes do cluster de cobre para o carbono do substrato orgânico. O grupo R liberado é denominado "grupo transferível" e aquele perdido, em geral formando uma espécie R-Cu , é chamado "grupo residual". A reatividade dos cupratos pode ser controlada por diversos parâmetros tais como: o sal precursor de Cu(I) (CuI , CuCl , CuCN , etc.); a razão de CuX para R-M ; o contra-íon envolvido; aditivos como solubilizantes e estabilizantes e a escolha do solvente (em geral etéreo)³¹. Com relação ao sal CuX , o CuI foi talvez o mais rotineiro precursor quando os organo-cupratos entraram na metodologia de síntese, por meio de House e Whitesides³². Atualmente o CuCN é muito aplicado e recentemente Bertz²⁸ mostrou num ampliado trabalho que os sais CuCN e CuBrSMe_2 são os mais adequados precursores para sínteses de organo-cupratos. Em nossas preparações o cianeto cuproso, CuCN , tem sido constantemente aplicado pois este sal possui uma melhor solubilidade em THF que o CuI , mas em termos de reatividade do cuprato nenhuma diferença significativa foi observada quando um ou outro sal foi aplicado na síntese do bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24.

Com relação aos aspectos estruturais os inúmeros problemas de isolamento destes compostos de cobre dificultam as formulações que em geral baseiam-se em dados de estequiometria de reação mas nunca com a intenção de mostrar a real composi

ção, agregação e estrutura das espécies. Algumas destas estruturas são propostas para alguns casos específicos (como nas figuras 3 e 4) baseadas em dados físicos, como espectrometria e comparações com compostos equivalentes.³³

FIGURA 3. (Estrutura proposta para o Me_3CuLi_2 formado por CuI com CH_3Li . "Estudos de RMN H^1 ")²⁹

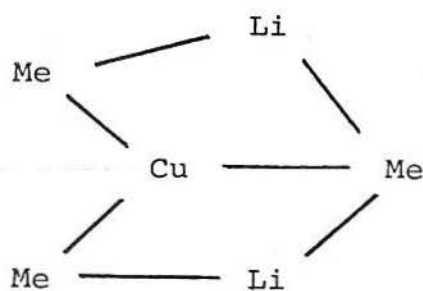
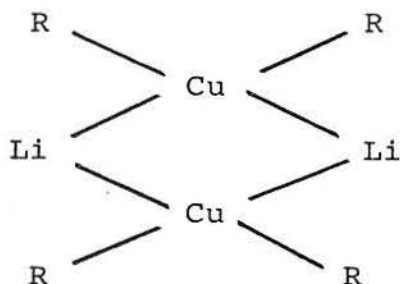


FIGURA 4. (Estrutura planar sugerida para o Me_2CuLi)³⁴



3.4. CARACTERÍSTICAS E REAÇÕES DO BIS(DIMETIL-FENIL-SILIL)CU-PRATO DE LÍTIO 24

Algumas das características de 24 foram comentadas anteriormente quando se expôs determinados aspectos sobre a química dos organo-cupratos tais como a maneira de caracterizá-lo, reatividade com oxigênio e água e decomposição térmica do complexo. A reatividade com oxigênio e umidade pode ser observada

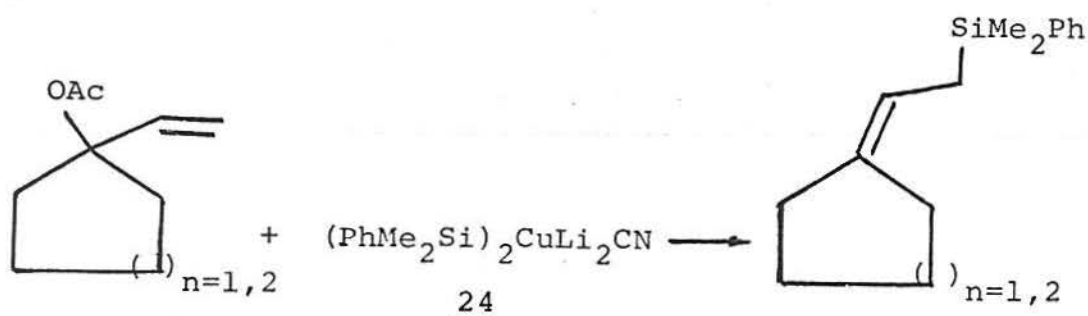
quando a solução passa de violeta para verde e, segundo a referência 33, os produtos mais comuns de oxidação são R-R e R-OH e ainda o próprio solvente pode levar à oxidação. Este fato pôde ser notado quando o complexo foi deixado a 0°C sob argônio e após algumas horas observava-se mudança de cor na solução. A mudança de cor de violeta para negra indica^{29,33} decomposição térmica do complexo e a cor negra é devido à liberação do cobre do complexo que fica em suspensão.

Devido à possibilidade de decomposição térmica de 24 as reações inicialmente foram testadas em condições de temperaturas baixas como -70°C, -50°C e -25°C mas nenhuma reação foi observada. Quando a temperatura foi elevada para 0°C a reatividade de 24 passou a ser observada de modo que esta condição foi mantida para todas as reações em estudo. A reatividade de 24 também foi estudada de acordo com o grau de diluição da solução onde notou-se que soluções mais concentradas favoreceram sensivelmente a reatividade do complexo. É difícil concluir qualquer coisa de concreto sobre a influência da concentração na reatividade já que se trata de um composto onde a estrutura real não é conhecida, sabe-se porém, por indicação da literatura, que o estado de agregação é afetado pelo grau de diluição e possivelmente a maneira de reatividade dos cupratos é alterada. A idéia de diminuir a diluição surgiu, de fato, não pensando em mudar estados de agregação do complexo mas com intuito de diminuir a possibilidade de decomposição deste, através de agentes desestabilizantes como o oxigênio e água solubilizados no solvente.

Com relação à reatividade de 24 frente a acetatos alílicos terciários foi demonstrado anteriormente que resultados excelentes foram conseguidos (ver tab.V) quando este silil-

pla ligação exocíclica. Como visto, altos rendimentos foram obtidos e em todos os casos as reações seguiram o mecanismo SN_2^1 (sililação γ) típico de compostos alílicos. Neste caso ocorre a transferência de um dos grupos $-SiMe_2Ph$ do cuprato para o carbono γ do substrato com transposição alílica e conseqüente eliminação do grupo acetato.

ESQUEMA 22.



Como comentado em 3.1. a idéia deste método de preparação de alil-silanos, empregando a química dos cupratos, surgiu basicamente do fato de que em determinados casos o método aplicado por Seyferth não apresentava bons resultados. A intenção agora é tentar ampliar a aplicação deste método alternativo tratando o reagente 24 com outros substratos alílicos buscando desta forma aumentar informações sobre a viabilidade do método.

De início o pensamento de investigação do método elaborado por Fleming e Marchi, seria seguir informações fornecidas na literatura²⁴ apenas aumentando o número de substratos testados com o reagente 24. Desta forma buscou-se preparar somente substratos alílicos terciários, esquema 23, já que primários e secundários não mostraram-se viáveis quando 24

era formado em solução de THF. Os substratos seriam então obtidos através de álcoois alílicos terciários 30.

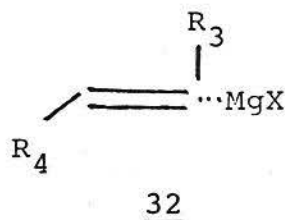
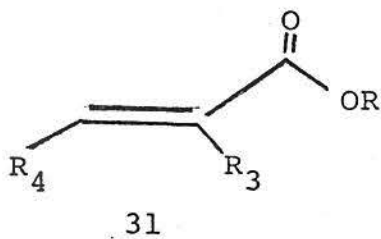
ESQUEMA 23.



A idéia parecia de início relativamente simples uma vez preparado o álcool precursor mas, resultados surpreendentes vieram mudar o objetivo inicial do trabalho que como dito, se ria reagir 24 com substratos alílicos terciários. Estes resultados, que serão comentados adiante, foram interessantes rearranjos acontecidos na preparação de certos substratos que levaram álcoois alílicos terciários a acetatos alílicos primários e secundários.

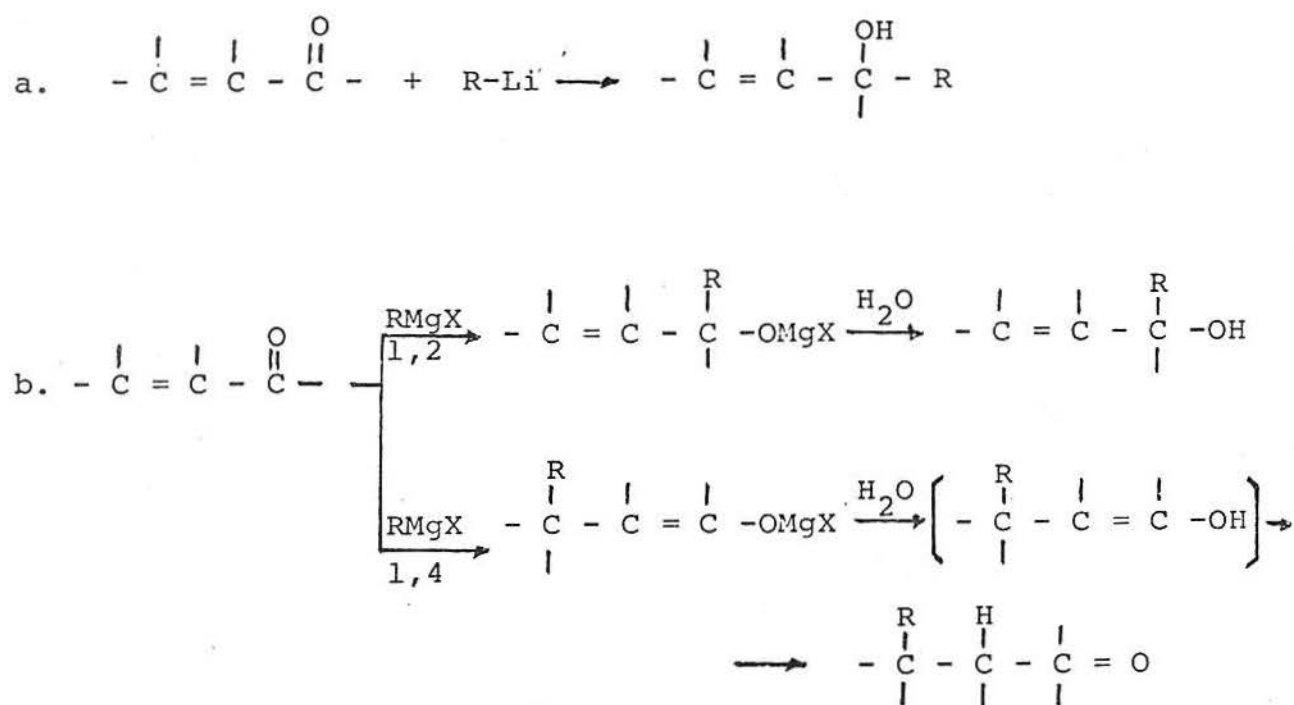
3.5. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS 23 E PRECURSORES 30

Os álcoois alílicos terciários 30, dos quais obtêm-se os substratos 23, foram preparados em reações de ésteres ou cetonas 31 com organo-lítio Ph-Li, ou através de organos-magnésio vinílicos 32.



Quando se parte de um éster, (ou cetona) α, β -insaturado para se chegar no correspondente álcool o caminho mais viável é através da reação com um organo-lítio, esquema 24a. O tratamento de um éster (ou cetona) α, β -insaturado com organo-lítio deve levar à formação de um único produto, o álcool correspondente, o que não acontece quando se emprega um organo-magnésio que pode muitas vezes levar a um mistura de produtos, o álcool e uma cetona, esquema 24b.³⁵

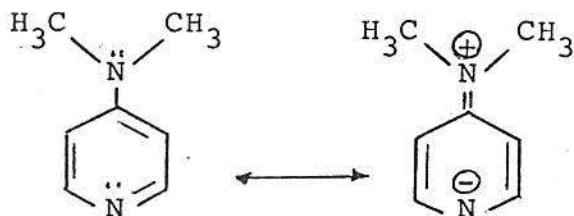
ESQUEMA 24.



Os álcoois alílicos preparados foram posteriormente acetilados gerando os substratos alílicos 23 com os quais tratou-se o reagente 24. Nestas acetilações empregou-se o poderoso catalisador 4-dimetil-amino-piridina (4-DMAP) por se tratar de álcoois terciários e com bastante impedimento estérico. Este catalisador torna a reação de acetilação cerca de 10^4 vezes mais rápida que a convencional onde emprega-se a piridina³⁶.

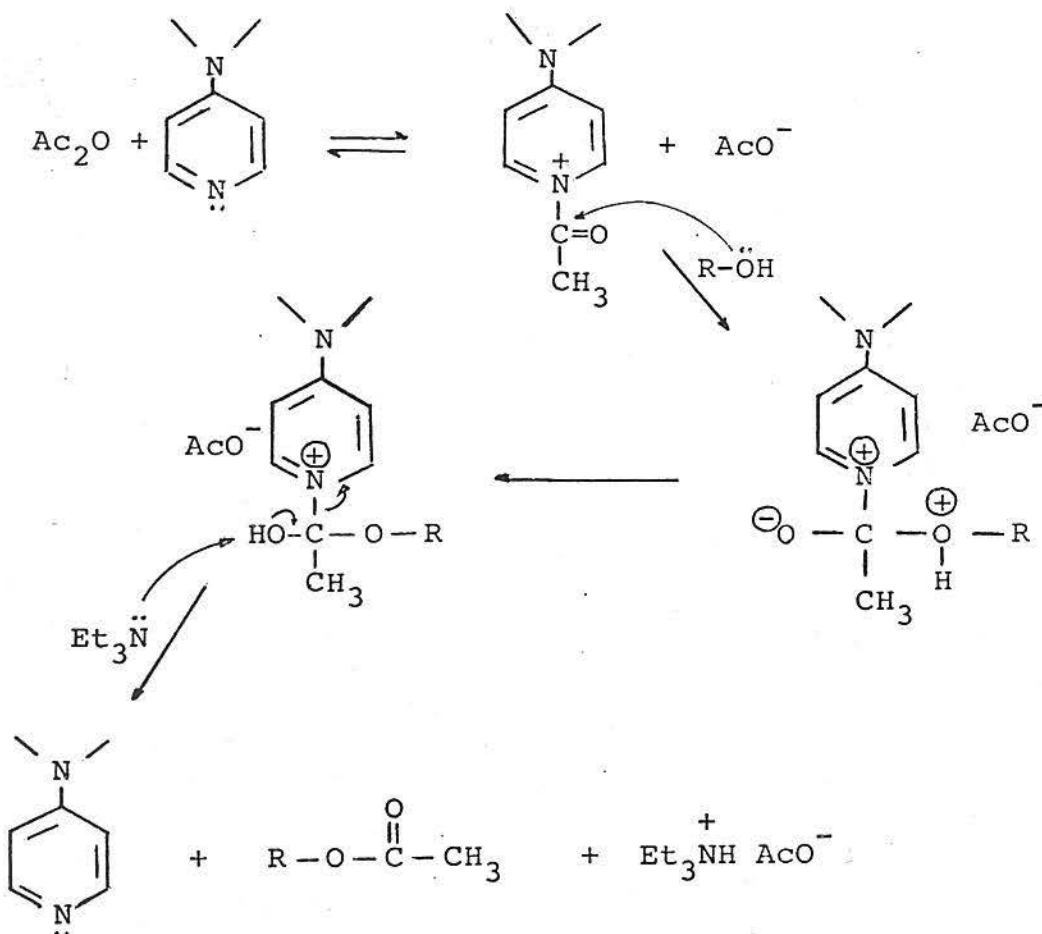
O dimetil-amino funciona como um substituinte elétron-doador, esquema 25, aumentando a nucleofilicidade e basicidade do nitrogênio da piridina³⁷.

ESQUEMA 25.



ESQUEMA 26. Mecanismo proposto para a acetilação catalisada pelo 4-DMAP.

(O 4-DMAP reage inicialmente com o anidrido acético (Ac_2O) formando um íon "acetil-DMAP")

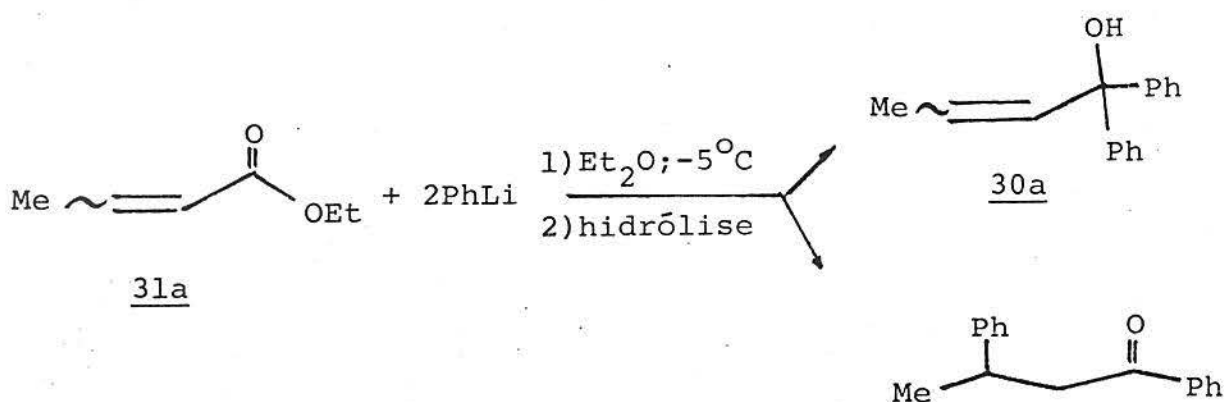


3.5.1. Síntese do 1,1-difenil-2-butenol-1-ol, 30a.Síntese do Acetato de 4,4-difenil-3-butenol-2-ila, 23a.

A preparação do álcool 30a partindo-se de um éster α, β - insaturado 31a, esquema 27, não apresentou-se viável devido à formação de grande quantidade do sub-produto 33. Nas várias tentativas de síntese onde variou-se tempo de reação e temperatura o composto 33 era formado ao redor de 50% do produto bruto. Por resfriamento grande parte deste composto precipitava-se o qual pôde ser com certa facilidade purificado e identificado. A sugerida estrutura 33 baseia-se nas análises de R.M.N. H^1 (Espectro E-2) ; δ 1,30ppm(d, 3H, $-CH_3$); δ 3,00-3,50ppm (m, 3H, $CH-Ph$ e CH_2-COPh); δ 7,10-7,40ppm (m, 8H, $H_{ar.}$ - sendo 5H da fenila ligada ao carbono sp^3 e 3H da fenila ligada à carbonila, que são os prótons "meta" e "para") e, δ 7,62-7,90ppm (m, 2H, $H_{ar.}$ - prótons "orto" da fenila ligada à carbonila) e I.V. (espectro E-3) onde observa-se a banda característica de cetona a $1.670cm^{-1}$.

"As atribuições no RMN H^1 para os prótons aromáticos foram feitas por comparação ao espectro da benzalacetofenona³⁸."

ESQUEMA 27. Reação do crotonato de etila 31a com Ph-Li

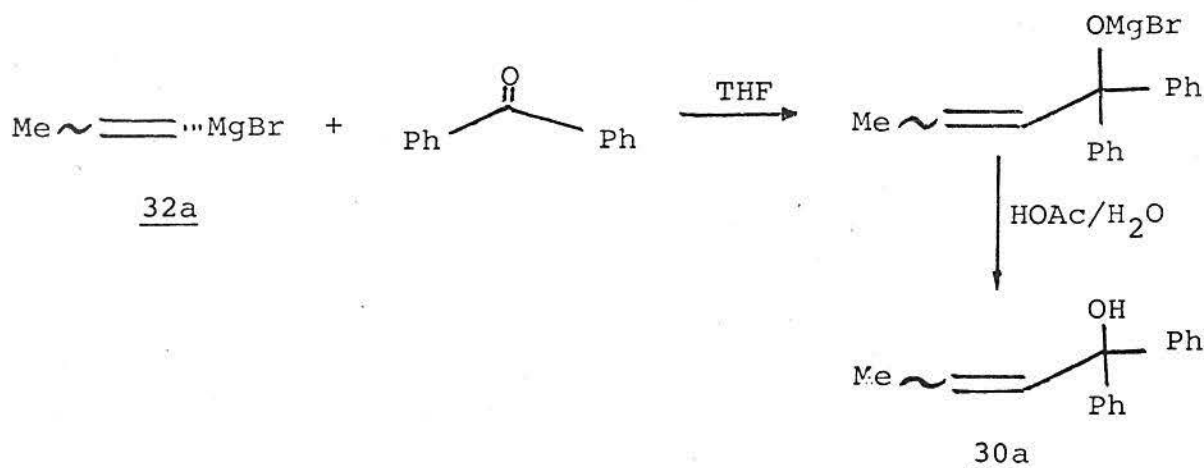


O sub-produto 33 é resultado de reação paralela que compete com a reação de adição(1,2) de interesse, podendo ocorrer em maior ou menor proporção dependendo da estereoquímica do substrato³⁹.

Do produto bruto (mistura 30a + 33) foi feita destilação e redistilação mas o álcool 30a não foi isolado na forma pura. Os espectros de R.M.N.¹H (espectro E-4) e I.V. (espectro E-5) identificam o composto desejado contendo 33 como impureza. Purificação por cromatografia de coluna não deu resultado ocorrendo decomposição do produto de interesse.

O esquema 28 mostra uma outra maneira de preparação do álcool 30a, através da reação do brometo de propenil-magnésio 32a com benzofenona.

ESQUEMA 28.



A reação apresentou um produto bruto que após dissolução em hexano e resfriamento pôde ser prontamente isolado de grande parte do excesso de benzofenona. Após forte aquecimento por 15 minutos sob baixa pressão (4mmHg) impurezas voláteis foram eliminadas e o álcool 30a foi obtido com rendimento de 69%.

ção de uma mistura isomérica Cis/Trans. A forma de separação destes isômeros é indicada em literatura⁴⁰ onde o mesmo álcool é preparado e a mistura separada por destilação. A destilação foi tentada para o 30a mas a separação não teve êxito ocorrendo grande perda do produto por polimerização.

A presença da mistura é observada por R.M.N. H^1 (espectro E-6) onde notam-se dois dupletes em δ 1,60ppm e δ 1,75ppm correspondendo aos prótons da metila. A integração destes sinais é coerente comparando-se aos outros em δ 2,20ppm(s, 1H, -OH); em δ 5,50-6,20ppm(m, 2H, $H_{olef.}$) e δ 7,00-7,50ppm(m, 10H, $H_{ar.}$). A proporção isomérica apresentava mudança com aquecimento pois um dos isômeros mostrou-se bastante instável. Este fato foi comprovado quando este isômero isolado sofreu total decomposição em temperatura ambiente. A separação dos isômeros foi feita em cromatografia de coluna(sílica) sendo que a medida da constante de acoplamento(J) na região olefínica sugere a estrutura Cis para o produto majoritário: δ 6,10ppm(d, 1H, $MeCH=CH-$; $J=12Hz$), espectro E-8, e Trans para o minoritário: δ 6,00ppm(d, $MeCH=CH-$; $J=16Hz$), espectro E-10.

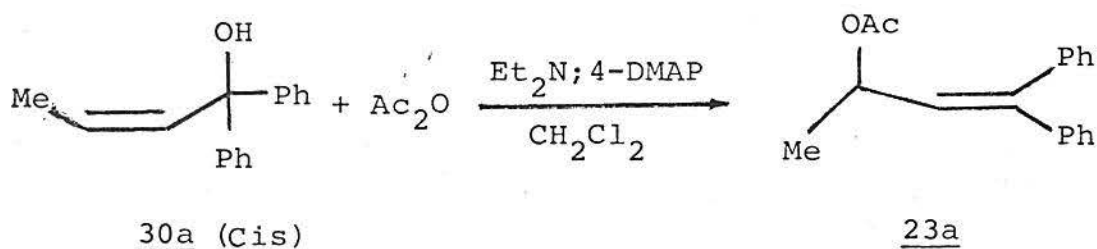
Tabela VI. Coluna cromatográfica do álcool 30a.

<u>30a</u> (mistura 1/2,3)	<u>30a</u> (<u>Cis</u>)	<u>30a</u> (<u>Trans</u>)
m = 1,1190g	m = 0,3114g (28%)	m=0,056g (5%)
Espectros E-6 e E-7	Espectros E-8 e E-9	Espec.E-10 e E-11
	R.f. 0,65	R.f. 0,60

Obs: Na coluna ainda foram obtidas 0,200g (17%) de uma mistura de mesma proporção que a inicial; 0,220g (19%) de

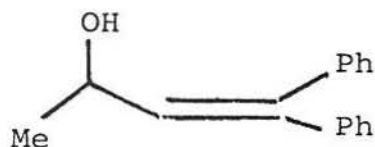
O isômero minoritário (estrutura Trans) como dito anteriormente apresentou-se instável e não foi acetilado. O majoritário, estável, foi acetilado com dificuldade necessitando de 40hs para sua total acetilação. A partir deste ponto um surpreendente e interessante resultado foi colhido: A acetilação não levou ao esperado acetato alílico terciário correspondente ao álcool 30a mas a um acetato alílico secundário 23a, esquema 29, composto este proveniente de um rearranjo alílico.

ESQUEMA 29.



A observação do rearranjo ocorrido foi primeiramente evidenciada através da análise de R.M.N. H^1 que mostra um sensível deslocamento do duplete referente à metila para um campo mais alto do espectro; no álcool este duplete aparece em δ 1,60ppm (espectro E-8) e no acetato em δ 1,25ppm (espectro E-12) um valor de campo não esperado para um grupo ligado a carbono sp^2 . Os outros sinais característicos de 23a são observados em δ 2,00ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$); em δ 5,20-5,60ppm (m, 1H, CH-OAc); δ 6,00ppm (d, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$) e δ 7,10-7,40ppm (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). No I.V. (espectro E-13) bandas características são observadas em 1.735cm^{-1} (deformação axial de C=O de éster); em 1.240cm^{-1} (deformação axial acoplada da ligação C-O, C-CO₂); 3.100cm^{-1} (deformação axial de C-H aromático) e 2.940cm^{-1} (deformação axial de C-H de metila).

O observado rearranjo ocorrido na acetilação não seria suposto e suportado com segurança apenas numa análise de RMN H^1 . O que veio realmente comprovar o fato foi o isolamento em coluna cromatográfica de um composto caracterizado como um álcool também rearranjado, correspondente ao acetato 23a. Este álcool, 30a', foi isolado quando a mistura isomérica dos álcoois 30a foi acetilada com intuito de se separar os acetatos correspondentes a cada um dos isômeros, técnica sem êxito pois isolou-se apenas o mesmo acetato rearranjado 23a.



30a' (4,4-difenil-3-buten-2-ol)

O composto 30a' foi caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-14) apresentando sinais em δ 1,25ppm (d, 3H, $\underline{CH}_3$ -CHOH); δ 1,60 ppm (sl, 1H, -OH); δ 4,10-4,50ppm (m, 1H, $\underline{CH}$ -OH); δ 6,00ppm (d, 1H, $H_{olef.}$) e δ 7,10-7,40ppm (m, 10H, $H_{ar.}$). No I.V. (espectro E-15) as bandas características aparecem em 3.350cm^{-1} (deformação axial O-H); 1.600cm^{-1} (deformação axial da ligação $\underline{C}\equiv\text{C}$ de anel aromático); $3.000\text{-}3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H de aromáticos); 1.450cm^{-1} (deformação angular de O-H) e em 2.940cm^{-1} (deformação axial de C-H de metila).

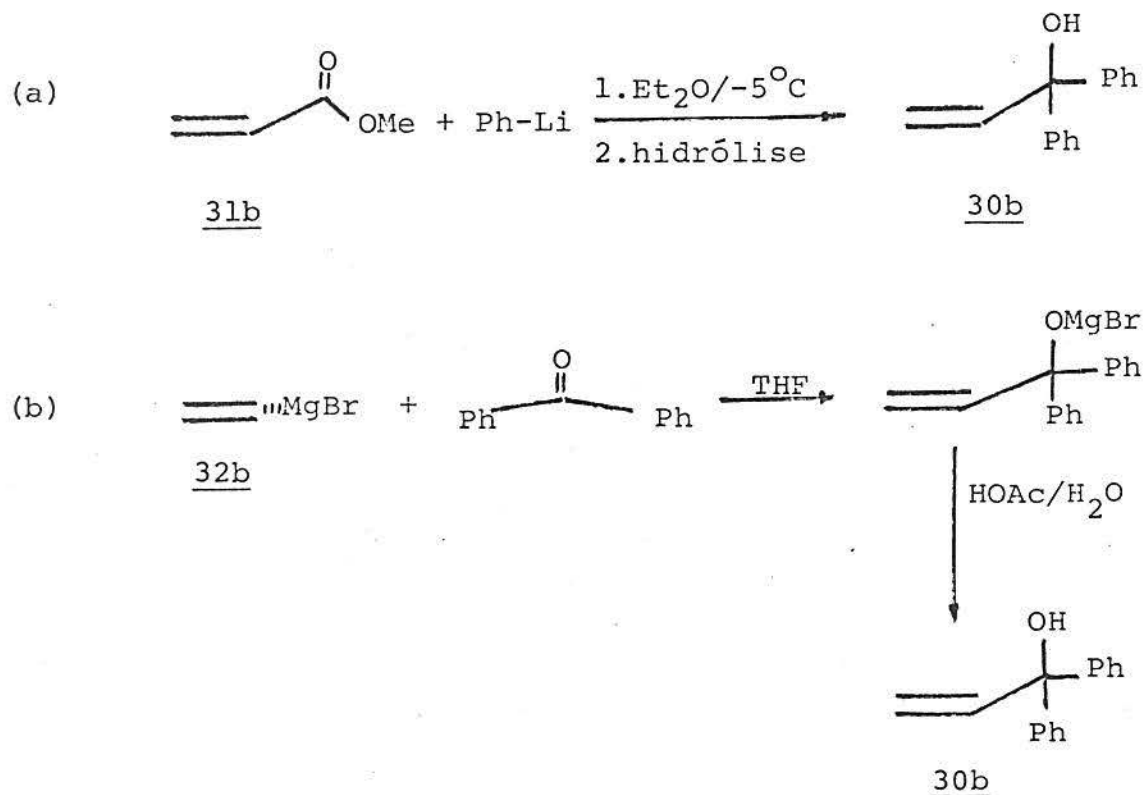
O álcool 30a' foi acetilado gerando o correspondente acetato com estrutura idêntica ao já comentado 23a comprovando definitivamente a ocorrência do rearranjo.

- As atribuições de R.M.N. H^1 e I.V. foram baseadas em dados da referência 41.
- Os rearranjos serão comentados mais adiante após o final

3.5.2. Síntese do 1,1-difenil-propeno-1-ol, 30b.Síntese do Acetato de 3,3-difenil-2-propeno-1-ila, 23b.

O álcool 30b foi preparado, esquema 30, através de dois caminhos, (a) e (b). Em (a) partindo-se do composto comercial acrilato de metila 31b, em reação com fenil-lítio. Em (b) o álcool foi obtido pela reação de um reagente de Grignard, o brometo de vinil-magnésio 32b, com benzofenona.

ESQUEMA 30.



A maneira de preparação de 30b através do éster α, β -insaturado, esquema 30(a), apresentou problemas de purificação. O produto não pôde ser isolado na forma pura, ocorrendo o mesmo problema comentado anteriormente para o álcool 30a. O produto de adição à dupla ligação neste caso não foi isolado para fins de caracterização mas sua formação pode ser observada

e no espectro E-17 (absorção de carbonila em conjugação com grupamento fenila em 1.680cm^{-1})⁴¹. A tentativa de purificação do álcool foi feita por destilação e redestilação.

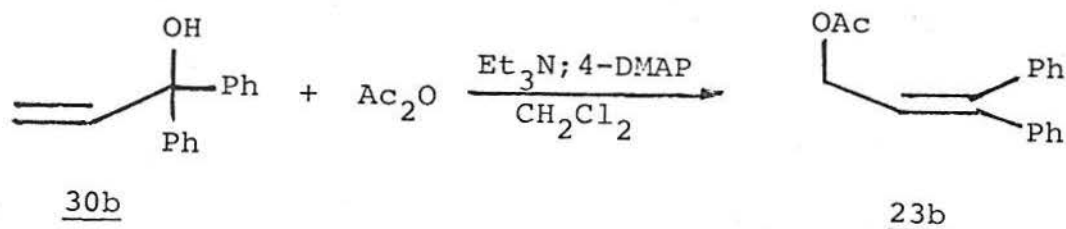
Através da reação de Grignard, esquema 30 (b), o álcool 30b foi obtido mais facilmente e após destilação apresentou-se com boa pureza em relação ao preparado pelo outro método. A única impureza não isolada (traços de benzofenona) foi posteriormente eliminada pela passagem do álcool acetilado em coluna cromatográfica. (O álcool é instável em coluna).

O composto 30b (obtido pelo método (b)) foi caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-18) apresentando sinais característicos em δ 2,18ppm (sl, 1H, -OH); em δ 5,20ppm (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{--}$); em δ 6,20-6,60ppm (d-d, 1H, $=\text{CH--}$) e δ 7,10-7,60ppm (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). Em 7,80ppm observam-se os sinais dos prótons aromáticos da benzofenona. No I.V. (espectro E-19) notam-se absorções características em 3.480cm^{-1} (deformação axial da ligação O-H); em $3.000\text{--}3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H aromático); em $700\text{--}760\text{cm}^{-1}$ (deformações angulares fora do plano C-H de olefinas); em 1.450cm^{-1} (deformação O-H no plano); em 1.180cm^{-1} (deformação axial C-O). Em 1.650cm^{-1} observa-se a banda referente à carbonila da benzofenona.

O rendimento obtido para a síntese deste álcool 30b foi de 59% (método (b)) e 34% (método (a)). O alto rendimento não foi alcançado devido à grande perda de produto por polimerização na destilação.

O álcool 30b foi acetilado num tempo de 24hs (esquema 31) levando, como no caso 3.5.1., a um acetato rearranjado 23b de estrutura primária e não ao esperado acetato alílico terciário. O composto 23b foi isolado em coluna cromatográfica com rendimento de 30%. A destilação não forneceu o produto puro.

ESQUEMA 31.



Nesta preparação não se isolou na coluna cromatográfica o álcool rearranjado correspondente a 23b mas a evidência do rearranjo é clara pela análise de R.M.N. H^1 que fornece um espectro bastante diferente daquele esperado, caso o acetato fosse correspondente ao álcool 30b, ou seja, sem nenhum rearranjo. Os sinais característicos no R.M.N. H^1 (espectro E-20) aparecem em δ 2,00ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$); δ 4,60ppm (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-OAc}$); δ 6,10ppm (t, 1H, $\text{H}_{\text{elef.}}$); δ 7,00-7,40ppm (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). No I.V. (espectro E-21) as bandas características são observadas em 1.740cm^{-1} (deformação axial de C=O de ésteres); 1.650cm^{-1} (deformação axial C=C de olefinas); 1.230cm^{-1} (deformação axial assimétrica acoplada C-O, C-C(=O)-O); 1.600cm^{-1} (deformação C=C de anel); $3.000\text{-}3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H de anel); 760cm^{-1} (deformação angular C-H olefínico).

- Atribuições espectrais, ref.41.

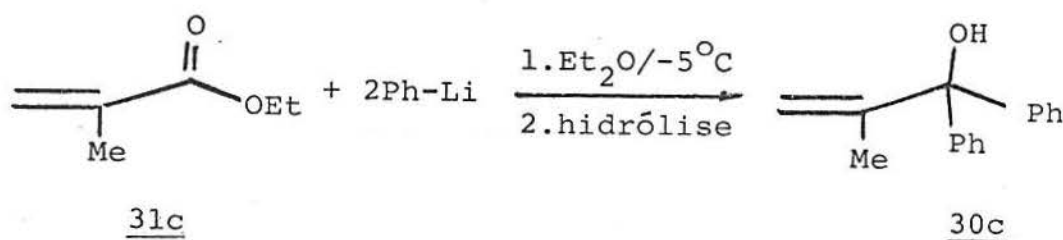
3.5.3. Síntese do 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ol, 30c.

Síntese do Acetato de 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ila, 23c.

Síntese do Acetato de 3,3-difenil-2-metil-2-propen-1-ila, 23c'.

O álcool 30c foi preparado, esquema 32, partindo-se do composto comercial metacrilato de etila 31c, em reação com fenil-lítio.

ESQUEMA 32.



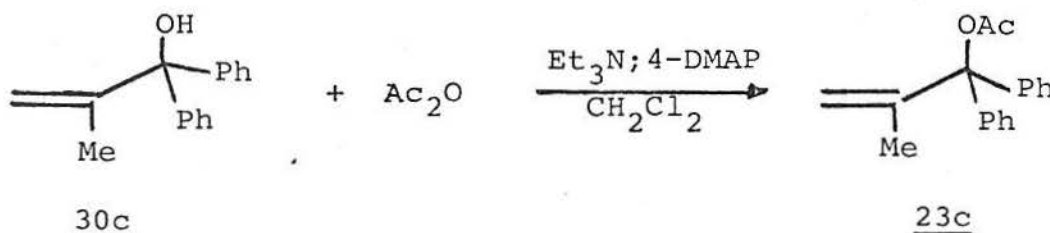
O produto 30c não apresentou qualquer problema na preparação e purificação, sendo obtido com 73% de rendimento após destilação. A caracterização foi feita por R.M.N H^1 e I.V.

No R.M.N. H^1 (espectro E-22) os sinais característicos são observados em δ 1,78ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$); δ 2,10ppm (sl, 1H, $-\text{OH}$); δ 4,70ppm (sl, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$, cis ao grupo metila); δ 5,00ppm (sl, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$, trans ao grupo metila); e δ 7,00-7,40ppm (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). As atribuições dos prótons olefínicos baseiam-se, além de dados da referência 41, nas atribuições feitas para o composto metacrilato de metila⁴².

A análise de I.V. mostra absorções características em 3.500cm^{-1} (banda larga de deformação axial O-H); em $3.000-3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial de C-H aromático); 1.180cm^{-1} (deformação axial de C-O); em 2.925cm^{-1} (deformação axial C-H de metila) e em 1.600cm^{-1} (deformação axial de ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ do anel aromático); e em 1.650cm^{-1} (deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ olefínica). (Espectro E-23).

Dentro desta série de substratos preparados o álcool 30c foi o que apresentou maiores dificuldades de acetilação. O produto 23c, acetato de 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ila, foi obtido após longo tempo de reação (acima de 40hs) e em vários casos duas ou mais acetilações consecutivas eram necessárias para que todo 30c, ou uma quantidade significativa, fosse convertido no respectivo acetato. O composto acetilado foi purificado por destilação obtendo-se rendimentos de 40%, sendo caracterizado por R.M.N. H^1 e I.V.

ESQUEMA 33.



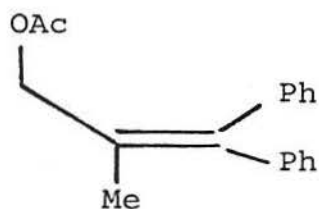
O acetato 23c caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-24) apresenta os sinais característicos em δ 1,78ppm (s, 3H, $=\text{CH}_3$); δ 2,05ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{---C=O}$); δ 4,70ppm (sl, 1H, $H_{\text{olef.}}$; cis à metila); δ 5,10ppm (sl, 1H, $H_{\text{olef.}}$; trans à metila) e δ 7,10-7,50ppm (m, 10H, $H_{\text{ar.}}$). No I.V. (espectro E-25) as bandas características são observadas em 1.740cm^{-1} (deformação axial C=O de ésteres); 1.230cm^{-1} (deformação axial assimétrica acoplada, C-O; C-C(=O)-O); $2.990\text{--}3.000\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H de metila); 1.650cm^{-1} (C=C olefínico).

O acetato 23c extremamente difícil de ser obtido ainda não foi isolado totalmente puro (nota-se no E-24 sinais em 1,10-1,40ppm) mesmo em redistilação. Em cromatografia de coluna o referido composto não foi isolado.

O rearranjo ocorrido nas acetilações de 30a e 30b foi também observado no caso de 30c mas em pequena escala, apenas 10% do produto bruto passado em coluna cromatográfica. O composto, 23c', foi caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-26) sendo a evidência do rearranjo observada na presença do único singlete em δ 4,60ppm referente a dois prótons equivalentes, em lugar dos dois singletes largos referentes aos mesmos prótons não equivalentes do composto 23c. Os outros sinais característicos aparecem em δ 1,88ppm (s, 3H, CH_3 -); em δ 2,00ppm (CH_3 -C=O); δ 7,00-7,30ppm (m, 10H, $H_{ar.}$). δ 1,30ppm (impureza).

A análise de I.V. (espectro E-27) mostra absorções características em $1.730cm^{-1}$ (deformação axial de ésteres, C=O); em $1230cm^{-1}$ (deformação axial assimétrica acoplada, C-O; C-C(=O)-O); $1.670cm^{-1}$ (deformação axial C=C olefínica); $1.600cm^{-1}$ (deformação axial C-C de anel); $3.000-3.100cm^{-1}$ (C-H aromático); em $2.950cm^{-1}$ (deformação axial C-H de metila); $760cm^{-1}$ (deformação angular C-H metilênico).

- Dados espectrais: baseados na referência 41.
- O álcool rearranjado, correspondente a 23c, não foi isolado.



23c' (Acetato de 3,3-difenil-2-metil-2-propeno-1-ila)

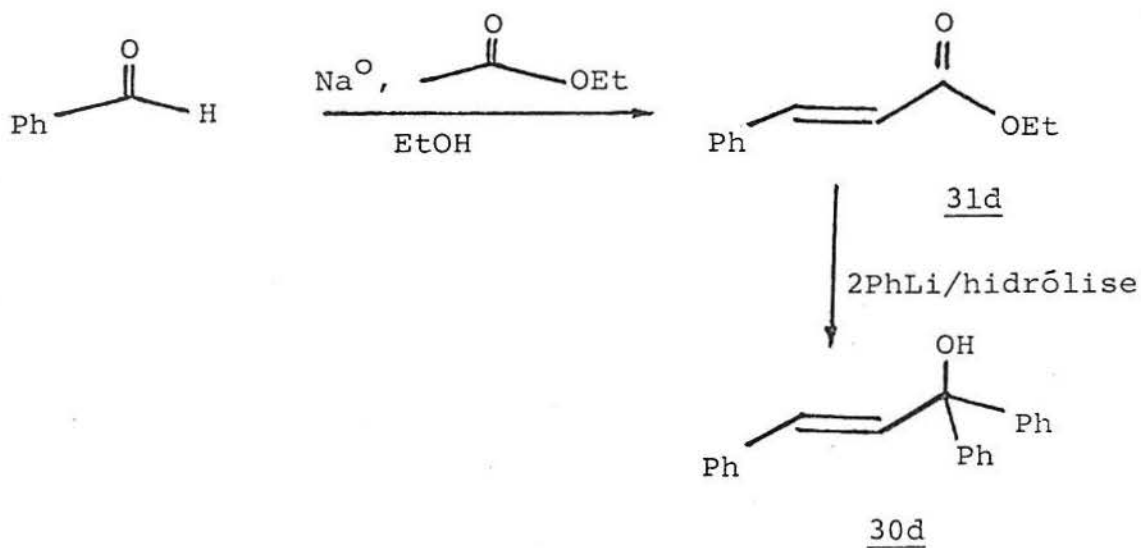
3.5.4. Síntese do 1,1,3-trifenil-propeno-1-ol, 30d.

Síntese do Acetato de 1,1,3-trifenil-propeno-ila, 23d.

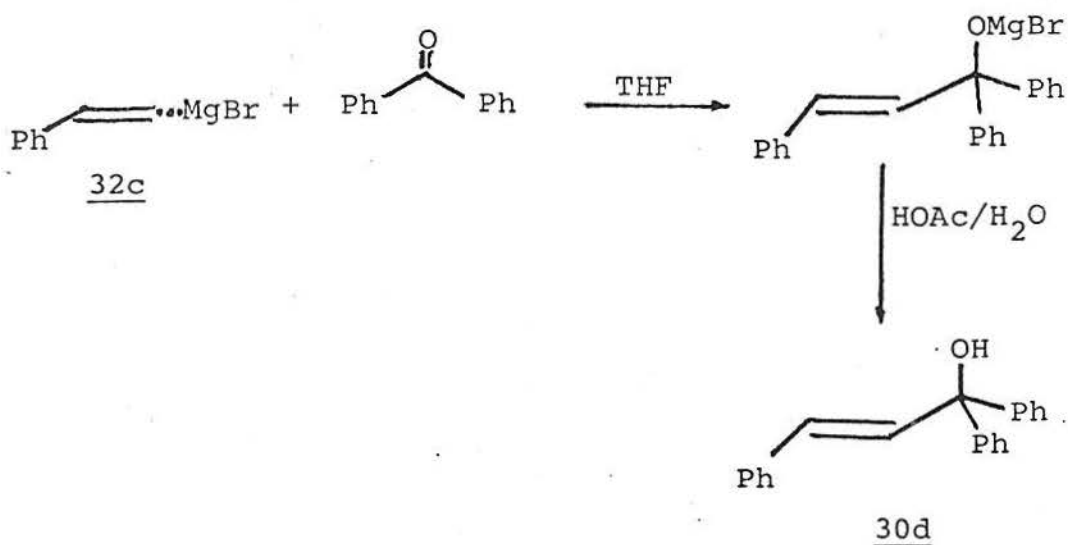
O álcool 30d foi preparado por três caminhos distintos buscando principalmente a melhora de rendimentos.

ESQUEMA 34.

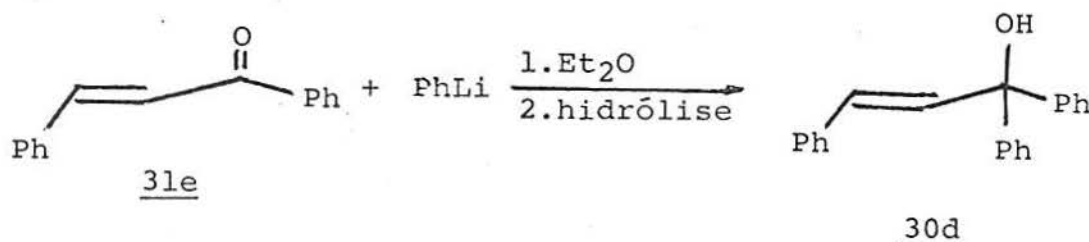
(a) Através de um éster α, β -insaturado, 31d.



(b) Através de um reagente de Grignard, 32c.



(c) Através de uma cetona α,β -insaturada, 31e.



O caminho para 30d mostrado em (a) forneceu um baixo rendimento de apenas 17% além de ser uma maneira mais trabalhosa que as apresentadas em (b) e (c). Em (b) o álcool foi obtido com menor rendimento ainda, apenas 10% e, o fato de 30d ser sólido a sua separação da benzofenona remanescente da reação é bastante difícil. Em (c) encontrou-se a melhor maneira de preparação de 30d onde obteve-se um rendimento médio, de 55%. O produto foi purificado por dissolução em éter etílico e hexano e recristalização, que ocorria à medida que o éter evaporava-se de forma lenta.

A caracterização do composto 30d por R.M.N. H^1 (espectro E-28) é feita através dos sinais em δ 2,05ppm(s, 1H, -OH); δ 6,50ppm(d, 1H, $J=16\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{olef.}}$; cis à fenila); δ 6,70ppm(d, 1H, $J=16\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{olef.}}$; gem ao grupo fenila); δ 7,10-7,50ppm(m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). A estrutura 30d é de conformação trans ($J=16\text{Hz}$)⁴¹.

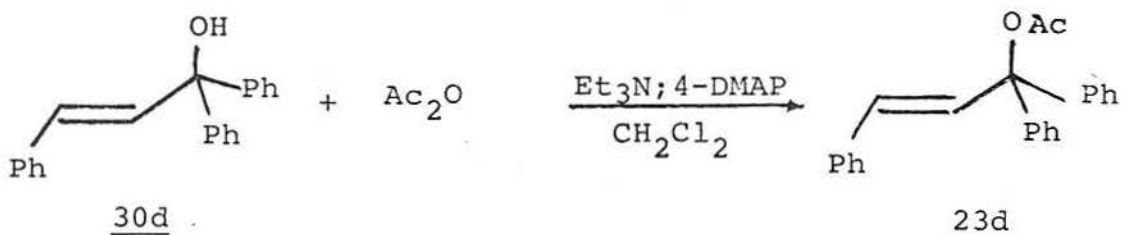
No I.V. (espectro E-29) as bandas características são observadas em 3.450cm^{-1} (banda larga, deformação axial O-H); em $3.000-3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H aromático); em 700cm^{-1} (deformação angular C-H olefínico); 1.170cm^{-1} (def.axial C-O), 1.600cm^{-1} (deformação axial das ligações C=C de anel aromático). As atribuições são feitas de acordo com a literatura⁴¹.

O composto foi também caracterizado por medida de ponto

de fusão que indicou bom grau de pureza, $103-107^{\circ}\text{C}$, baseado no valor indicado pela literatura ($104-106^{\circ}\text{C}$)³⁵.

A acetilação do álcool 30d esquema 35, foi conseguida num tempo menor que nos dois casos anteriores, 15hs de reação, e apresentando um produto bruto já com um bom grau de pureza tanto que não houve necessidade de aplicação de nenhuma técnica de purificação. O composto 23d foi apenas submetido a al gum tempo ($\sim 5\text{min}$) em ebulição, sob pressão de 4mmHg , para eliminação de impurezas voláteis ou traços de reagentes. O rendimento obtido foi de 75%.

ESQUEMA 35.



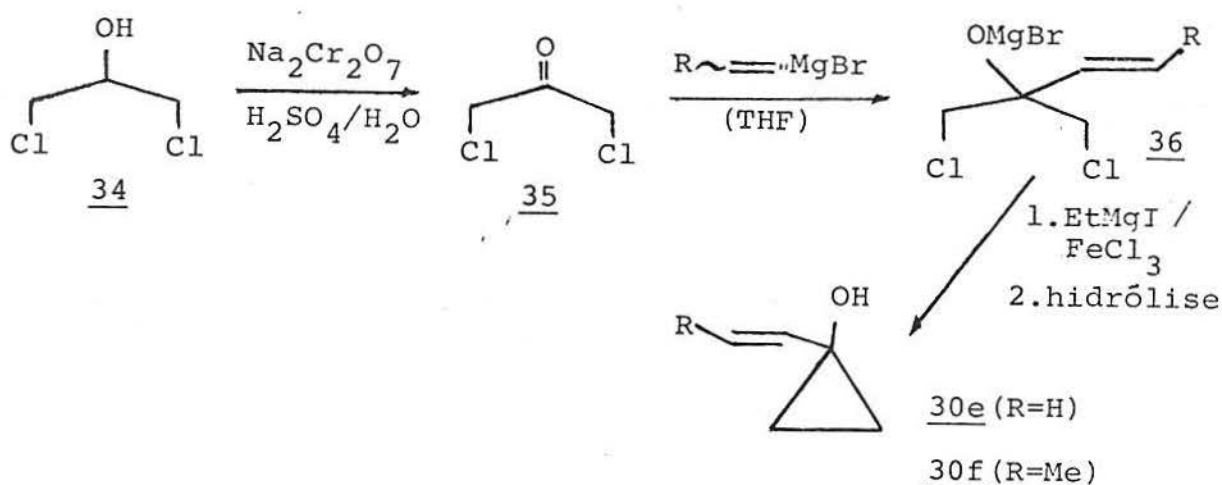
O espectro de R.M.N. H^1 (E-30) caracteriza o composto 23d através dos sinais em δ 2,00ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$); δ 6,20ppm (sl, 2H, $\text{H}_{\text{olef.}}$) e δ 7,00-7,50ppm (m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). O espectro (E-31) é uma ampliação da região olefínica.

No I.V. (espectro E-32) observam-se bandas características em 1.750cm^{-1} (deformação axial da ligação C=O de ésteres); 1.235cm^{-1} (deformação axial assimétrica acoplada, C-O ; C-C(=O)-O). Outras absorções aparecem, tal como no álcool precursor, em 3.000cm^{-1} (C-H aromático); 1.600cm^{-1} (ligação C=C de anel aromático).

3.5.5. Preparação de ciclo-propanóis^{43,44}, 30e e 30f.

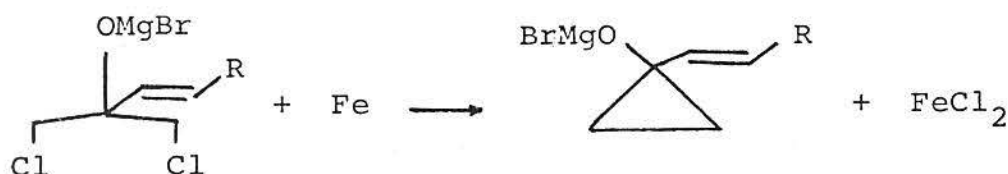
Para efeito de comparação da reatividade do reagente 24 frente a substratos acíclicos e cíclicos tentou-se preparar dois acetatos alílicos terciários partindo-se de correspondentes álcoois cíclicos 30e e 30f, esquema 36.

ESQUEMA 36.



A primeira etapa onde prepara-se a 1,3-dicloro-2-propano-na 35, foi realizada sem maiores problemas salvo o extremo cuidado na manipulação deste composto altamente lacrimogênio. O composto foi purificado por lavagem em água gelada e recristalizado por CCl_4 /éter etílico e caracterizado por R.M.N. H^1 ponto de fusão e I.V. No R.M.N. H^1 nota-se o único singlete a δ 4,20ppm⁴⁵ (espectro E-33); no I.V. (espectro E-34) notam-se absorções características em 1.750cm^{-1} (deformação axial $\text{C}=\text{O}$) e em $1.250\text{--}1.300\text{cm}^{-1}$ (deformação angular de CH_2 localizada em grupamento CH_2Cl). A medida de ponto de fusão mostrou um produto com bom grau de pureza, $40,6\text{--}40,9^\circ\text{C}$ ($39\text{--}41^\circ\text{C}$)⁴⁶. O rendimento da reação foi baixo, apenas 21%, sendo este fato atribuído às perdas do produto na purificação quando se lava com água pois o composto possui certa solubilidade neste solvente.

A segunda etapa é a preparação dos álcoois (30e; 30f). Dois reagentes de Grignard são preparados simultaneamente, um vinílico que irá adicionar à cetona 35 para formar 36, e o iodeto de etil-magnésio que juntamente com FeCl_3 são adicionados "in situ" para fechamento do ciclo. O mecanismo de fechamento do ciclo é mostrado abaixo, esquema 37.

ESQUEMA 37⁴⁴.

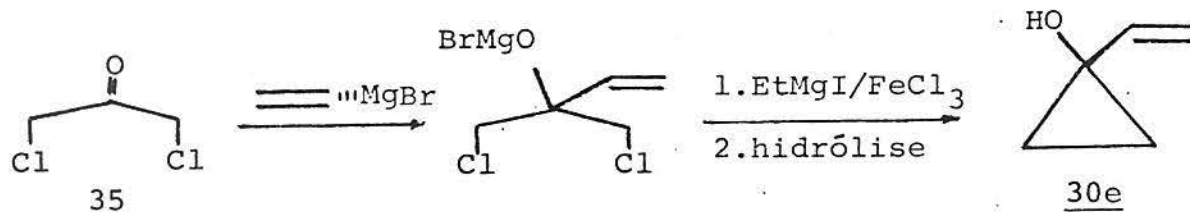
A seguir será discutida a síntese dos dois álcoois cíclicos e seus respectivos acetatos.

3.5.5.1. Síntese do 1-vinil-ciclopropanol, 30e.

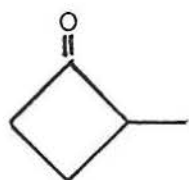
Síntese do Acetato de 1-vinil-ciclopropila, 23e.

A preparação de 30e, esquema 38, ofereceu problemas quanto à purificação e rendimento. O composto mostrou-se totalmente instável em cromatografia e alta polimerização quando submetido à destilação. Além disso mesmo mantendo em temperatura abaixo de zero ($\sim -10^\circ\text{C}$) ocorria decomposição do produto.

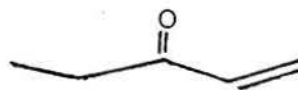
ESQUEMA 38.



O produto destilado foi caracterizado por R.M.N.¹ apresentando um espectro(E-35) de difícil interpretação devido a presença de outros produtos provenientes de alargamento térmico do anel⁴³, 37, ou sub-produto de reação, o etil-vinil-cetona 38 não totalmente isolado na destilação.



37

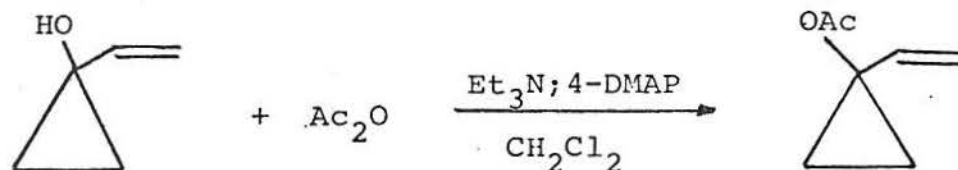


38

As atribuições⁴⁷ para o composto 30e são feitas em δ 0,70ppm (prótons do anel); δ 3,30ppm(hidroxila); δ 4,90-5,80ppm(prótons olefínicos). Em δ 1,00ppm nota-se um sinal de grupo metila provavelmente da estrutura 37. No I.V.(espectro E-36) a formação do álcool 30e é comprovada pela presença da banda larga a 3.400cm^{-1} (deformação axial O-H) e em 3.100cm^{-1} (deformação axial assimétrica de CH_2 de ciclopropanos). Em 1.710cm^{-1} nota-se absorção carbonílica de 37 ou 38.

O álcool 30e impuro foi acetilado, esquema 39, num tempo de 5horas de reação com baixo rendimento o que pode ser atribuído à transformação do álcool(originando estruturas como 37 e 38) durante a acetilação e perdas por volatilização do acetato formado. O composto 23e não foi submetido à purificação sendo analisado por R.M.N. ¹H e I.V.

ESQUEMA 39.



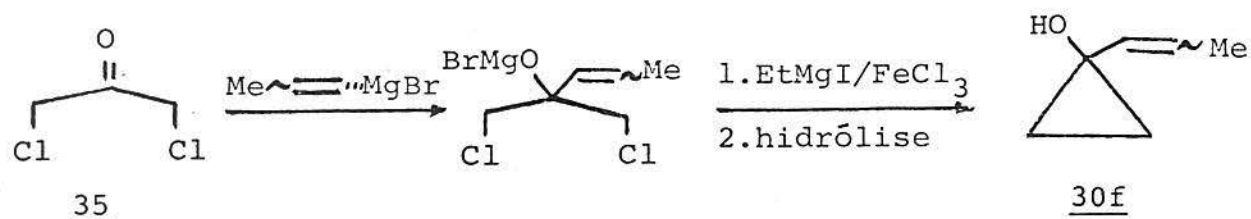
A formação de 23e é observada por R.M.N. H^1 (espectro E-37) pelo aparecimento do singlete característico em δ 2,00ppm referente ao grupo metila, $CH_3-C=O$. No I.V. (espectro E-38) pode-se observar o desaparecimento da banda de O-H (consumo de todo material de partida, 30e) e o surgimento de uma banda bastante larga em $1.750cm^{-1}$ (deformação axial de éster, $C=O$). A largura da banda nesta região é resultado da superposição da banda carbonílica do éster com a da impureza ($1.710cm^{-1}$). Outra absorção importante aparece em $1.240cm^{-1}$ referente à deformação axial da ligação C-O de éster.

3.5.5.2. Síntese do 1-propenil-ciclopropanol, 30f.

Síntese do Acetato de 1-propenil-ciclopropila, 23f.

O álcool 30f foi preparado, esquema 40, com baixíssimo rendimento (9,3%) mostrando-se instável tal como 30e.

ESQUEMA 40.

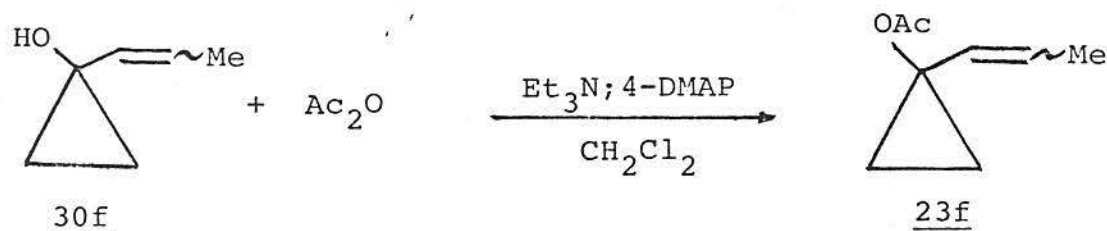


O grau de pureza alcançado para o produto 30f foi razoável comparando-se à preparação anterior de 30e. A análise de R.M.N. H^1 (espectro E-39) indica sinais de impureza em δ 3,20-4,30ppm e os sinais característicos do álcool em δ 0,90-1,40 ppm (m, 4H, $\{CH_2-CH_2\}$); δ 1,70ppm (d, 3H, $=CH_3$); δ 2,40ppm (s, 1H, $-OH$). δ 4,80-6,20ppm (m, 2H, H). "Atribuições: ref. 47". No

I.V. (espectro E-40) as absorções características são observadas em 3.370cm^{-1} (banda larga de deformação axial O-H); em 900 e 970cm^{-1} (deformação angular C-H de olefinas) e 3.080cm^{-1} nota-se uma pequena banda de deformação axial de CH_2 de ciclopropanos. "Atribuições: ref.41".

A acetilação de 30f, esquema 41, ocorreu num tempo também relativamente curto (comparado ao tempo de reação para os outros álcoois acíclicos) de 5 horas de reação sendo o produto não submetido a purificação.

ESQUEMA 41.



O acetato 23f foi obtido com rendimento de 33% e foi analisado por R.M.N. ^1H (espectro E-41) apresentando sinais característicos em δ 0,90-1,40ppm (m, 4H, $\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}$); δ 1,80ppm (d, 3H, $=\text{CH}_3$); δ 2,00ppm (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$) e δ 5,00-5,90ppm (m, 2H, $\text{H}_{\text{olef.}}$). No I.V. (espectro E-42) observam-se as bandas de carbonila em 1.740cm^{-1} (deformação axial) e em 1.240cm^{-1} (deformação axial de C-O de éster).

3.6. COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE A PREPARAÇÃO DOS ÁLCOOIS 30 E ACETATOS 23

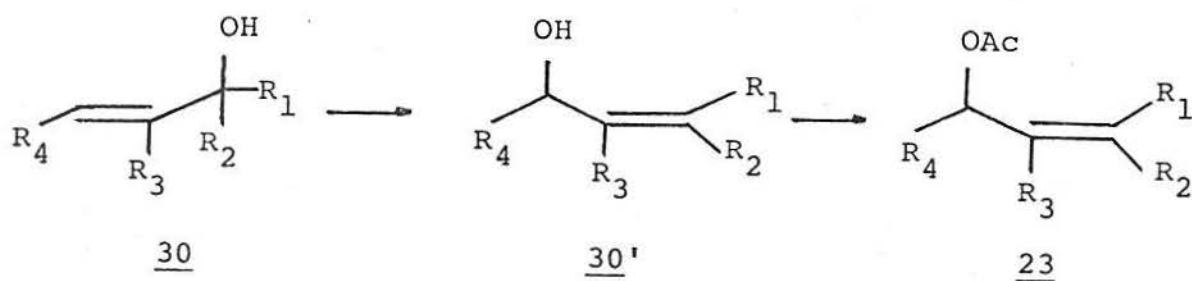
A idéia do trabalho, como comentado, seria a de obter acetatos alílicos terciários que pudessem reagir com o sililcuprato 24 em solução de THF; daí partiu-se de álcoois alílicos terciários correspondentes. Estes álcoois 30 apresentaram-se com certa instabilidade em coluna cromatográfica e alta polimerização em destilação devido ao alto ponto de ebulição, sendo estes os únicos problemas encontrados nesta etapa, que trouxeram, às vezes, algumas dificuldades na obtenção destes compostos com grau de pureza aceitável.

Na preparação dos acetatos já se esperava um grau de dificuldade maior já que, além de terciários, os álcoois 30 eram possuidores, na maioria dos casos, de dois grupos volumosos (fenilas) que dificultariam a reação de acetilação. Este fato foi constatado na prática e é bem provável que o fator estérico promovido pelas fenilas era marcante na dificuldade de acetilação visto que a reação com os álcoois terciários 30e e 30f ocorria num tempo relativamente curto. (Tabela VII).

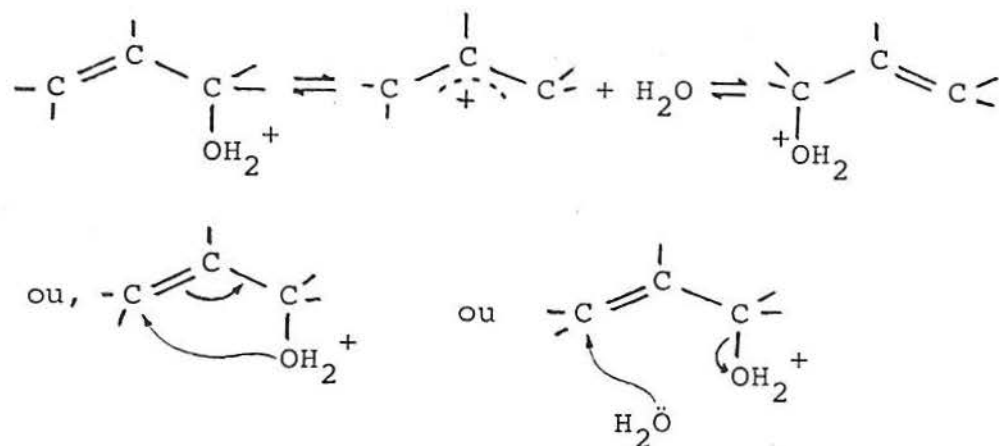
O fato interessante na preparação destes acetatos alílicos foi sem dúvida os rearranjos que levaram alguns dos álcoois terciários a acetatos primários e secundários. Estes casos de rearranjos são encontrados na literatura⁴⁸⁻⁵³ podendo acontecer com álcoois, acetatos e outros compostos alílicos.

No caso dos compostos 30 e 23 estudados a primeira hipótese a ser pensada seria o rearranjo do álcool 30 o qual geraria um composto 30' que possuindo bem menos impedimento estérico, seria mais facilmente acetilado, esquema 42.

ESQUEMA 42.

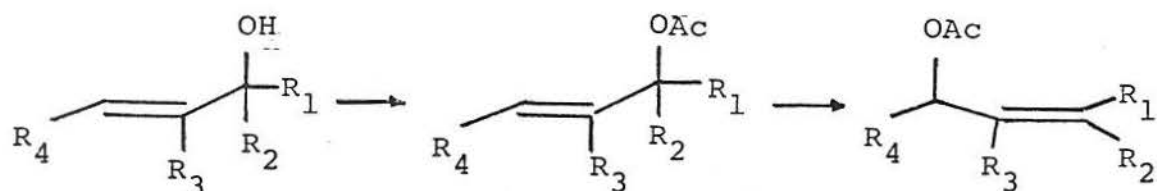


Esta forma de rearranjo é indicada por Goering⁴⁸ mas só foi conseguida através de catálise ácida,



A segunda hipótese seria um rearranjo alílico com o acetato terciário já formado:

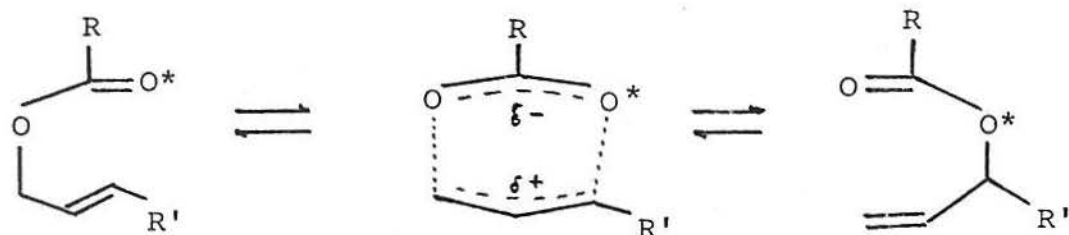
ESQUEMA 43.



Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura com relação a estes rearranjos de ésteres alílicos. Lewis e colaboradores⁴⁹ demonstraram que vários acetatos alílicos sofrem rearranjos quando aquecidos acima de 200°C envolvendo um pos-

sível mecanismo cíclico, esquema 44, com separação de cargas, ocorrendo em fase gasosa durante a destilação. Goering e Pombo⁵⁰ também trataram destes rearranjos através de solvólise em acetona/água.

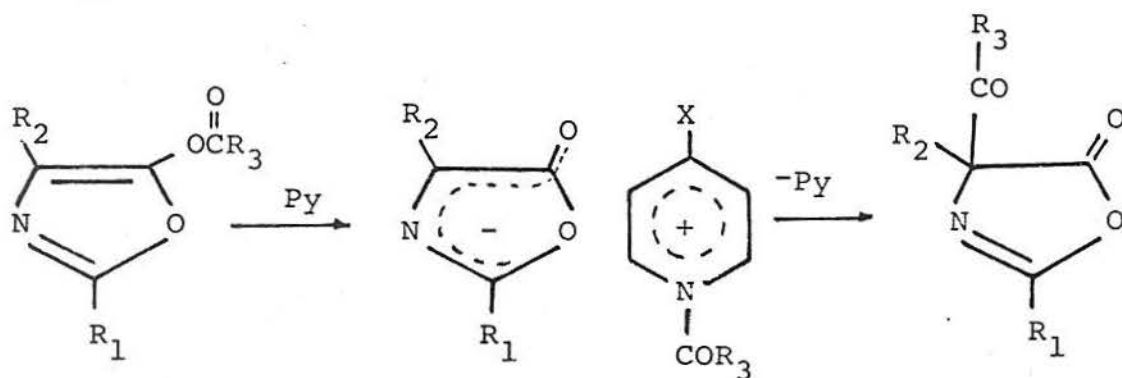
ESQUEMA 44.



O esquema acima é colocado apenas como uma forma ilustrativa desta interessante ocorrência de rearranjos mas que não é coerente com os resultados obtidos para os compostos alílicos em estudo, pois estes sofrem rearranjos em solução e não em fase gasosa. Os acetatos 23 não foram destilados e os álcoois 30 quando destilados não se rearranjaram.

Esta forma de rearranjo em solução é relatada em vários trabalhos como por exemplo a migração do grupo acila por ação de derivados de piridina (4-DMAP, p.ex.)⁵¹, esquema 45.

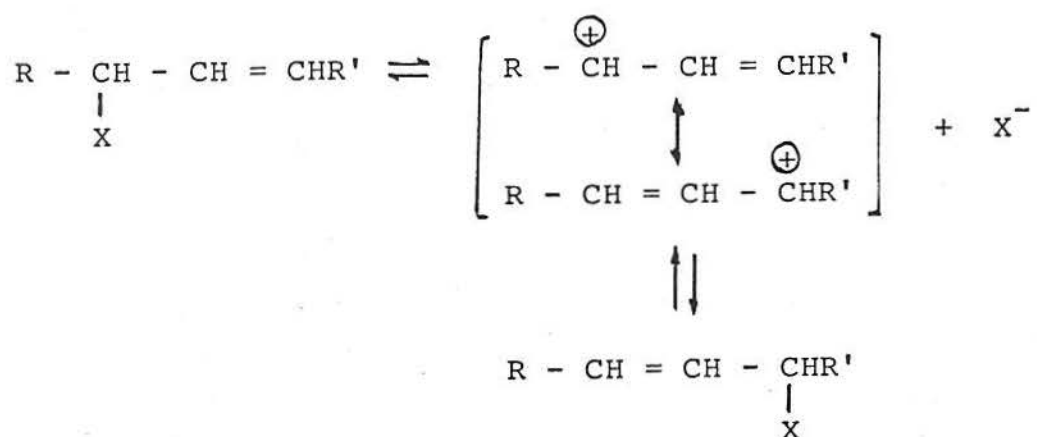
ESQUEMA 45.



É claro que esta forma de rearranjo mostrada no esquema 45 não explica prontamente o ocorrido para os compostos 23 já que estes últimos são alílicos, e não vinílicos, o que torna impossível a formação do intermediário observado, mas de qual quer modo sugere alguma participação das espécies presentes durante a acetilação, o 4-DMAP, o Ac_2O ou outra espécie formada na reação.

No trabalho de Burton e Ingold^{52,53} encontram-se relatos que podem explicar de forma bastante coerente o caso dos rearranjos que levaram à formação dos acetatos 23 através dos álcoois 30. Eles estudaram esta forma de rearranjo em solução o qual chamaram de "sistema anianotrópico de 3-carbonos", propondo mecanismos e discutindo influências de grupos α -substituintes, o poder de migração de diferentes grupos e ação de espécies catalíticas (ácidos, moléculas de solvente, espécies reagentes). As inúmeras observações levaram à conclusão do mecanismo mostrado abaixo, esquema 46. Este mecanismo propõe a formação de um ânion X^- que forma uma associação molecular com o catalisador ocorrendo uma dissociação iônica e finalmente um retorno de X ao cátion eletromérico.

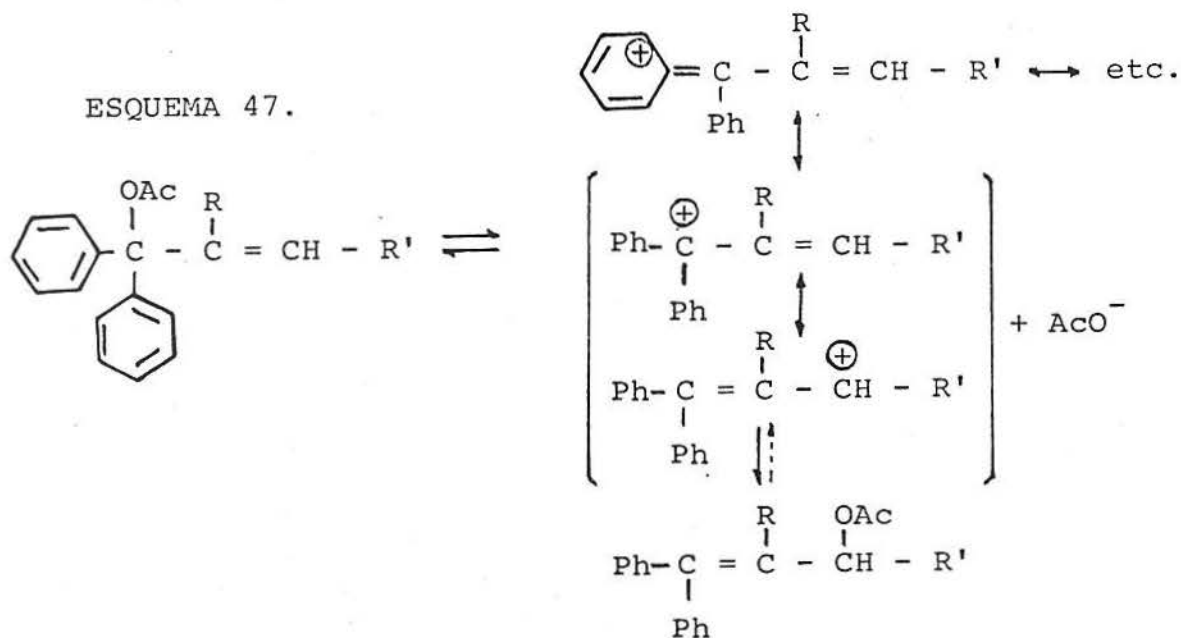
ESQUEMA 46.



As influências de R e R' na ocorrência ou não de rearranjos são sugeridas como o poder do grupo em estabilizar a carga positiva do cátion (estabilização da forma de ressonância). A mobilidade do grupo X também é importante sendo o poder de migração estabelecido na ordem $\text{OH}^- < \text{OAc}^- < \text{Br}^-$. Com relação ao catalisador este deve ser uma espécie com suficiente afinidade para com o grupo móvel, tais como ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HBr}$) e compostos orgânicos polarizáveis como anidridos de ácidos.

Com base nestas informações colhidas na literatura e com observações experimentais pode-se concluir que o mecanismo deve ser sugerido tal como o do esquema 46 para o caso dos substratos 23, ou seja, o acetato terciário formado se rearranja segundo esquema 47. Experimentalmente nenhum rearranjo foi observado quando o álcool terciário 30 era destilado ou eluído em coluna cromatográfica mas, após acetilação já se observava indicação de rearranjos no produto bruto o que sustenta a segunda hipótese.

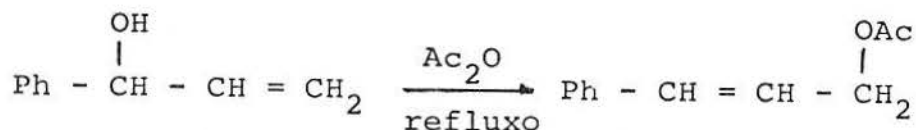
ESQUEMA 47.



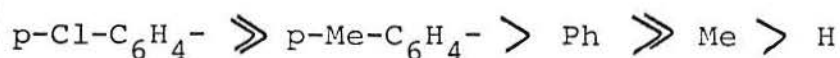
Burton e Ingold⁵² mostraram num sistema bastante parecido com o do esquema acima que o rearranjo do álcool era difícil

cil mas que na acetilação o produto rearranjado era obtido totalmente e sem reversibilidade.

ESQUEMA 48.



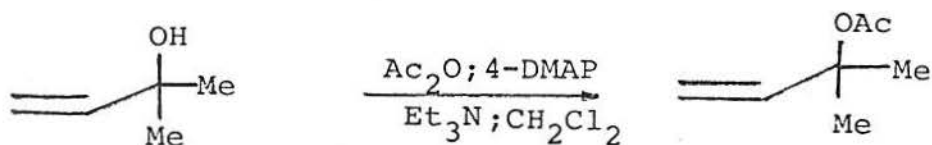
Neste sistema foi também observado que quando o grupo -Ph era trocado por -Me a acetilação do álcool levava ao correspondente acetato não rearranjado e que o rearranjo só era obtido numa forma pouco acentuada quando se utilizava uma mistura de anidrido acético/ácido sulfúrico. Este dado juntamente com outras observações vieram fornecer uma série para a influência do grupo R α -substituente na migração de grupos -X em compostos alílicos.



Como se vê, além dos outros fatores favoráveis ao rearranjo (presença de Ac_2O no meio reacional e poder de migração do grupo -OAc), a presença dos dois grupos -Ph é fundamental na ocorrência deste fenômeno na acetilação dos álcoois 30. O grupo fenila aumenta o número de formas de ressonância do câtion estabilizando a carga positiva. Para observação experimental desta influência do grupo -Ph um álcool alílico semelhante ao 30b contendo dois grupos -Me em lugar das fenilas foi acetilado, esquema 49, não ocorrendo nenhum rearranjo. O acetato correspondente foi obtido com bom rendimento de 85% e

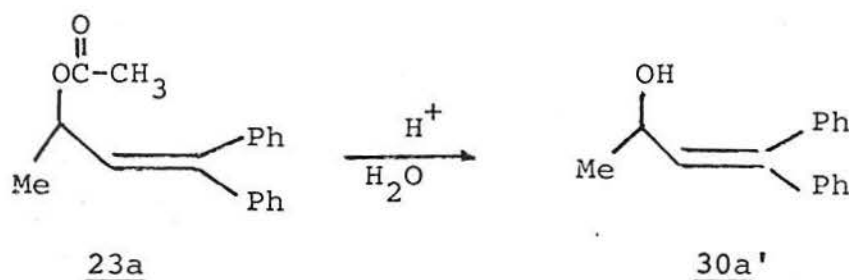
espectros do álcool(E-43) e do acetato alílico(E-44) mostram claramente a não ocorrência de rearranjo para este sistema.

ESQUEMA 49.



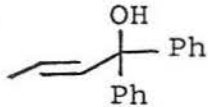
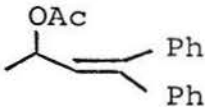
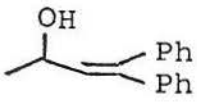
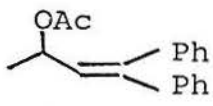
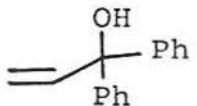
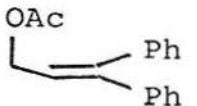
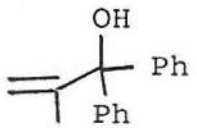
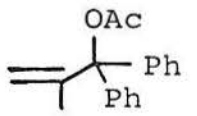
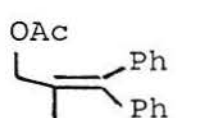
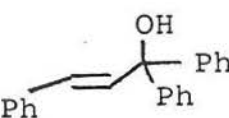
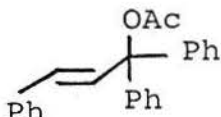
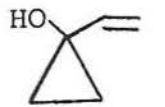
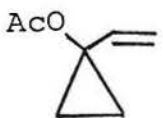
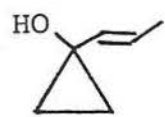
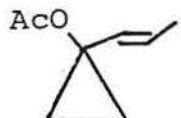
Finalizando, é de se lembrar que em um dos casos de acetilação um álcool rearranjado, 30a', foi isolado (ver pg.37). É possível que este composto tenha sido formado através de uma porção de acetato, numa reação inversa promovida pela ação de um meio ácido, esquema 50. Este meio ácido pode ter sido formado durante o tratamento da solução que continha o acetato bruto, tratamento este feito com ácido clorídrico diluído para neutralização do meio e hidrólise do anidrido acético em excesso.

ESQUEMA 50.



Uma outra suposição seria a presença de traços de água durante a acetilação que poderia atacar o intermediário, o cation eletromérico mostrado no esquema 46, formando 30a'.

TABELA VII.(Acetilação dos álcoois 30)

ÁLCOOL <u>30</u>	ACETATO <u>23</u>	TEMPO DE REAÇÃO	REND. (%)
 <u>a</u>	 <u>a</u>	40hs	20 (*)
 <u>a'</u>	 <u>a</u>	15hs	80 (**)
 <u>b</u>	 <u>b</u>	24hs	30 (*)
 <u>c</u>	 <u>c</u>	40hs	40 (***)
	 <u>c'</u>	40hs	10 (*)
 <u>d</u>	 <u>d</u>	24hs	75 (**)
 <u>e</u>	 <u>e</u>	5hs	20 (**)
 <u>f</u>	 <u>f</u>	5hs	33 (**)

(*) Coluna cromatográfica

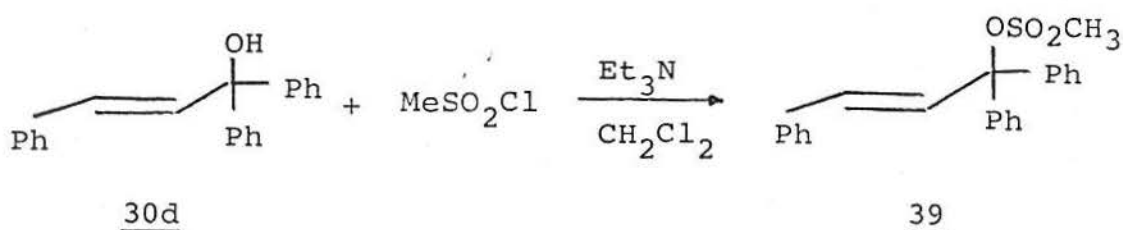
(**) Não submetido à purificação

(***) Destilação

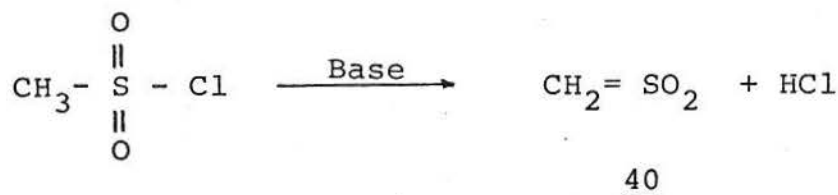
3.7. PREPARAÇÃO DE UM SUBSTRATO COM OUTRO GRUPO DE SAÍDA

Duas reações de obtenção de substratos contendo o grupo de saída "mesilato" foram tentadas através dos álcoois 1,1-difenil-2-metil-propen-1-ol, 30c, e 1,1,3-trifenil-propen-1-ol, 30d. O mesilato 39 obtido através do álcool 30d, esquema 51, apesar de altamente instável foi isolado e caracterizado por R.M.N. H^1 e I.V. mas, a reação a partir do álcool 30c não levou ao produto esperado.

ESQUEMA 51.



Comparando-se com a acetilação do álcool 30d a mesilação ocorreu muito mais facilmente e isto pode ser explicado levando-se em conta o alto impedimento estérico promovido pelas fenilas ligadas ao carbono-1, que dificulta muito a acetilação. No caso da mesilação a reação é mais fácil pois a espécie reagente, o sulfeno 40, é relativamente pouco volumoso podendo ser mais facilmente atacado pelo oxigênio do álcool.

ESQUEMA 52. Formação do sulfeno⁵⁴

O produto 39 mostrou sinais característicos no R.M.N. H^1 (espectro E-45) em $\delta 3,45\text{ppm}(s, 3H, \underline{CH_3}-SO_2^-)$; $\delta 6,15\text{ppm}(d, 1H, J=12\text{Hz}, \text{PhCH}=\underline{\text{CH}}-)$; $\delta 6,40\text{ppm}(d, 1H, J=12\text{Hz}, \text{Ph}\underline{\text{CH}}=)$ e $\delta 6,80-7,50\text{ppm}(m, 15H, H_{ar.})$. No I.V. (espectro E-46) as bandas características são observadas em 1.180cm^{-1} para a deformação axial simétrica do grupamento $S(=O)_2$; em 1.350cm^{-1} para a deformação axial assimétrica $S(=O)_2$ e em 1.040cm^{-1} para a deformação axial do sistema S-O-C. Os dados espectrométricos foram obtidos do composto bruto pois sua alta instabilidade não permitiu sua purificação.

Apesar de que a reação de mesilação mostrou-se muito mais fácil (tempo de apenas 1 hora) com relação à reação de acetilação do álcool 30d, o que seria sem dúvida um fator bastante positivo numa rota de síntese, a instabilidade do produto formado, e isto já era esperado pois mesilatos terciários são conhecidos como instáveis, torna esta preparação inviável para os propósitos deste trabalho. Com álcoois primários provavelmente seria interessante se trabalhar com este grupo de saída ($-OSO_2Me$) em lugar do grupo $-OAc$.

3.8. PREPARAÇÃO DOS ALIL-SILANOS 25

Comentou-se brevemente em alguns momentos desta discussão que o reagente bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio, 24, preparado em solução de THF (esquema 21, pg.23) mostrou-se eficiente em reações com acetatos alílicos terciários mas com nenhuma reatividade frente a acetatos alílicos secundários e, que este mesmo reagente torna-se reativo frente a estes acetatos secundários quando preparado numa mistura de solvente THF/éter-etílico/pentano²⁵.

Com os acetatos alílicos estudados, 23, alil-silanos 25 foram obtidos com rendimentos médio e baixo na reação de 24, preparado em THF, com 23c e 23d mas nenhuma reação foi observada com os substratos 23a, 23b, 23c', 23e e 23f. Porém, observou-se a reatividade de 24 frente aos acetatos 23a (secundário) e 23b (primário) quando este reagente foi preparado em solução de THF/éter-etílico/hexano. Os demais acetatos não formaram alil-silanos em nenhuma condição.

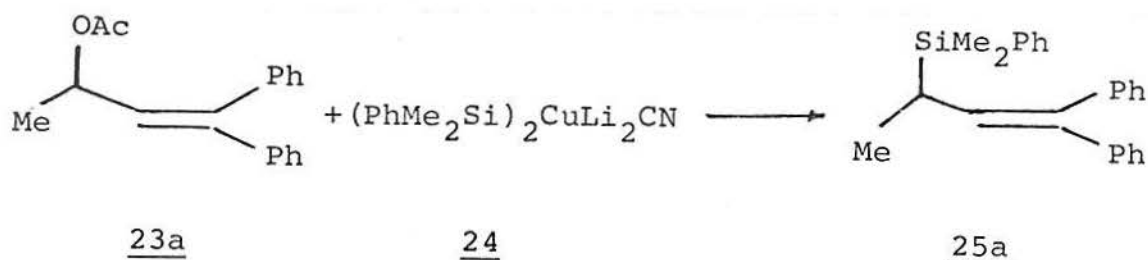
A preparação do silil-cuprato 24 na mistura de solvente foi feita seguindo-se a mesma seqüência indicada no esquema 21, preparando-se o dimetil-fenil-silil-lítio 29 em THF e reagindo-o com CuCN em suspensão com hexano/éter-etílico numa quantidade tal a formar a proporção 0,75 de THF/1 de éter-etílico/1 de hexano. (proporção dos solventes: ref.55).

3.8.1. Reação de 24 com o acetato alílico 23a.

Após preparação do reagente 24 em THF/éter-etílico/hexano o acetato alílico secundário 23a (diluído em hexano) foi

adicionado mantendo-se a temperatura a 0°C . O óleo obtido após hidrólise e extração foi eluído em coluna cromatográfica empregando-se hexano como eluente. O ataque nucleofílico do grupo silila, $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$, ocorreu (segundo dados de R.M.N. 1) no carbono α (sililação α) deslocando diretamente o grupo $-\text{OAc}$, esquema 53, levando ao alil-silano 25a com baixo rendimento de 21,4% .

ESQUEMA 53.



A sugerida estrutura 25a analisada por R.M.N. H^1 (espectro E-47) apresenta sinais característicos em δ 0,30ppm(s, 3H, $-\text{SiCH}_3$); δ 0,38ppm(s, 3H, $-\text{SiCH}_3$); δ 1,15ppm(d, 3H, CH_3-CH); δ 1,90-2,30ppm(m, 1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); δ 5,90ppm(d, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$) e δ 6,90-7,50ppm(m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). O dioxano(E-66) foi empregado como ref. interna(δ 3,60ppm). A separação dos sinais referentes às metilas ligadas ao silício ocorre devido à não equivalência destes grupos pelo fato de serem diasterotópicos.

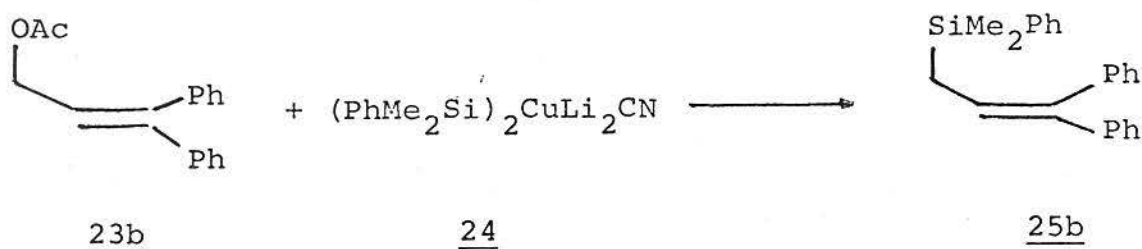
No I.V. (espectro E-48) as absorções características são observadas em 1.250cm^{-1} (deformação angular simétrica fora do plano, Si-CH-); em 1.425cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano, Si-CH-); 1.100cm^{-1} (deformação Si-Ph); 1.600cm^{-1} (deformação axial C=C de anel); 2.950cm^{-1} (deformação axial C-H metílico) e $3.000-3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H aromático).

O E.M. (espectro E-49) confirma a obtenção do alil-silano

2.8.2. Reação de 24 com o acetato alílico 23b.

O acetato alílico 23b foi tratado com o reagente 24 nas mesmas condições estudadas para substratos secundários, tal como 23a. Observou-se apesar do baixo rendimento que a reação levou à estrutura 25b, um alil-silano proveniente do ataque do grupo $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ no carbono α (sililação α). O rendimento observado foi de 17%. obtido em coluna cromatográfica.

ESQUEMA 54.



A sugerida estrutura 25b analisada por R.M.N. ^1H (espectro E-50) apresenta sinais característicos em δ 0,30ppm(s, 6H, CH_3-Si); em δ 1,90ppm(d, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); em δ 6,05ppm(t, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$) e δ 6,90-7,50ppm(m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). Ref.interna, dioxano (E-66).

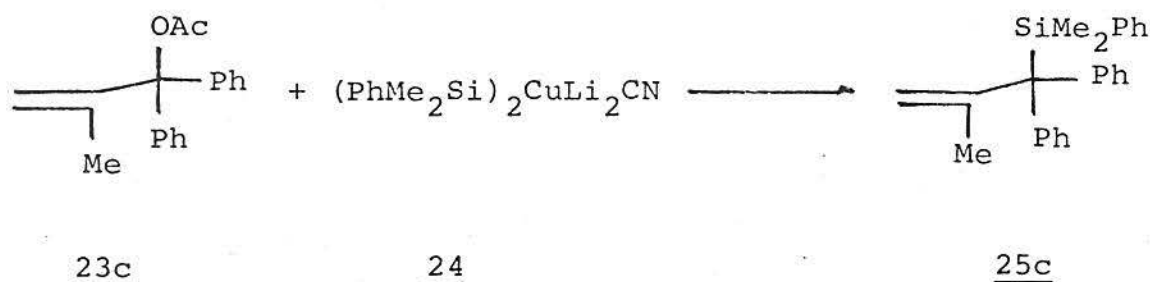
No I.V. (espectro E-51) observam-se bandas características em 1.250cm^{-1} (deformação angular simétrica fora do plano da ligação Si-CH); em 1.425cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano da ligação Si-CH); em 1.600cm^{-1} (deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ de anel); em 1.660cm^{-1} (deformação axial $\text{C}=\text{C}$ de olefinas); em 2.950cm^{-1} (deformação axial C-H metílico) e $3.000-3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H aromático).

O E.M. (espectro E-52) para este caso não é seguro para a caracterização pois apresenta sinal acima (m/e 346) daquele que seria o íon molecular observado em m/e 328. A presença de im

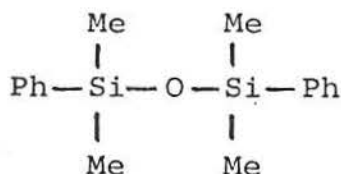
3.8.3. Reação de 24 com o acetato alílico 23c.

O acetato alílico 23c foi tratado com o reagente 24 preparado em solução de THF, já que a estrutura deste acetato era terciária, sob temperatura de 0°C. Após hidrólise e extração o óleo obtido foi eluído em cromatografia de coluna empregando-se hexano como eluente. O produto isolado com 52% de rendimento foi analisado por R.M.N. H^1 de onde sugeriu-se a formação do alil-silano 25c, esquema 55, através do ataque do grupo $-SiMe_2Ph$ no carbono α (sililação α).

ESQUEMA 55.



A sugerida estrutura 25c apresenta sinais característicos no R.M.N. H^1 (espectro E-53): δ 0,38ppm (s, 6H, CH_3-Si); em δ 1,90ppm (s, 3H, $CH_3-C=$); em δ 4,80ppm (sl, 1H, H_{O1} , cis à metila); δ 5,20ppm (sl, 1H, H_{O1} , trans à metila). Em δ 7,00-7,80ppm aparecem sinais dos prótons aromáticos que não apresentam-se na proporção correta (a integração fornece 20H quando se espera 15H) sendo este fato atribuído a sub-produtos que se formam nestas reações e que não foram totalmente isolados. Estes sub-produtos tais como siloxanos 41 e dissilanos 42 são formados nas várias etapas desta rota de síntese desde a preparação de 24. Estas reações laterais serão discutidas posteriormente, no sub-ítem 3.10.

4142

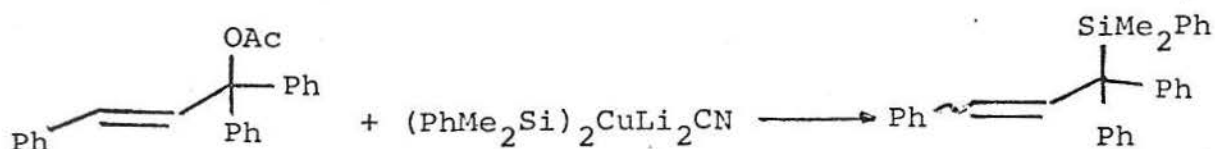
No I.V. (espectro E-54) as bandas características são observadas em 1.250cm^{-1} (deformação angular da ligação Si-CH-); em 1.430cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano da ligação Si-CH-). Estas absorções poucos esclarecimentos podem oferecer como forma de caracterização da estrutura 25c já que os sub-produtos contendo ligações Si-CH₃ dão absorções nestas regiões. A absorção mais importante neste caso é observada em 1.680cm^{-1} referente à deformação axial de C=C de olefinas.

O E.M. (espectro E-55) apresenta o íon-molecular m/e 342.

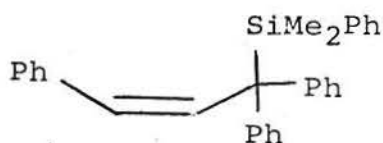
3.8.4. Reação de 24 com o acetato alílico 23d.

O acetato alílico 23d foi tratado com o reagente 24 preparado em THF, já que como no caso anterior a estrutura deste substrato era terciária. Após hidrólise e extração o óleo bruto foi eluído em coluna cromatográfica empregando-se hexano como eluente. Assim como nos demais casos observou-se nesta reação a formação de um alil-silano através do ataque nucleofílico do grupo -SiMe₂Ph ao carbono α (sililação α). O rendimento da reação foi de 32%.

ESQUEMA 56.



A sugerida estrutura 25d apresenta sinais característicos no R.M.N. ^1H (espectro E-56) em δ 0,35ppm(s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si}$), em δ 4,90ppm(d, 1H, PhCH=CH ; $J=10\text{Hz}$); δ 6,25ppm(d, 1H, PhCH= ; $J=10\text{Hz}$); e δ 6,90-7,60ppm(m, 20H, $\text{H}_{\text{ar.}}$). O valor de J para os prótons olefínicos indica uma estrutura cis para 25d (J_{cis} : 6-12Hz)⁴¹ apesar de que a estrutura trans era a esperada por atribuir menos impedimento estérico.

25d

No I.V. (espectro E-57) bandas características são observadas em 1.250cm^{-1} (deformação angular simétrica fora do plano da ligação Si-CH); em 1.425cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano Si-CH); em 1.600cm^{-1} (deformação axial da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ de anel) e 1.650cm^{-1} (banda fraca de deformação axial $\text{C}=\text{C}$ de olefinas). Ainda observam-se bandas em 2.980cm^{-1} (deformação axial C-H metílico) e $3.000\text{-}3.100\text{cm}^{-1}$ (deformação axial C-H de aromático).

O E.M. (E-58) apresenta sinal acima (m/e 420) do esperado íon-molecular, observado em m/e 404.

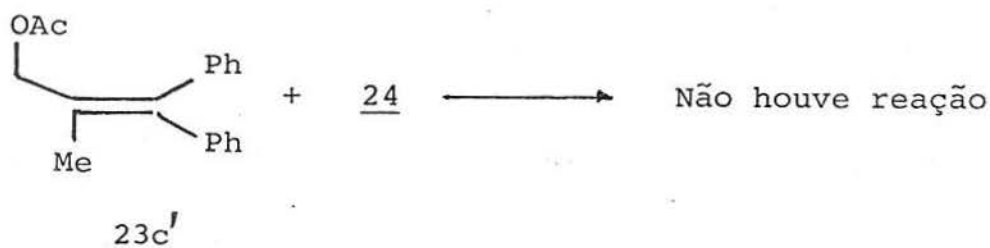
3.8.5. Tentativas de reação de 24.

a. Com o acetato alílico 23c'.

No sub-ítem 3.8.2 mostrou-se a obtenção de um alil-silano através de um acetato alílico primário 23b. O acetato alílico 23c', também primário, foi tratado com o reagente 24 nas mesmas condições de reação mas não foi isolado nenhum produto de interesse. Este fato juntamente com o baixo rendimento obser

vado na reação do acetato 23b pode indicar a real dificuldade, nas condições estudadas, em se fazer reagir o silil-cuprato 24 com acetatos alílicos primários.

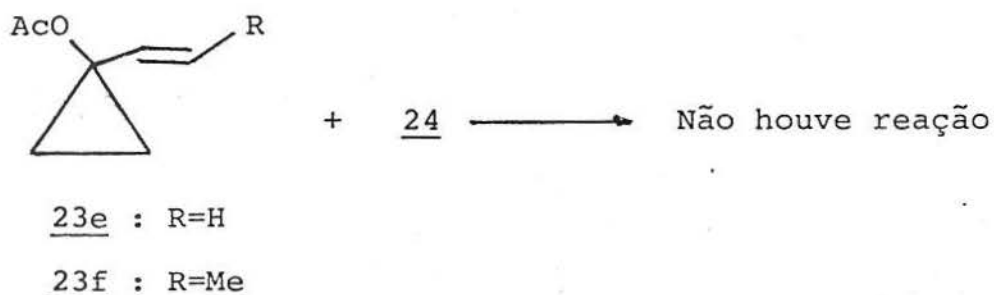
ESQUEMA 57.



b. Com os acetatos alílicos 23e ; 23f.

Dois substratos cíclicos, 23e e 23f foram tratados com o reagente 24 (em THF) e nos dois casos, após cromatografia de coluna, nenhum dos produtos esperados foram obtidos. A não obtenção dos alil-silanos pode estar no fato de que os substratos mostravam-se bastante instáveis e é possível terem sofrido decomposição durante o tratamento com o silil-cuprato. Os substratos não foram recuperados.

ESQUEMA 58.



c. Com o mesilato alílico 39.

O reagente 24 foi tratado com outra espécie de substrato possuidor de um melhor grupo de saída, o grupo mesila $-\text{SO}_2\text{Me}$. O tratamento não levou ao alil-silano esperado e este fato po de ser explicado pela alta instabilidade deste composto 39 que provavelmente se decompunha antes do tempo necessário para a sua reação com 24.

ESQUEMA 59.

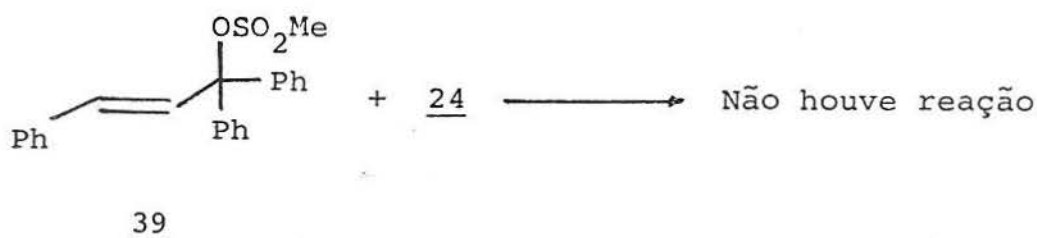


TABELA VIII. Resultados das reações de 24 com os acetatos 23.

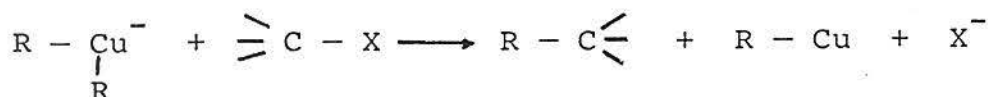
	ACETATO <u>23</u>	CONDIÇÃO DE REAÇÃO	ALIL-SILANO 25	REND. %
a		Hexano/ Et_2O /THF 0°C , 4hs		21,4
b		Hexano/ Et_2O /THF 0°C , 5hs		17
c		THF 0°C , 5hs		52
		THF		32

3.9. SOBRE O MECANISMO DAS REAÇÕES

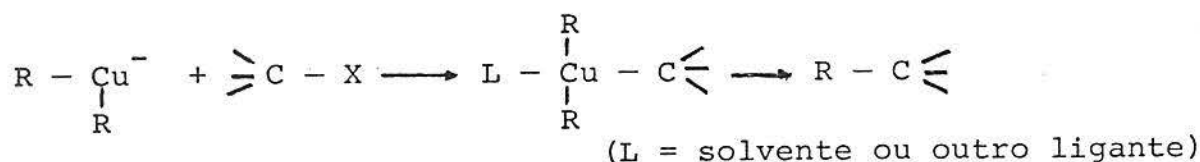
Com relação ao mecanismo de reação dos organo-cupratos algumas sugestões vêm sendo visualizadas e algumas delas são ilustradas no esquema 60.⁵⁶ Assim como nos estudos estruturais, onde a impossibilidade de isolamento da maioria destes compostos de cobre impede ou dificulta conclusões mais precisas, os estudos mecanísticos também são na maioria das vezes difíceis de serem concluídos justamente pelo fato do desconhecimento real da forma de agregação destes complexos.

ESQUEMA 60⁵⁶.

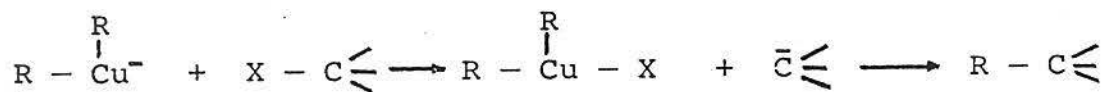
(a) Ataque nucleofílico pelo carbono



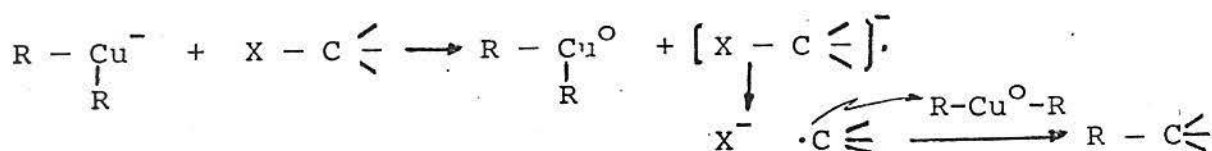
(b) Ataque nucleofílico pelo cobre



(c) Ataque nucleofílico no grupo de saída pelo cobre



(d) Formação de radicais livres

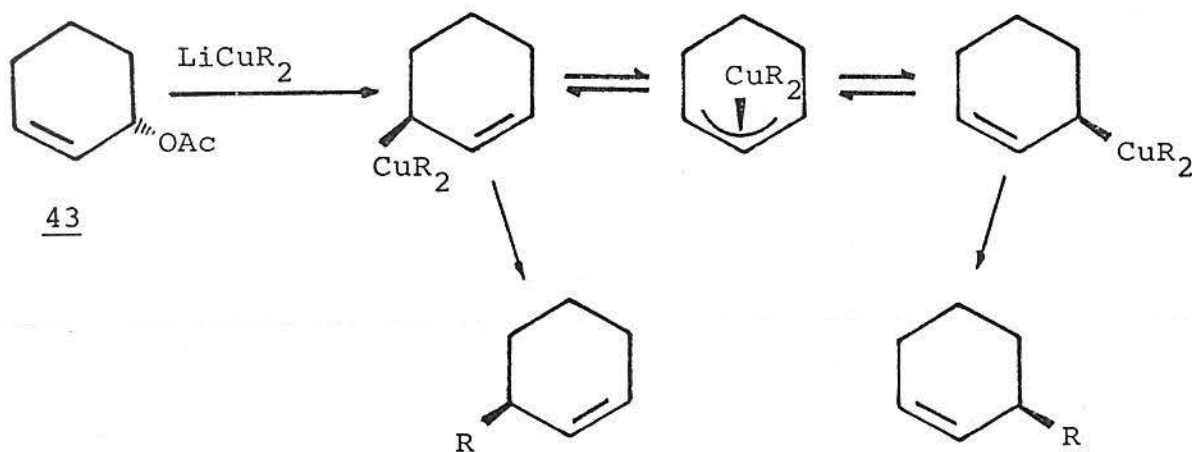


O mecanismo mostrado no esquema 60(b) é talvez o mais aplicado em discussões de cupratos⁵⁷, onde forma-se um estado intermediário bastante estável ou com um tempo muito curto de vida, o que impede rearranjos. É comum observarmos reações envolvendo cupratos onde a boa regiosseletividade é alcançada e, os casos estudados por Fleming e Marchi²⁴ são ótimos exemplos de reações regiosseletivas o que mostra coerência com esta suposição de formação de estado intermediário sem possibilidade de rearranjos. No caso das reações estudadas por Fleming e Marchi ainda observou-se que o ataque nucleofílico do cuprato ocorria sempre no carbono γ (sililação γ), sendo o fato já esperado⁵⁸ pois substratos alílicos com impedimento estérico no carbono α tendem seguir este mecanismo de transposição alílica. No entanto, nos casos estudados para os substratos alílicos 23 observou-se a boa regiosseletividade das reações mas em todas os produtos formados eram provenientes do ataque nucleofílico do cuprato ao carbono α (sililação α) mesmo nos casos onde havia impedimento estérico. Este fato vem mostrar que outros fatores, como proposto por Goering^{59,60}, podem influenciar na maneira de reatividade dos cupratos e algumas vezes se sobressaem aos estérico-eletrônicos do substrato.

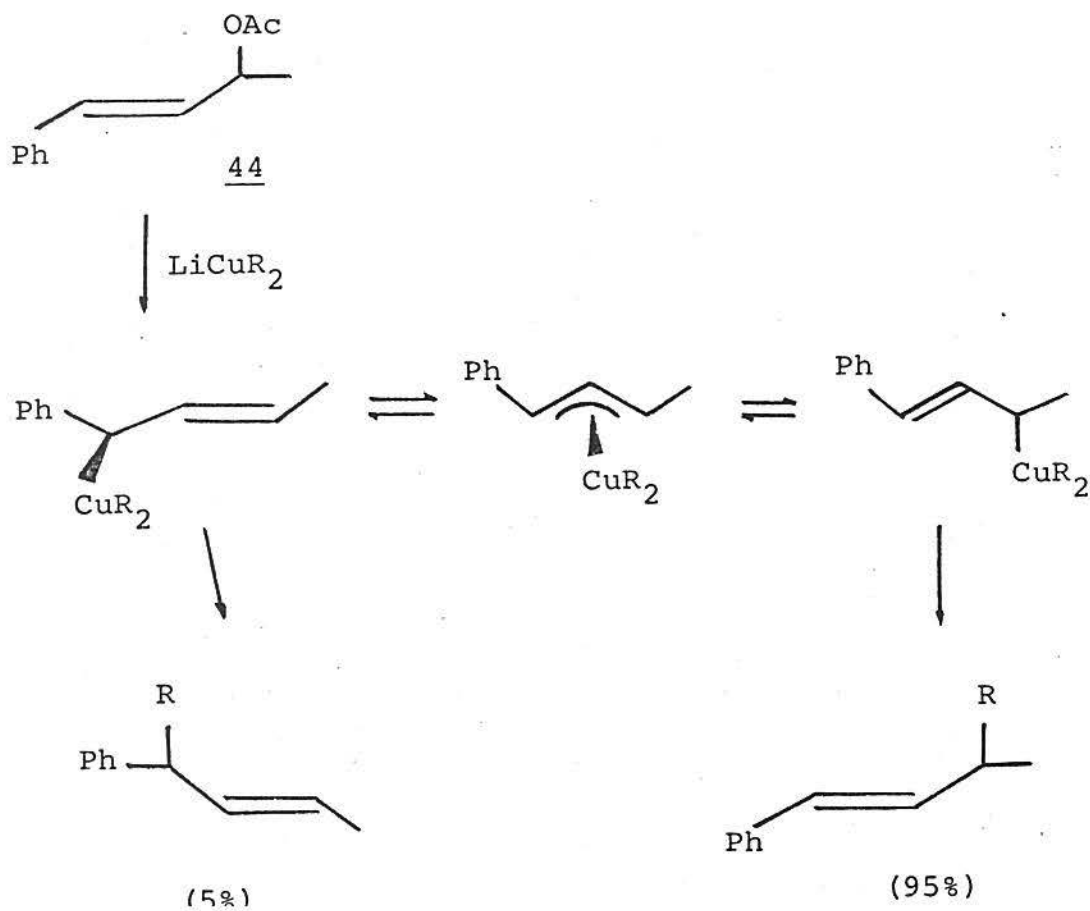
Em dois trabalhos concluídos por Goering e colaboradores foram propostos mecanismos para alquilação de carboxilatos alílicos envolvendo adição oxidativa de cupratos formando um complexo alil-Cu. O esquema 61⁵⁹ mostra que a reação do 2-ciclohexenil-acetato 43 com dialquil-cupratos pode seguir dois mecanismos dependendo do grupo "R" do cuprato. Na reação, esquema 62⁶⁰, de alquilação da trans- α -metil- γ -fenil-acetato 44 foi obtido 95% de α -alquilação e apenas 5% de γ -alquilação. Neste caso específico o fator termodinâmico é mais im-

portante que o estérico-eletrônico, pois uma forma é mais estável que a outra⁶⁰.

ESQUEMA 61.



ESQUEMA 62.

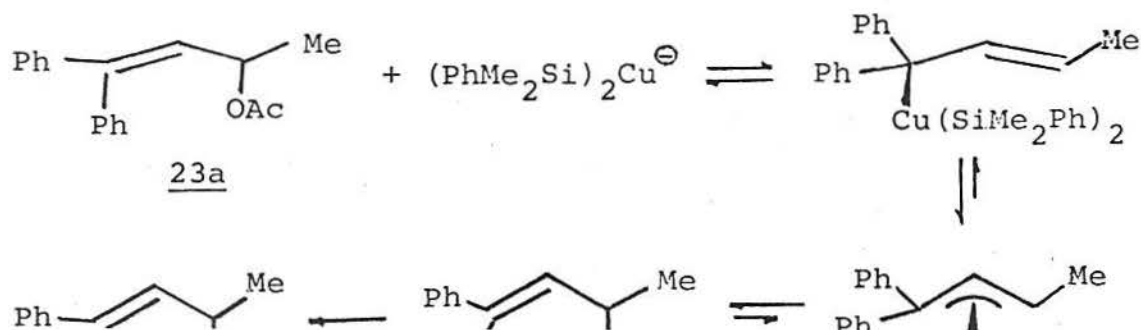


No tratamento dos substratos alílicos 23 e no caso anterior realizado por Fleming e Marchi²⁴ em nenhum momento foi trocado o grupo "R" do cuprato, sempre mantido o $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$. Desta forma o produto de sililação- α num caso e de sililação- γ no outro pode ser pensado em termos termodinâmicos como sugerido pelo esquema 61. Este mecanismo, que propõe sempre o ataque do nucleófilo à dupla ligação com transposição alílica e posterior formação de um produto com estrutura mais estável, podendo o grupo "R" permanecer tanto no carbono γ (posição de origem) como no carbono α , pode ajudar na explicação dos diferentes rendimentos observados nas reações do silil-cuprato 24 com os acetatos 23.

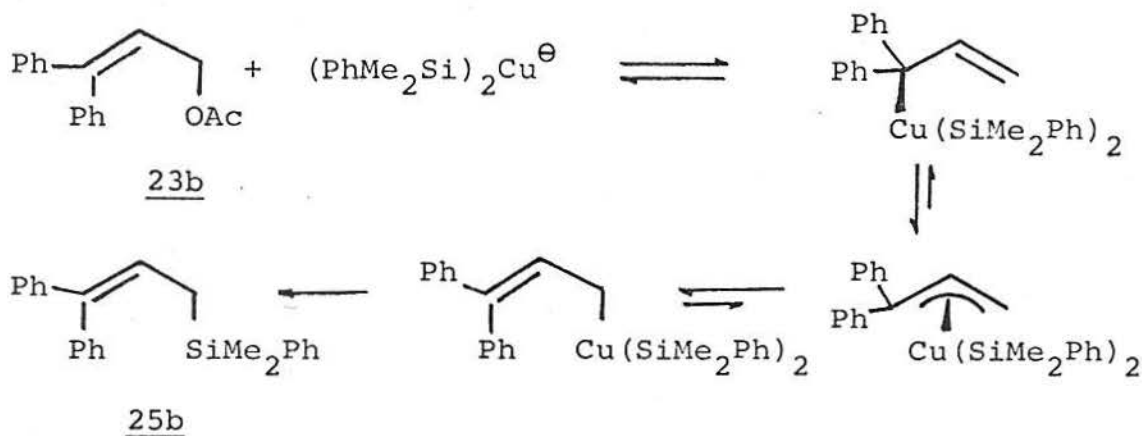
O acetato alílico 23c segundo o mecanismo comentado é o que menos impedimento oferecia ao ataque do nucleófilo e foi obtido rendimento médio, o melhor dentre os acetatos 23. Os acetatos 23a e 23b ofereciam bastante impedimento estérico ao ataque do cuprato e foram obtidos com baixos rendimentos. Em todos os casos a forma termodinamicamente mais estável seria aquela cujo grupo $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ estivesse ligado ao carbono α . O esquema 63 ilustra os propostos mecanismos baseados no semelhante sistema mostrado anteriormente. (esquema 62)

ESQUEMA 63. Mecanismos propostos para as reações do silil-cuprato 24 com os acetatos alílicos 23.

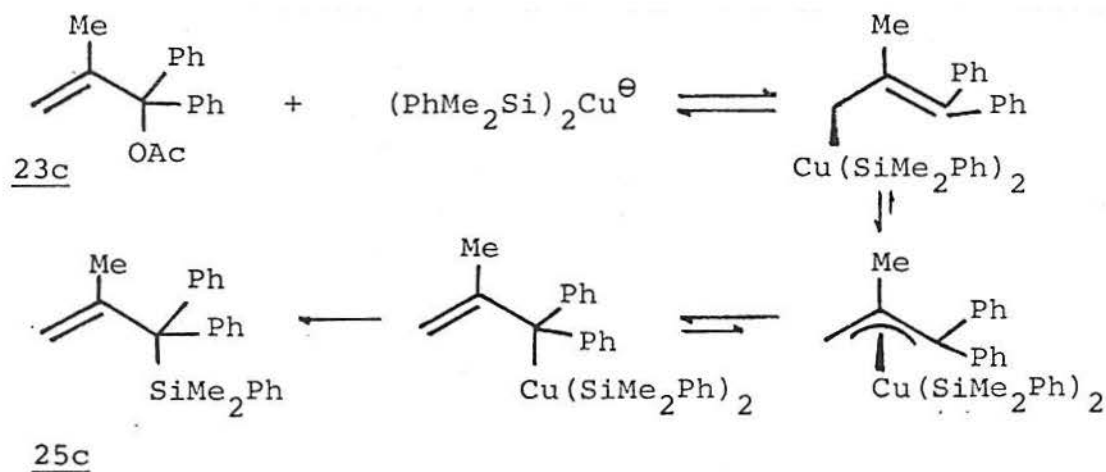
(a)



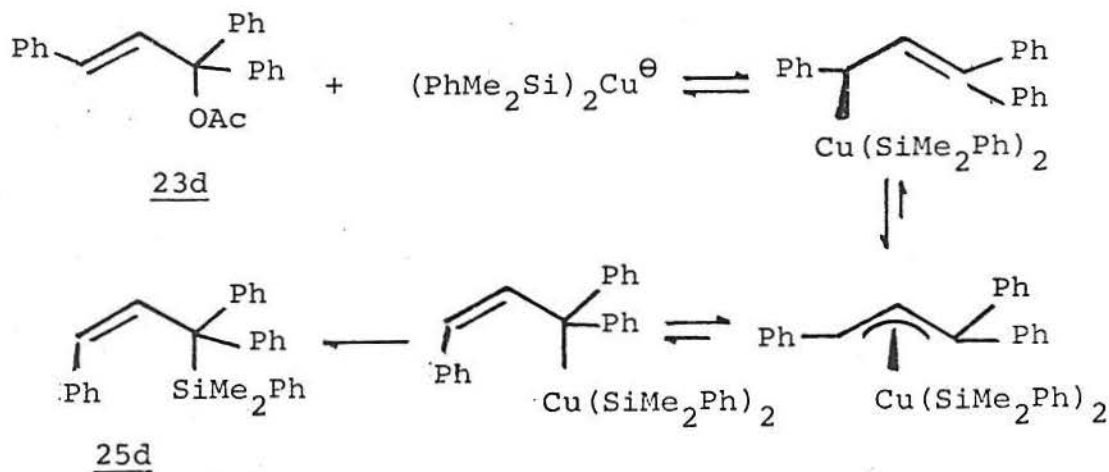
(b)



(c)



(d)



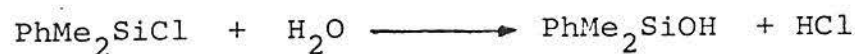
O reagente bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24 mostrou-se, assim como nos casos de Fleming e Marchi²⁴, altamente regiosseletivo em reação com os acetatos alílicos 23, apesar de que com estes sistemas de cadeia acíclica não foram obtidos altos rendimentos. Com relação ao fato da reação de 24 frente aos acetatos alílicos 23a e 23b acontecer somente quando o cuprato é formado em THF/éter-etílico/hexano nada de muito concreto se pode concluir haja visto o não conhecimento real da estrutura do complexo. No entanto, como já discutido, o grau de agregação destes complexos de cobre influi bastante na reatividade e é possível que a mistura de solvente leve a um estado de agregação favorável ao aumento de reatividade. Com base no mecanismo proposto (esquema 63) substratos terciários devem formar mais facilmente o intermediário $\text{>C} - \text{Cu}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ pela maior facilidade de saída do grupo -OAc, comparado aos secundários e primários, e a reação ocorre mesmo no estado de agregação em THF, supostamente de menor reatividade.

A reação dos acetatos terciários (23c e 23d) não foi tentada na mistura de solvente pois este procedimento é mais trabalhoso e além disso observou-se menor estabilidade do complexo nesta condição, desta forma o aumento de reatividade que teoricamente levaria a melhores rendimentos foi pensada como não compensável.

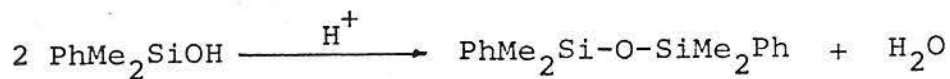
3.10. COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE A PREPARAÇÃO DOS ALIL-SILANOS 25.

Apesar das dificuldades encontradas na síntese e manipulação do reagente bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24, assim como de seus precursores 28 e 29, talvez não esteja aí o principal problema deste método de obtenção de alil-silanos. O problema maior está na purificação destes compostos, ou seja, no isolamento de sub-produtos contaminantes já brevemente comentados. Estes sub-produtos são formados em reações paralelas como por exemplo o siloxano 41 que se forma em grande quantidade, podendo-se iniciar desde as primeiras etapas da rota de síntese (esquema 64). O siloxano pôde ser isolado em cromatografia de coluna e caracterizado por R.M.N. H^1 (espectro E-59); I.V. (espectro E-60) e E.M. (espectro E-61).

ESQUEMA 64. Formação do siloxano 41 através do dimetil-fenil-cloro-silano 28



28



41

A hidrólise de 28 foi observada na prática através de um ensaio onde este composto foi deixado exposto (em solução de CCl_4) à atmosfera ambiente. O espectro de R.M.N. H^1 de 28 foi comentado na página 24, espectro E-1, e os espectros E-62, E-63, E-64 referem-se à hidrólise em determinados períodos de tempo e o espectro E-65 à total transformação de 28 no siloxa

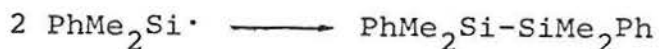
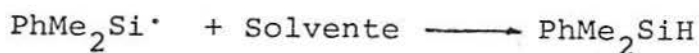
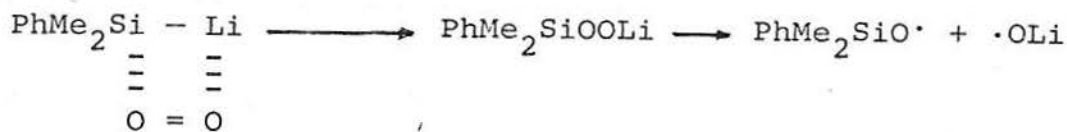
O R.f. do siloxano 41 (0,65 em hexano) é próximo ao dos alil-silanos 25 o que dificulta a separação em cromatografia de coluna onde parte do rendimento da reação é perdida. Foi possível, no entanto, no isolamento de 25a, 25b e 25d obter estes compostos com bom grau de pureza o que não aconteceu no caso de 25c. Uma outra impureza, observada no R.M.N. H^1 dos alil-silanos 25 em δ 1,25ppm, não foi isolada e caracterizada sendo possível ser de algum composto polimérico. Os espectros de massa de 25b e 25d mostram a presença de um composto de alto peso molecular, respectivamente $M^+ = 346$ e $M^+ = 420$.

É relatado na literatura⁶¹ que a troca do grupo $-SiMe_2Ph$ pelo $-SiMe_3$ (o mais comumente encontrado em organo-silanos) pode facilitar o isolamento dos sub-produtos. O principal deles, por exemplo, seria de fácil eliminação por evaporação já que formaria um composto bem mais volátil, o $Me_3Si-O-SiMe_3$. Esta técnica seria uma alternativa mas neste caso a rota de síntese deve ser alterada profundamente pois na etapa onde se prepara o organo-metálico 29 (esquema 21c) a troca de $-Ph$ por $-Me$ dificultaria, ou até mesmo impediria, a formação deste composto. (Compostos de silício contendo ligação Si-M são bastante instáveis quando pelo menos um dos grupos ligados ao silício não for aril)⁶².

Nesta etapa de preparação de 29 o problema de formação de sub-produtos torna-se mais crítico. Estes compostos (silil-lítios) devem ser preparados em atmosfera inerte pois se decompõem sob ação de oxigênio (esquema 65); dióxido de carbono e umidade levando a compostos como siloxanos, dissilanos, silanos e silanóis. Ainda, o próprio solvente (THF, dioxano, etc.) decompõe lentamente estes organo-metálicos de silício⁶². A decomposição de 29 pode ser visualizada pela mudança de cor da

solução de vermelha para marrom. A formação destes sub-produtos pode ainda acontecer na etapa de preparação do silil-cuprato 24 onde pode aparecer, como já comentado, outras espécies tal como $\text{PhMe}_2\text{SiCu-}$.

ESQUEMA 65. Ação do oxigênio sobre o dimetil-fenil-silil-lítio 29 baseado no esquema proposto⁶² para o trifenil-silil-lítio.



A formação destes sub-produtos durante a rota de síntese deve ser sem dúvida evitada ao máximo já que influi no rendimento do trabalho através do consumo das espécies reagentes, mas a formação do siloxano 41 é inevitável pois a hidrólise no tratamento da reação final (extração do alil-silano) leva o excesso destes reagentes a este composto. Logicamente que a obtenção dos alil-silanos absolutamente puros é importante e a técnica de purificação deve ser aprimorada mas, a presença destes compostos de silício como impurezas não afeta significativamente⁶¹ nas reações que estes alil-silanos vierem a fa-

4. C O N C L U S ã O

A investigação deste método de preparação de alil-silanos empregando-se a química dos cupratos vem mostrar que sua aplicabilidade não deve ser generalizada, ou pelo menos, não deve ser tratada de forma igual para todos os sistemas. Álcoois terciários com alto impedimento estérico requerem tempos bastante longos para acetilação e especificamente os estudados neste trabalho além de serem de difícil acetilação levam a acetatos que se rearranjam com extrema facilidade. Estes rearranjos podem oferecer certa inviabilidade ao método quando se deseja trabalhar nas condições desenvolvidas para substratos terciários, principalmente quando o rearranjo leva a um acetato primário que ainda requer aperfeiçoamento das condições de reação.

Por outro lado constatou-se, apesar dos baixos rendimentos alcançados, a alta regiosseletividade fornecida pelo silil-cuprato nestas reações nucleofílicas. Esta regiosseletividade já vinha sendo observada e é sem dúvida uma questão extremamente favorável ao método. Técnicas de purificação, melhorias das condições de reação, estudos com outros grupos de saída que sejam mais eficientes para substratos primários (como mesilatos, tosilatos, etc.) são propostas para trabalhos posteriores que podem contribuir para a expansão da aplicabilidade deste interessante método de síntese.

Acredita-se que através desta investigação realizada no presente trabalho algumas contribuições foram dadas para o desenvolvimento tanto da química dos organo-cupratos como da química do silício, em particular dos alil-silanos.

5. P A R T E E X P E R I M E N T A L

Os solventes, empregados em reações, foram previamente tratados: O éter etílico após lavagem com $H_2O/NaCl$, secagem com $CaCl_2$ e destilação foi tratado com sódio metálico sob refluxo e redistilado momentos antes da utilização. O THF foi destilado, tratado com sódio metálico e $LiAlH_4$ e redistilado momentos antes da utilização. O hexano foi destilado e tratado com sódio e $LiAlH_4$ sendo redistilado antes de sua aplicação. (A benzofenona foi utilizada como indicação de secagem). O dicloro-metano, Merk, foi empregado sem tratamento prévio.

As sílicas empregadas em cromatografia de coluna e placa delgada foram respectivamente sílica-gel 0,05 - 0,20 e sílica-gel 60 HF_{254} silanizada.

Os espectros de R.M.N. H^1 foram obtidos pelos aparelhos VARIAN T-60 e BRUKER AW-80, tendo como referência interna o tetrametil-silano (TMS), 1,4-dioxano ou dicloro-metano com relação aos deslocamentos químicos (δ) expressos em ppm. O espectros de Infra-vermelho (I.V.) foram obtidos pelos aparelhos PERKIN-ELMER 399-B e SPECORD M-80, sendo as frequências das absorções expressas em cm^{-1} . Os espectros de massa (E.M.), representados aqui através de gráficos computadorizados, foram obtidos pelo aparelho VARIAN MAT-311.

Os pontos de fusão (p.f.) foram registrados pelo aparelho METTLER FP 52.

5.1. PREPARAÇÃO DOS ÁLCOOIS ALÍLICOS 305.1.1. Síntese do 1,1-difenil-2-buten-1-ol, 30a.

Método A: Através de um éster α,β -insaturado 31a.

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo preparou-se o fenil-lítio⁶³ partindo-se de 1,406g (0,20 mol) de lítio e 19,970g (0,13 mol) de bromobenzeno em 30ml de éter etílico seco.

Sobre o fenil-lítio recém-preparado adicionou-se lentamente 4,046g (0,035 mol) de crotonato de etila⁶⁴ 31a, sob resfriamento em banho de gelo e sal. Após adição o meio reacional ficou por 3 horas em agitação e então foi hidrolisado com água destilada. A fase orgânica foi extraída e seca com K_2CO_3 anidro, concentrada e destilada de onde obteve-se um óleo amarelo (5,726g) que foi dissolvido em éter etílico e hexano. Após resfriamento ($\sim -10^\circ C$) precipitaram-se impurezas sólidas arrastadas na destilação.

Método B: Através de um reagente de Grignard, 32a.

Num balão de 250ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo preparou-se^{65(*)} o reagente de Grignard 32a partindo-se de 1,421g (0,058 mol) de magnésio e 5,608g de 1-bromo-propeno (0,046 mol) em 12 ml de THF seco.

(*) procedimento adaptado

Sobre o reagente 32a adicionou-se a benzofenona, 6,510g (0,036 mol) em 10ml de THF seco, lentamente. O meio reacional ficou por mais 4 horas em agitação sendo depois hidrolisado com solução de HOAc 10-15%, e a fase orgânica tratada com $NaHCO_3$ (sol.), lavada com água e seca com $MgSO_4$ anidro. Após purificação obteve-se um óleo amarelo claro que foi purifica-

do por precipitação fracionada empregando-se éter etílico e hexano sob resfriamento ($\sim -10^{\circ}\text{C}$) onde separaram-se impurezas sólidas e excesso de benzofenona. Impurezas voláteis foram eliminadas por aquecimento durante 15 minutos a 4mmHg. Foram obtidas 5,52lg do composto 30a (mistura isomérica cis-trans).

A mistura isomérica foi passada em coluna cromatográfica empregando-se hexano com aumento da polaridade até 5% de éter etílico obtendo-se 0,31lg do álcool majoritário e 0,056g do minoritário. (Obs: 1,119g de mistura foram eluídas)

Dados do composto 30a

- P.M. 224

- Óleo amarelo claro

- Rend. (método B): 69%

- Isômero minoritário: instável

- R.M.N. H^1 (CCl_4/TMS): δ 1,60 (d, CH_3 -=, isômero cis)

δ 1,75 (d, CH_3 -=, isômero trans)

(ESPECTRO E-6) δ 2,20 (s, 1H, -OH)

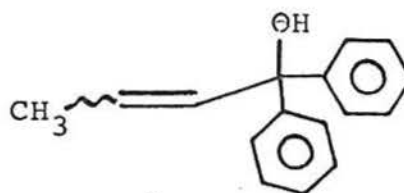
δ 5,50-6,20 (m, 2H, $\text{H}_{\text{olef.}}$)

δ 7,00-7,50 (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)

- I.V. (filme): 3.500, O-H

1.600, C=C aromático

(ESPECTRO E-7) 700, C-H olefínico



30a

5.1.2. Síntese do 1,1-difenil-propeno-1-ol, 30b.

Método A: Através do éster α, β -insaturado 31b.

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo, em atmosfera de argônio, preparou-se o fenil-lítio partindo-se de 1,805g (0,26 mol) de lítio e 25,910g (0,17 mol) de bromo-benzeno em 40ml de éter etílico seco.

Sobre o fenil-lítio recém-preparado adicionou-se lentamente 4,484g (0,052 mol) de acrilato de metila 31b, sob resfriamento em banho de gelo e sal. Após toda adição o meio ficou por mais uma hora em agitação e então adicionou-se água (aos poucos) para hidrólise. A fase orgânica foi isolada e seca com K_2CO_3 anidro. Depois de evaporado o éter o óleo avermelhado foi destilado obtendo-se 3,736g de 30b que foi coletado a 115-120°C/2mmHg. Rendimento 34,3%.

Método B: Através de um reagente de Grignard 32b.

Num balão de 250ml adaptado com funil de adição e condensador de gelo seco, em atmosfera de argônio, preparou-se⁶⁵ o reagente de Grignard brometo de vinil-magnésio 32b partindo-se de 1,411g (0,058 mol) de magnésio e 4,907g (0,046 mol) de brometo de vinila em 10ml de THF seco.

Sobre o reagente 32b recém-preparado adicionou-se lentamente 5,912g (0,032 mol) de benzofenona (dissolvida em THF). Após toda adição o meio ficou por mais 2 horas em agitação e então foi hidrolisado com uma solução de HOAc 10-15%.

ra facilitar a separação da fase orgânica que foi isolada, neutralizada com NaHCO_3 (sol.), lavada com água e seca com MgSO_4 .

O produto bruto foi destilado e o composto 30b foi cole-tado na faixa de $90-100^\circ\text{C}$ (2mmHg), 4,058g.

Dados do composto 30b (fornecidos pelo método B)

- P.M. 210

- Óleo amarelo claro

- destilação $90-100^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$

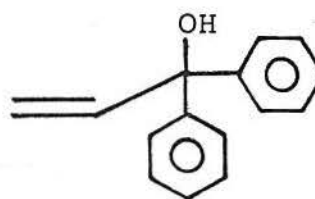
- Rendimento: 59%

- R.M.N. ^1H (CCl_4/TMS): δ 2,18 (s, 1H, -OH)

(ESPECTRO E-18) δ 5,20 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)

δ 6,20-6,60 (d-d, 1H, $=\text{CH}-$)

δ 7,10-7,60 (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)



30b

-I.V. (filme): 3.480, O-H

3.000-3.100, C-H aromático

1.180, C-O

700 e 760, C-H de olefinas

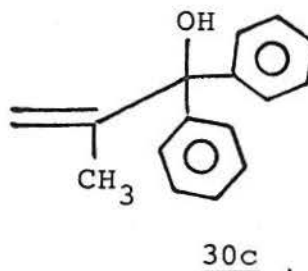
(ESPECTRO E-19)

5.1.3. Síntese do 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ol, 30c.

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo, em atmosfera de argônio, preparou-se o fenil-lítio⁶³ partindo-se de 2,003g (0,29 mol) de lítio e 36,104g (0,18 mol) de iodo-benzeno em 50ml de éter etílico seco.

Sobre o fenil-lítio recém-preparado adicionou-se lentamente 7,352g (0,064 mol) de metacrilato de etila 31c, sob resfriamento em banho de gelo e sal. Após adição o meio reacional ficou por mais uma hora em agitação sendo depois hidrolisado com água destilada. A fase orgânica foi isolada e seca com K_2CO_3 anidro. Depois de evaporado o éter o óleo avermelhado foi destilado obtendo-se 10,491g de 30c.

Dados do composto 30c



- P.M. 224
- Óleo amarelo claro
- destilação: 120-128°C/1mmHg
121-124°C/1mmHg (literatura)³⁵
- Rendimento: 73%
70% (literatura)³⁵
- R.M.N. H^1 (CCl_4/TMS): δ 1,78 (s, 3H, CH_3 -); δ 2,10 (s, 1H, -OH)
 δ 4,70 (s, 1H, $H_{olef.}$); δ 5,20 (s, 1H, $H_{olef.}$)
(ESPECTRO E- 22) δ 7,00-7,40 (m, 10H, $H_{ar.}$)

5.1.4. Síntese do 1,1,3-trifenil-propeno-1-ol, 30d.

Método A: Através do éster α, β -insaturado 31d.

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo preparou-se o fenil-lítio⁶³ partindo-se de 1,406g de lítio (0,20 mol) e 26,540g (0,13 mol) de iodo-benzene em 37ml de éter etílico seco.

Sobre o fenil-lítio recém-preparado adicionou-se lentamente 8,096g (0,045 mol) de cinamato de etila⁶⁶, 31d, sob resfriamento em gelo e sal. Após toda adição o meio ficou por 1 hora em agitação e então a fase etérea foi isolada e seca com K_2CO_3 anidro. Depois de evaporado o éter obteve-se um sólido amarelo amorfo que foi lavado com éter de petróleo gelado. O produto sólido foi depois dissolvido em éter etílico com posterior adição de hexano. A solução foi deixada num balão adaptado com tubo de $CaCl_2$ de onde o éter etílico evaporava lentamente e o composto 30d cristalizava-se. Foram obtidas 2,131g de 30d, rendimento de 17%.

Método B: Através de um reagente de Grignard 32c.

Num balão de 250ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo, preparou-se^{65(*)} o reagente de Grignard 32c partindo-se de 1,211g de magnésio (0,05 mol) em 2ml de THF seco e 8,212g (0,045 mol) de β -bromo-estireno em solução com 12ml de THF seco. (*) procedimento adaptado

Sobre o reagente 32c adicionou-se 6,420g (0,035 mol) de benzofenona dissolvidas em 10ml de THF seco, lentamente. O

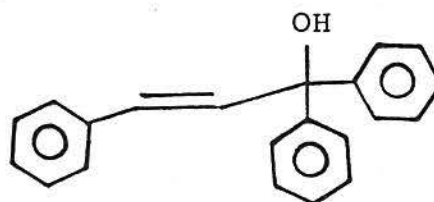
meio reacional ficou por 3 horas em agitação sendo depois hidrolisado com solução de HOAc 10-15%, e a fase orgânica tratada com NaHCO_3 (sol.), lavada com água e seca com MgSO_4 . Após evaporação do solvente obteve-se um sólido amarelo claro que foi purificado como exposto no método A. Obteve-se 0,911g de 30d. Rendimento de 10%.

Método C: Através de uma cetona α, β -insaturada⁶⁷, 31e.

Num balão adaptado com funil de adição e condensador de refluxo preparou-se o fenil-lítio⁶³ partindo-se de 1,412g de lítio (0,20 mol) e 14,104g (0,09 mol) de bromo-benzeno em 50 ml de éter etílico seco. Sobre o fenil-lítio foi adicionada a benzalacetofenona 31e, 6,052g (0,029 mol), dissolvida em éter etílico seco. Depois de toda adição o meio ficou por uma hora em agitação sendo então refluxado por mais uma hora ficando em repouso por uma noite.

A hidrólise foi feita com HOAc diluído e a fase orgânica foi neutralizada com NaHCO_3 (sol.). Após evaporação do solvente o sólido obtido foi dissolvido em éter + hexano e por resfriamento ($\sim -10^\circ\text{C}$) precipitou o composto 30d com bom grau de pureza, 4,440g.

Dados do composto 30d



- P.M. 286

- Sólido branco, p.f. ($104-106^\circ\text{C}$)³⁵
($102,8-107,2^\circ\text{C}$) obtido

- Rendimento (método C): 55%

- R.M.N. ^1H (CCl_4/TMS): δ 2,05 (s, 1H, -OH); δ 6,50 (d, 1H, $J=16\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$)
(E-28) δ 6,70 (d, 1H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$); δ 7,10-7,50 (m, 15H_{ar.})

- I.V. (KBr): 3.450, O-H; 1.170, C-O; 700, =C-H

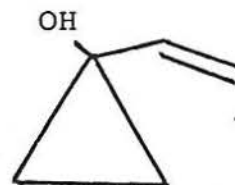
5.1.5. Síntese do 1-vinil-ciclopropanol, 30e.^{43,44}

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador (gelo seco) preparou-se inicialmente o reagente Brometo de vinil-magnésio 32b (12 mmol) partindo-se de 1,280g (12mmol) de brometo de vinila em 7,00ml de THF seco e 0,321g (13,4mmol) de magnésio. Sobre o reagente foi adicionada a 1,3-dicloro-propanona 35^(*), 11 mmoles, em THF seco. O meio ficou em agitação por 2 horas e após este tempo foram adicionados cerca de 68,8 mmol de iodeto de etil-magnésio preparado simultaneamente a partir de 2,042g de magnésio (83,2 mmol) e 11,000g (70mmol) de iodeto de etila em 36ml de THF seco. Simultânea à adição do iodeto de etil-magnésio foram adicionadas, com auxílio de seringa, 0,124g (0,76mmol) de FeCl_3 em THF seco.

O meio reacional ficou por uma noite em agitação sendo depois hidrolisado com água/ NH_4Cl e a fase orgânica seca com $\text{MgSO}_4(\text{s})$. Após evaporação do solvente o óleo (0,680g) foi destilado obtendo-se 0,136g do composto 30e.

(*) preparação da cetona 35 - "pg.90."

Dados do composto 30e



30e

- P.M. 84
- Líquido incolor, instável à temperatura ambiente e bastante volátil.
- Destilação: 40-50°C/28mmHg
- Rendimento: 14,6%
- R.M.N. ^1H (CCl_4/TMS): δ 3,30 (-OH) ; δ 4,90-5,80 ($\text{H}_{\text{olef.}}$)
(ESPECTRO E-35) δ 0,60-1,00 (-CH₂-)
- I.V. (filme): 3.400, O-H; 900 e 975, C=C-H; 1.640, C=C

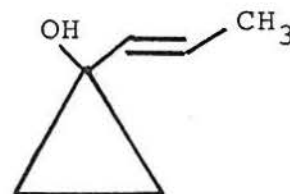
5.1.6. Síntese do 1-propenil-ciclopropanol 30f^{43,44}

Num balão de 500ml adaptado com funil de adição e condensador de refluxo preparou-se o reagente 1-brometo de propenil-magnésio 32a partindo-se de 4,091g (33,8 mmol) de 1-bromo-propeno em 18ml de THF seco e 0,911g (37,8 mmol) de magnésio. Sobre o reagente foi adicionada a 1,3-dicloro-propanona 35^(*) 3,032g (23,5 mmol) em THF seco. O meio ficou em agitação por duas horas e então adicionou-se iodeto de etil-magnésio preparado a partir de 5,720g (0,23mol) de Mg^O e 28,860g (0,19mol) de iodeto de etila em 100 ml de THF seco. Simultânea à adição do iodeto de etil-magnésio foram adicionadas, com auxílio de seringa, 0,270g (1,66 mmol) de $FeCl_3$ em 10ml de THF seco.

O meio reacional ficou por uma noite em agitação sendo então hidrolisado com solução de NH_4Cl e a fase orgânica seca com $MgSO_4$ anidro. Após evaporação do solvente o produto bruto foi destilado de onde obteve-se 0,224g de 30f.

(*) preparação da cetona 35 - pg. 90.

Dados do composto 30f



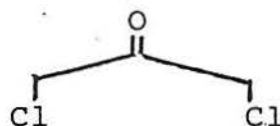
- P.M. 98
- Líquido incolor, instável à temperatura ambiente e bastante volátil
- Destilação: 57-60°C/28mmHg
- Rendimento: 9,3%
- R.M.N. H^1 (CCl_4/TMS): δ 0,90-1,40 (m, 4H, $-CH_2-$); δ 1,70 (d, 3H, $CH_3=-$)
(ESPECTRO E-39) δ 2,40 (s, 1H, $-OH$); δ 4,80-6,20 (m, 2H, $H_{olef.}$)
- I.V. (filme): 3.370, O-H;
900 e 970, C-H de olefinas
3.080, CH_2 de ciclopropanos
(ESPECTRO E-40)

(*) Preparação da 1,3-dicloro-propanona 35⁶⁸.

Num balão de 250ml adaptado com agitador mecânico adicionou-se 12,812g (0,048 mol) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 10ml de água e 10,206g (0,082 mol) de 1,3 dicloro-propanol-2. Com o balão mantido em banho de gelo e forte agitação foram sendo adicionados aos poucos (10 gotas em intervalos de 10min.) 8,30ml de H_2SO_4 (conc.) misturados a 4ml de água.

O meio reacional ficou por mais 3 horas em agitação sendo então adicionados 20ml de água gelada filtrando-se rapidamente a solução em funil de Büchner. Ao sólido adicionou-se mais água (8ml) e depois 5ml de éter de petróleo frio. O produto foi dissolvido em CCl_4 contendo um pouco de éter etílico separando-se assim uma impureza oleosa que ficou retida em papel de filtro após nova filtração. A solução foi concentrada e deixada em resfriamento por uma noite onde precipitaram-se 2,041g do composto 35.

Dados do composto 35



35

- P.M. 126,9
- Sólido branco, lacrimogêneo
- p.f. : 39-41°C , literatura⁴⁶
40,6-40,8°C (obtido)
- R.M.N. ^1H (CCl_4/TMS): único singlete, δ 4,20 , $\text{CH}_2\text{-Cl}$
(ESPECTRO E-33)
- I.V. (KBr) : 1.750, C=O
1.250-1.300, $\text{CH}_2\text{-Cl}$
(ESPECTRO E-34)

5.2. PREPARAÇÃO DOS ACÊTATOS ALÍLICOS 23³⁶

"Procedimento geral"

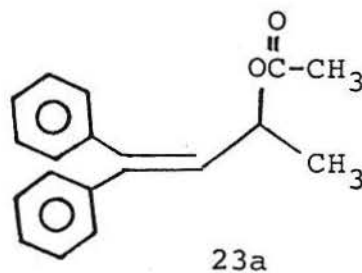
Num balão de 25ml adaptado com septo de borracha, contendo o álcool alílico 30 (diluído em CH_2Cl_2) é adicionado excesso molar de anidrido acético (Ac_2O), trietil-amina (Et_3N) e uma quantidade catalítica de 4-dimetil-amino-piridina (4-DMAP). O meio é deixado em agitação à temperatura ambiente sendo depois diluído com éter etílico e neutralizado com solução de ácido clorídrico 5%. A fase orgânica é separada, lavada com solução saturada de NaHCO_3 , água destilada e finalmente seca com MgSO_4 (s).

5.2.1. Acetato de 4,4-difenil-3-buten-2-ila, 23a.

O acetato alílico 23a foi preparado partindo-se de 0,311g (1,17 mmol) em 5ml de CH_2Cl_2 do álcool 1,1-difenil-2-buten-1-ol, 30a; 0,175g (1,73 mmol) de Et_3N ; 0,217g (2,13 mmol) de Ac_2O e 0,033g (0,27 mmol) de 4-DMAP. O meio reacional ficou em agitação por 40hs à temperatura ambiente e o produto bruto foi purificado por cromatografia de coluna empregando-se como eluente hexano com aumento gradual da polaridade até 5% de éter etílico. Obteve-se 0,204g de acetato alílico.

Dados do composto 23a

- P.M. 266
- Óleo amarelo, viscoso
- R.f. 0,75 (hexano/5% éter etílico)
- Rendimento(coluna): 55%



- R.M.N. 1 (CCl_4/TMS): δ 1,25 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-OAc}$)
 δ 2,00 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$)
 (ESPECTRO E-12) δ 5,20-5,60 (m, 1H, CH-OAc)
 δ 6,00 (d, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$)
 δ 7,10-7,40 (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)

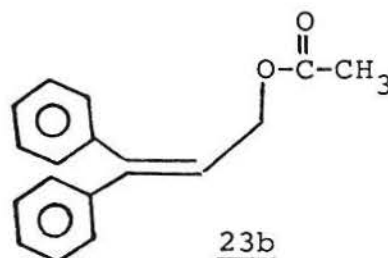
- I.V. (filme): 1.735; C=O
 1.240; C-O(C-CO₂)
 (ESPECTRO E-13) 2.940; C-H de metila
 3.100; C-H de aromático

5.2.2. Acetato de 3,3-difenil-2-propeno-1-ila, 23b.

O acetato alílico 23b foi preparado partindo-se de 1,401g (6,66 mmol) do álcool 1,1-difenil-propen-1-ol, 30b, em 5ml de CH_2Cl_2 ; 0,991g (9,84 mmol) de Et_3N ; 1,230g (12,05 mmol) de Ac_2O e 0,186g (1,53 mmol) de 4-DMAP. O meio ficou em agitação por 24hs à temperatura ambiente e o produto bruto foi purificado por cromatografia de coluna empregando-se hexano como eluente com aumento da polaridade até 5% de éter etílico. Obteve-se 0,504g de 23b.

Dados do composto 23b

- P.M. 252
 - Óleo amarelo, viscoso
 - R.f. 0,72 (hexano/5% Et_2O)
 - Rendimento(coluna): 30%
 - R.M.N. 1 (CCl_4/TMS): δ 2,00 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$)
 (ESPECTRO E-20) δ 4,60 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-OAc}$)
 δ 6,10 (t, 1H, $\text{H}_{\text{olef.}}$)
 δ 7,00-7,40 (m, 10H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)



- I.V. (filme): 1.740; C=O
- 1.650; C=C de olefinas
- (ESPECTRO E-21) 1.230; C-O (C-CO₂)

5.2.3. Acetato de 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ila, 23c.

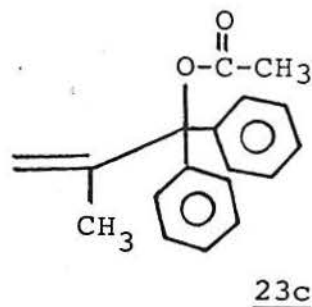
Acetato de 3,3-difenil-2-metil-2-propeno-1-ila, 23c'

Os acetatos alílicos 23c e 23c' foram preparados partindo-se de 3,410g (12,8 mmol) do álcool 1,1-difenil-2-metil-propeno-1-ol, 30c, em 8ml de CH₂Cl₂; 1,925g (19 mmol) de Et₃N; 2,383g (23,36 mmol) de Ac₂O e 0,366g (3,0mmol) de 4-DMAP. O meio ficou em agitação por 40hs à temperatura ambiente e o produto bruto foi destilado de onde obteve-se o produto 23c, 1,619g.

Numa outra preparação partindo-se de 1,420g de 30c o produto bruto foi eluído em coluna cromatográfica de onde obteve-se 23c', 0,136g.

Dados do composto 23c

- P.M. 266
- Óleo amarelo, viscoso
- Rendimento (destilado): 40%
- Destilação: 100-125°C /1mmHg

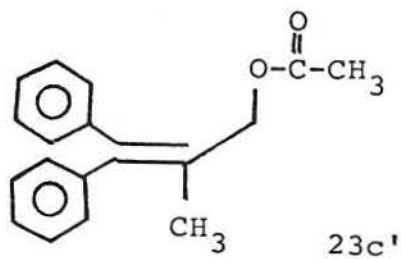


- R.M.N.H¹ (CCl₄/TMS): δ 1,78 (s, 3H, CH₃-=)
- δ 2,05 (s, 3H, CH₃-C=O)
- (ESPECTRO E-24) δ 4,70 (sl, 1H, H_{olef}. cis à metila)
- δ 5,10 (sl, 1H, H_{olef}. trans à metila)
- δ 7,00-7,40 (m, 10H, H_{ar}.)

- I.V. (filme): 1.740; C=O
- 1.230; C-O(C-CO₂)
- (ESPECTRO E-25) 1.650; C=C de olefinas
- 2.925; C-H de metila

Dados do composto 23c'

- P.M. 266
- Óleo amarelo, viscoso
- R.f. 0,60 (hexano/5% Et₂O)
- Rendimento(coluna): 10%
- R.M.N.H¹ (CCl₄/TMS): δ 1,88 (s, 3H, CH₃-=)
- δ 2,00 (s, 3H, CH₃-C=O)
- (ESPECTRO E-26) δ 4,60 (s, 2H, CH₂-OAc)
- δ 7,00-7,30 (m, 10H, H_{ar.})



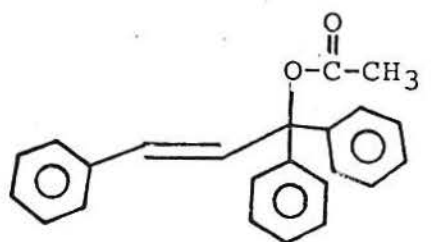
- I.V. (filme): 1.730; C=O
- 1.230; C-O(C-CO₂)
- (ESPECTRO E-27) 1.670; C=C de olefinas
- 2.950; C-H de metila

5.2.4. Acetato de 1,1,3-trifenil-propeno-1-ila, 23d.

O acetato alílico 23d foi preparado partindo-se de 0,950g (2,90 mmol) do álcool 1,1,3-trifenil-propen-1-ol, 30d, em 4ml de CH₂Cl₂; 0,433g (4,28 mmol) de Et₃N; 0,538g (5,27 mmol) de Ac₂O e 0,081g (0,66 mmol) de 4-DMAP. O meio ficou em agitação por 15hs à temperatura ambiente de onde obteve-se 0,819g do composto que não necessitou ser purificado.

Dados do composto 23d

- P.M. 323
- Óleo amarelo, viscoso
- Rendimento, 75%
- R.M.N. 1 (CCl_4/TMS): δ 2,00 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$)
 δ 6,20 (sl, 2H, $\text{H}_{\text{olef.}}$)
 (ESPECTRO E-30) δ 7,00-7,50 (m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)
- I.V. (filme): 1.750; C=O
 1.235; C-O (C-CO₂)
 (ESPECTRO E-32) 3.000; C-H aromático
 1.600; C $\equiv$ C de anel



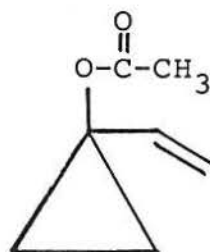
23d

5.2.5. Acetato de 1-vinil-ciclopropila, 23e.

O acetato alílico 23e foi preparado partindo-se de 0,098g (1,17 mmol) do álcool 1-vinil-ciclopropanol, 30e, em 3ml de CH_2Cl_2 ; 0,174g (1,73 mmol) de Et_3N ; 0,216g (2,12 mmol) de Ac_2O e 0,033g (0,27 mmol) de 4-DMAP. O meio ficou por 5hs em agitação à temperatura ambiente de onde obteve-se 0,034g do composto 23e.

Dados do composto 23e

- P.M. 126
- Óleo amarelo, volátil
- Rendimento: 23%
- R.M.N. 1 (CCl_4/TMS): δ 2,00 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$)
 (ESPECTRO E-37)
- I.V. (filme): 1.750; C=O
 1.240; C-O de éster



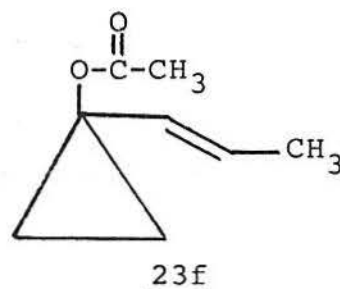
23e

5.2.6. Acetato de 1-propenil-ciclopropila, 23f.

O acetato alílico 23f foi preparado partindo-se de 0,214g (2,20 mmol) do álcool 1-propenil-ciclopropanol, 30f, em 4ml de CH_2Cl_2 ; 0,328g (3,25 mmol) de Et_3N ; 0,406g (3,98 mmol) de Ac_2O e 0,061g (0,51 mmol) de 4-DMAP. O meio ficou por 5hs em agitação à temperatura ambiente de onde obteve-se 0,099g do composto 23f.

Dados do composto 23f

- P.M. 140
- Óleo amarelo, volátil
- Rendimento: 33%
- R.M.N. ^1H (CCl_4/TMS): δ 0,90-1,40 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
 δ 1,80 (d, 3H, CH_3-)
 (ESPECTRO E-41) δ 2,00 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$)
 δ 5,00-5,90 (m, 2H, $\text{H}_{\text{olef.}}$)
- I.V. (filme): 1.740; $\text{C}=\text{O}$
 (ESPECTRO E-42) 1.240; $\text{C}-\text{O}$ de éster



5.3. PREPARAÇÃO DO MESILATO ALÍLICO 39.⁵⁴

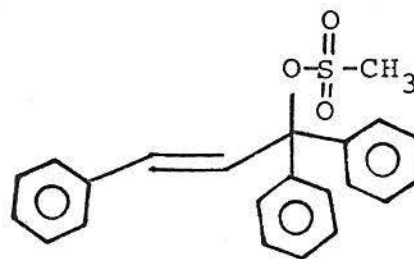
Num balão de 50ml preparou-se uma solução de 1,36g (4,83 mmol) do álcool 1,1,3-trifenil-propen-1-ol, 30d, em 15ml de CH_2Cl_2 . Na solução adicionou-se 0,911g (9,0 mmol) de Et_3N mantendo o meio em resfriamento de gelo e sal e agitação.

Com uma seringa 1,082g (9,41 mmol), em solução com 10 ml de CH_2Cl_2 , de cloreto de mesila (MeSO_2Cl) foram lentamente sendo adicionadas. O tempo de reação foi de 1 hora sendo o meio após este tempo diluído com CH_2Cl_2 e extraído com água gelada,

depois com HCl 10% frio e água/sal. A fase orgânica foi lavada com NaHCO_3 (sol.) e seca com MgSO_4 (s). O solvente foi evaporado obtendo-se 0,961g do produto 39 que não foi submetido à purificação devido sua alta instabilidade.

Dados do composto 39

- P.M. 364
- Óleo amarelo claro, instável.
- Rendimento: 55%



39

- R.M.N. H^1 (CCl_4/TMS): δ 3,45 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-SO}_2$ -)
 δ 6,15 (d, 1H, 12Hz, PhCH=CH)
 (ESPECTRO E-45) δ 6,40 (d, 1H, 12Hz, PhCH=)
 δ 6,80-7,50 (m, 15H, $\text{H}_{\text{ar.}}$)

- I.V. (filme): 1.180; S(=O)_2 deformação simétrica
 1.350; S(=O)_2 deformação assimétrica
 (ESPECTRO E-46) 1.040; deformação axial S-O-C

5.4. PREPARAÇÃO DO REAGENTE SILIL-CUPRATO 24.

(De acordo com o esquema 21, pg.23)

5.4.1. Brometo de fenil-magnésio.

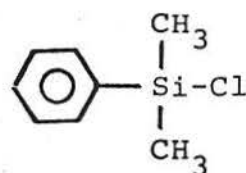
Num balão de 3 bocas, adaptado com funil de adição, condensador de refluxo e sob atmosfera de argônio, contendo 2g (0,082 mol) de magnésio em alguns mls de éter etílico seco foi adicionada lentamente uma solução contendo 10,301g (0,07 mol) de bromo-benzeno em 36ml de éter etílico seco. A reação refluxa espontaneamente e o meio ficou por uma hora sob agitação. Após este período o produto foi rapidamente transferido para um funil de adição e utilizado imediatamente na etapa seguinte.

5.4.2. Dimetil-fenil-cloro-silano 28.

Num balão de 3 bocas (250ml) adaptado com funil de adição (contendo o brometo de fenil-Mg) e condensador de refluxo foram adicionadas, com seringa, 8,012g (0,062 mol) de dimetil-dicloro-silano (previamente destilado) e 10ml de éter etílico seco. A solução foi levada à ebulição e então adicionou-se lentamente o reagente de Grignard. Após toda adição o meio foi diluído com um pouco de éter etílico seco e deixado em refluxo por 18 horas. Depois a solução foi separada dos sais formados por intermédio de uma seringa, o éter evaporado e o produto bruto destilado a 18mmHg de onde obteve-se 3,650g do composto 28.

Dados do composto 28

- P.M. 170,6



28

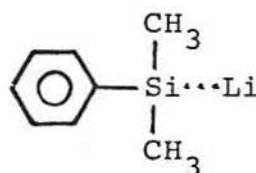
- Destilação: faixa de 85-95°C/18mmHg
- Rendimento: 34%
- R.M.N. (CCl₄/dioxano): δ 0,70 (s, 6H, CH₃-Si)
 δ 7,20 (m, 5H, H_{ar.})
 (ESPECTRO E-1)
- Densidade (28°C): 1,60g/cm³ (calculada)

5.4.3. Dimetil-fenil-silil-lítio 29.^{69,70}

"Procedimento geral"

Num balão de uma boca (50ml) em atmosfera de argônio contendo pequeno excesso molar de lítio, fechado com septo de borracha, adiciona-se THF seco com auxílio de uma seringa. Após resfriamento em gelo + sal adiciona-se o dimetil-fenil-cloro-silano 28 (adição rápida). Em alguns minutos (10 a 15min) a solução torna-se vermelha e então o meio reacional é deixado por no mínimo 5 horas em agitação e resfriamento. A quantidade molar necessária para a próxima etapa (preparação de 24) é calculada de acordo com a concentração da solução que por sua vez é obtida momentos antes da aplicação de 29 através da titulação⁷⁰ de uma alíquota de 0,50ml (hidrolisada em 20 ml de água) com HCl 0,102M.

Dados do composto 29



- P.M. 142
- Cor vermelha, reativo com CO₂
O₂ e umidade. 29
- A degradação é indicada pela mudança de cor da solução para marrom.
- Composto não isolável para efeito de caracterização física.
- Protegido do meio ambiente e sob resfriamento pode ser

5.4.4. Bis(dimetil-fenil-silil)cuprato de lítio 24.

"Procedimento geral"

a. Para acetatos alílicos terciários²⁴.

Num balão de duas bocas (50ml), adaptado em uma delas um balão de borracha com argônio, adiciona-se CuCN e cerca de 0,50 - 1,00 ml de THF seco. O balão é colocado em banho de gelo por alguns minutos e sob agitação adiciona-se o reagente 29 previamente preparado, numa quantidade molar que deve ser o dobro da quantidade de CuCN. Em poucos segundos a solução torna-se violeta ou azul-escuro e então o meio é deixado em agitação por mais 10 minutos. Após este tempo adiciona-se o substrato, o acetato alílico 23, numa quantidade molar igual a do CuCN. O reação permanece por mais 4 ou 5 horas no banho de gelo deixando-se depois vir à temperatura ambiente.

b. Para acetatos alílicos secundários e primários

Monta-se o mesmo sistema anterior adicionando-se em lugar de THF uma quantidade de hexano seco e éter etílico seco sobre o CuCN de modo que após introdução do reagente 29 (em solução de THF) a proporção 0,75 THF/1 hexano/1 Et₂O seja formada. (Proporção: ref.55)

EXTRAÇÃO:

Ao balão de reação adiciona-se hexano até dobrar o volume do meio, hidrolisa-se com solução de NH₄Cl saturada e a fase orgânica é tratada com NaHCO₃ (sol.), lavada com água, seca com MgSO₄ (s) e o solvente evaporado.

5.5. PREPARAÇÃO DOS ALIL-SILANOS 25

5.5.1. Reação de 24 com o acetato alílico 23a.

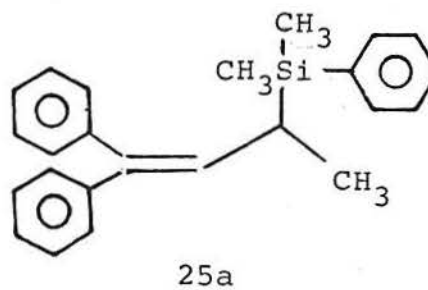
I. Preparou-se o silil-lítio 29 de acordo com o procedimento descrito em 5.4.3. partindo-se de 0,560g (3,28 mmol) de 28 ; 0,062g (8,98 mmol) de lítio em 4ml de THF seco.

A molaridade obtida nesta preparação foi de 0,70M.

II. Seguiu-se o procedimento descrito em 5.4.(b) partindo-se de 0,079g (0,88 mmol) de CuCN em 4ml de hexano seco, 4ml de Et₂O seco; 3ml da solução (0,70M) contendo o silil-lítio 29 e 0,234g (0,88 mmol) do acetato alílico 23a dissolvido em pequena quantidade de Et₂O. O tempo de reação em banho de gelo foi de 4hs. Após extração o óleo bruto foi eluído em coluna cromatográfica empregando-se hexano como eluente de onde obteve-se 0,064g do alil-silano 25a.

Dados do composto 25a

- P.M. 342
- Óleo incolor, pouco viscoso
- Rendimento: 21,4% (coluna)
- R.f. 0,50 (hexano)
- R.M.N. H¹ (CCl₄/dioxano): δ 0,30 (s, 3H, CH₃-Si);
 δ 0,38 (s, 3H, CH₃-Si);
 δ 1,15 (d, 3H, CH₃-CH);
 δ 1,90-2,30 (m, 1H, CH-CH₃)
 δ 5,90 (d, 1H, H_{olef.});
 δ 6,90-7,50 (m, 15H, H_{ar.}).



- I.V. (filme): 1.250; Si-CH- fora do plano
- (ESPECTRO E-48) 1.425; Si-CH- no plano
- 1.100; Si-Ph
- 2.950; C-H metílico
- 1.600; C=C de anel aromático

- E.M. (ESPECTRO E-49): íon molecular, m/e 342

5.5.2. Reação de 24 com o acetato alílico 23b.

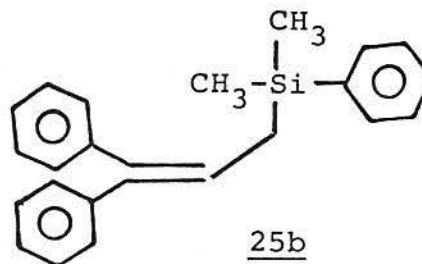
I. Preparou-se o silil-lítio 29 de acordo com o procedimento 5.4.3. partindo-se de 0,835g (4,89 mmol) de 28; 0,090g (13,04 mmol) de lítio em 5ml de THF seco.

A molaridade obtida nesta preparação foi de 0,73M

II. Seguiu-se o procedimento descrito em 5.4.(b) partindo-se de 0,125g (1,40 mmol) de CuCN em 5ml de hexano seco; 5ml de Et₂O seco; 4ml da solução (0,73M) contendo o sili-lítio 29 e 0,349g (1,38 mmol) do acetato alílico 23b. O tempo de reação foi de 5hs em banho de gelo. Após extração o óleo bruto foi eluído em coluna cromatográfica com hexano de onde obteve-se 0,078g de 25b.

Dados do composto 25b

- P.M. 328
- Óleo incolor, pouco viscoso
- Rendimento: 17% (coluna)
- R.f. 0,52 (hexano)
- R.M.N.H¹ (CCl₄/dioxano): δ 0,30 (s, 6H, CH₃-Si);
- (ESPECTRO E-50) δ 1,90 (d, 2H, CH₂-CH=)



δ 6,05 (t, 1H, $H_{olef.}$)

δ 6,90-7,50 (m, 15H, $H_{ar.}$)

- I.V. (filme): 1.250; Si-CH fora do plano
- 1.425; Si-CH no plano
- (ESPECTRO E-51) 1.660; C=C de olefinas
- 1.600; C=C de aromático
- 2.950; C-H metílico

5.5.3. Reação de 24 com o acetato alílico 23c.

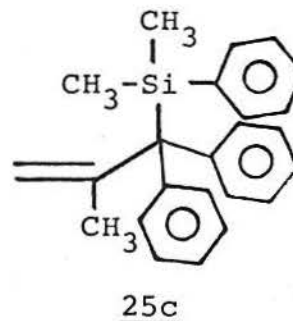
I. Preparou-se o silil-lítio 29 de acordo com o procedimento 5.4.3. partindo-se de 0,712g (4,17 mmol) de 28 e 0,075g (10,86 mmol) de lítio em 10ml de THF seco.

A molaridade obtida nesta preparação foi de 0,38M.

II. Seguiu-se o procedimento descrito em 5.4. (a) partindo-se de 0,140g (1,56 mmol) de CuCN em 1ml de THF seco; 8,50ml da solução (0,38M) contendo o silil-lítio 29 e 0,297g (1,12 mmol) do acetato alílico 23c em 1ml de THF. O tempo de reação em banho de gelo foi de 5hs. Após extração o óleo bruto foi eluído em coluna cromatográfica com hexano de onde obteve-se 0,201g de 25c.

Dados do composto 25c

- P.M. 342
- Óleo incolor, pouco viscoso
- Rendimento: 52%
- R.f. 0,47 (hexano)



- R.M.N. H^1 (CCl_4/CH_2Cl_2): δ 0,38 (s, 6H, CH_3 -Si)
 δ 1,90 (s, 3H, CH_3 -C=)
 (ESPECTRO E-53) δ 4,80 (s, 1H, H_{O1} . cis à metila)
 δ 5,20 (s, 1H, H_{O1} . trans à metila)
 δ 7,00-7,80 (Prótons aromáticos)
- I.V. (filme): 1.250; Si-CH fora do plano
 (ESPECTRO E-54) 1.430; Si-CH no plano
 1.680; C=C de olefinas
- E.M. (ESPECTRO E-55): Íon molecular m/e 342

5.5.4. Reação de 24 com o acetato alílico 23d.

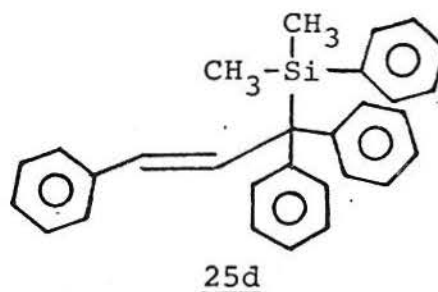
I. Preparou-se o silil-lítio 29 de acordo com o procedimento 5.4.3. partindo-se de 0,983g (5,76 mmol) de 28 e 0,083g (12 mmol) de lítio em 10ml de THF seco.

A molaridade obtida nesta preparação foi de 0,54M.

II. Seguiu-se procedimento descrito em 5.4. (a) partindo-se de 0,205g (2,29 mmol) de CuCN em 1ml de THF seco; 8,50ml da solução (0,54M) contendo o silil-lítio 29 e 0,678g (2,10 mmol) do acetato alílico 23d. O tempo de reação em banho de gelo foi de 5hs. Após extração o óleo bruto foi eluído em coluna cromatográfica com hexano de onde obteve-se 0,330g de 25d.

Dados do composto 25d

- P.M. 404
- Óleo incolor, pouco viscoso
- R.f. 0,50 (hexano)



- R.M.N. H^1 (CCl_4 /dioxano): δ 0,35 (s, 6H, CH_3-Si)
 δ 4,90 (d, 1H, $PhCH=CH$; $J=10Hz$)
(ESPECTRO E-56) δ 6,25 (d, 1H, $Ph-CH=$; $J=10Hz$)
 δ 6,90-7,60 (m, 20H, $H_{ar.}$)
- I.V. (filme): 1.250; Si-CH fora do plano
(ESPECTRO E-57) 1.425; Si-CH no plano
1.600; C=C de aromático
1.650; C=C de olefinas
2.980; C-H metílico

6. R E F E R Ê N C I A S B I B L I O G R Á F I C A S

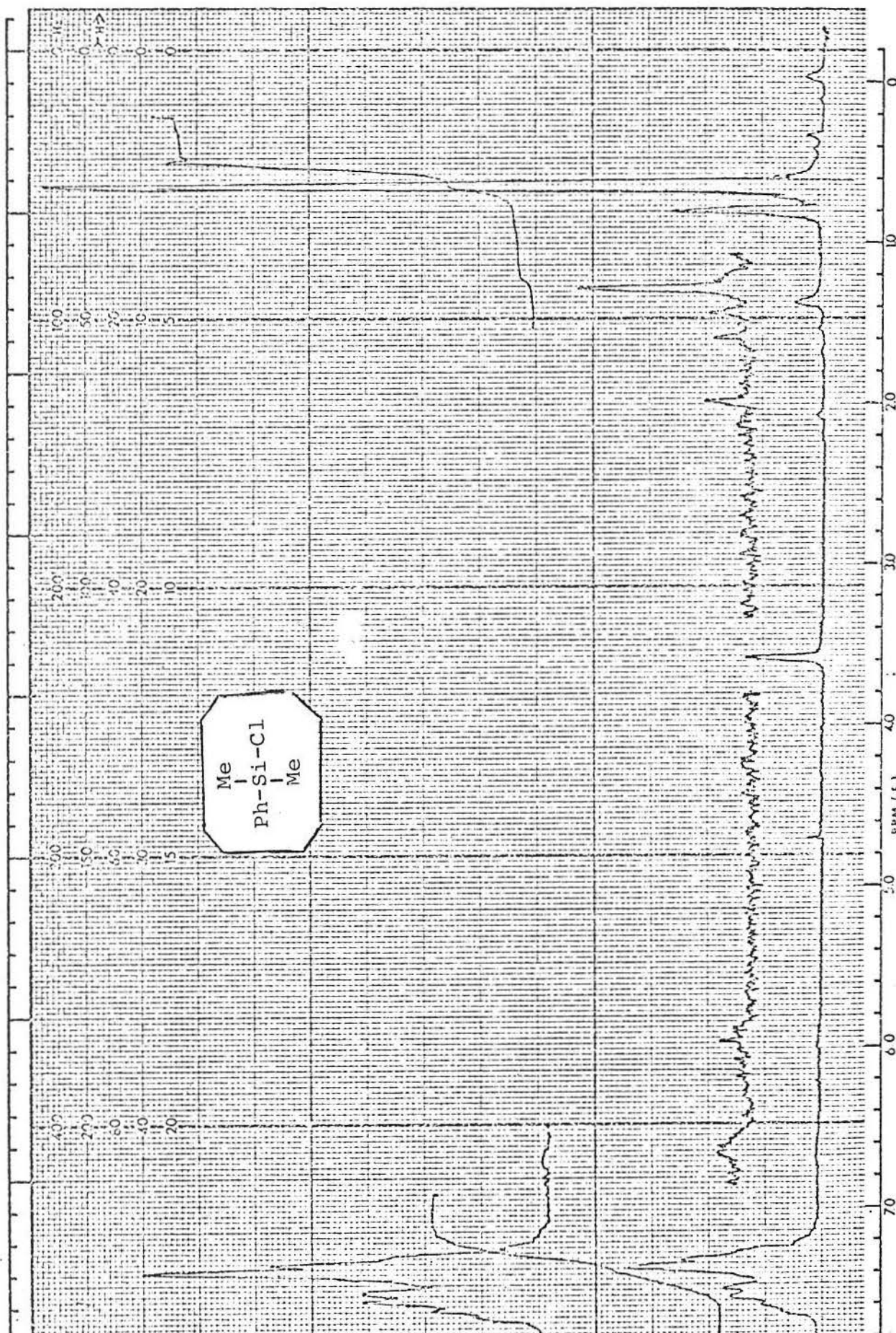
01. E.W.Colvin "Silicon in Organic Synthesis", Cap.I,II,III, IV , Butterworth and Co(Publishers) Llda,(1981).
02. T.H.Chan; I.Fleming; Synthesis 761 (1979),Review.
03. N.Allinger; M.P.Cava; D.C.Jongh; C.R.Johnson; N.A.Lebel e C.L.Stevens "Química Orgânica", Guanabara Dois,2ªEd, 64, 755-9, 931 (1976).
04. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience Publishers, 3ªed., 348 (1962).
05. I.Fleming, Chemistry and Industry 449 (1975).
06. R. Ponec, in "Carbon-Functional Organosilicon Compounds", 233, 250, 281, 289. Plenum Press, N.Y. (1984).
07. C.G.Pitt; J.C.S.Chem.Comm. 816 (1971).
08. W. Adcock; G.L.Aldous, Tetrahedron Lett. 3387 (1978).
09. C.G.Pitt, J.Organomet.Chem. 61 , 49 (1973).
10. W. Hanstein; H.J.Berwin; T.G.Traylor, J.Am.Chem.Soc. 92, 3214, (1970).
11. C. Earborn; K.C.Pande, J.Chem.Soc. 1566 (1960).
12. M.A.Cook; C.Earborn; D.R.Walton, J.Organomet.Chem. 24,301 (1970).
13. H.Mayr; P.Pock, Tetrahedron 42, 4211 (1986).
14. L.H.Sommer; L.J.Tyler; F.C.Whitmore, J.Am.Chem.Soc. 70, 2872 (1948).
15. J.P.Pillot; J.Dunogues; R.Calas, Tetrahedron Lett. 1871 (1976).

16. I.Fleming; A.Pearce; R.L.Snowden, J.C.S.Chem.Comm. 182, (1976).
17. W.S.Johnson, J.Am.Chem.Soc. 95, 2656 (1973).
18. A.Hosomi; H.Sakurai, Tetrahedron Lett. 1295 (1976).
19. T. Mukaiyama; K.Banno; K.Narasaka, J.Am.Chem.Soc. 96, 7503 (1974).
20. Y.Okuda; M.Sato; K.Oshima; H.Nazak, Tetrahedron 24, 2015 (1983).
21. H.Gilman; G.D.Lichtenwalter, J.Am.Chem.Soc. 80, 607 (1958).
22. D.Seyferth; K.R.Wursthorn; R.E.Mammarella, J.Org.Chem. 42, 3104 (1977).
23. D.Seyferth; K.R.Wursthorn; T.F.O.Lim; D.J.Sepelak, J.Organomet.Chem. 181, 293 (1979).
24. I.Fleming, D.Marchi Jr., Synthesis 560 (1981).
25. I.Fleming; A.P.Thomas, J.C.S.Chem.Comm. 411 (1985).
26. M.R.Reich, Comptes Rendus 177, 322 (1923).
27. H.Gilman; R.G.Jones; L.A.Woods, J.Org.Chem. 17, 1630 (1952).
28. S.H.Bertz; C.P.Gibson; G.Dabbagh, Tetrahedron Lett. 4251 (1987).
29. J.Faust; R.Froböse in Gmelin, Handbook of Inorganic Chem.; "Organo-Copper Compounds", part 2, 3-6 (1983).
30. E.C.Ashby; J.J.Lin, J.Org.Chem. 42, 2805 (1977).
31. B.H.Lipzhutz; R.Swilhelm; J.A.Kozlowsk, Tetrahedron, 24, 5005 (1984).
32. H.O.House; G.M.Whitesides, J.Org.Chem. 31, 3128 (1966) e
J.Am.Chem.Soc. 91, 4871 (1969).

33. J.Faust; J.Füssel; H.Somer, in Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, "Organo-copper Compounds" part 1, 98, 52,84(1985).
34. K.R.Stewart; J.R.Lever; M.H.Whangbo, J.Org.Chem. 47, 1472 (1982).
35. J.N.Rozhkov; S.M.Makin, J.General Chem. 34, 57 (1964).
36. G.Hofle; W.Steglich, Angew.Chem. 17, 569 (1978).
37. F.A.Carey; R.J.Sundberg, "Advanced Organic Chemistry" 120 part B, 2^o ed: Plenum Press, N.Y., (1983).
38. The Sadtler Standard N.M.R. Spectra. , 160M.
39. R.E.Lutz; J.O.Weiss, J.Am.Chem.Soc. 77, 1814 (1955).
40. Dok.Akad.Nank SSSR. ; Chem.Abst. 52:17161g (1958).
41. R.M.Silverstein; G.C.Bassler; T.C.Morrill, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos" Guan.Dois 3^o ed.
42. The Sadtler Standard N.M.R. Spectra , 10507M.
43. J.R.Salañ; J.M.Conia, Tetrahedron Lett. 2849 (1972).
44. C.H.Depuy; G.M.Dappen; K.L.Eilers; R.A.Klein, J.Org.Chem. 29 2813 (1964).
45. The Sadtler Standard R.M.N. Spectra
46. Aldrich; "Catalog handbook of fine chemicals" (1988-1989).
47. H.H.Wasserman; P.M.Keehn, J.Am.Chem.Soc. 91 2375 (1969).
48. H.L.Goering; E.F.Silversmith, J.Am.Chem.Soc. 79¹, 348(1957).
49. E.S.Lewis; J.T.Hill; E.R.Newman, J.Am.Chem.Soc. 90 , 662 (1968).
50. H.L.Goering; M.M.Pombo, J.Am.Chem.Soc. 82 2515 (1960).
51. W.Steglich; G.Höfle, Tetrahedron Lett. 4727 (1970).
52. W.Steglich; G.Höfle, J.Chem.Soc. 224 (1978)

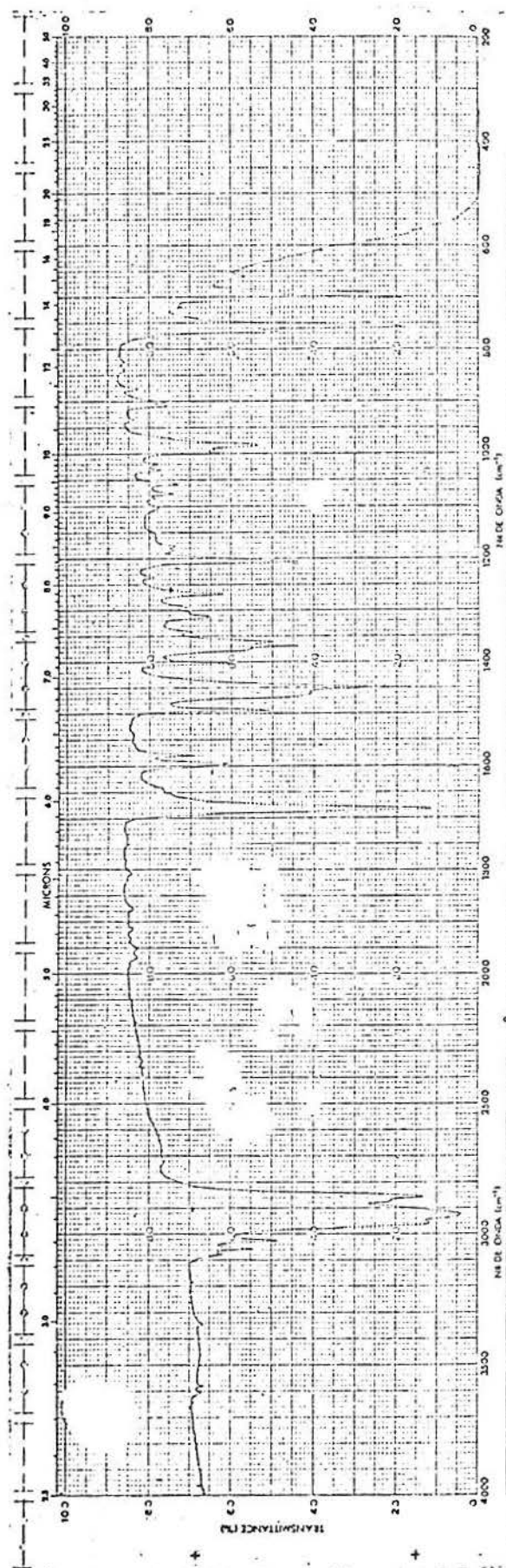
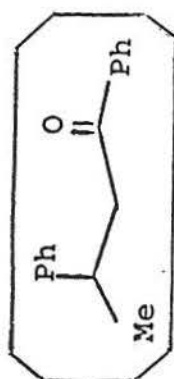
53. H. Burton, J.Chem.Soc. 1650 (1928).
54. R.K.Crossland; K.L.Servis, J.Org.Chem. 35,3195 (1970).
55. B.H.Lipshutz, Synthesis 325 (1987), reviews.
56. C.R.Johnson; G.A.Dutra, J.Am.Chem.Soc. 95, 7783 (1973).
57. G.H.Posner; J.S.Ting; C.M.Lentz, Tetrahedron 32,2281(1976).
58. J.March "Advanced Organic Chemistry" 270
McGraw-Hill Book Company (1968).
59. H.L.Goering; V.D.Singleton, J.Org.Chem. 48,1531 (1983).
60. H.L.Goering; S.S.Kantner, J.Org.Chem. 48, 721 (1983).
61. I.Fleming; T.W.Newton, J.C.S.Perkin Trans. I, 1805 (1984).
62. S.N.Borisov; M.G.Voronkov; E.Lukevits, "Organo-Silicon
heteropolymers and heterocompounds" 14 - 18, Plenum Press
N.Y. (1970).
63. A.I.Vogel "Análise Orgânica Qualitativa" vol.III, 979, tra-
dução 3ª ed., Ed.USP.
64. J.M.Petersen; M.S.Newman; D.E.Harsh, "Organic Synthesis
Collectives" 5 , 762. John Wiley & Sons (1973).
65. C.S.Marvel; R.G.Woolford, J.Org.Chem. 23(2), 1658 (1958).
66. A.I.Vogel "Análise Orgânica Qualitativa" vol.II, 757, tra-
dução 3ªed., Ed.USP.
67. A.Michael; C.M.Saffer, J.Org.Chem. 8, 60 (1943).
68. J.B.Conant; O.R.Quayle, "Organic Synthesis Collectives" 5
2ª ed., 211., John wiley & Sons (1973).
69. K.A.Adrianov; N.V.Delazan, Dok.Kad.Nank SSSR,122, 393(1958)
Chem.Abst. 53, 2133 (1959).
70. G.M.Whitesides; C.P.Casey; J.K.Krieger, J.Am.Chem.Soc. 93
1379 (1971).

7. ESPECTROS

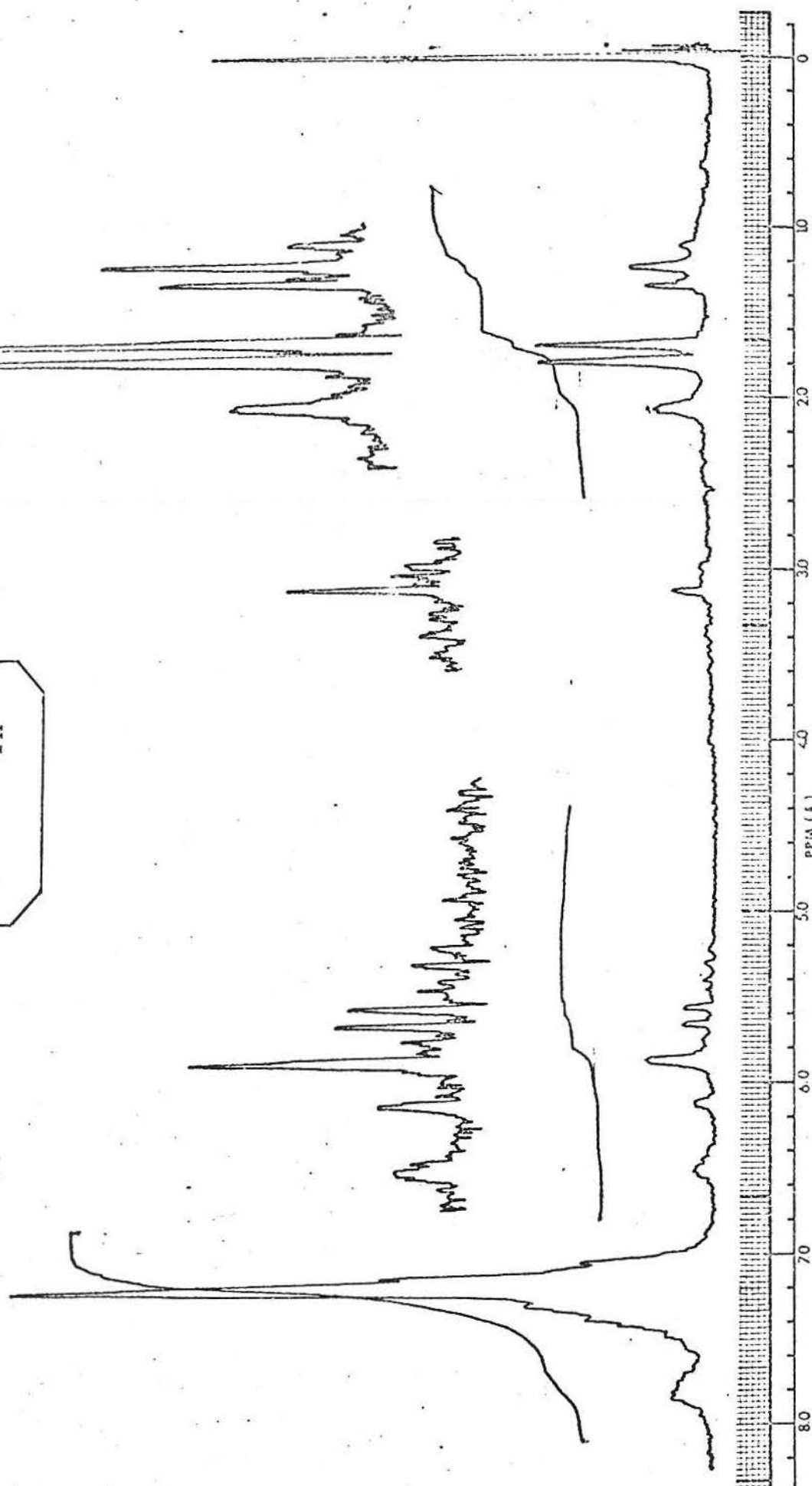
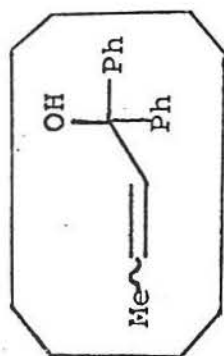




ESPECTRO E-2 : COMPOSTO 33 (CCl_4/TMS)

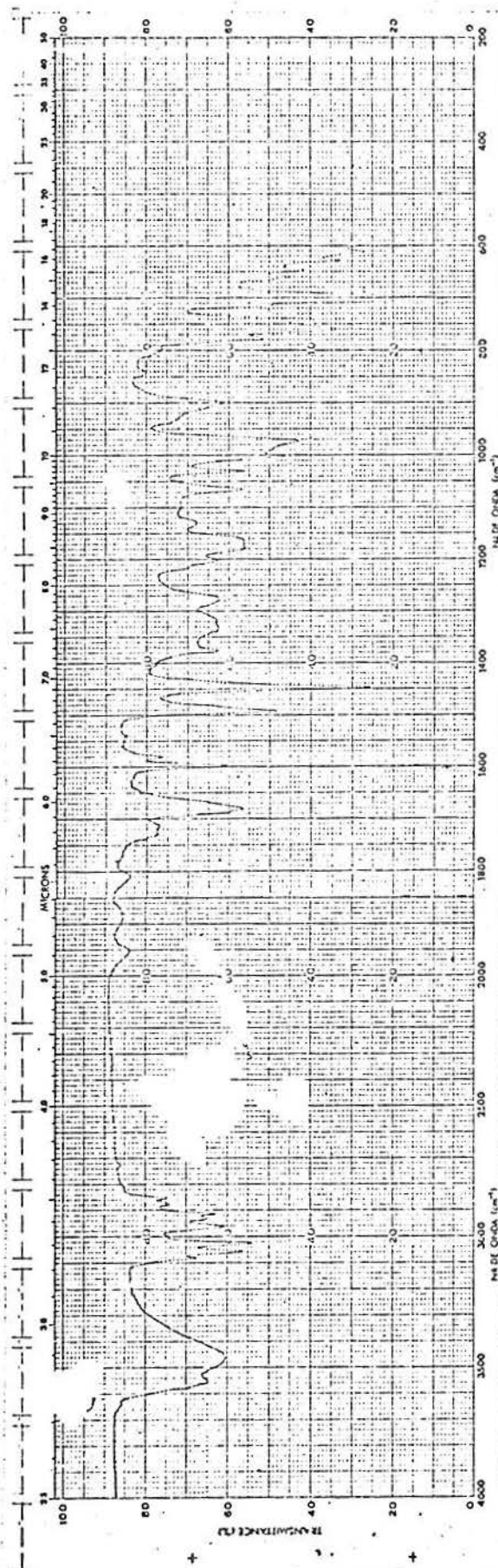
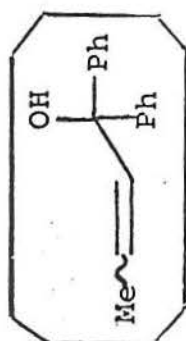


ESPECTRO E-3 : COMPOSTO 33



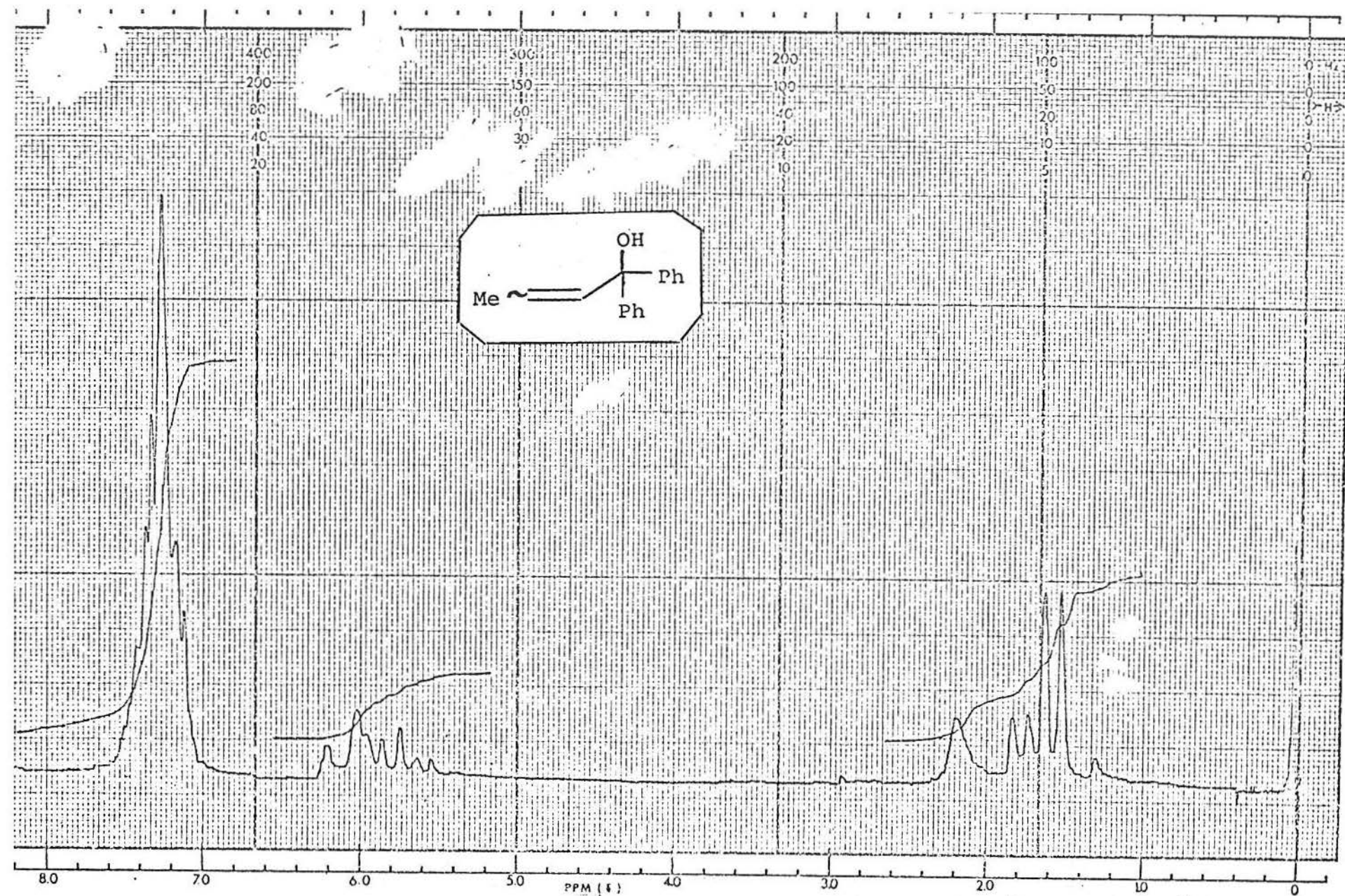
ESPECTRO E-4 : COMPOSTO 30a (CCl_4/TMS)

"Obtido pelo método A, pgs.33 e 81"



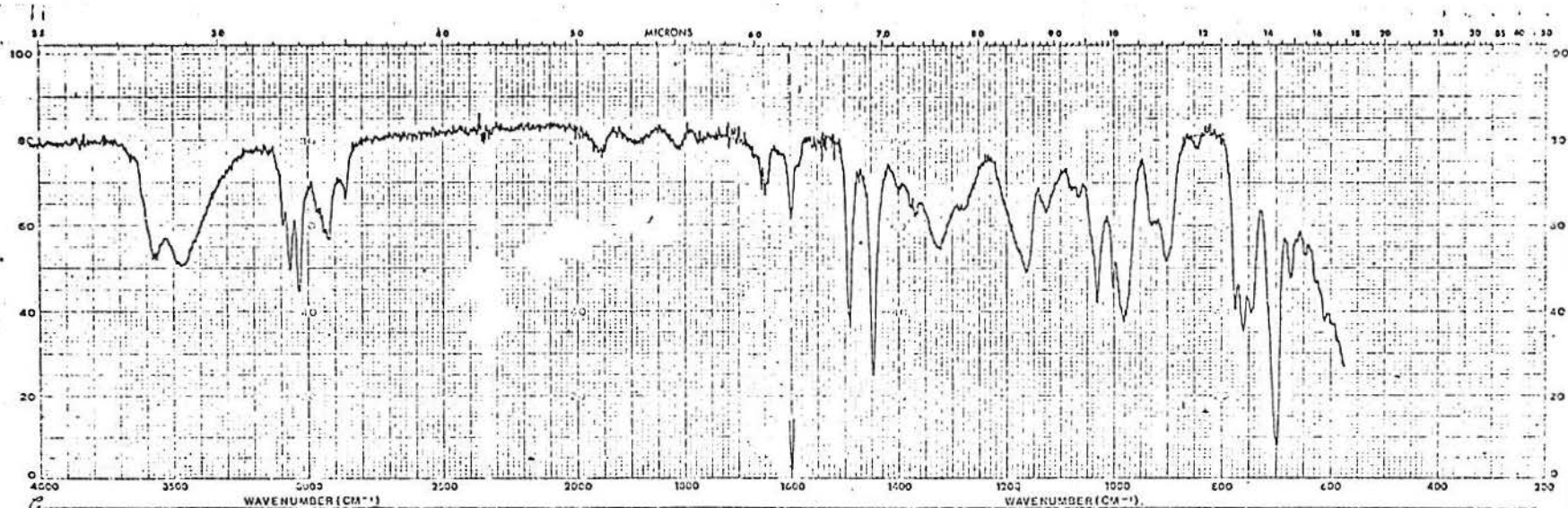
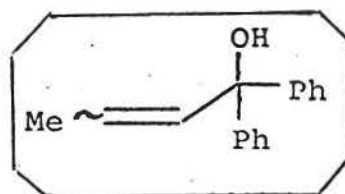
ESPECTRO E-5 : COMPOSTO 30a

"Obtido pelo método A , pgs. 33 e 81"



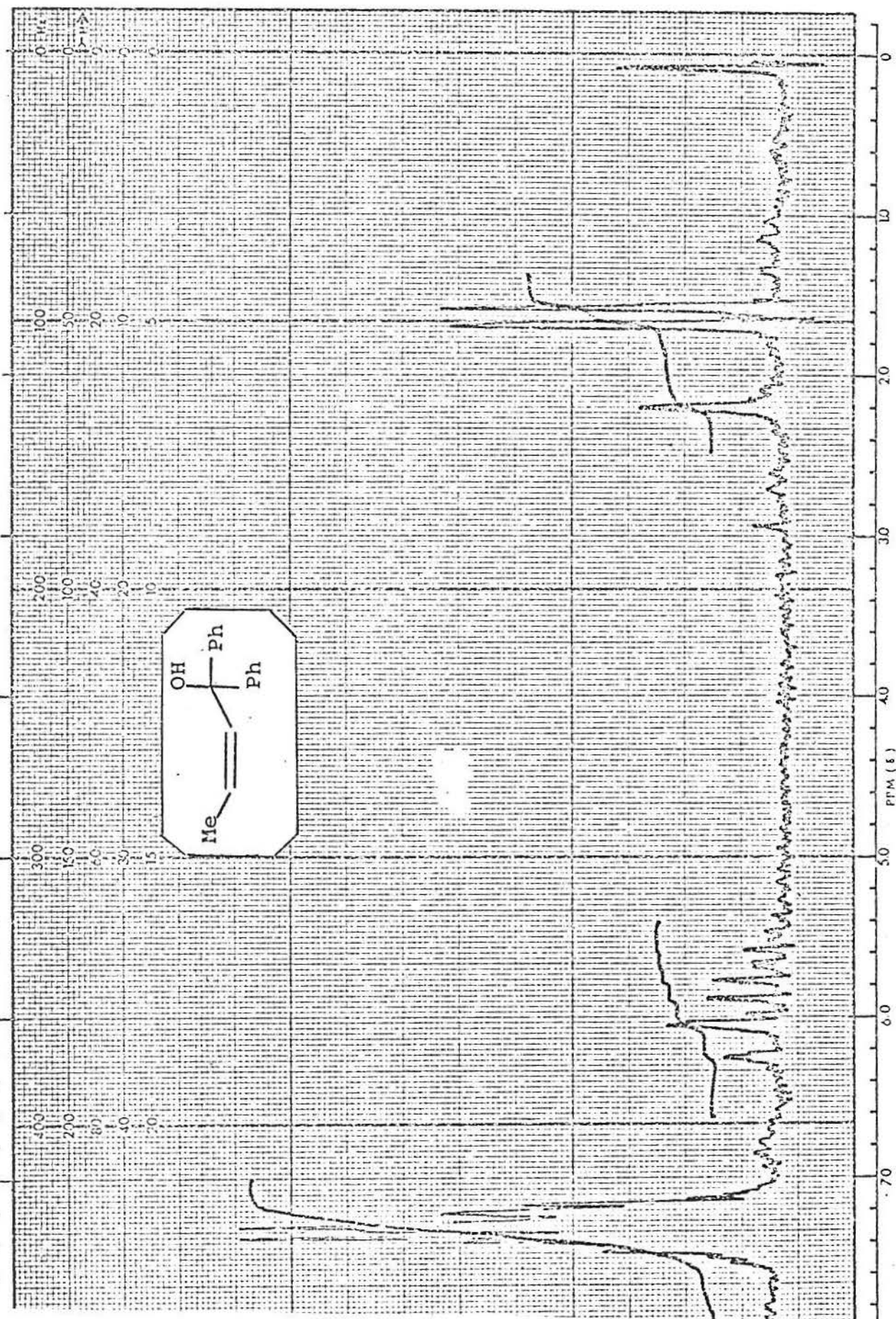
ESPECTRO E-6 : COMPOSTO 30a (mistura isomérica)

"Obtido pelo método B, pgs. 34 e 81"

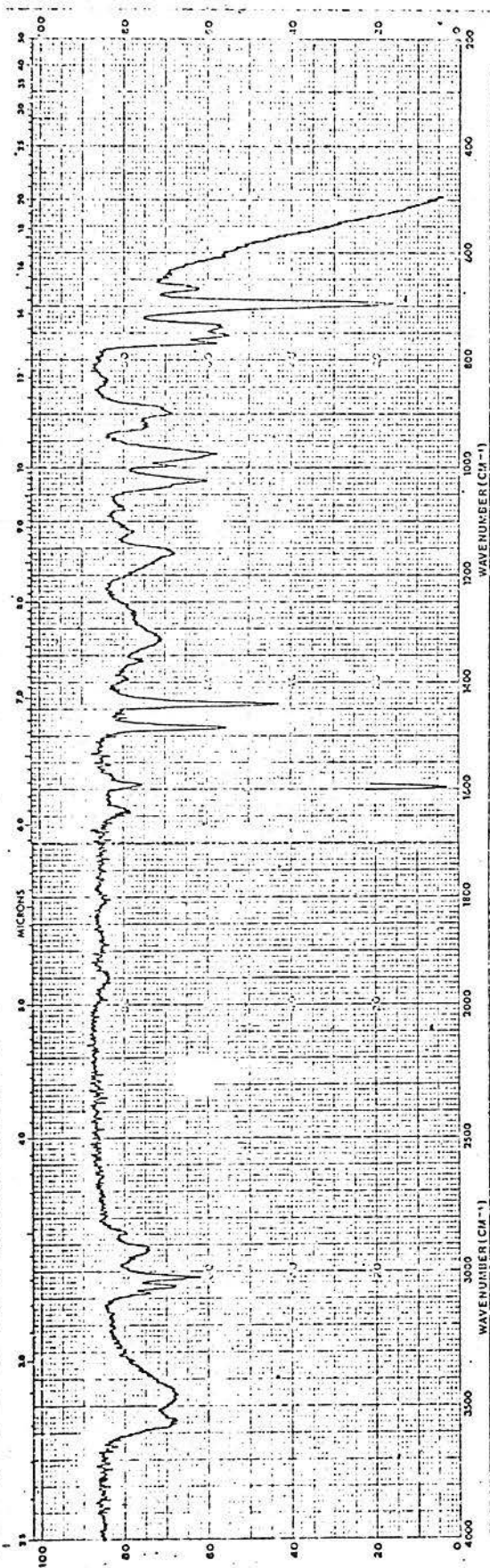
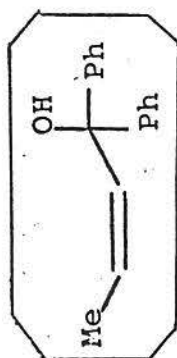


ESPECTRO E-7 : COMPOSTO 30a(mistura isomérica)

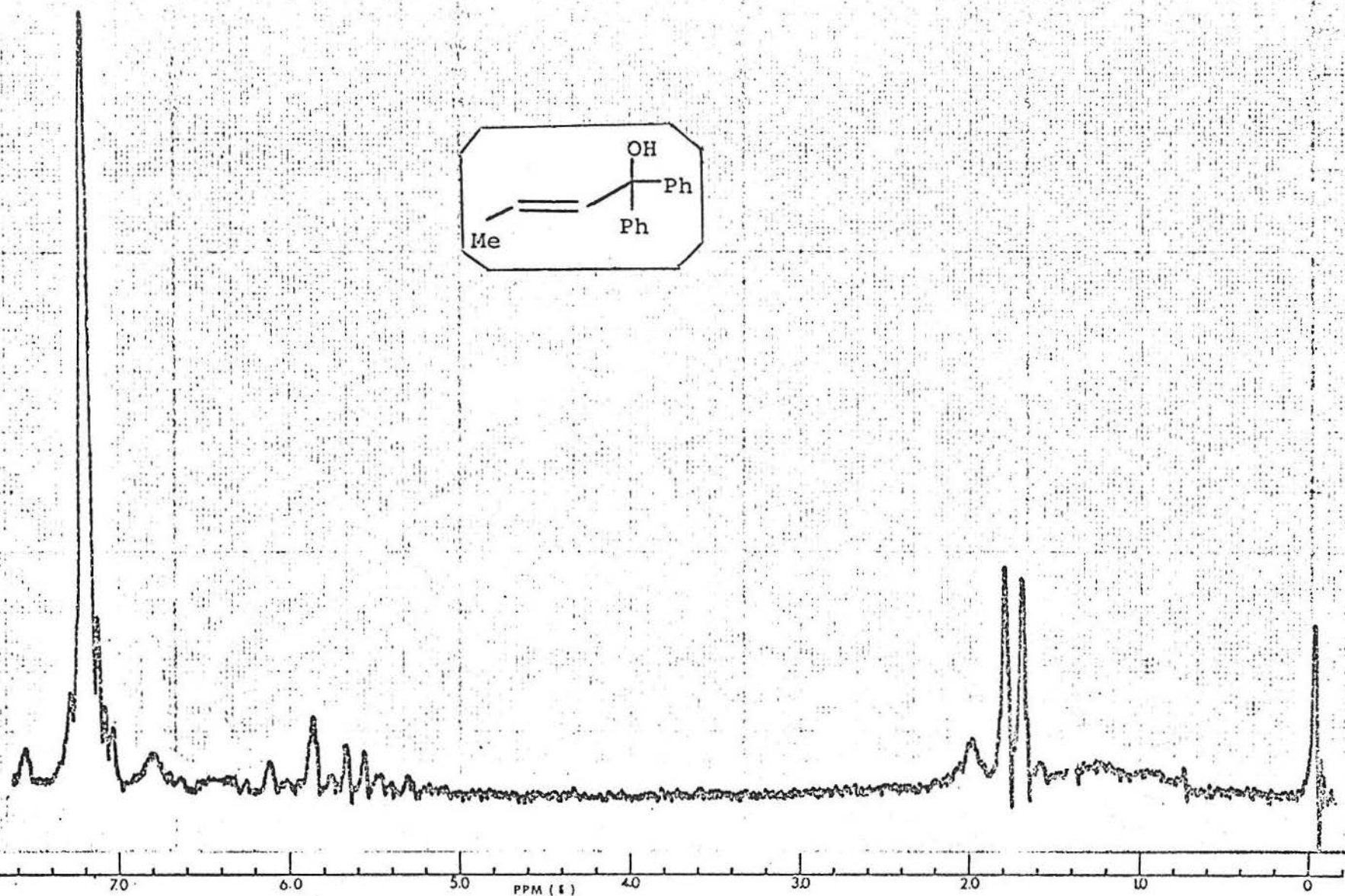
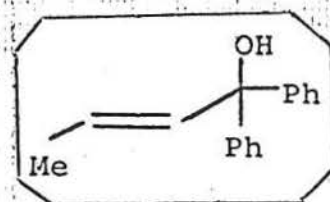
"Obtido pelo método B, pgs. 34 e 81"



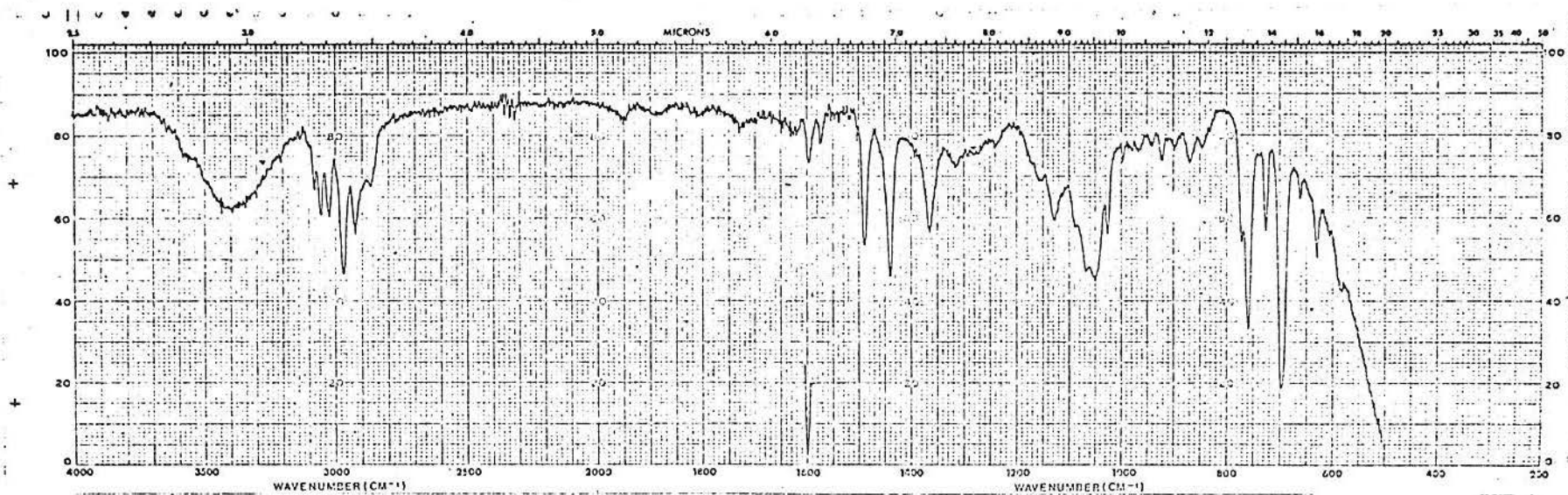
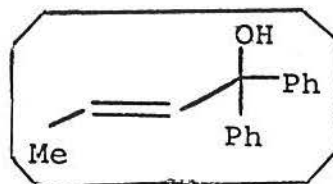
ESPECTRO E-8 : COMPOSTO 30a (isômero majoritário ; estrutura cis)



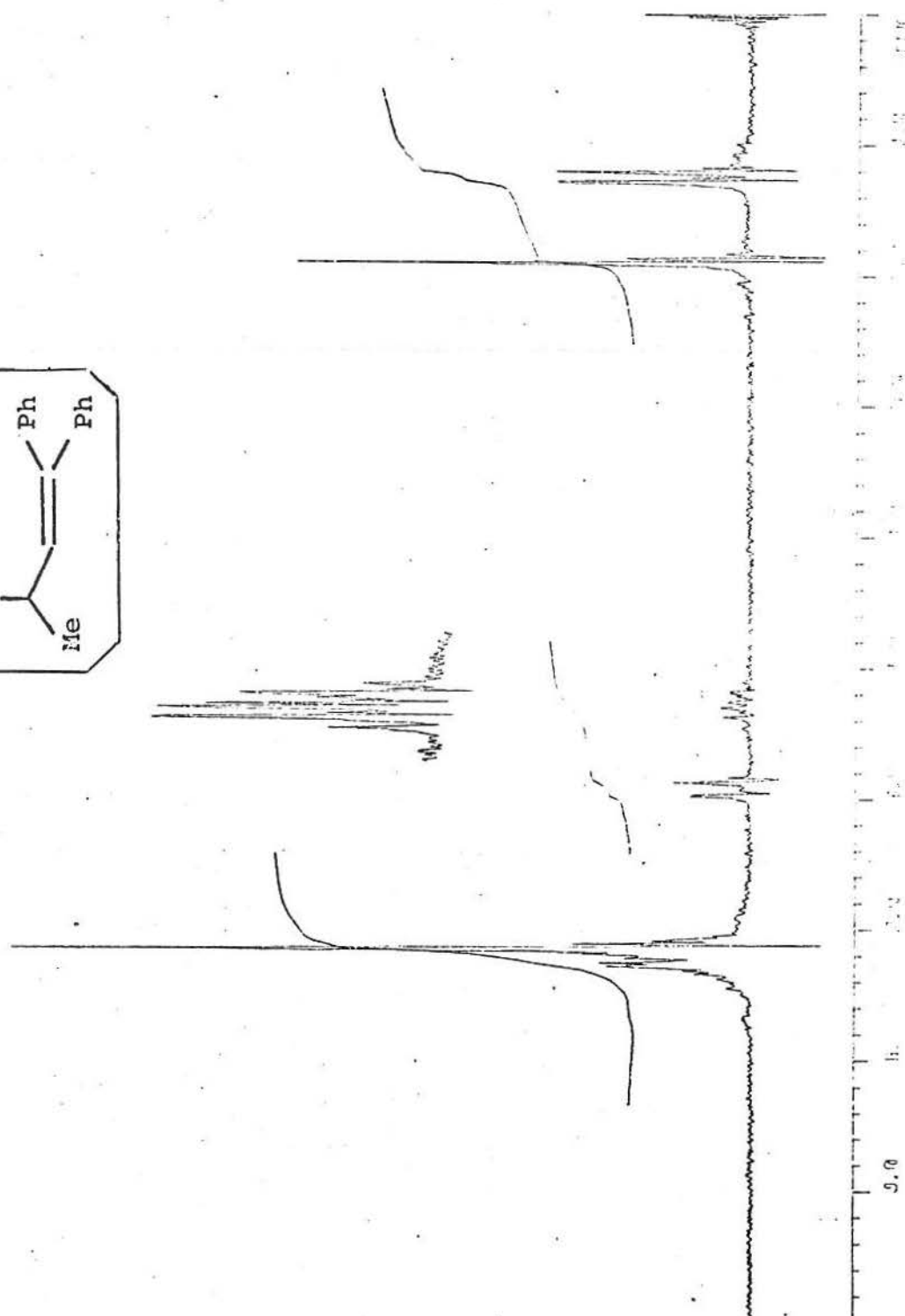
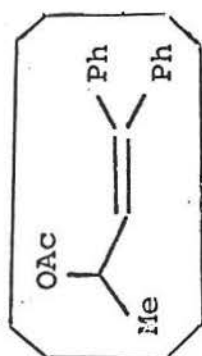
ESPECTRO E-9 : COMPOSTO 30a (isômero majoritário ; cis)



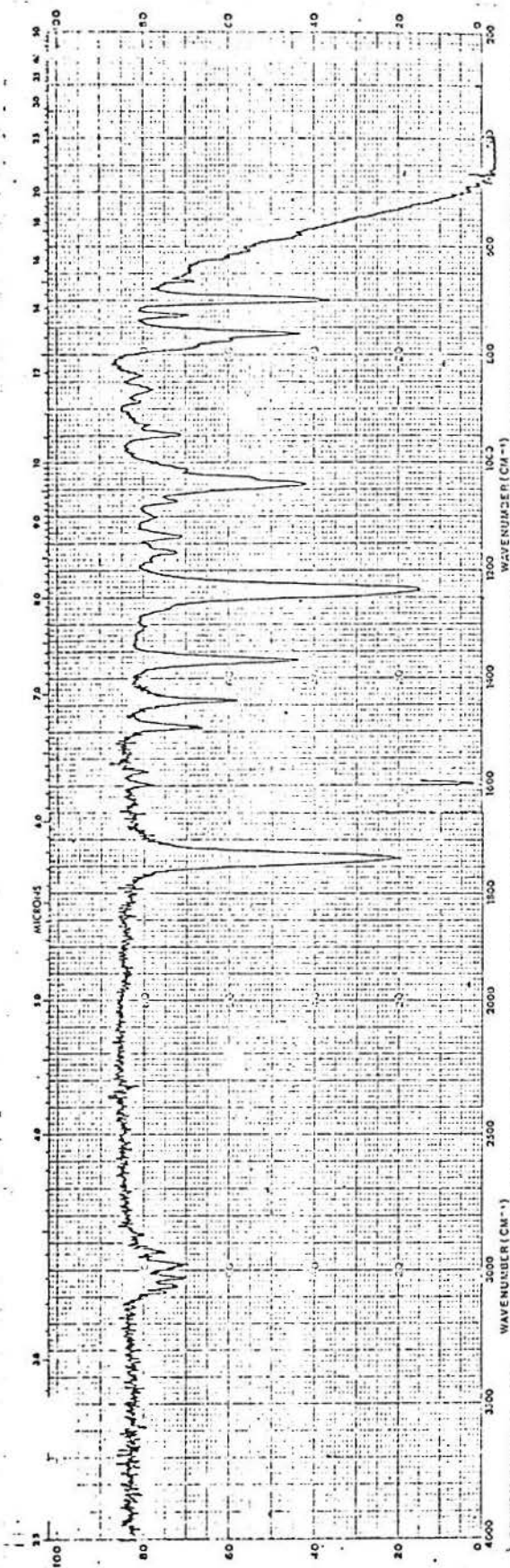
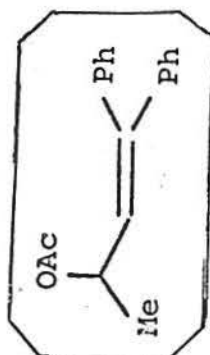
ESPECTRO E-10 : COMPOSTO 30a (isômero minoritário;
estrutura trans)



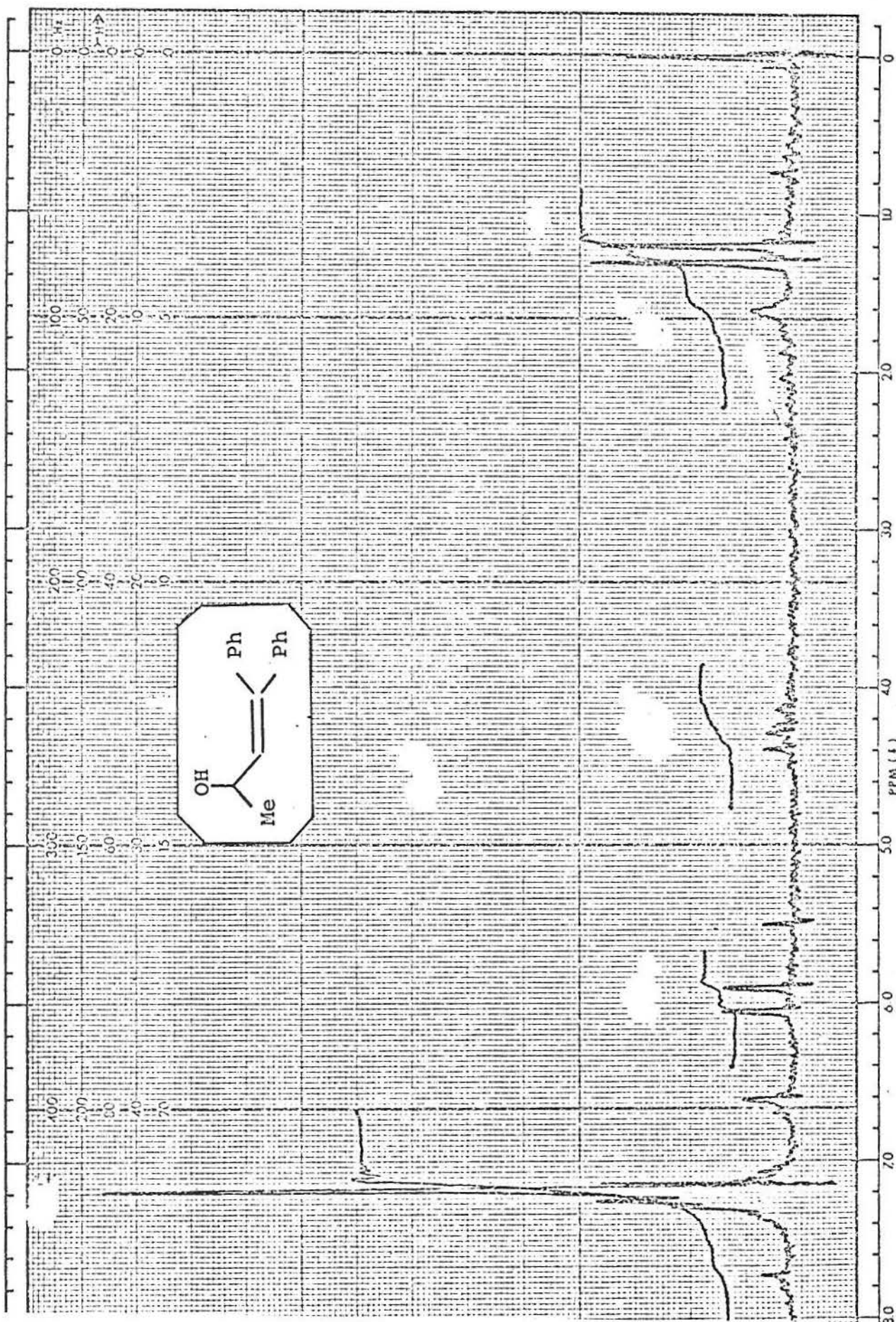
ESPECTRO E-11 : COMPOSTO 30a (isômero minoritário; trans)



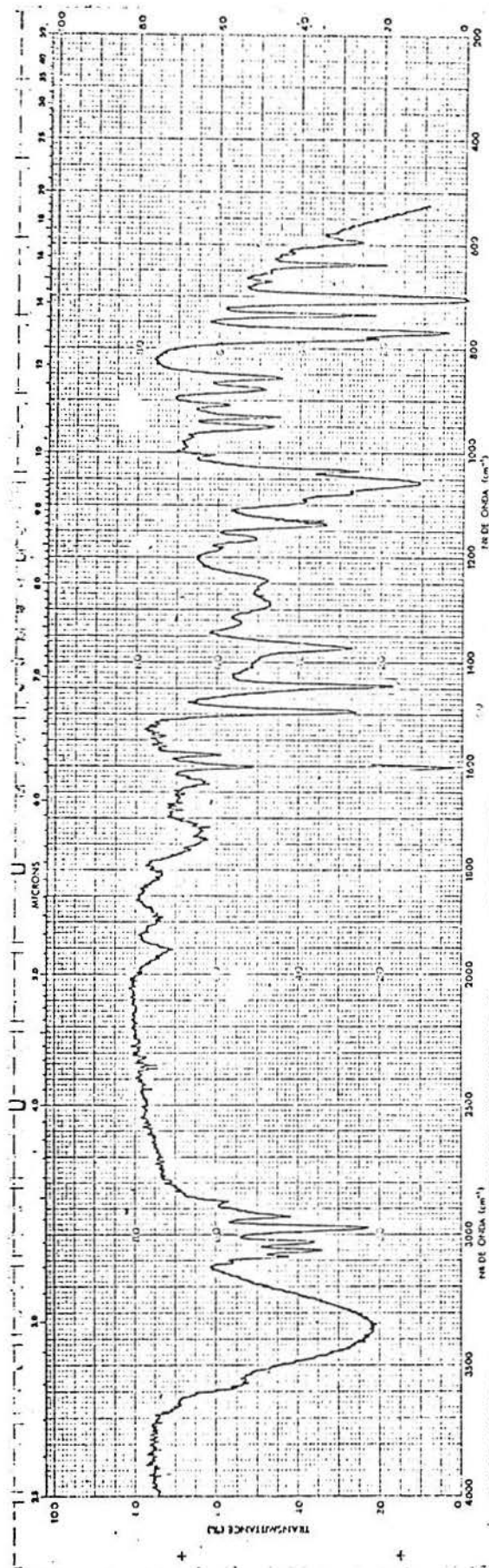
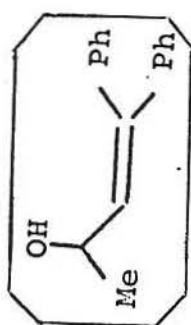
ESPECTRO E-12 : COMPOSTO 23a (CCl_4/TMS)



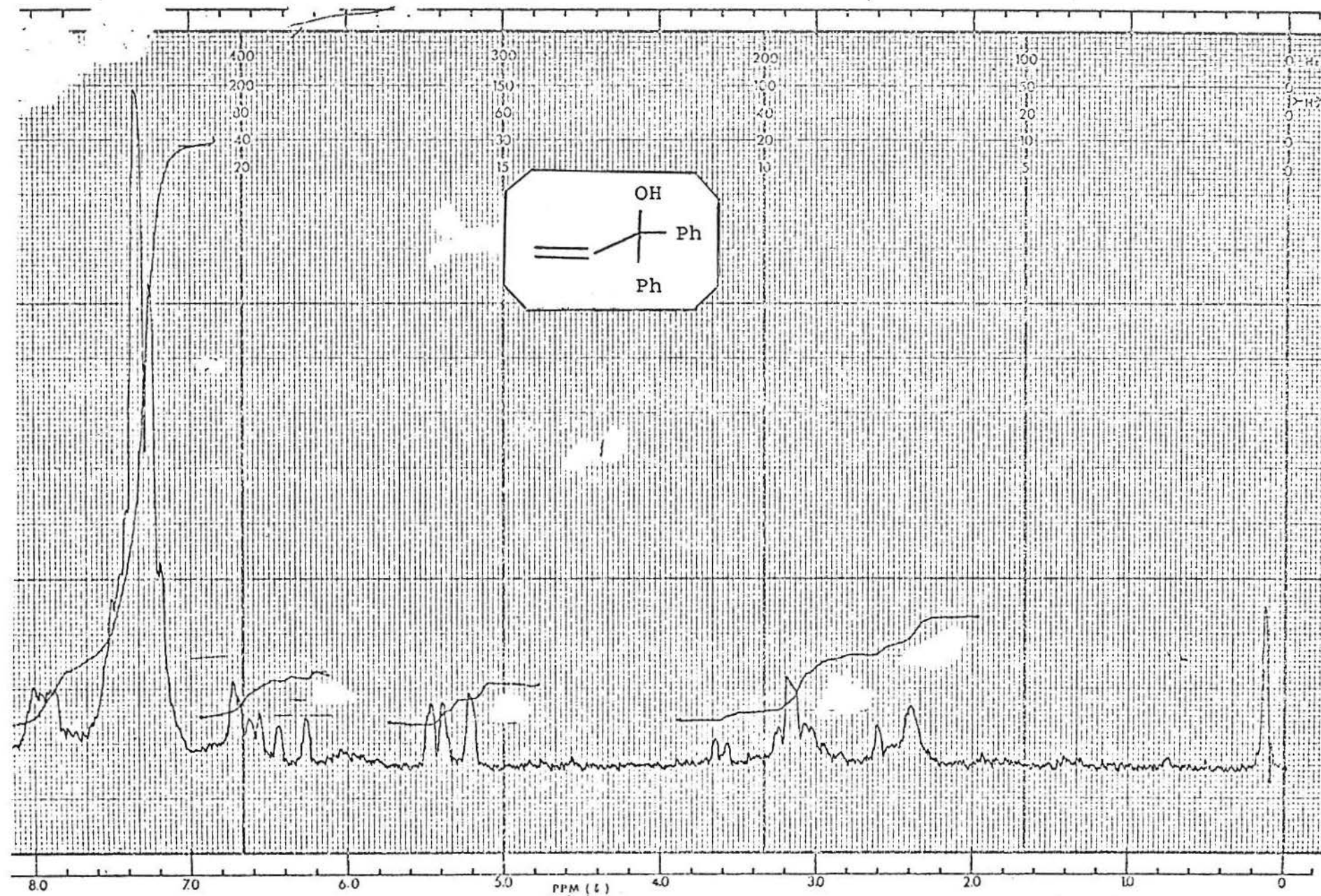
ESPECTRO E-13 : COMPOSTO 23a



ESPECTRO E-14 : COMPOSTO 30a' (CCl₄/TMS)

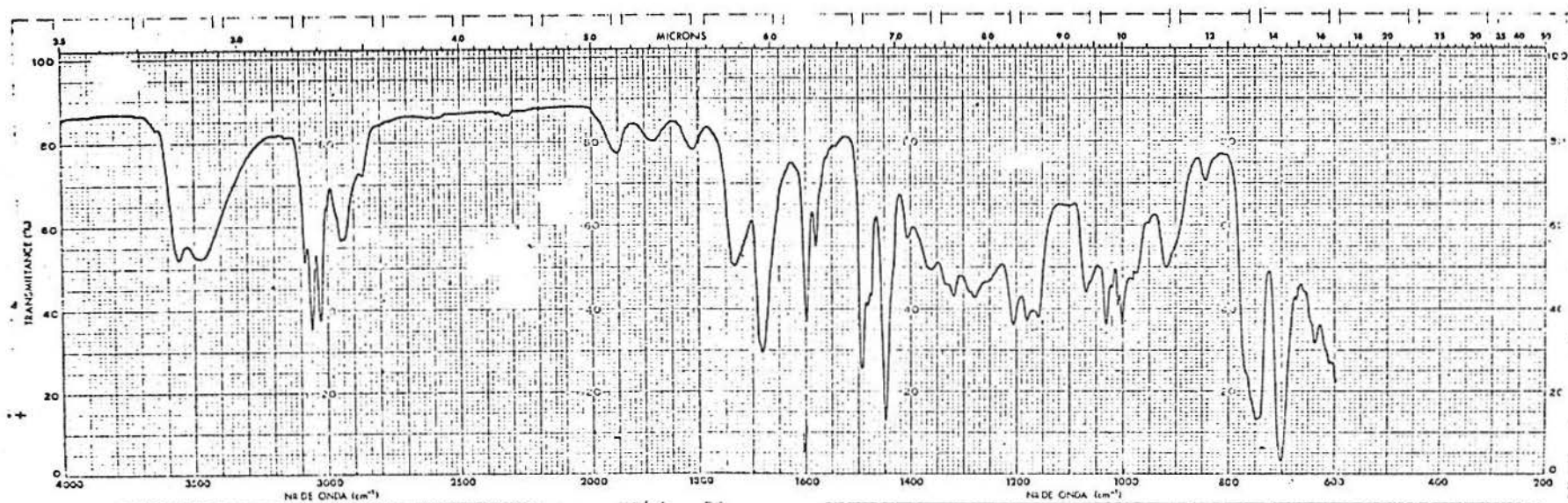
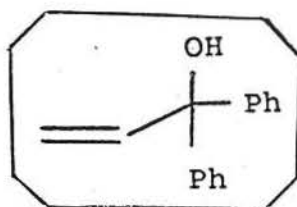


ESPECTRO E-15 : COMPOSTO 30a'



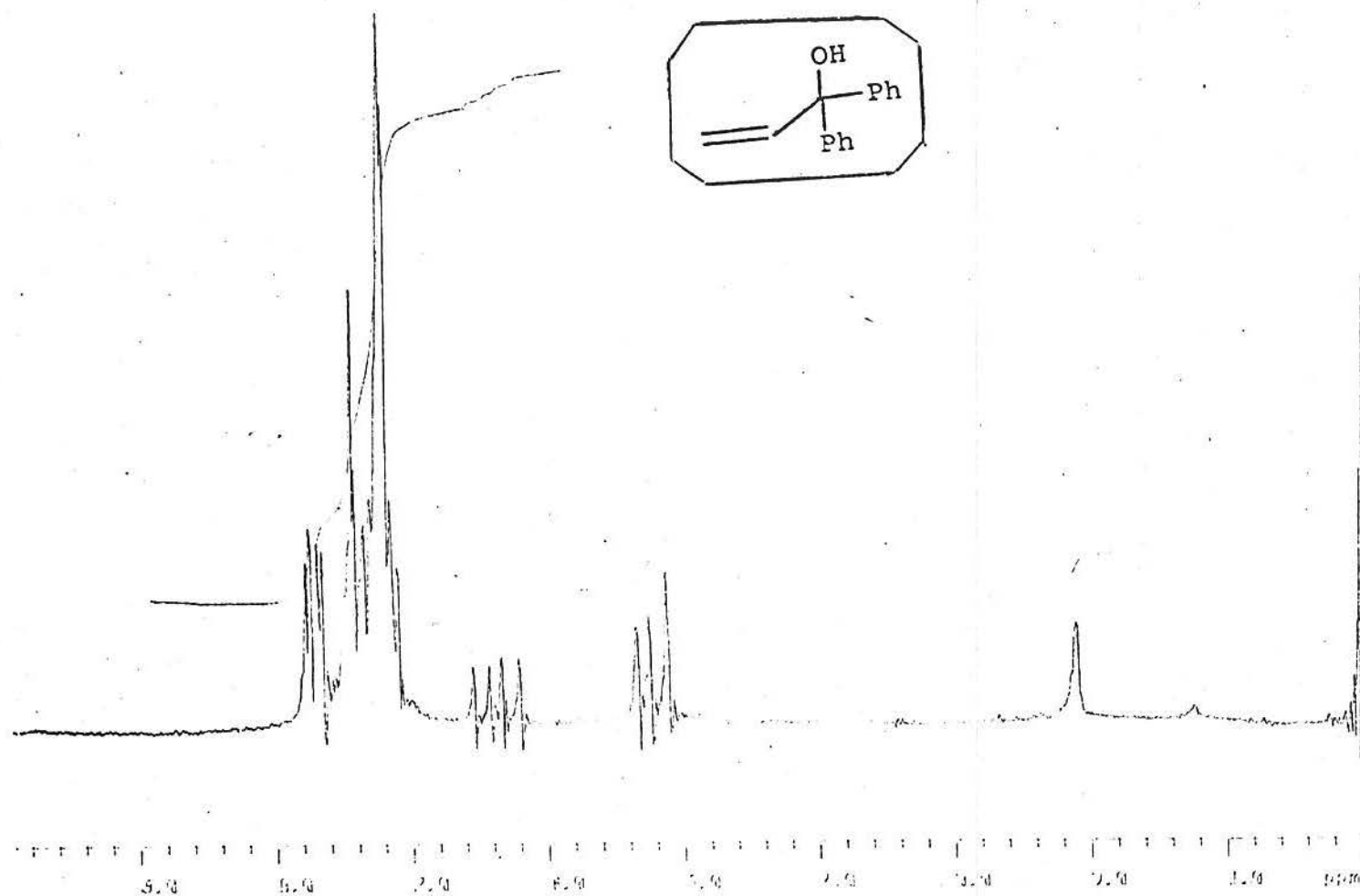
ESPECTRO E-16 : COMPOSTO 30b (CCl₄/TMS)

"Obtido pelo método A, pgs.38 e 83"



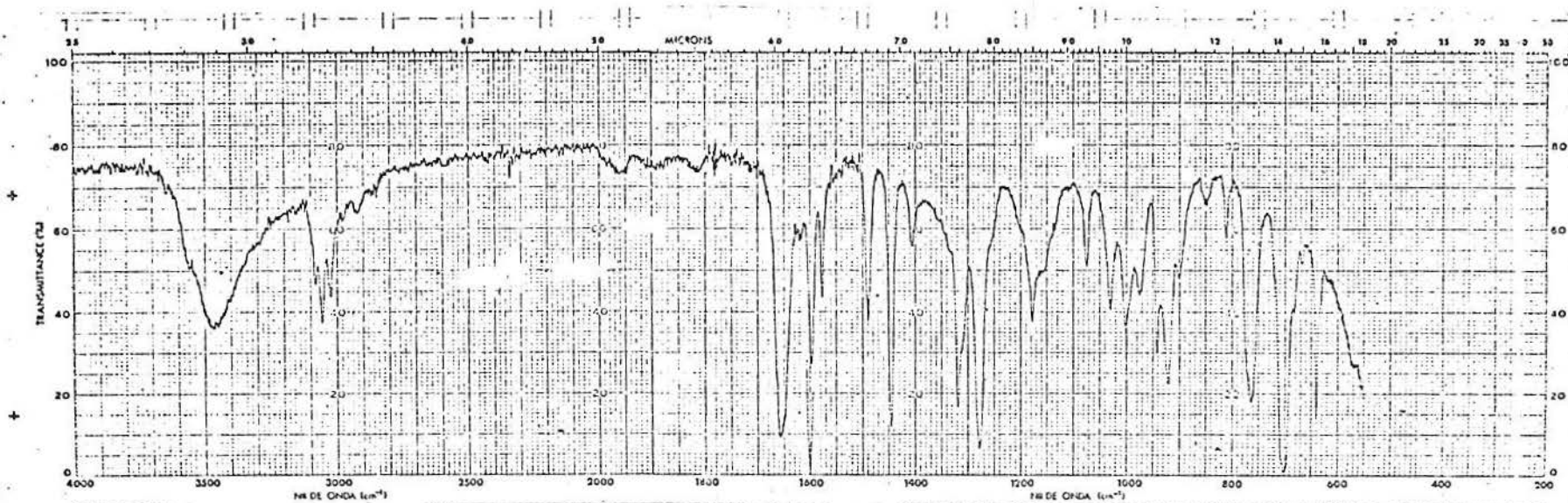
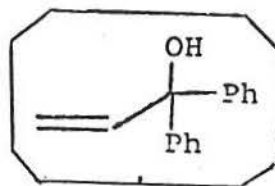
ESPECTRO E-17 : COMPOSTO 30b

"Obtido pelo método A, pgs.38 e 83"



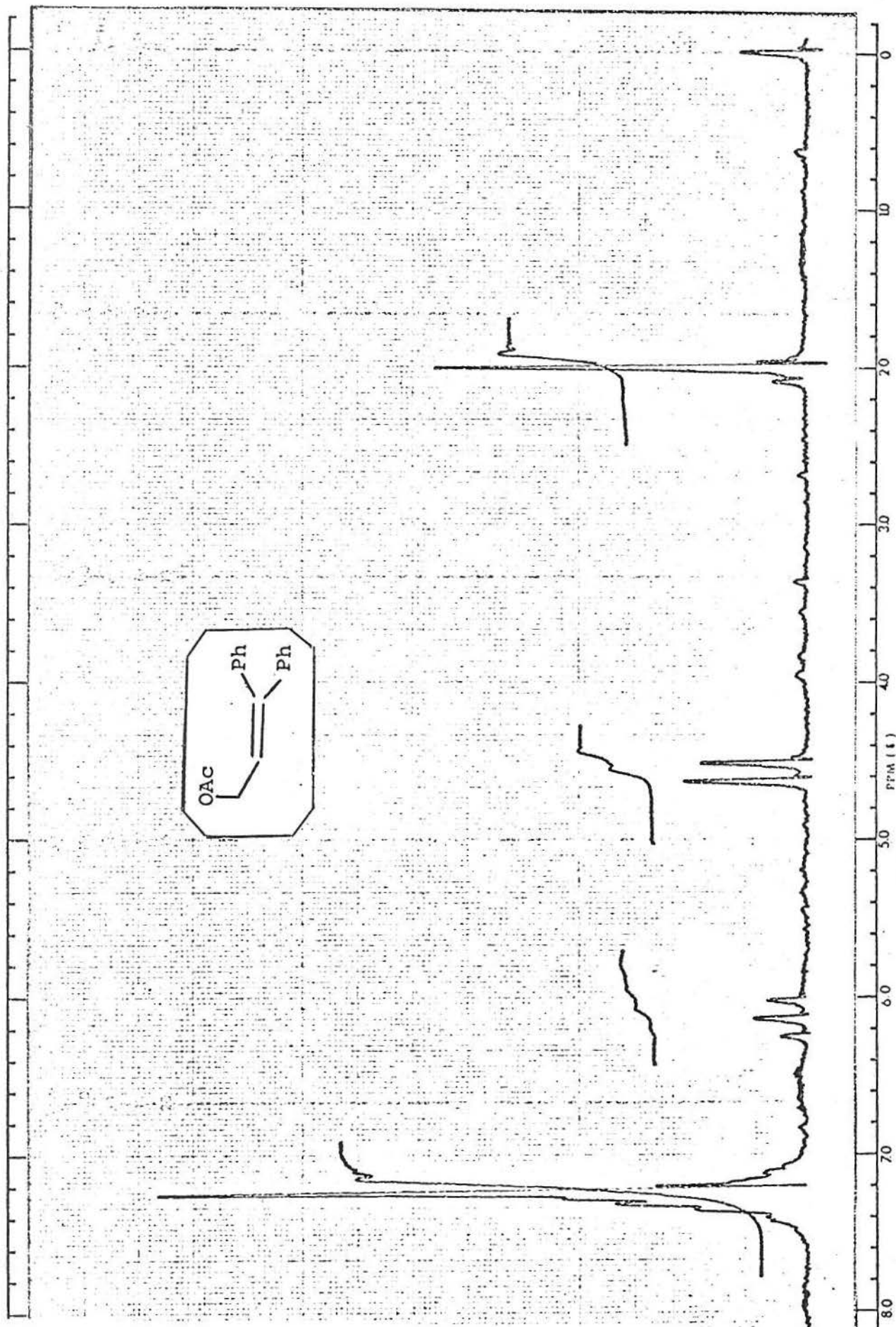
ESPECTRO E-18 : COMPOSTO 30b (CCl₄/TMS)

"Obtido pelo método B, pgs. 38 e 83"

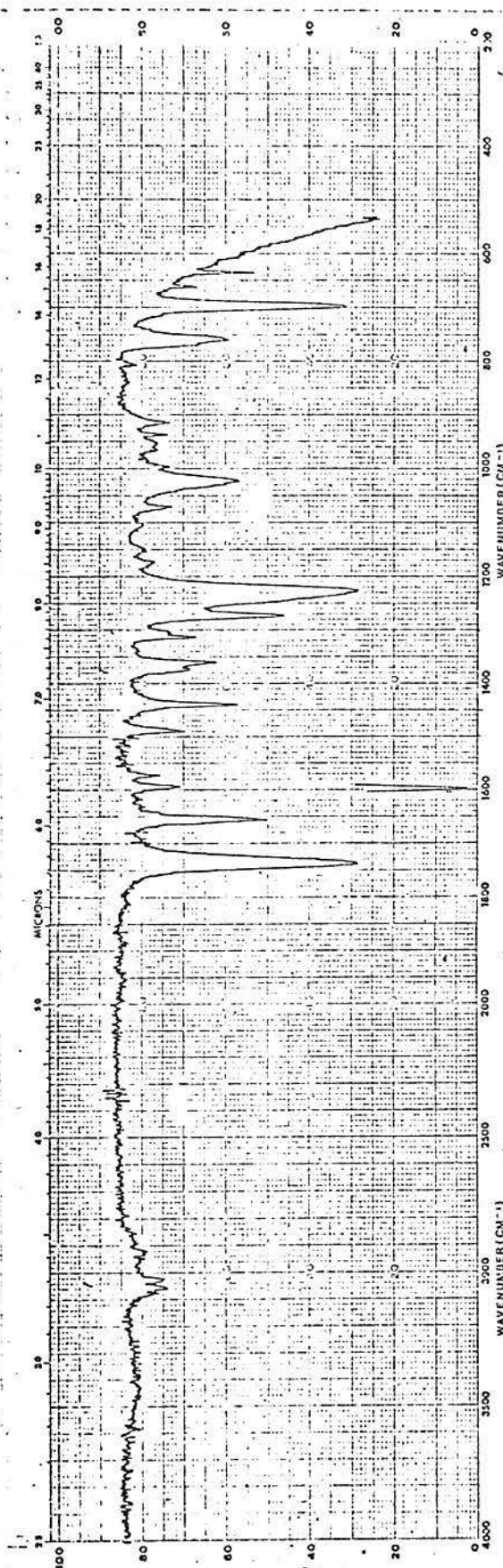
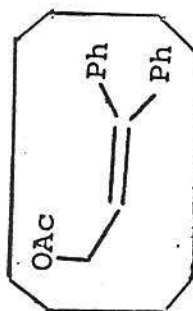


ESPECTRO E-19 : COMPOSTO 30b

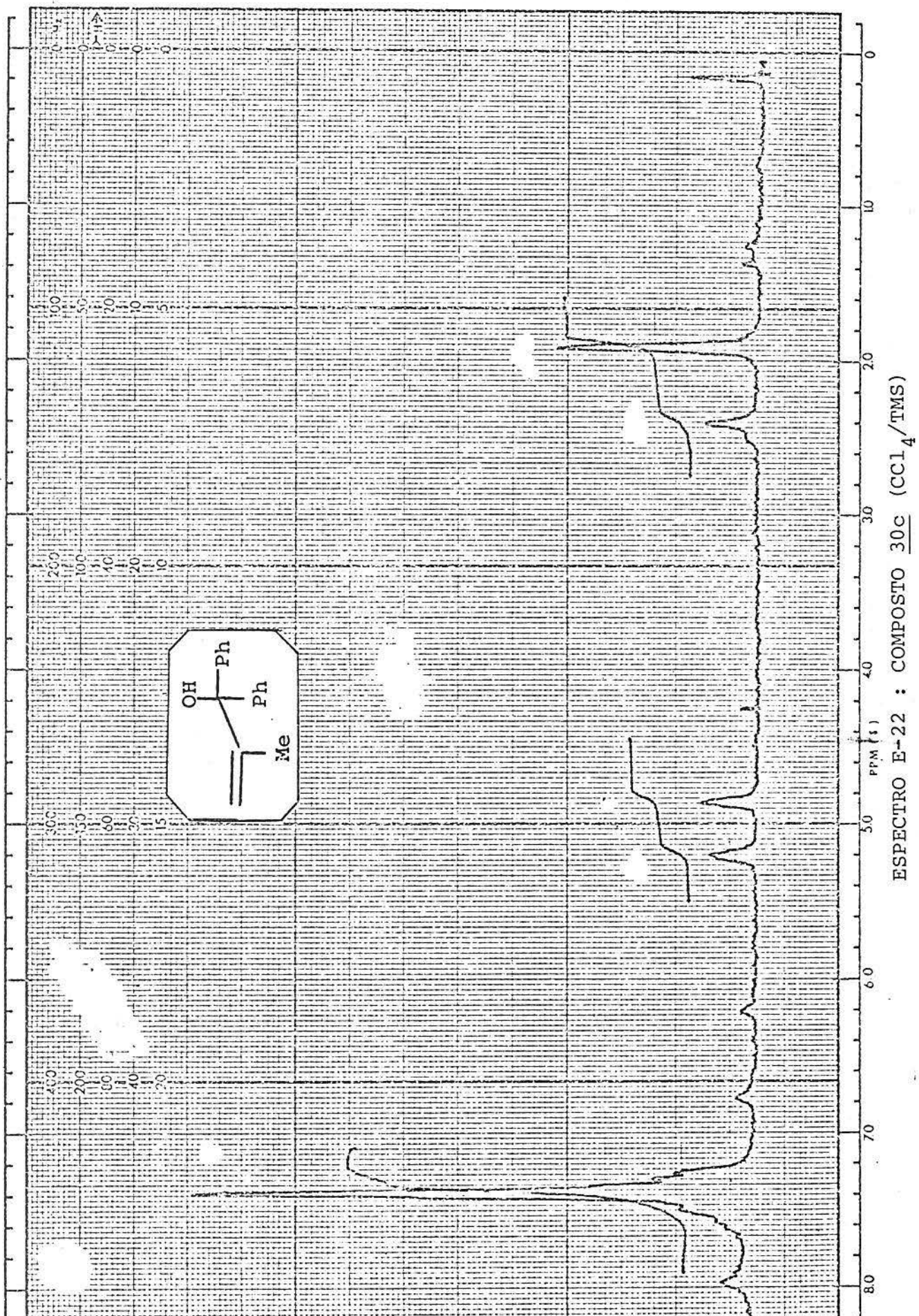
"Obtido pelo método B, pgs. 38 e 83"

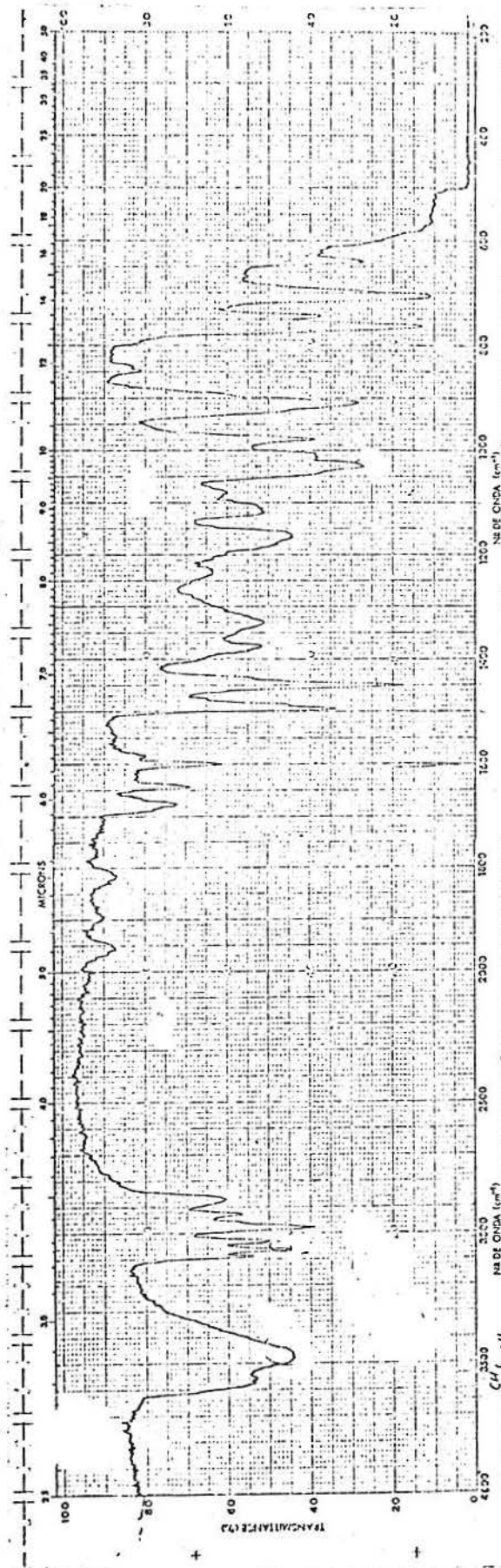
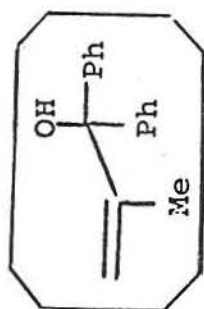


ESPECTRO E-20 : COMPOSTO 23b (CCl_4/TMS)

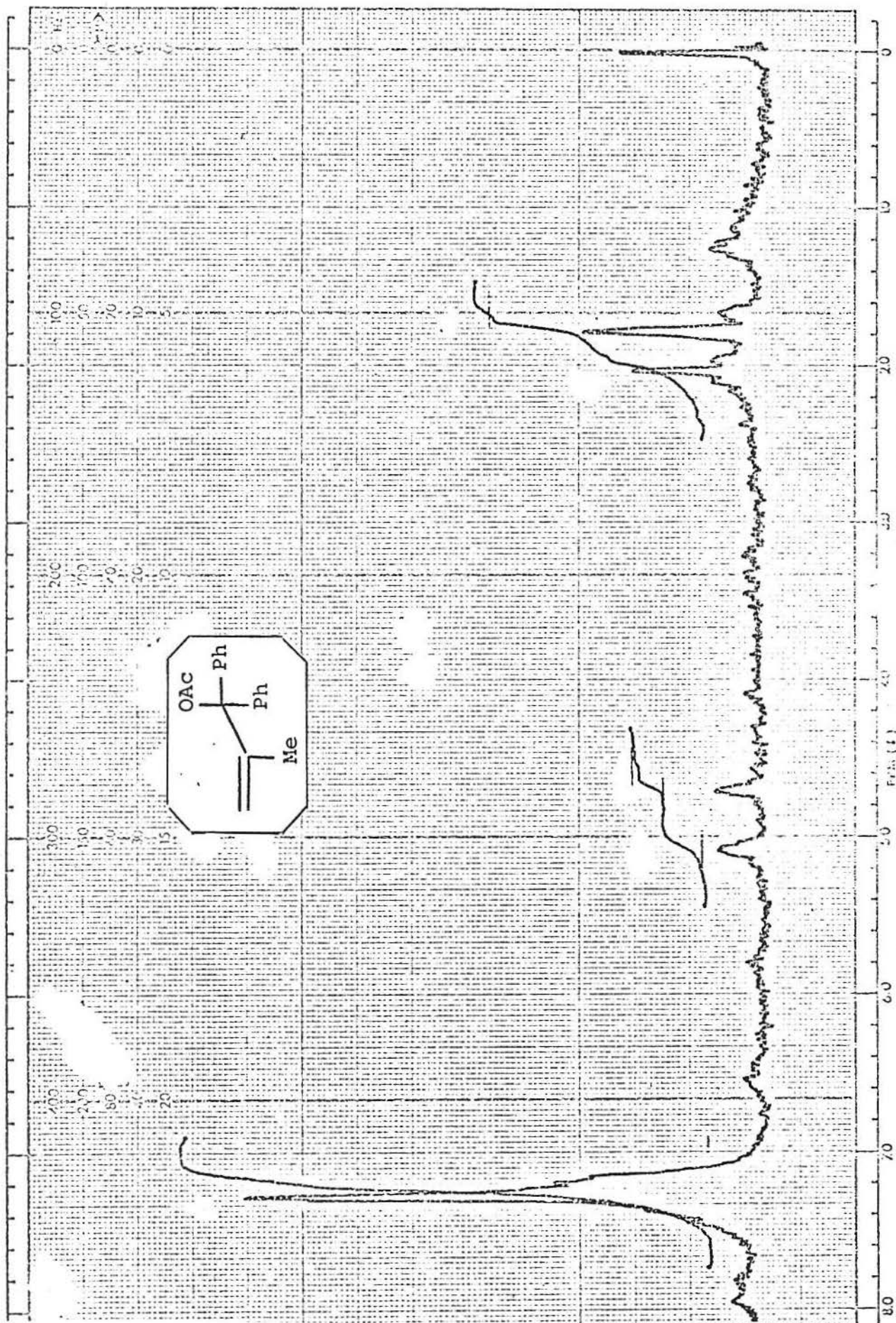


ESPECTRO E-21 : COMPOSTO 23b

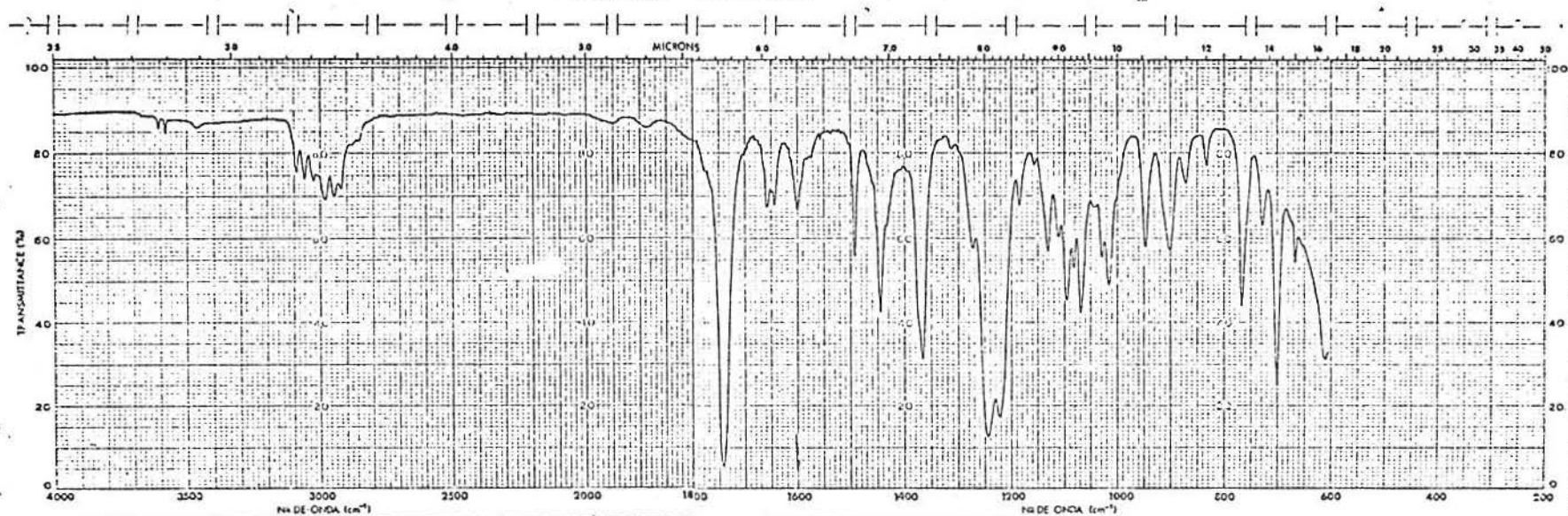
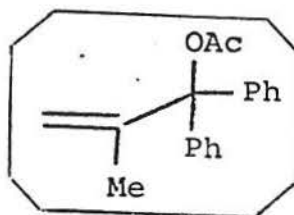




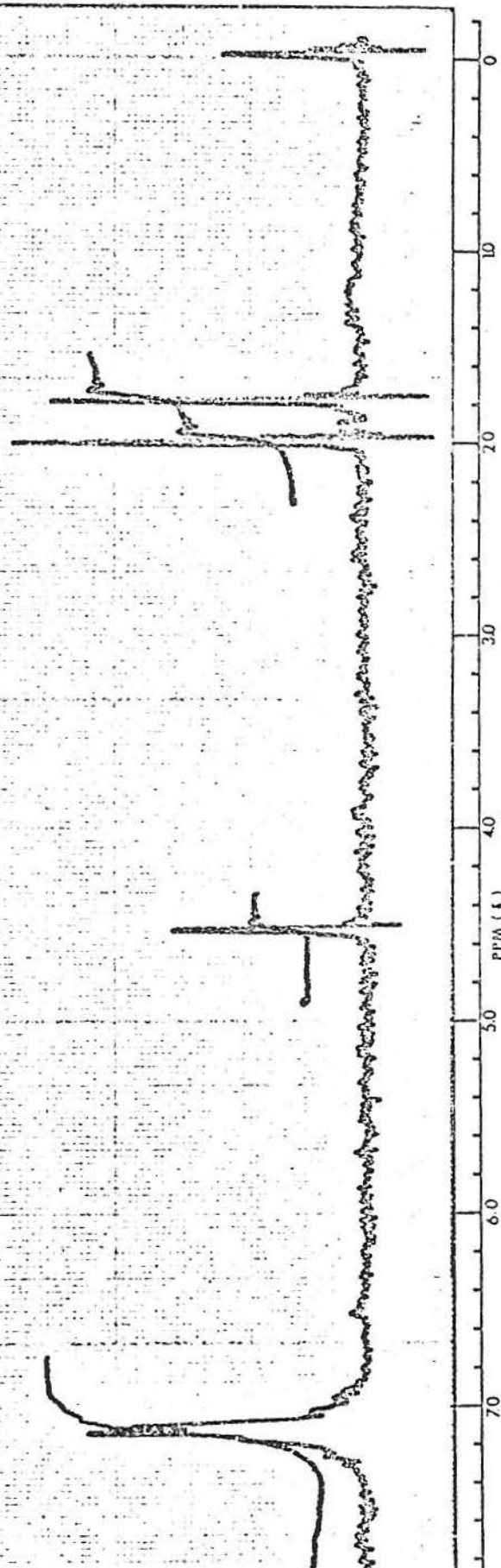
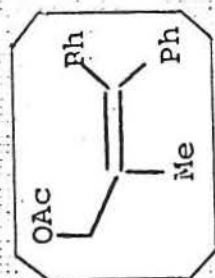
ESPECTRO E-23 : COMPOSTO 30c



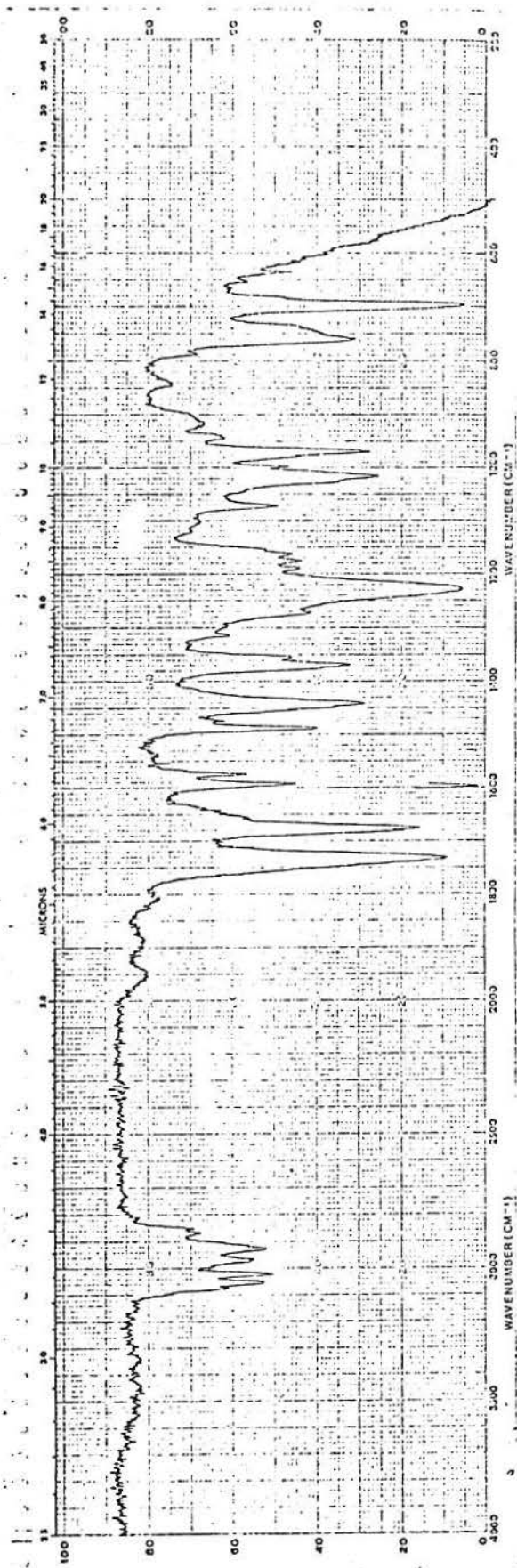
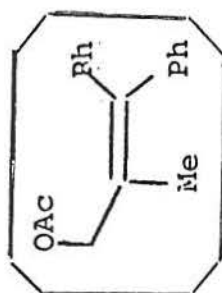
ESPECTRO E-24 : COMPOSTO 23c (CCl_4/TMS)



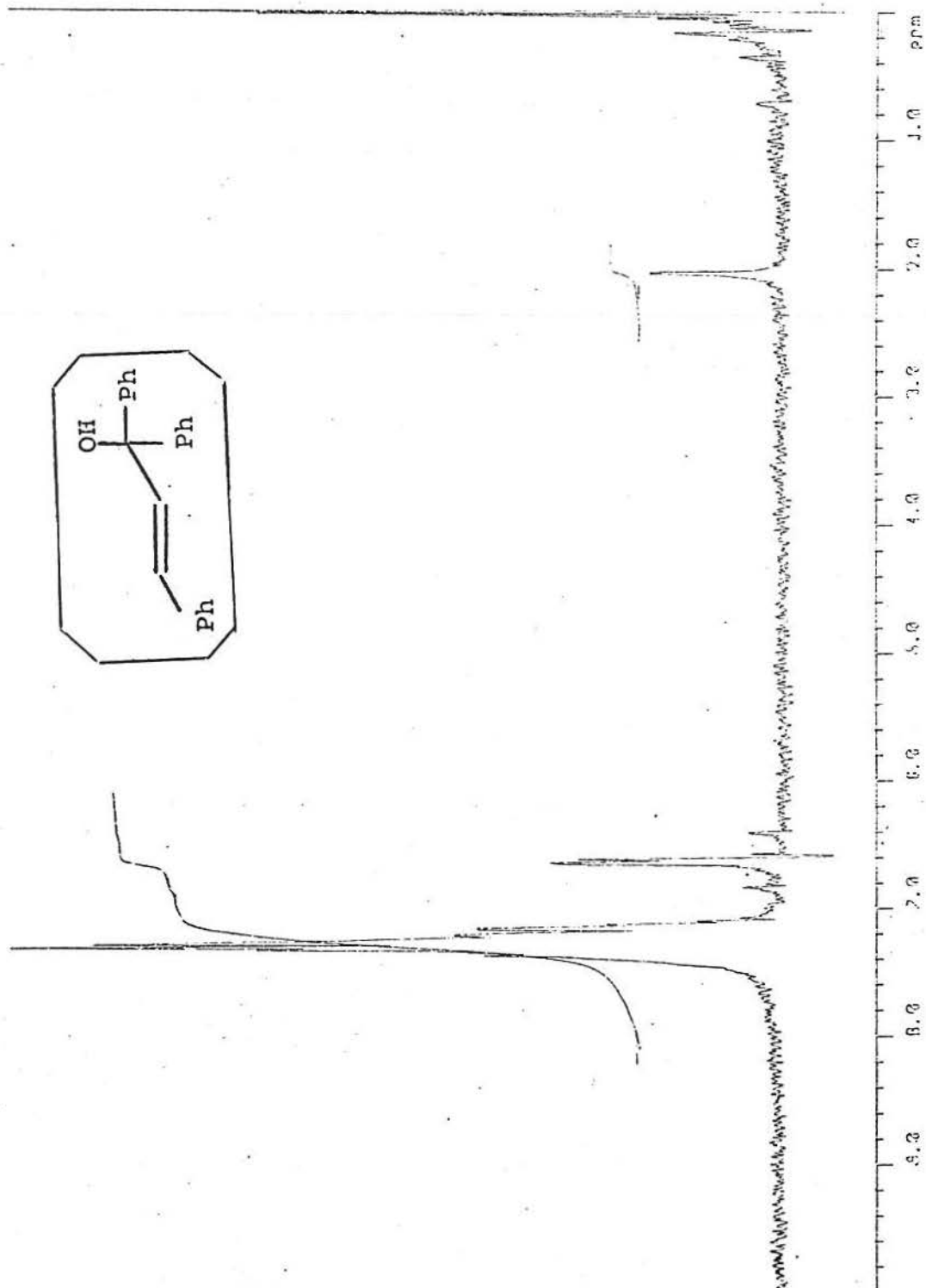
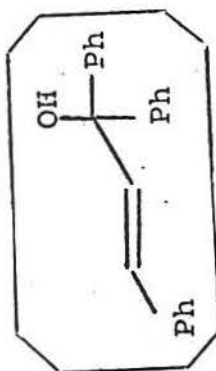
ESPECTRO E-25 : COMPOSTO 23c



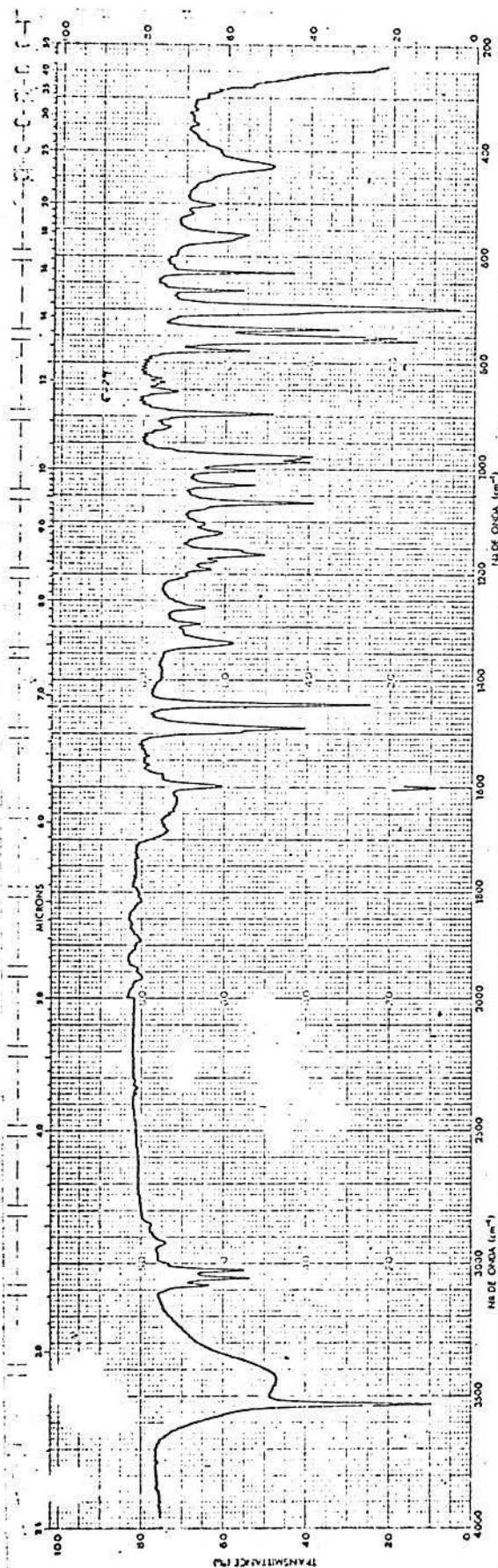
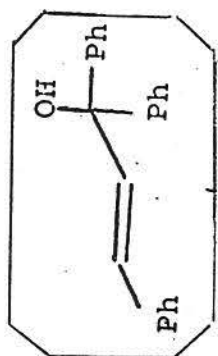
ESPECTRO E-26 : COMPOSTO ^{23}C (CCl_4/TMS)



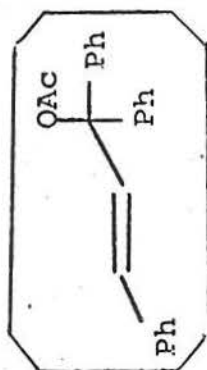
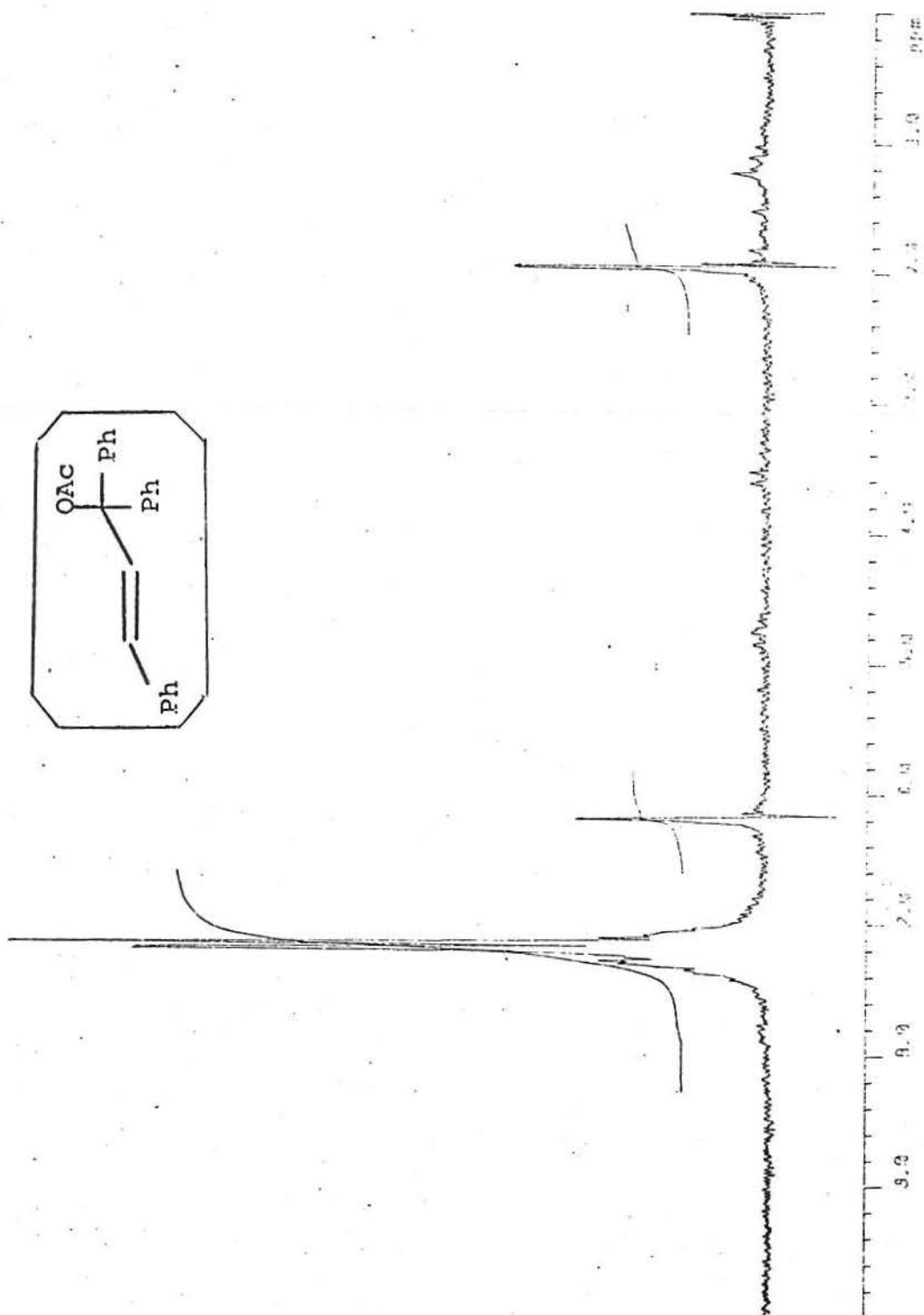
ESPECTRO E-27 : COMPOSTO 23c'



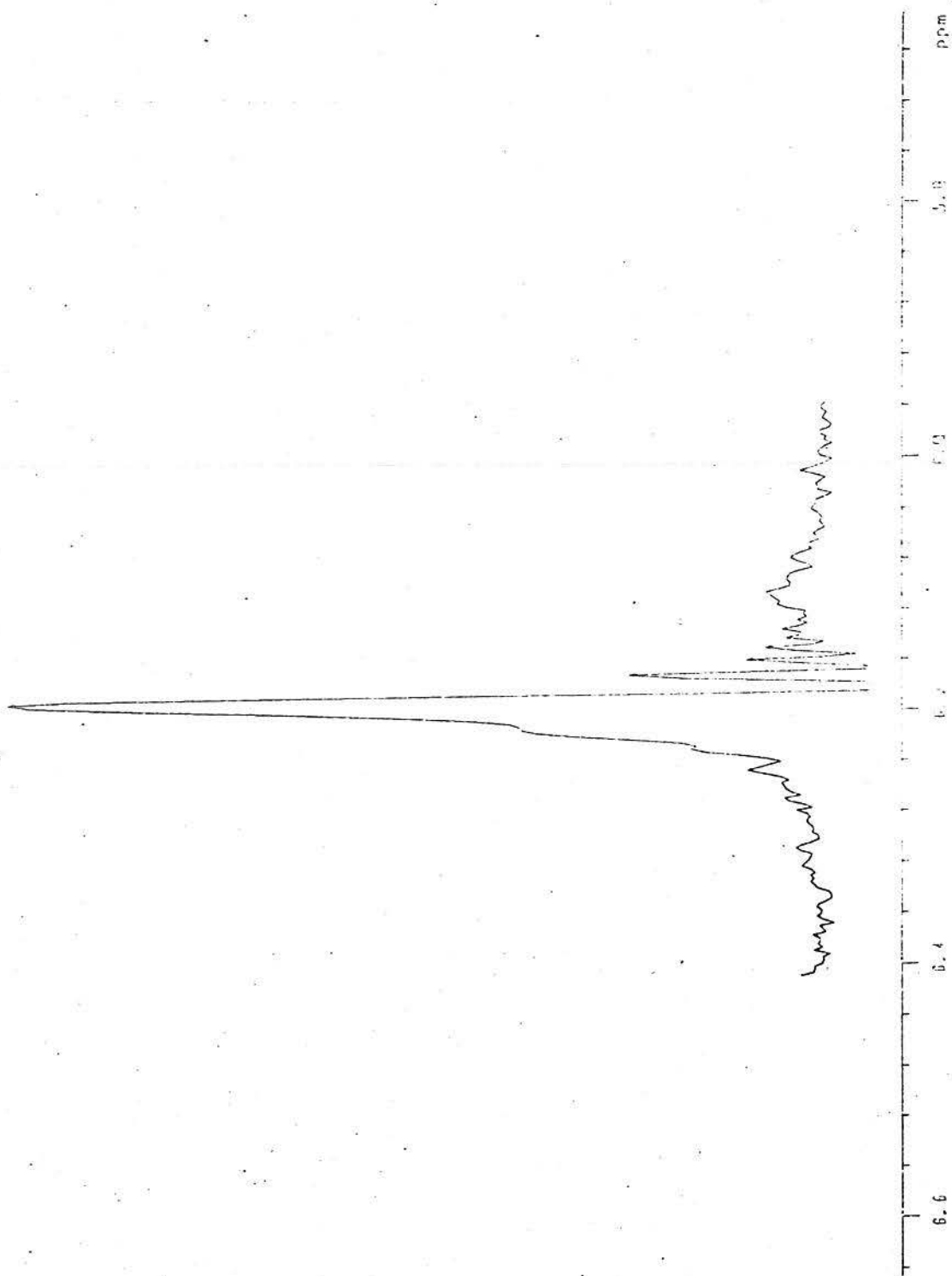
ESPECTRO E-28 : COMPOSTO 30d (CCl_4/TMS)



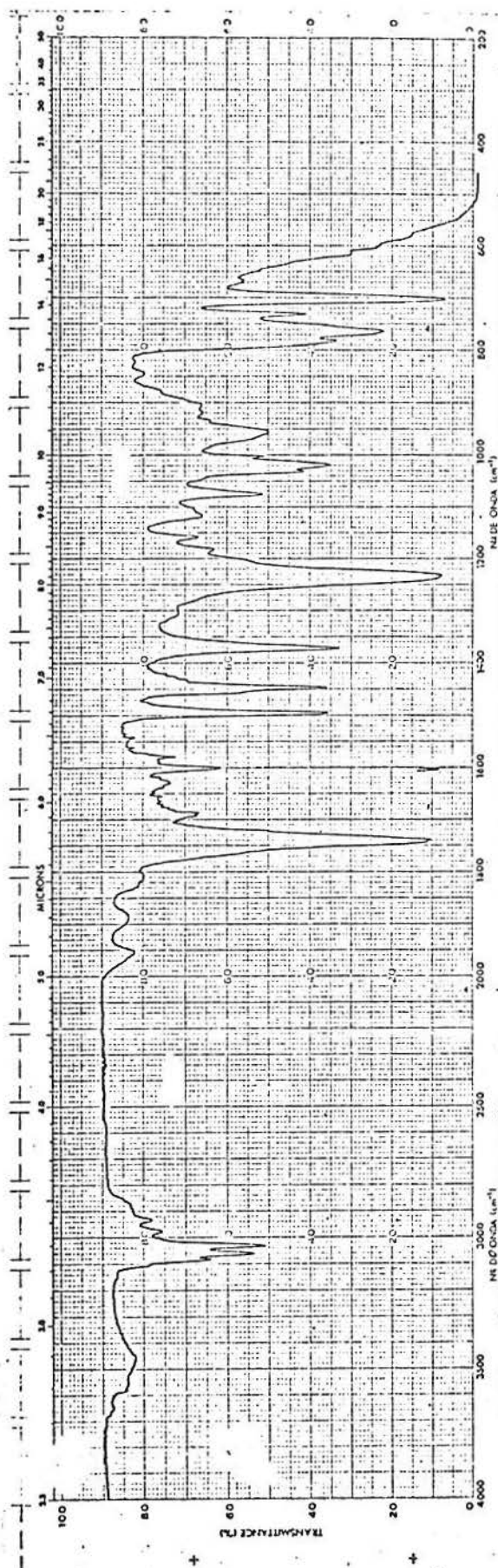
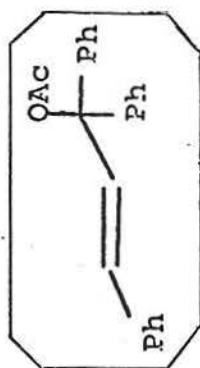
ESPECTRO E-29 : COMPOSTO 30d



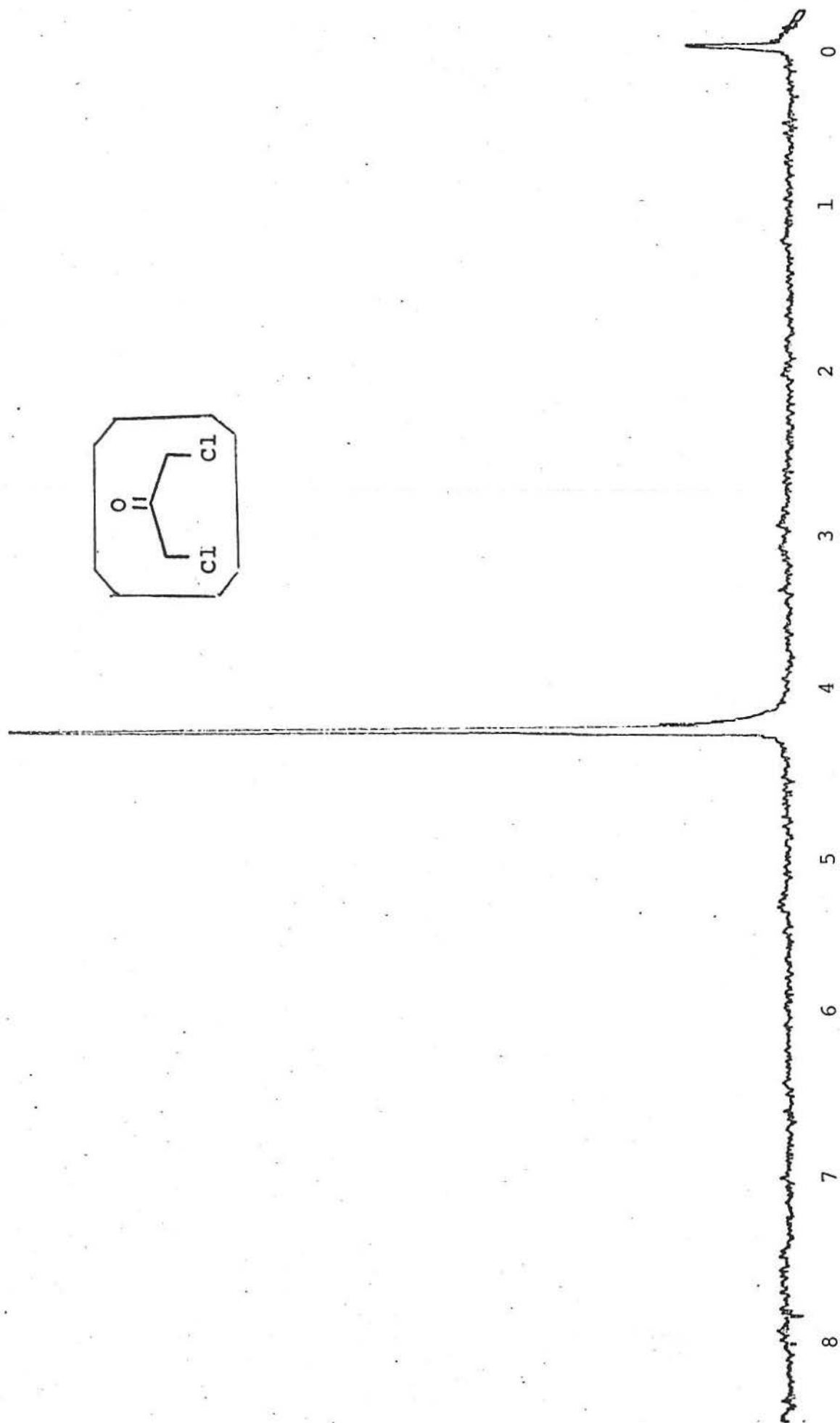
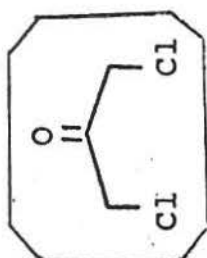
ESPECTRO E-30 : COMPOSTO 23d (CCl₄/TMS)



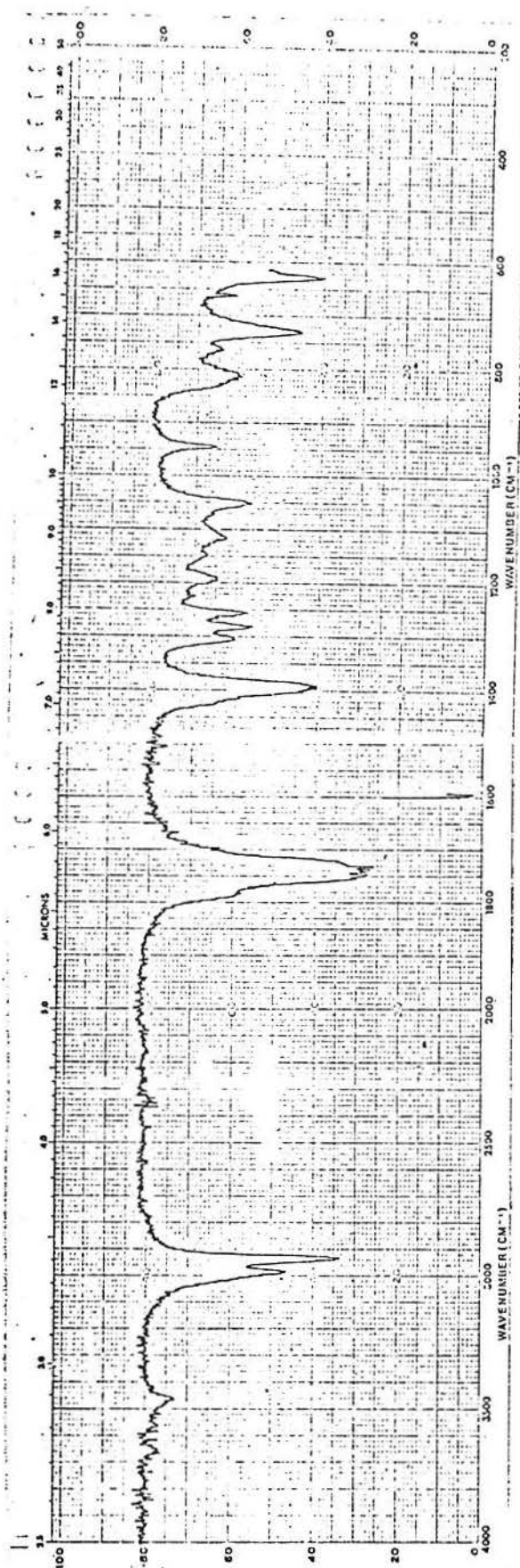
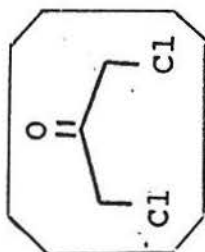
ESPECTRO E-31 : COMPOSTO 23d (ampliação da região olefínica)

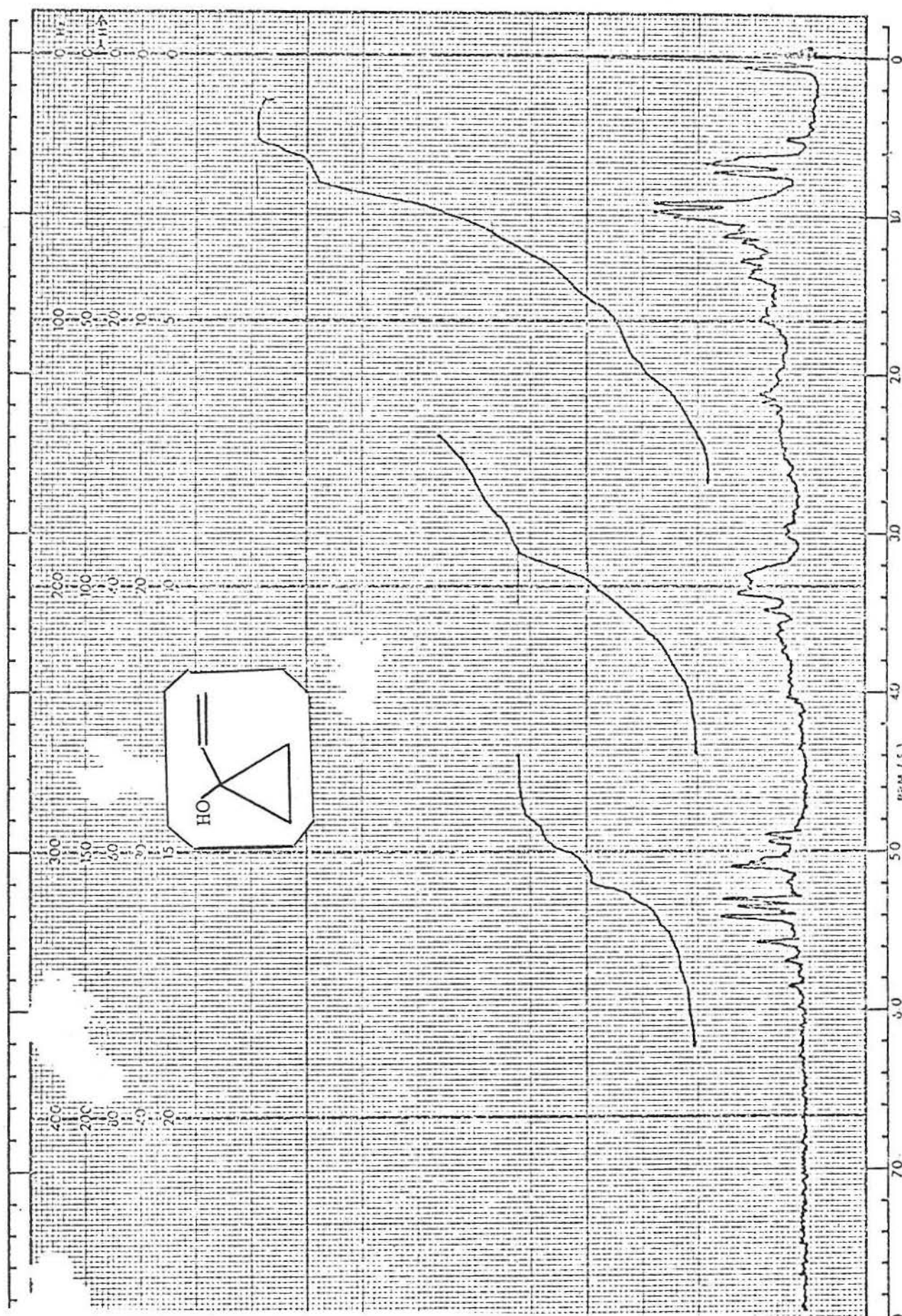


ESPECTRO E-32 : COMPOSTO 23d

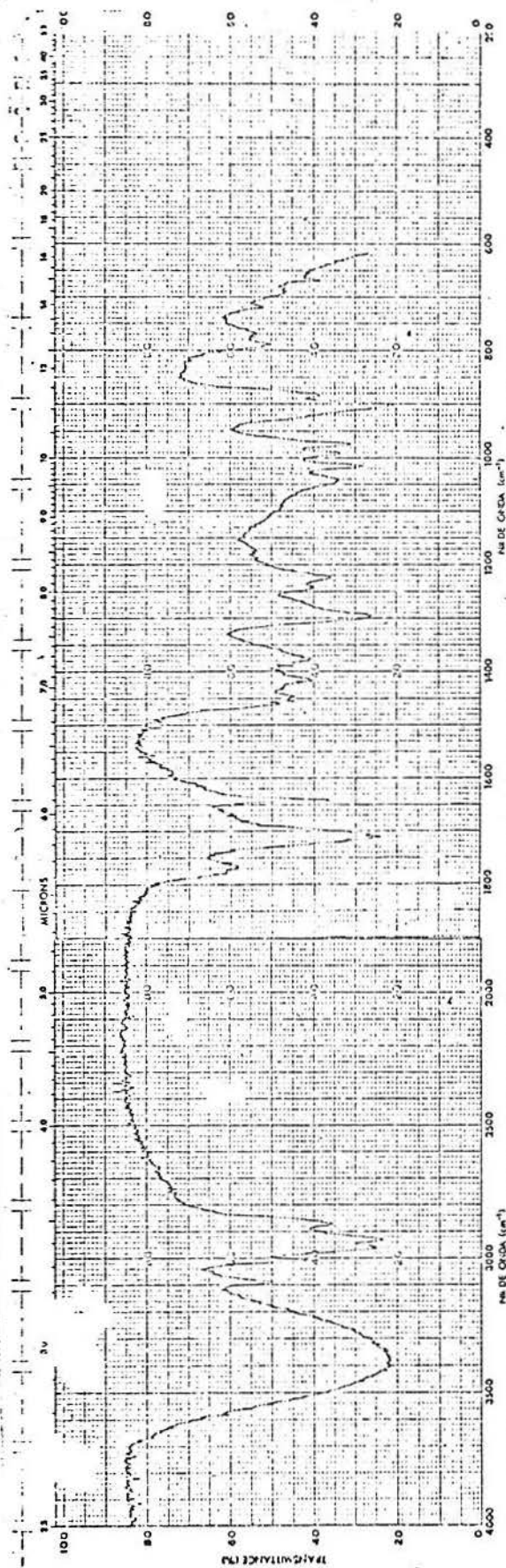
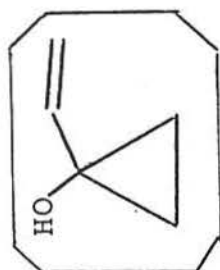


ESPECTRO E-33 : COMPOSTO 35 (CCl_4/TMS)

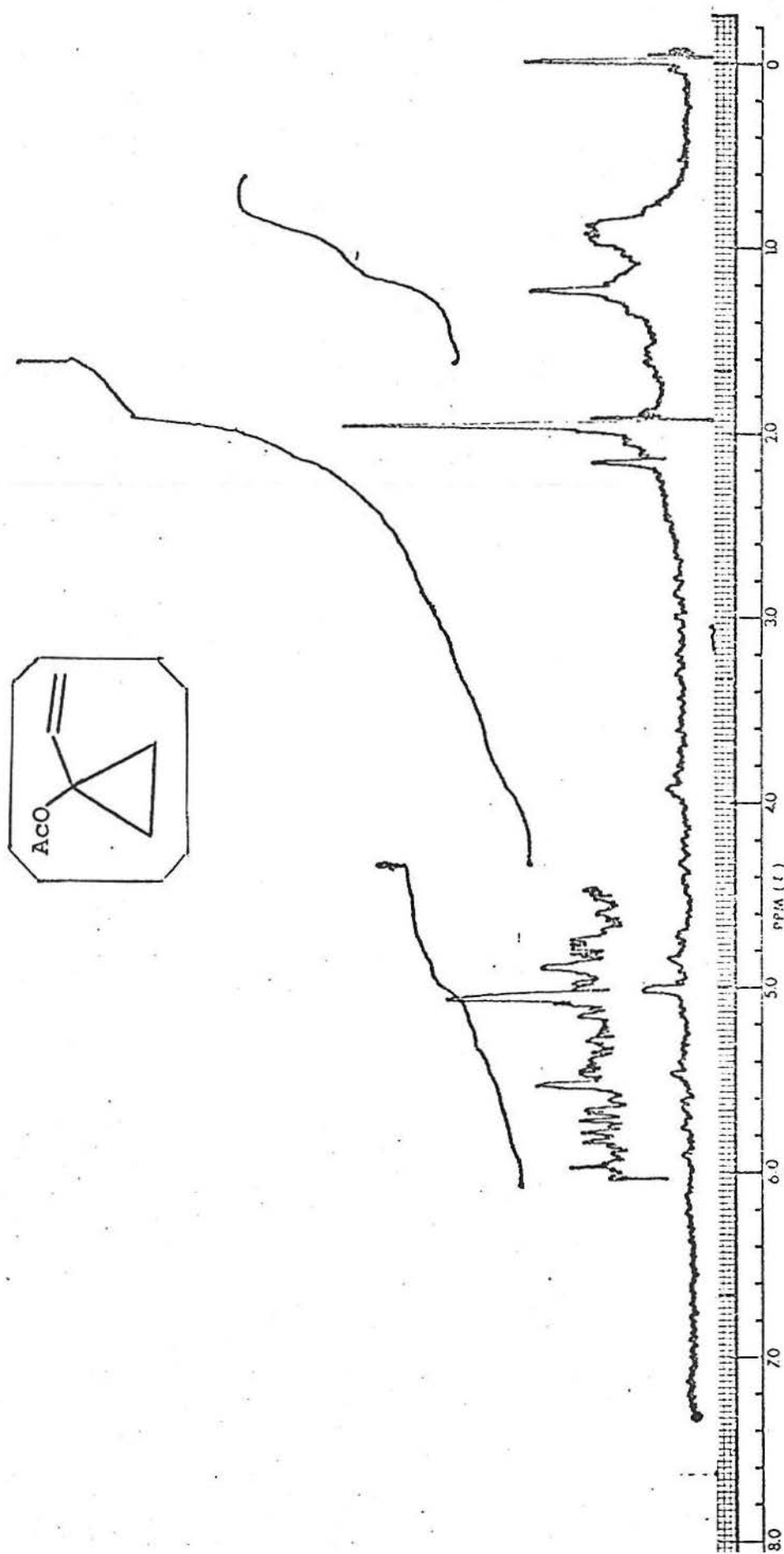
ESPECTRO E-34 : COMPOSTO 35



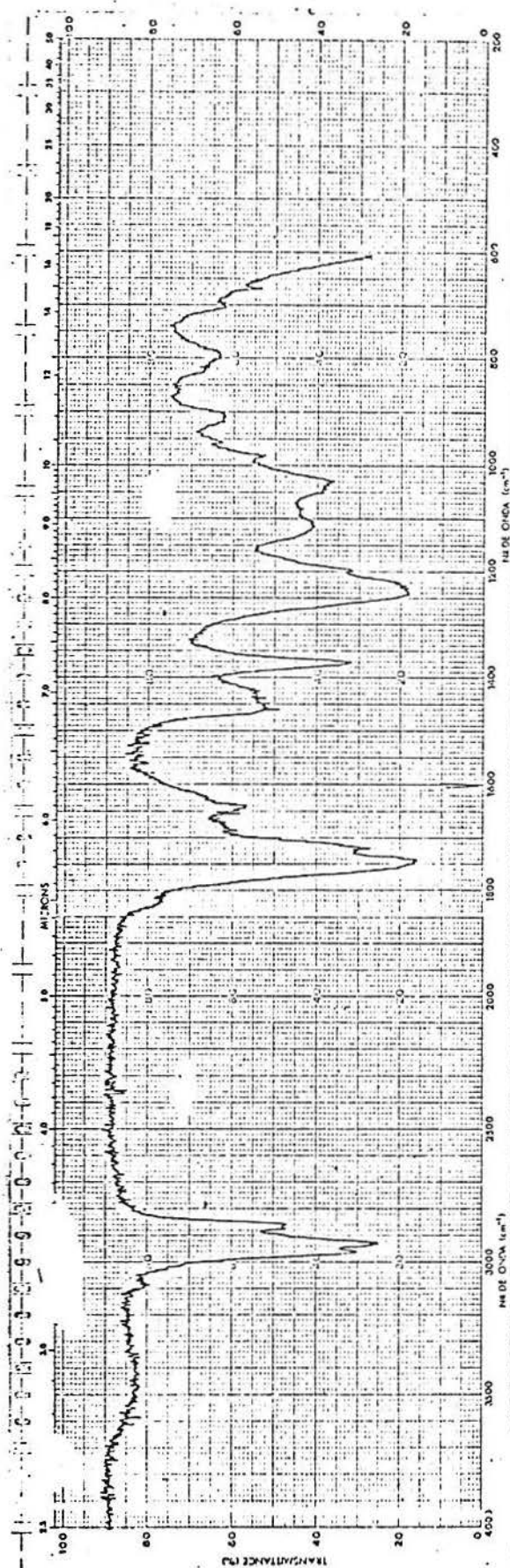
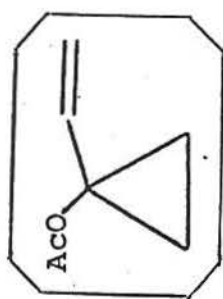
ESPECTRO E-35 : COMPOSTO 30e (CCl_4/TMS)



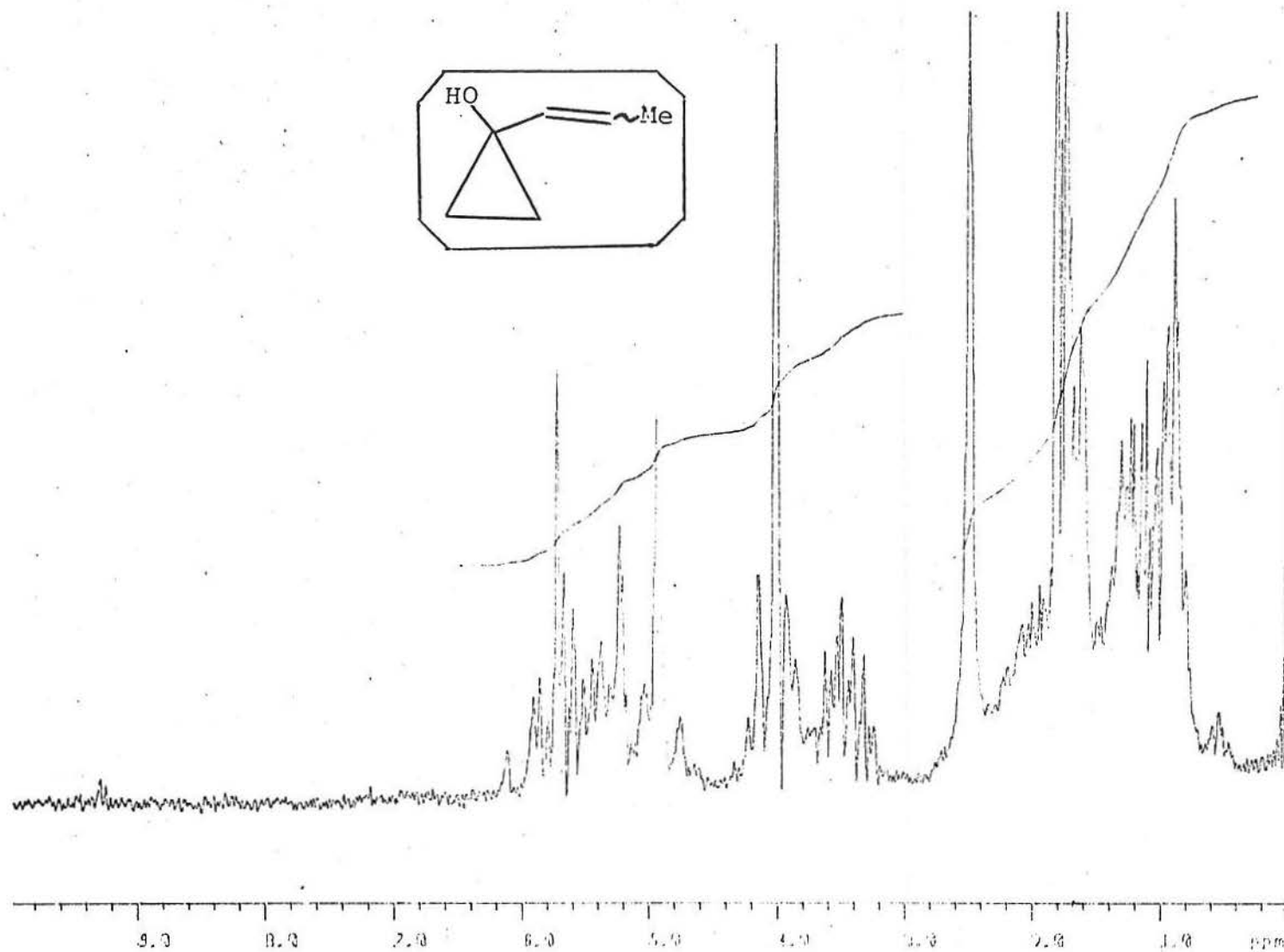
ESPECTRO E-36 : COMPOSTO 30e



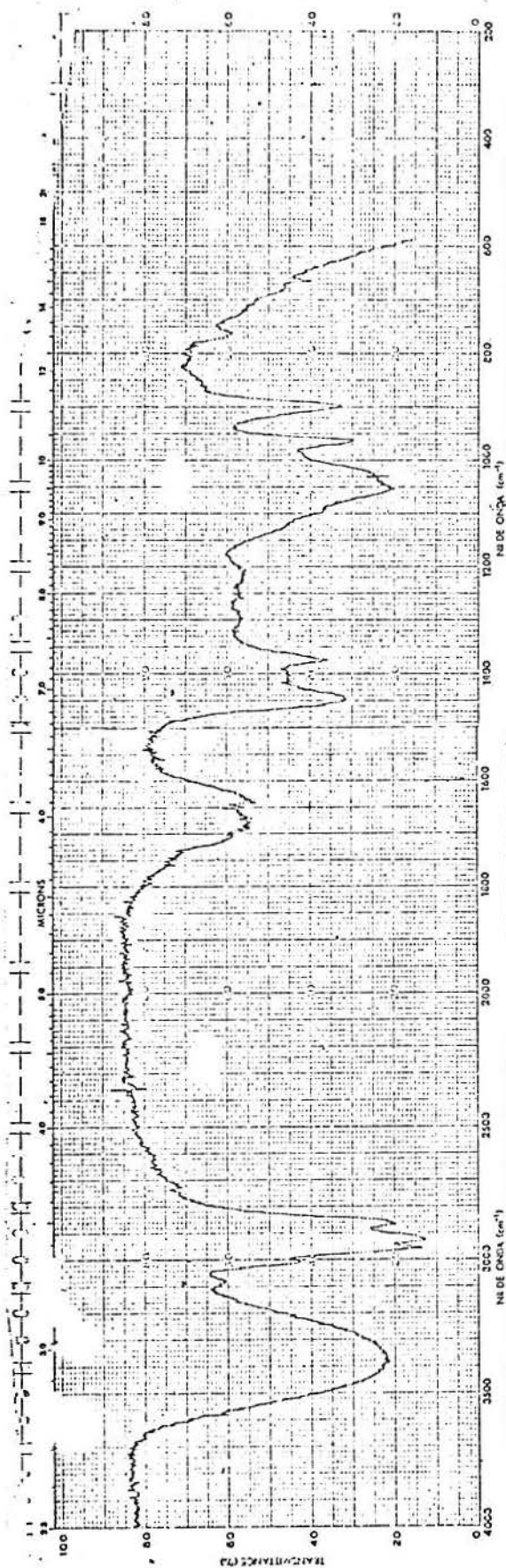
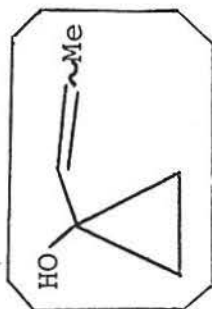
ESPECTRO E-37 : COMPOSTO 23e (CCl_4/TMS)



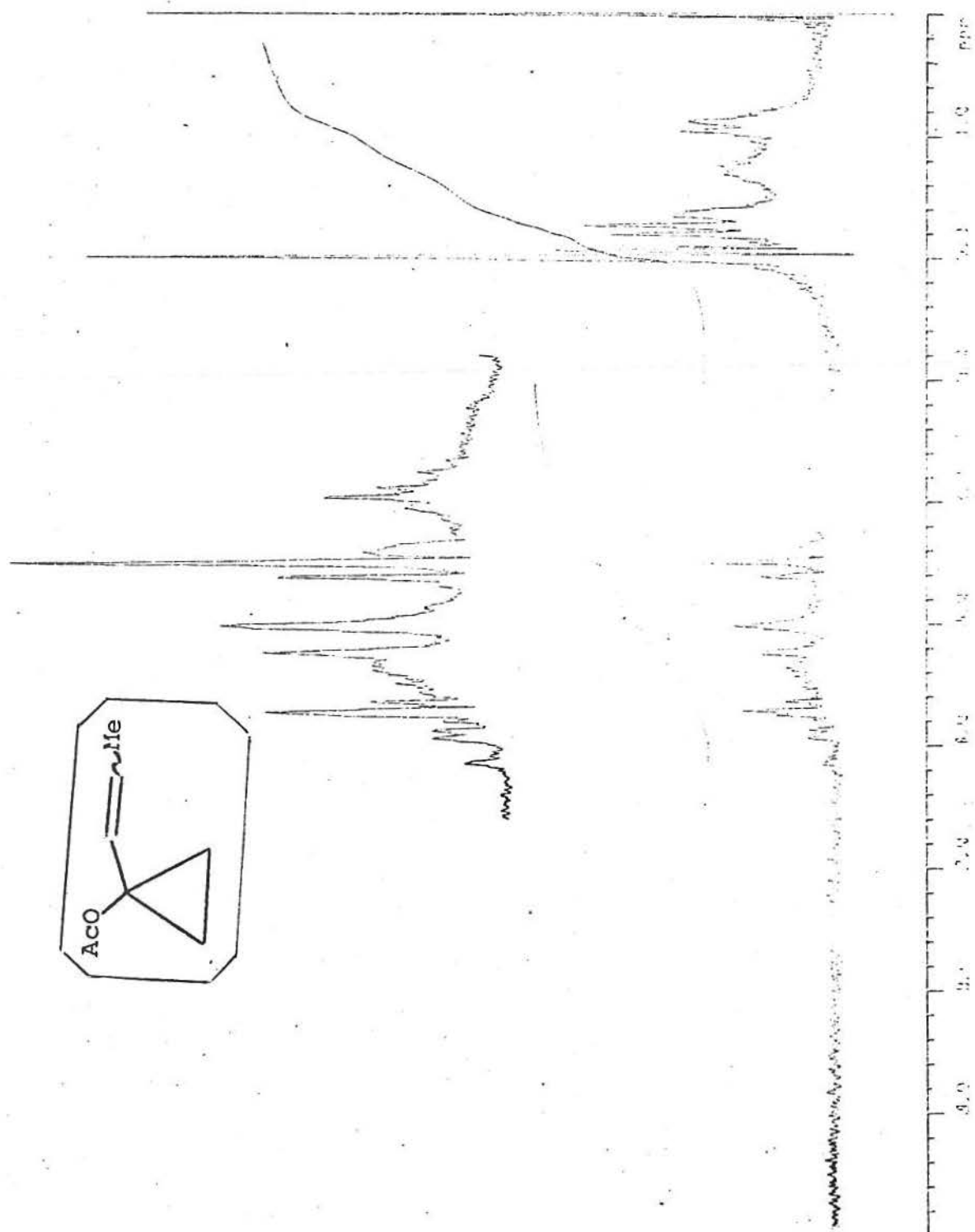
ESPECTRO E-38 : COMPOSTO 23e



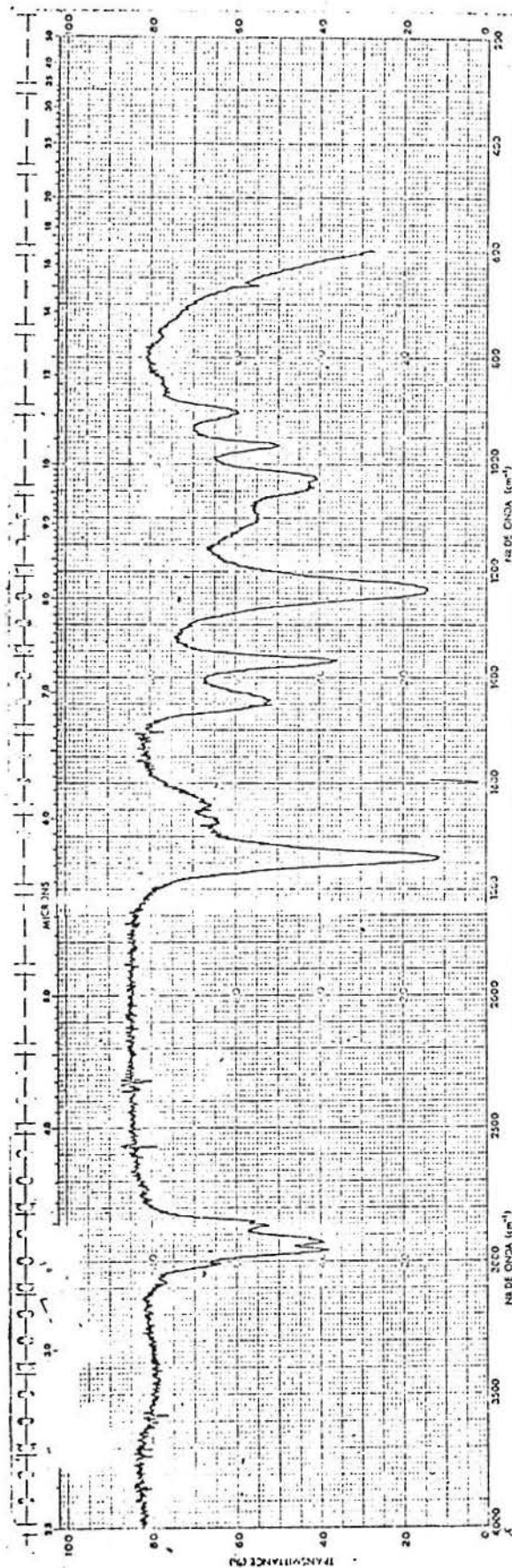
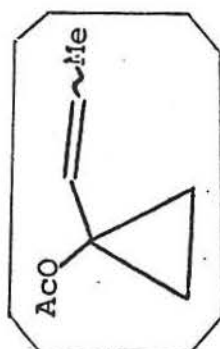
ESPECTRO E-39 : COMPOSTO 30f (CCl₄/TMS)



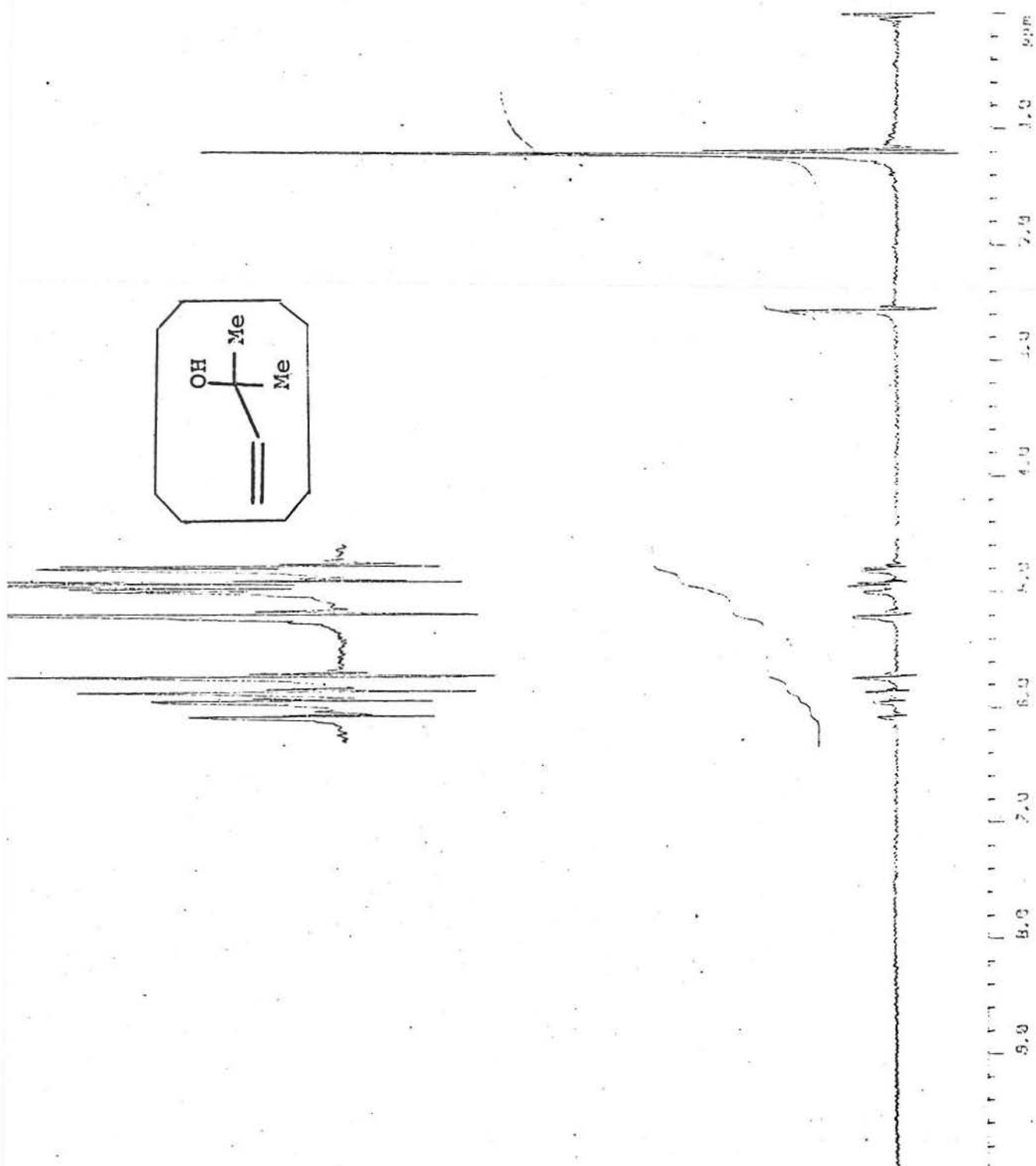
ESPECTRO E-40 : COMPOSTO 30f



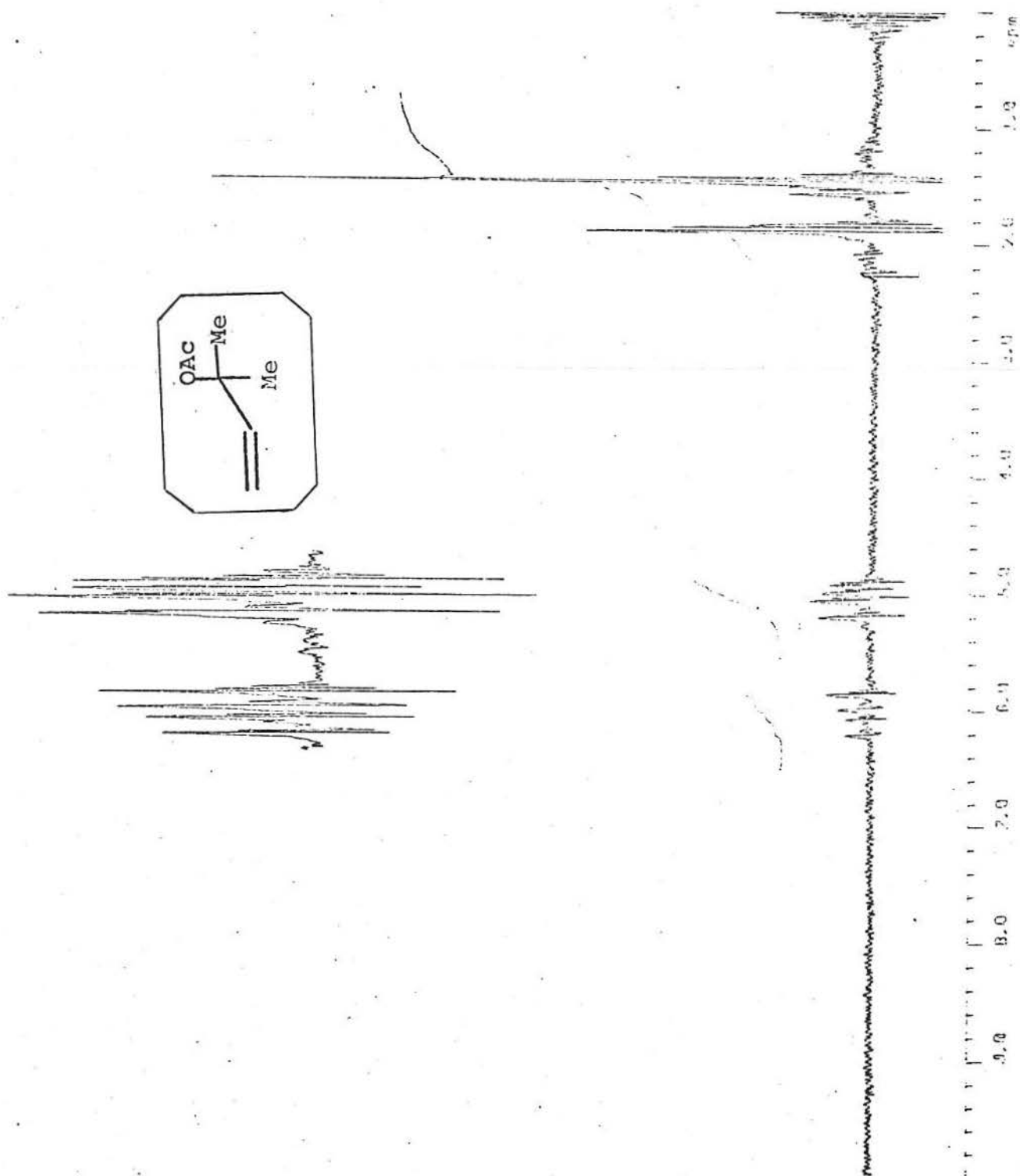
ESPECTRO E-41 : COMPOSTO 23f (CCl_4/TMS)



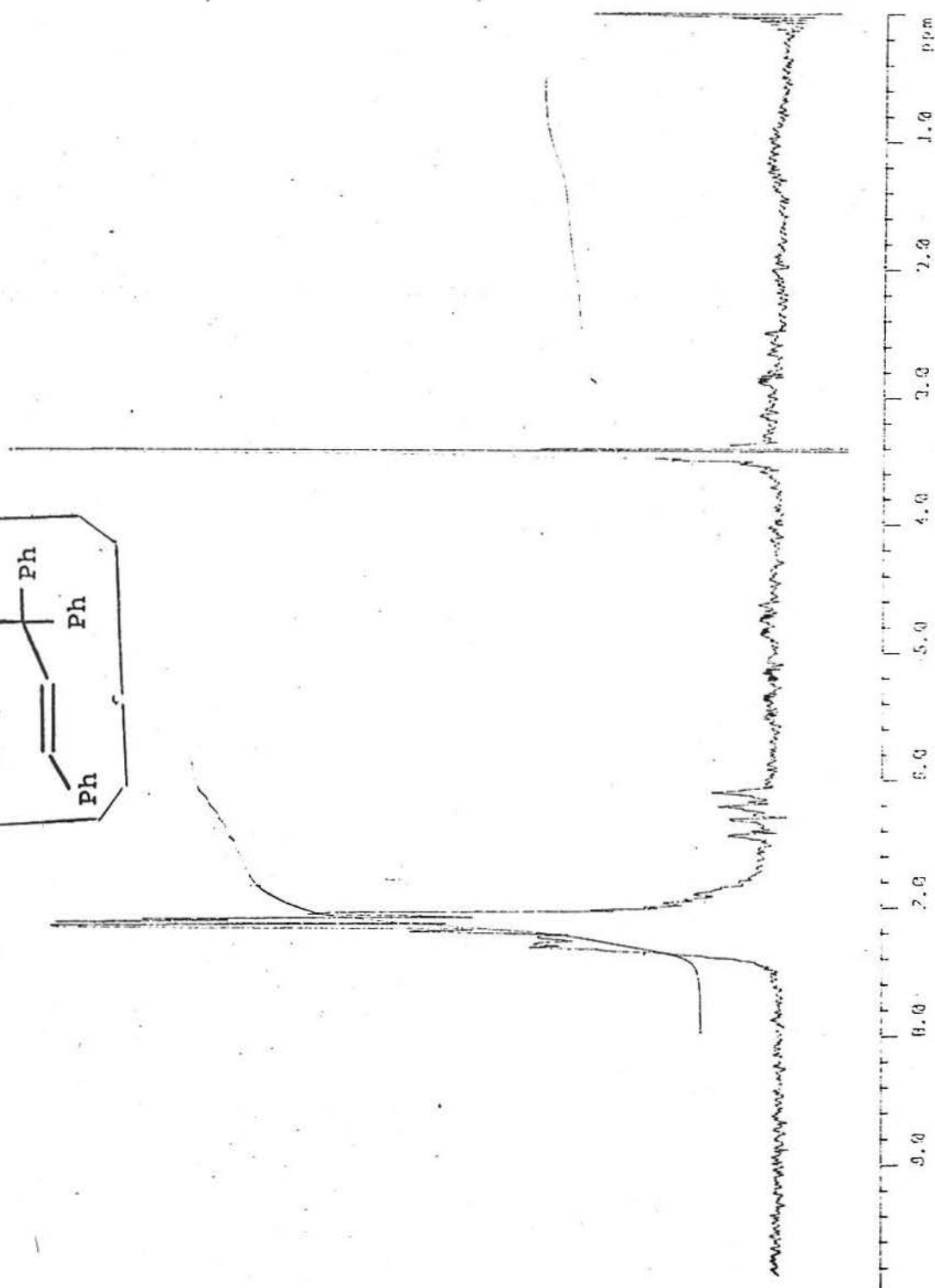
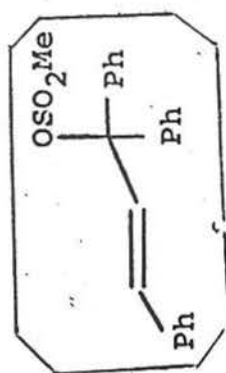
ESPECTRO E-42 : COMPOSTO 23f



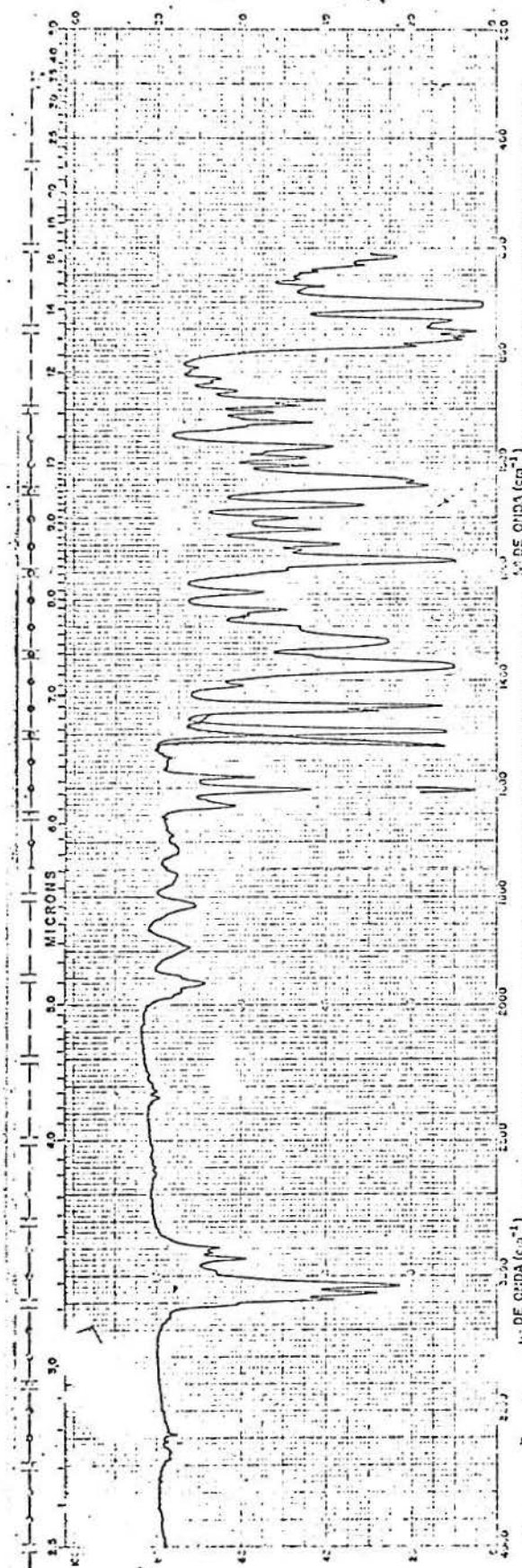
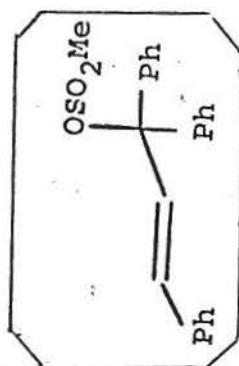
ESPECTRO E-43 (CCl₄/TMS)



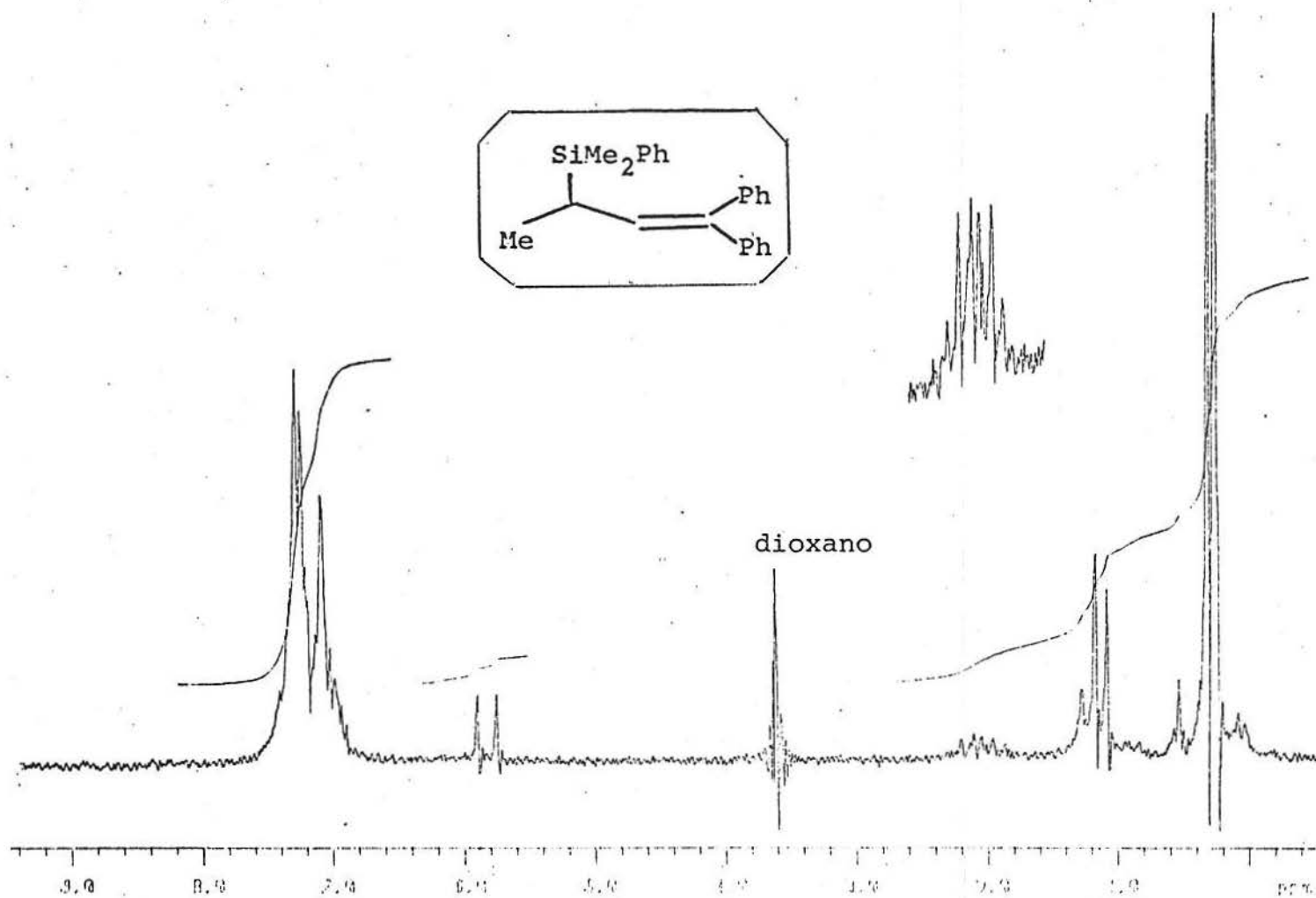
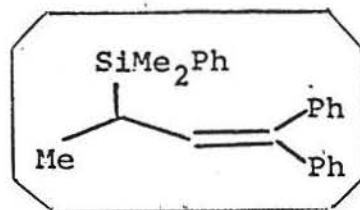
ESPECTRO E-44 (CCl₄/TMS)



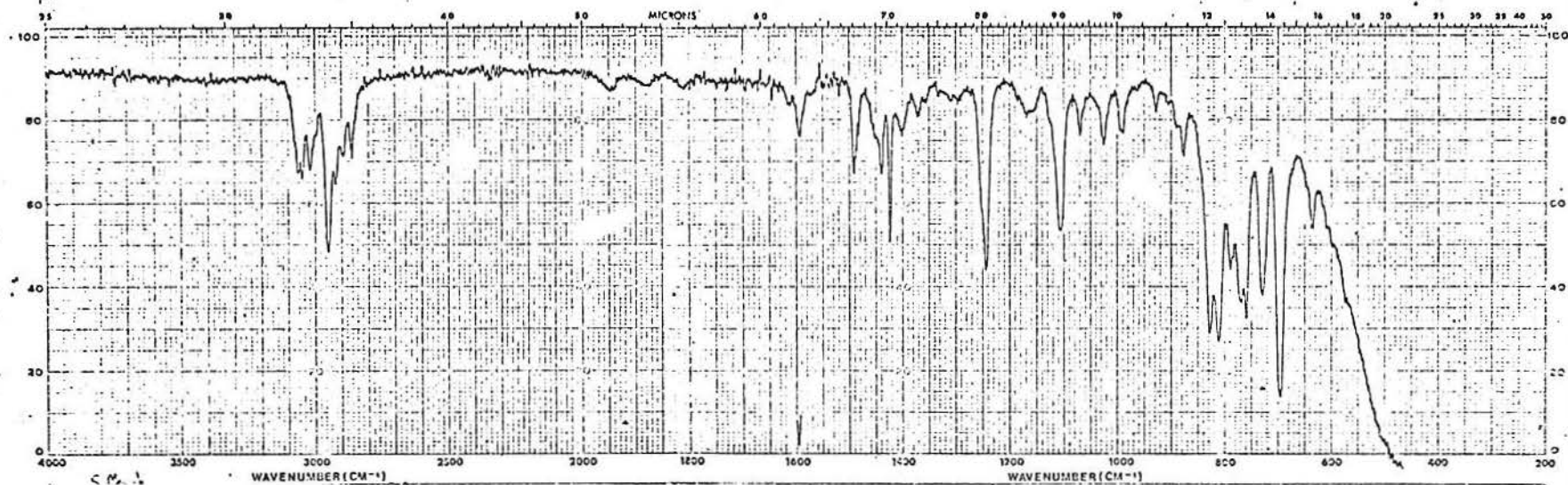
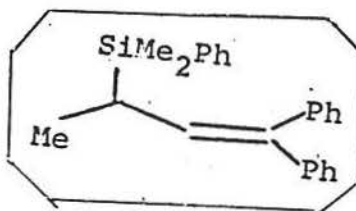
ESPECTRO E-45 : COMPOSTO 39 (CCl₄/TMS)



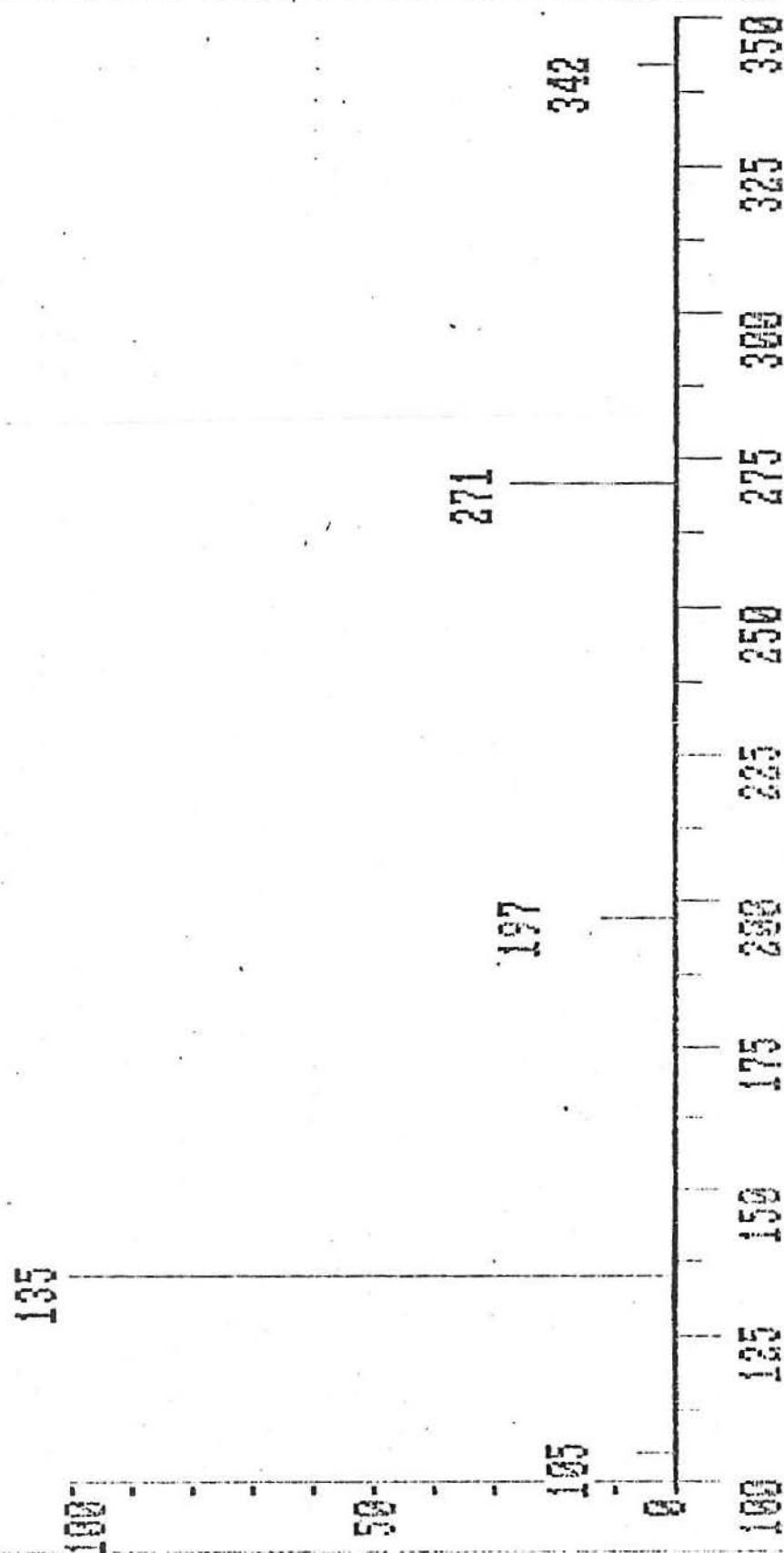
ESPECTRO E-46 : COMPOSTO 39



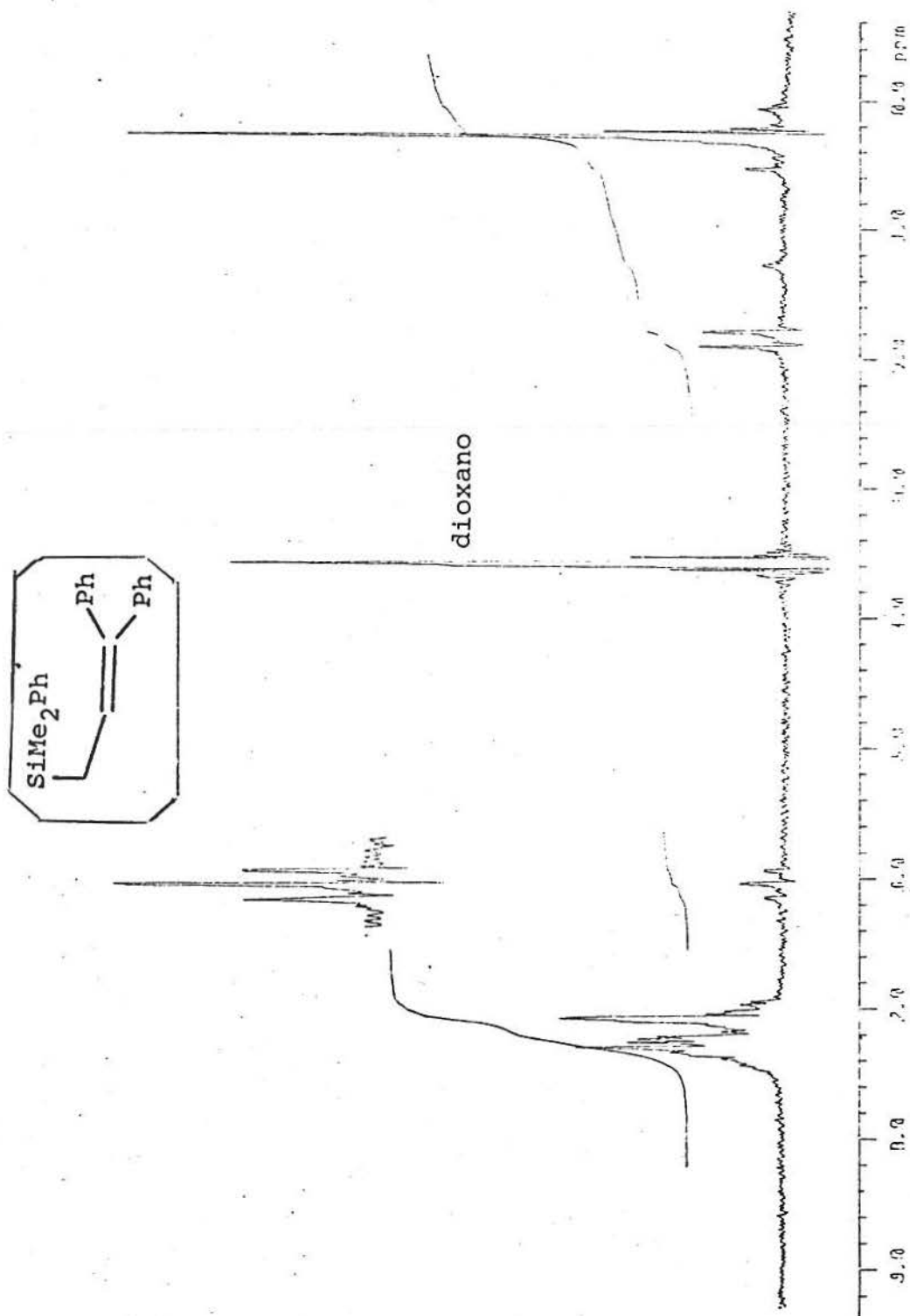
ESPECTRO E-47 : COMPOSTO 25a ($\text{CCl}_4/\text{dioxano}$, δ 3,60ppm)



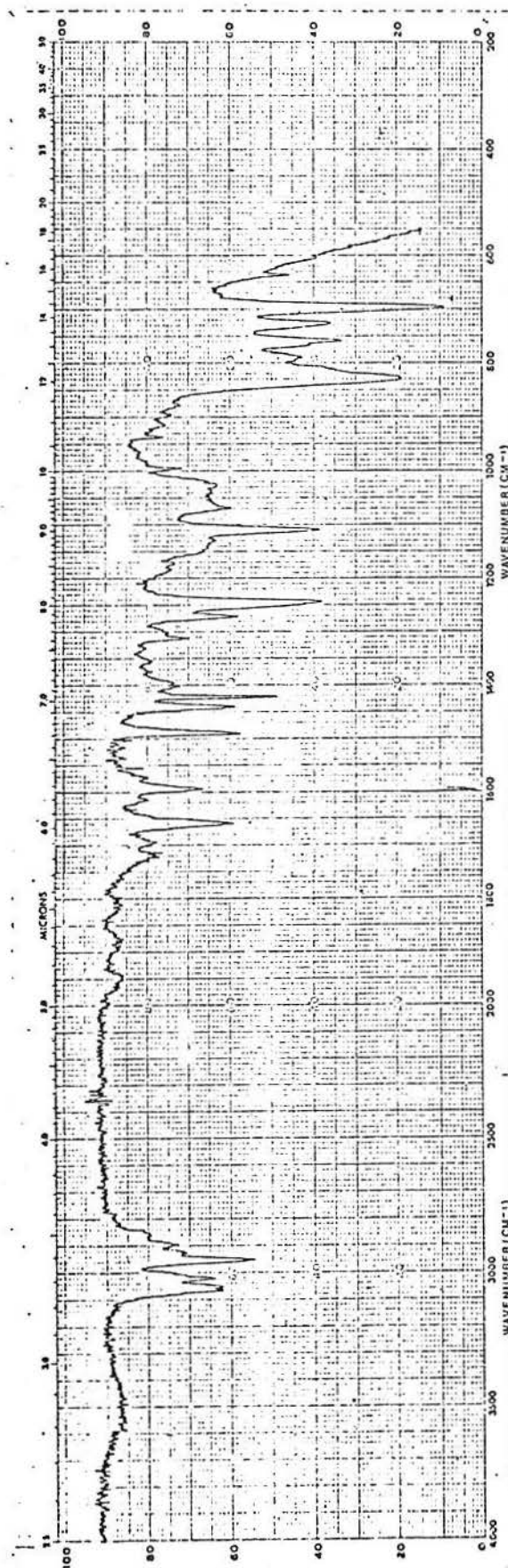
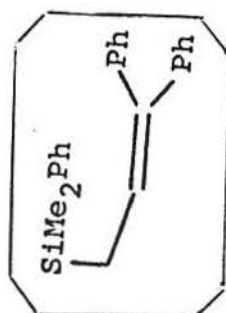
ESPECTRO E-48 : COMPOSTO 25a



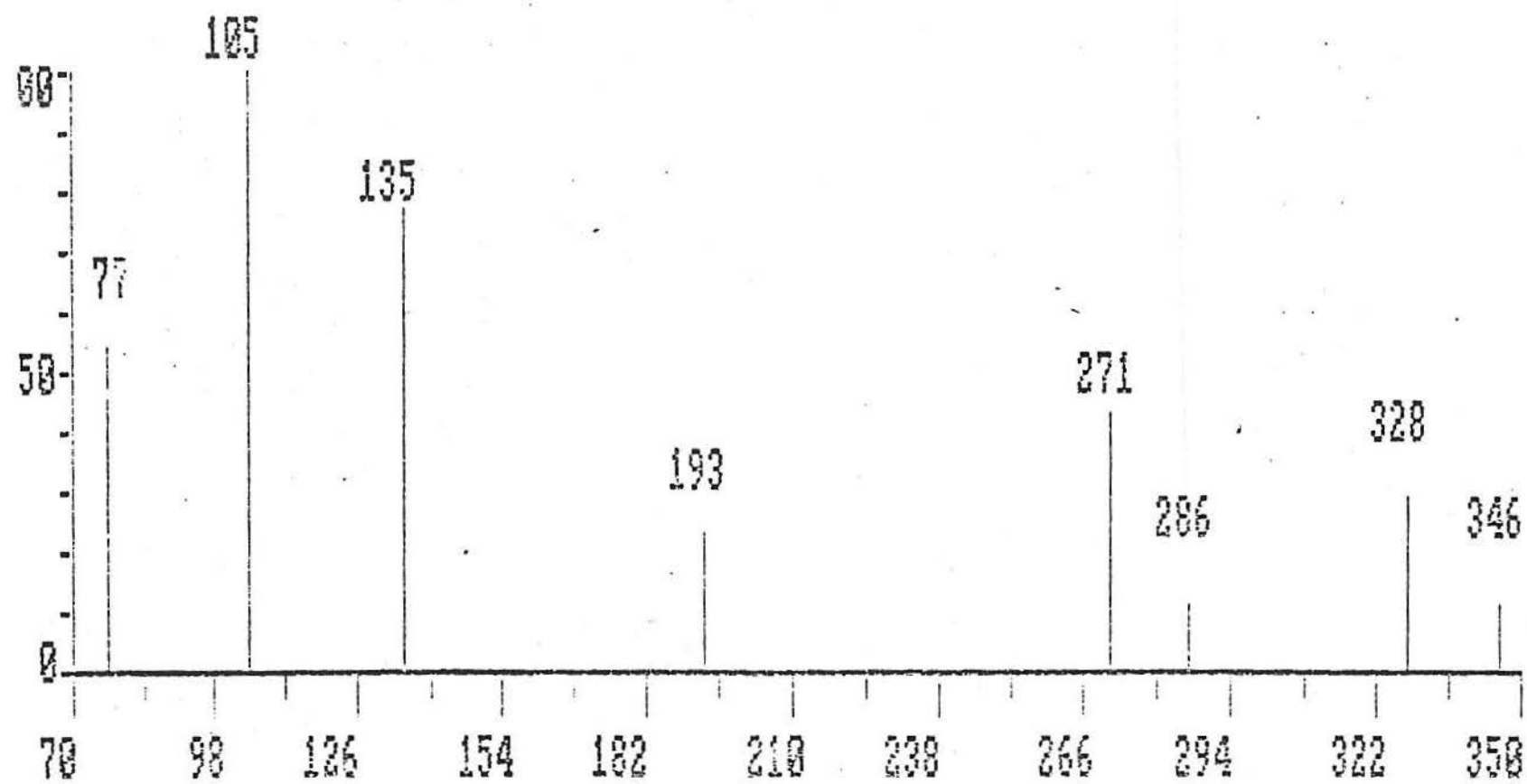
ESPECTRO E-49 : COMPOSTO 25a



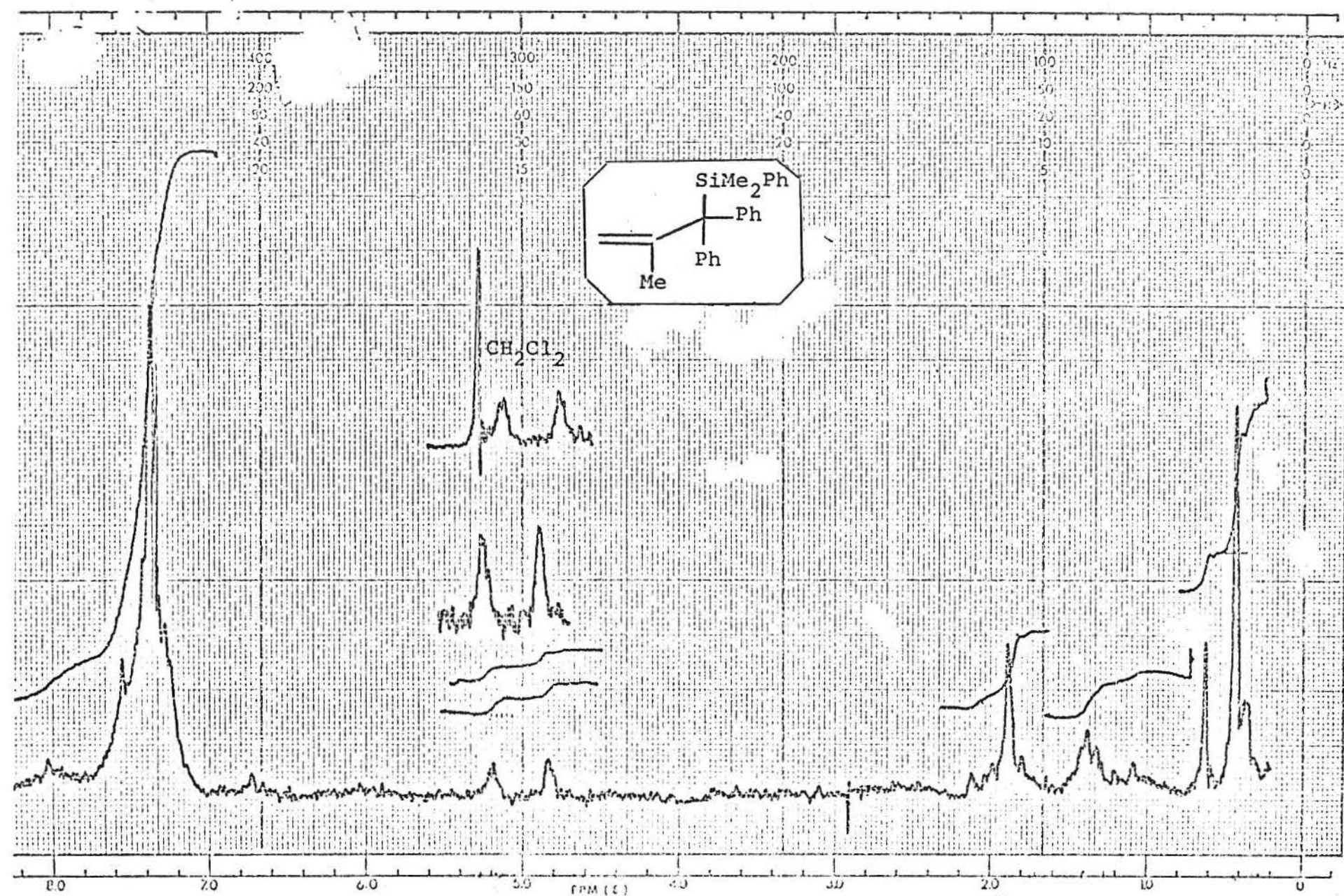
ESPECTRO E-50 : COMPOSTO 25b (CCl₄/dioxano, δ₃, 60ppm)



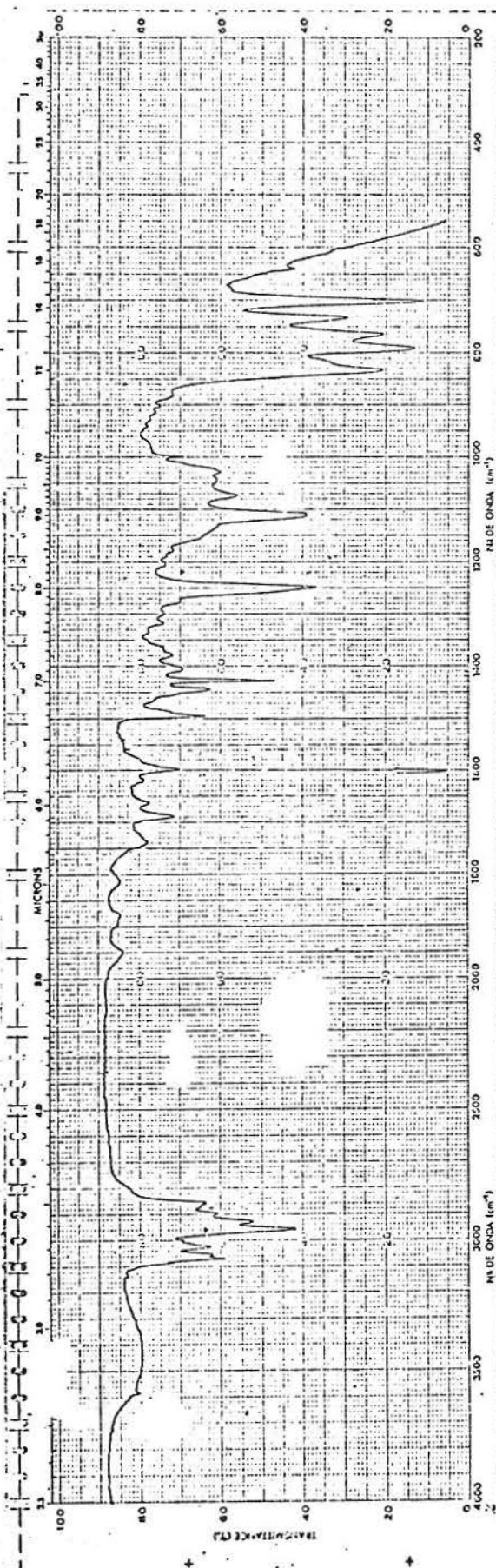
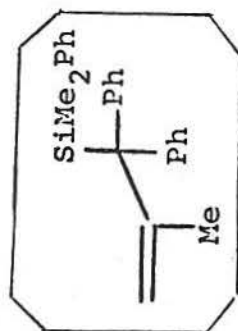
ESPECTRO E-51 : COMPOSTO 25b



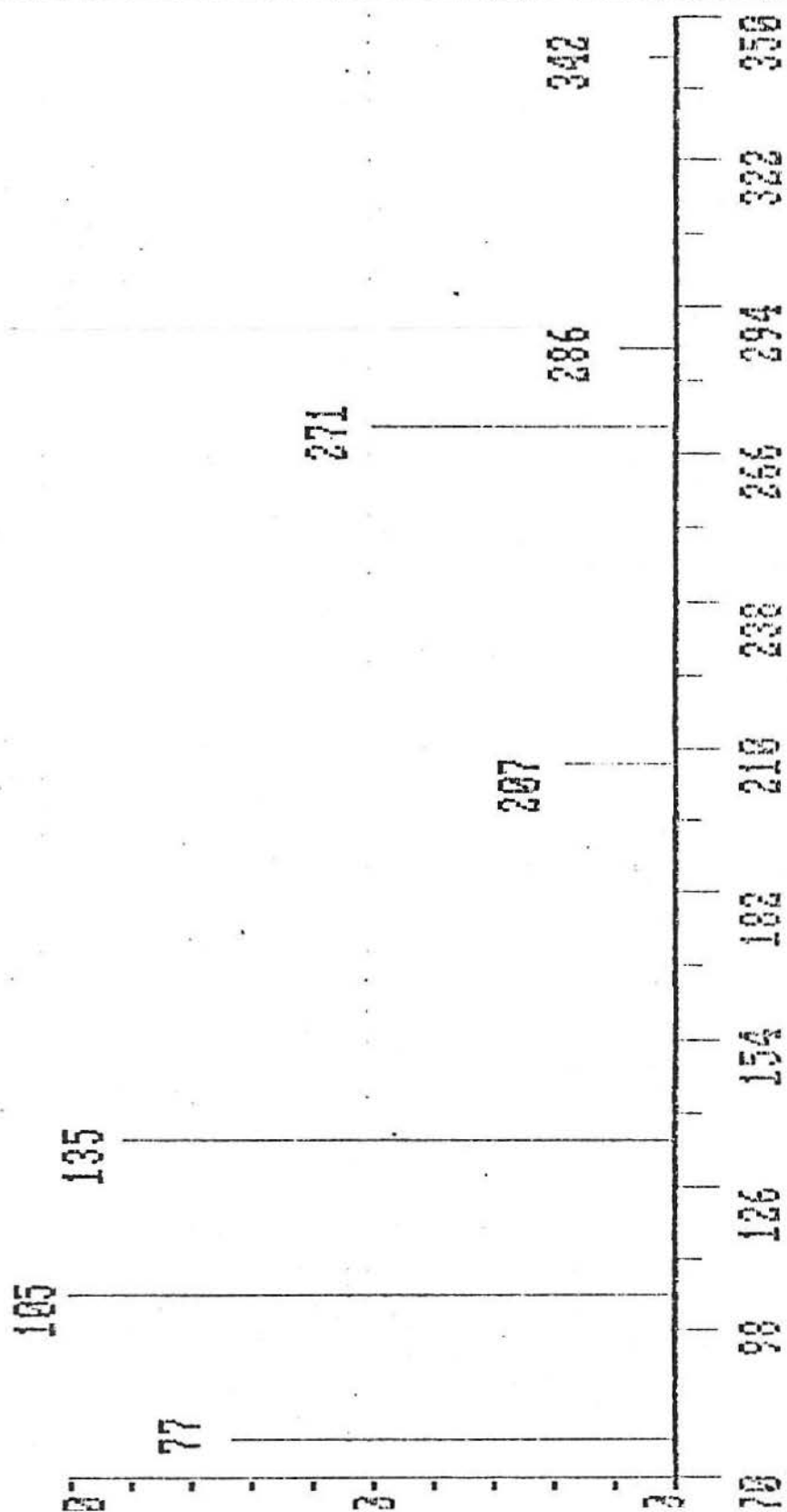
ESPECTRO E-52 : COMPOSTO 25b



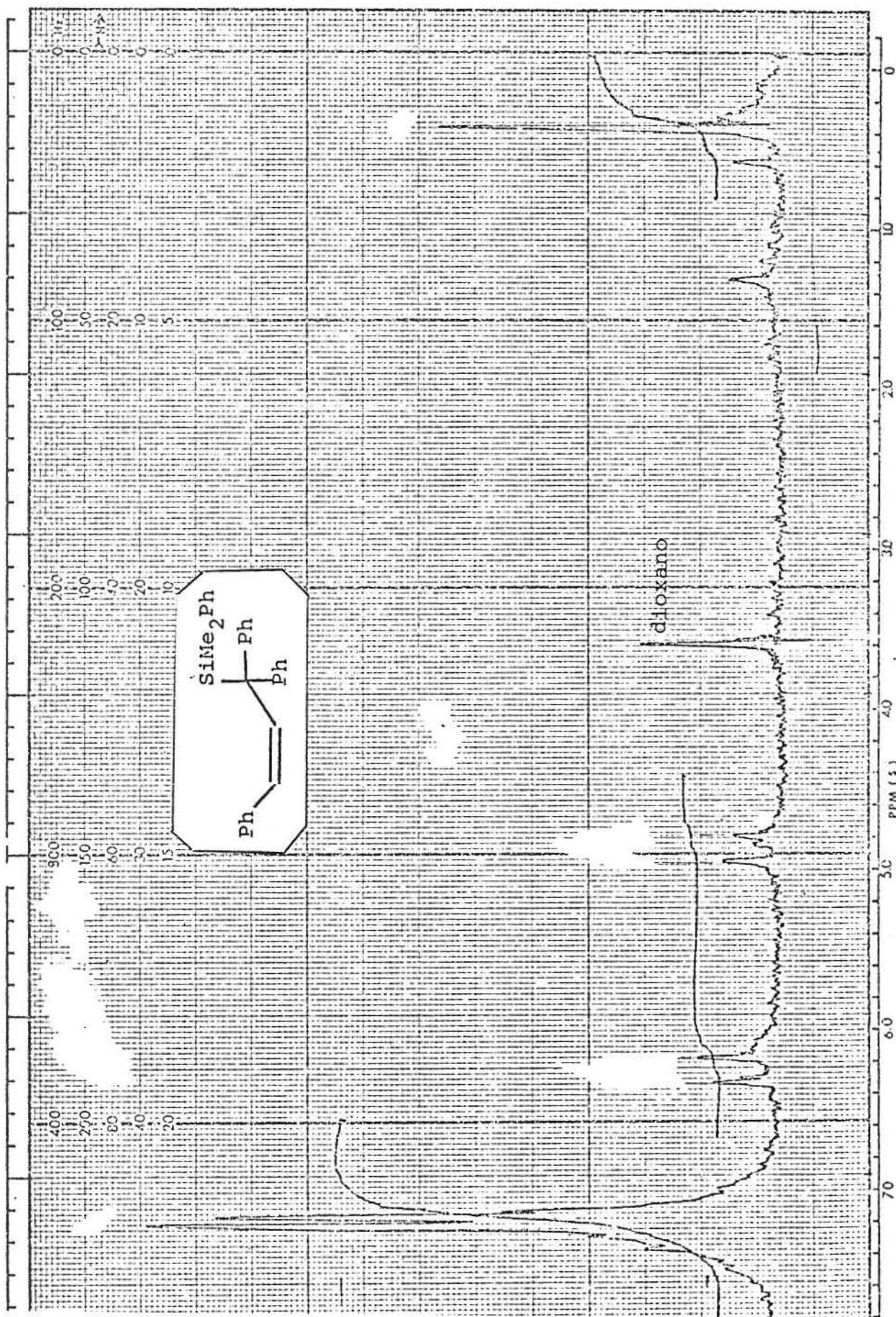
ESPECTRO E-53 : COMPOSTO 25c ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, δ 5, 25 ppm)



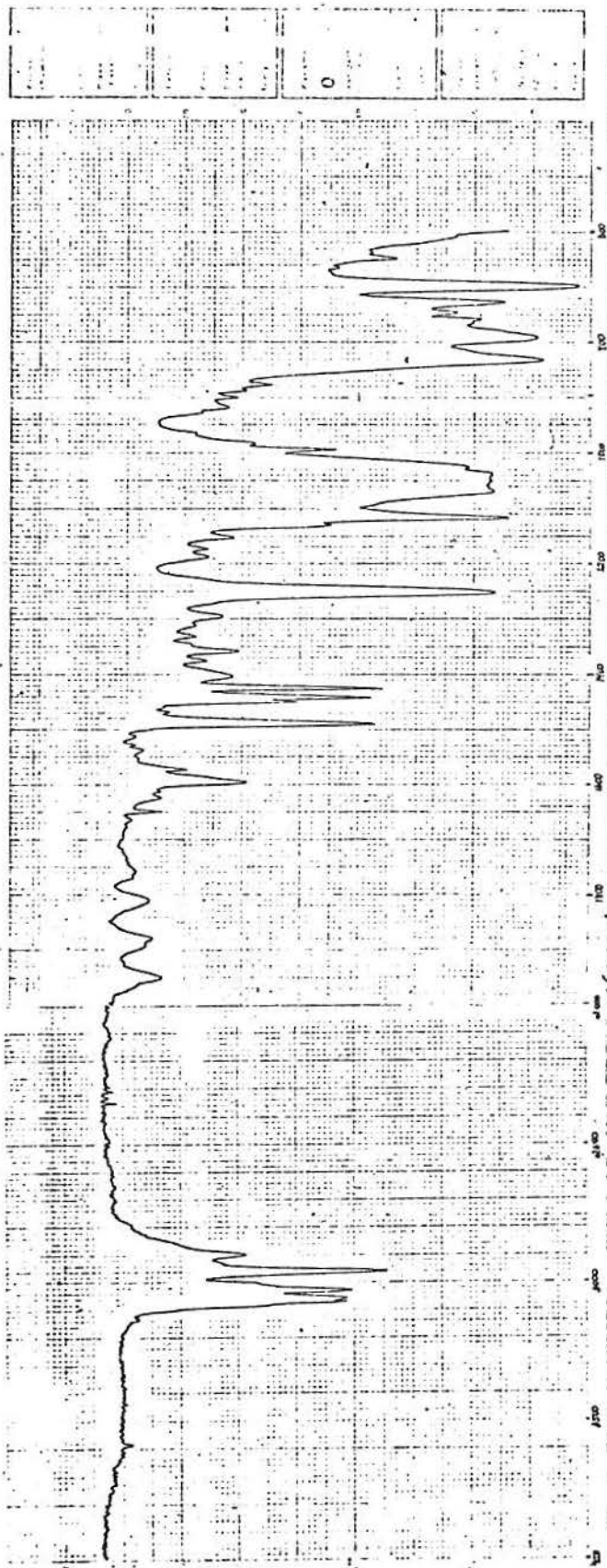
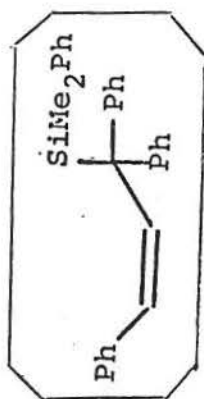
ESPECTRO E-54 : COMPOSTO 25c



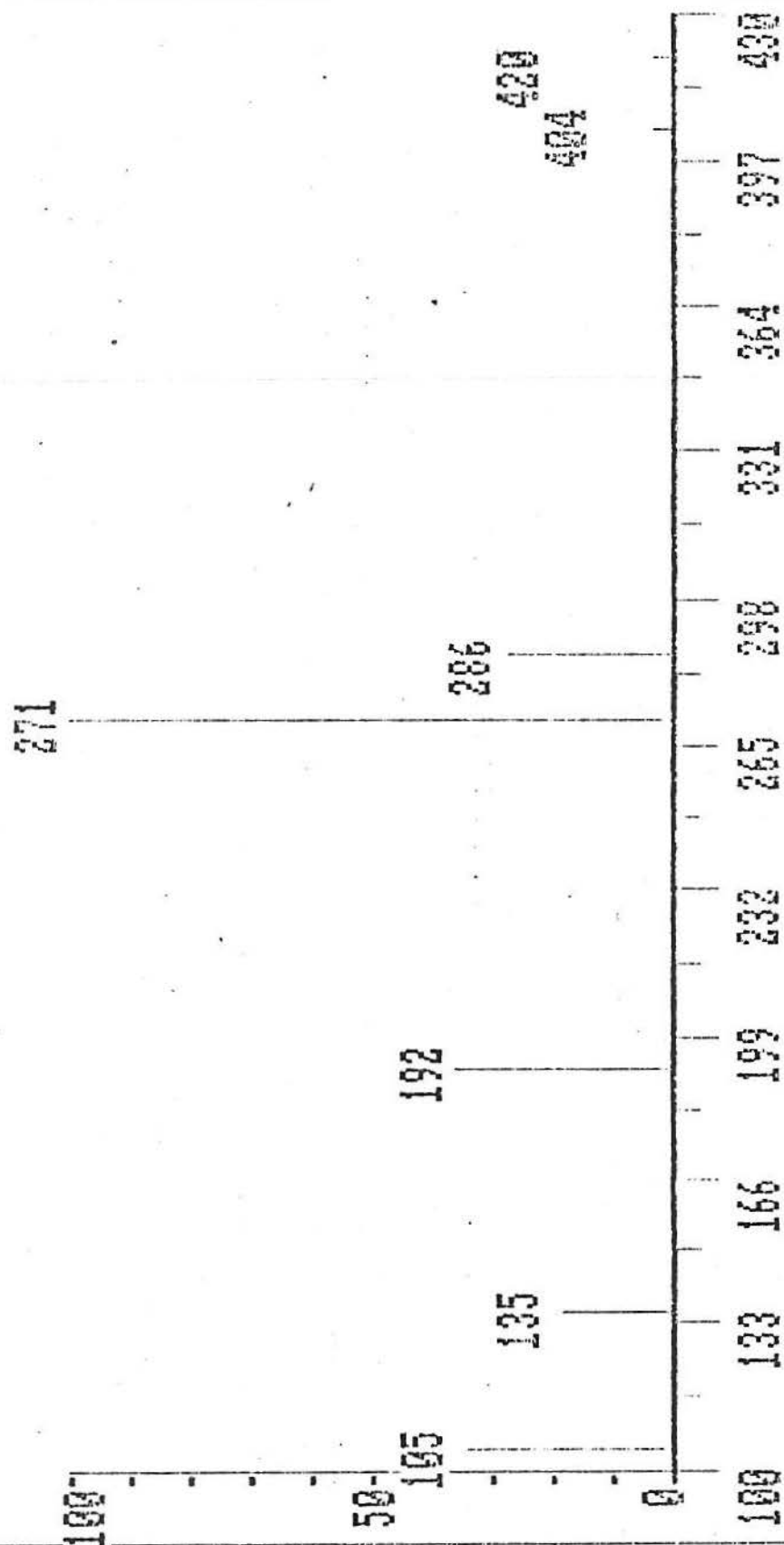
ESPECTRO E-55 : COMPOSTO 25c



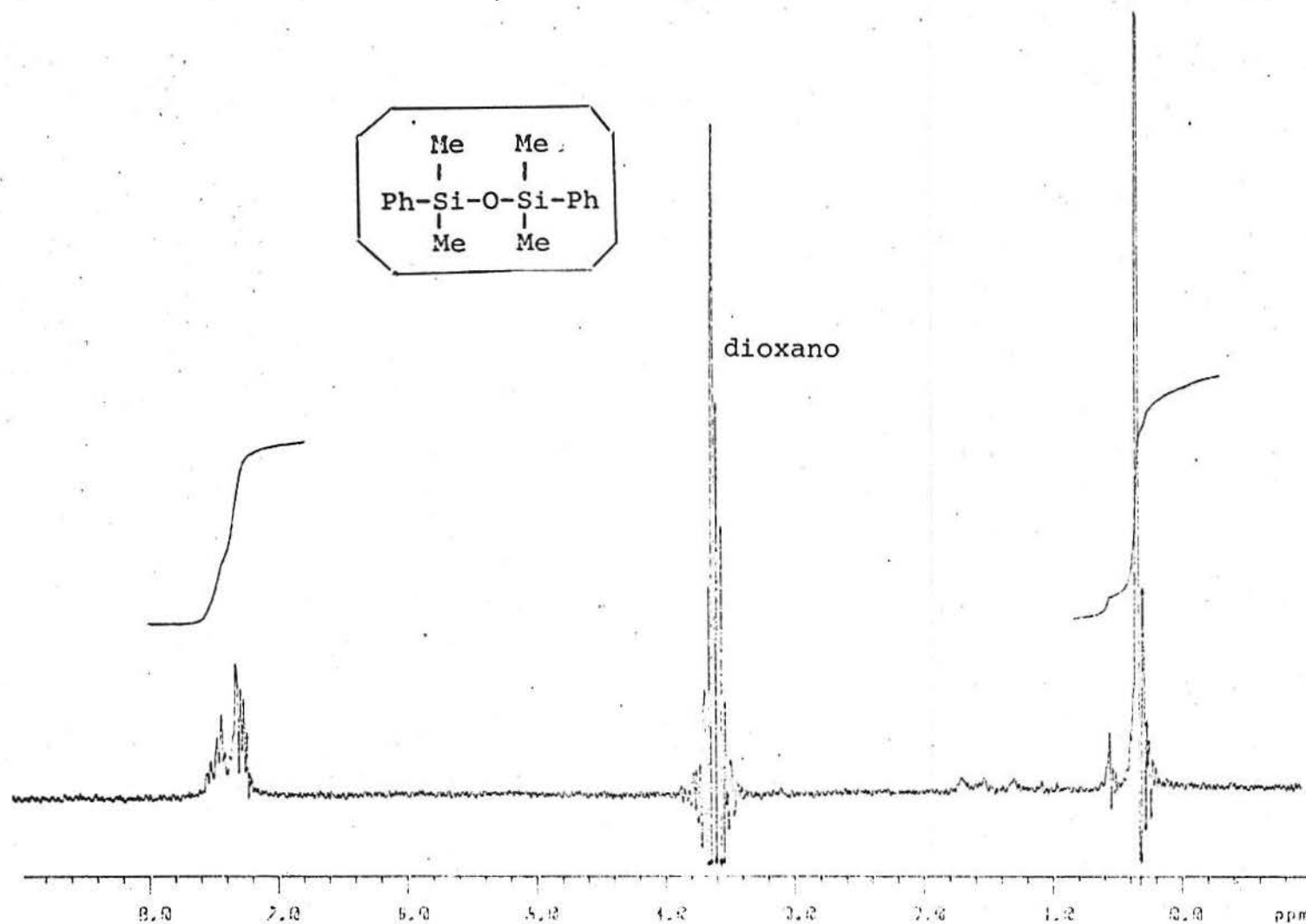
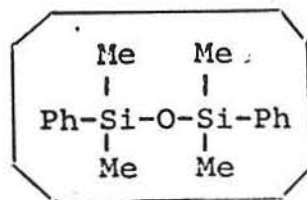
ESPECTRO E-56 : COMPOSTO 25d (CCl₄/dioxano, $\delta_{3,60\text{ppm}}$)



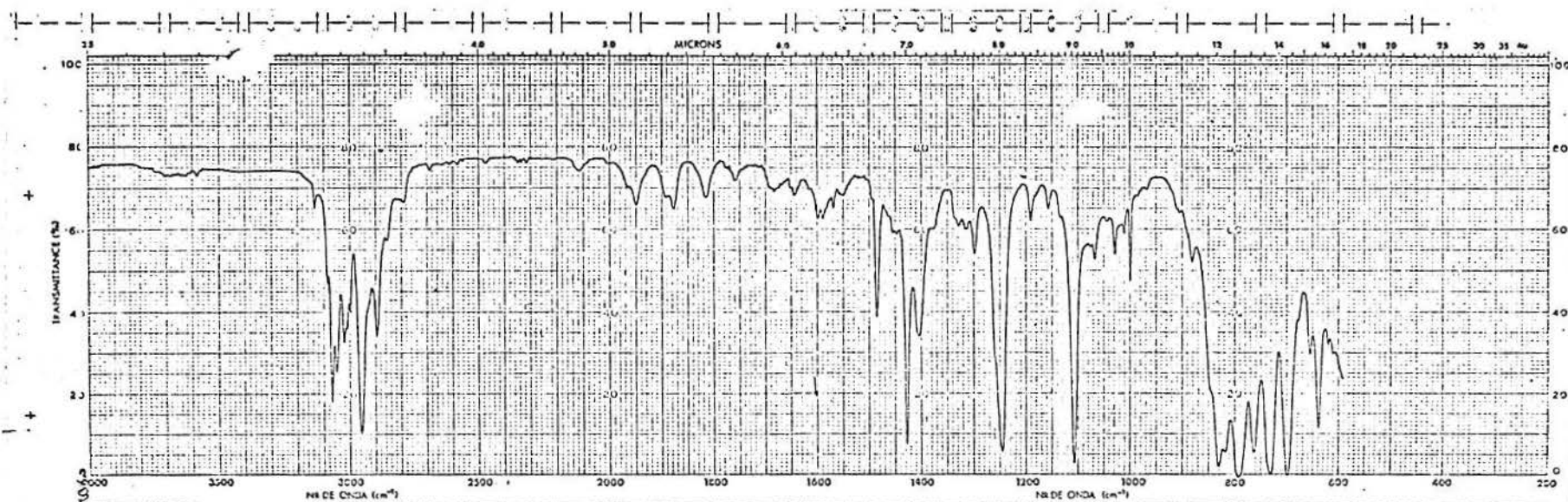
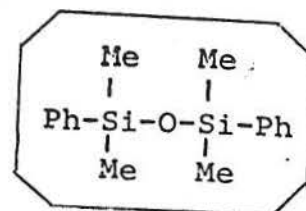
ESPECTRO E-57 : COMPOSTO 25d



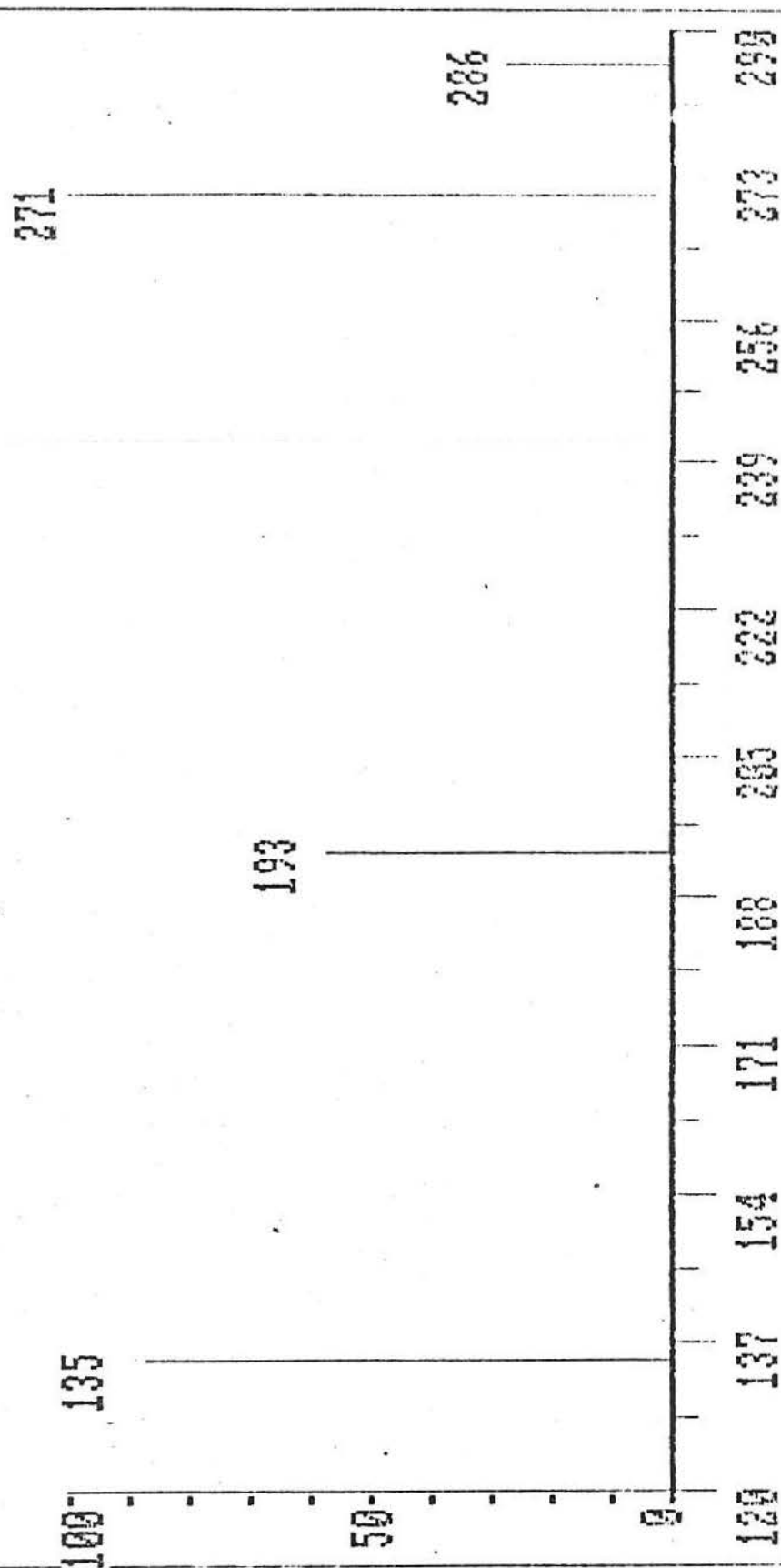
ESPECTRO E-58 : COMPOSTO 25d



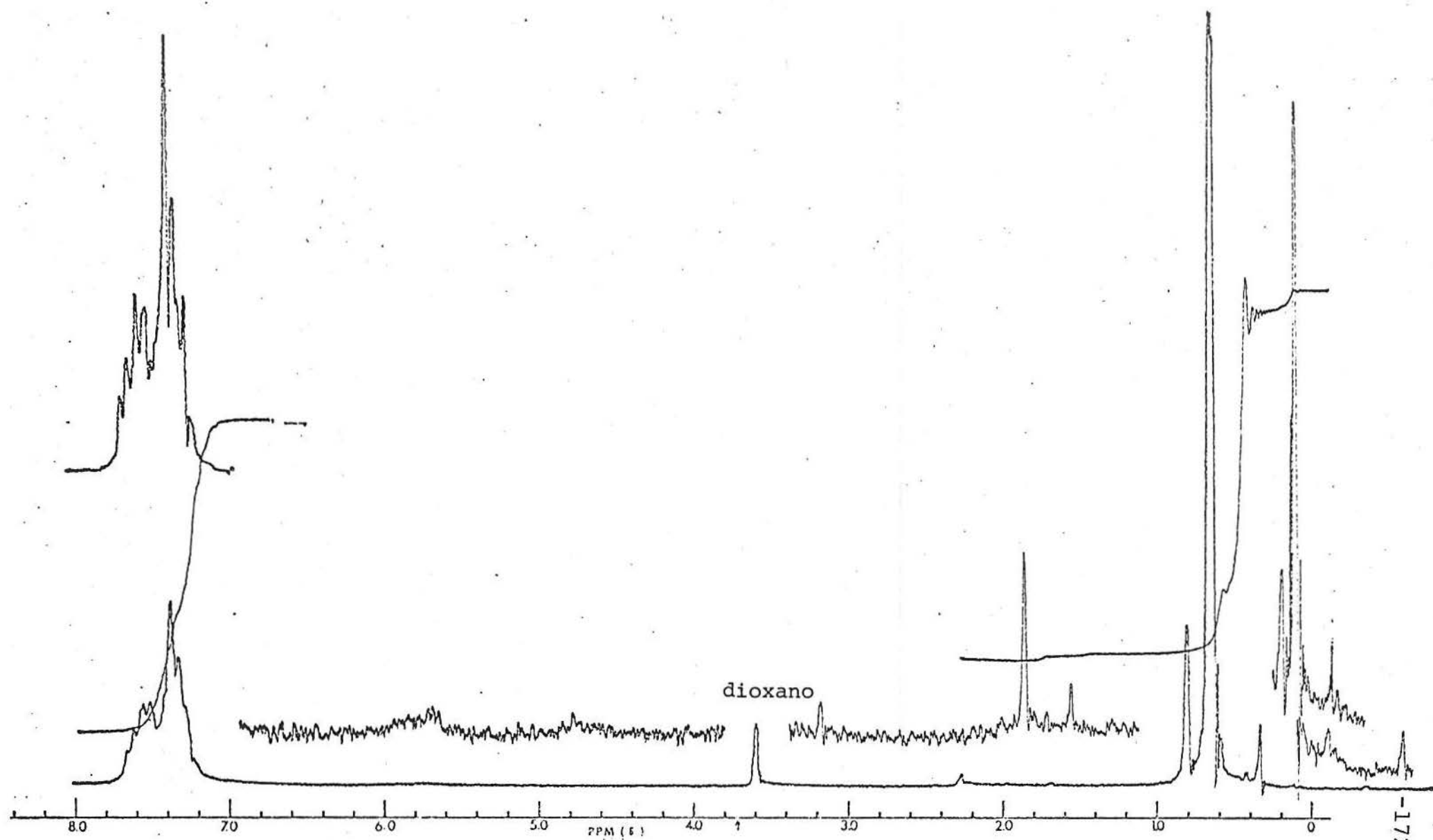
ESPECTRO E-59 : COMPOSTO 41 ($\text{CCl}_4/\text{dioxano}$, δ 3,60 ppm)



ESPECTRO E-60 : COMPOSTO 41

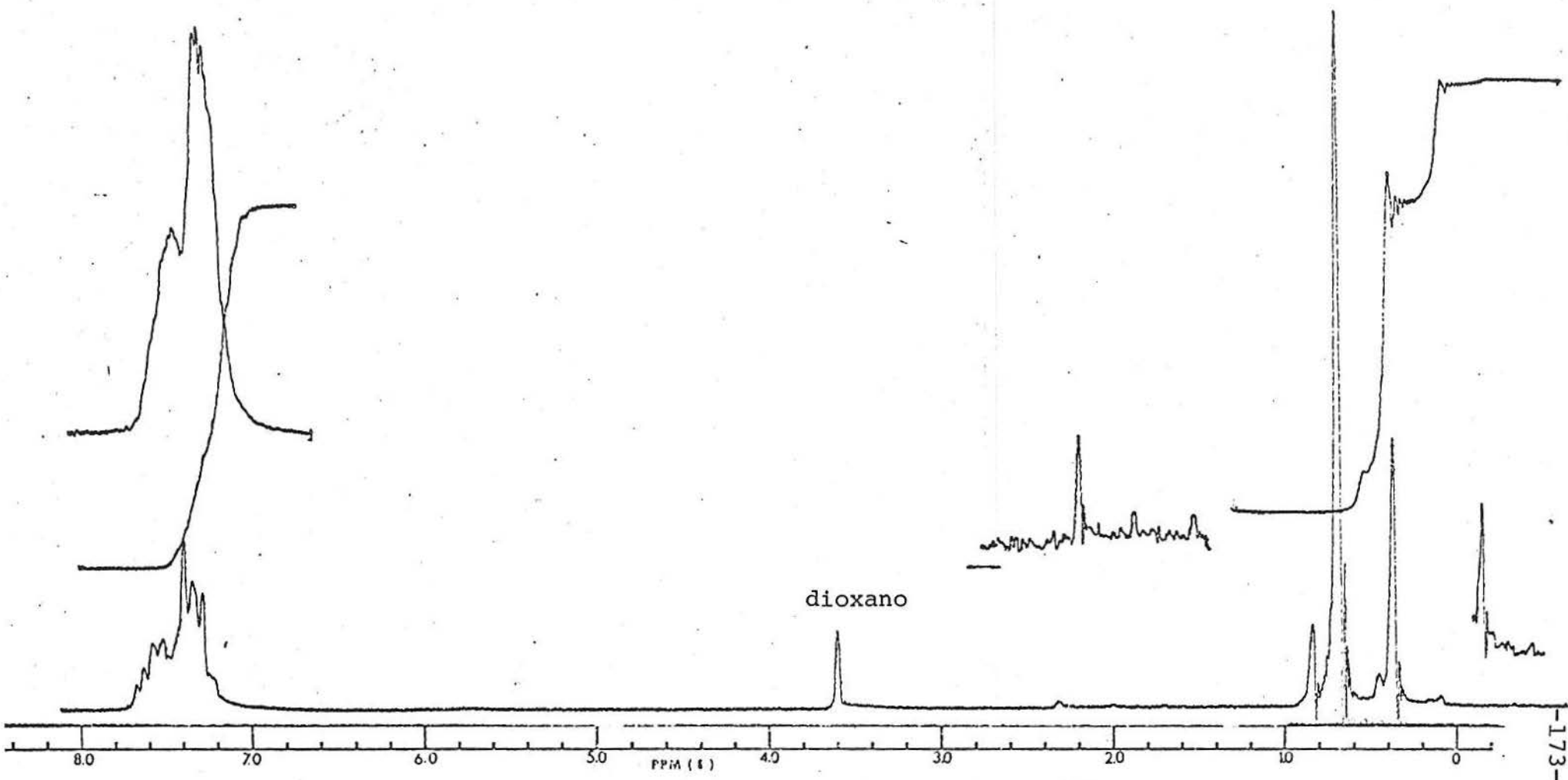


ESPECTRO E-61 : COMPOSTO 41



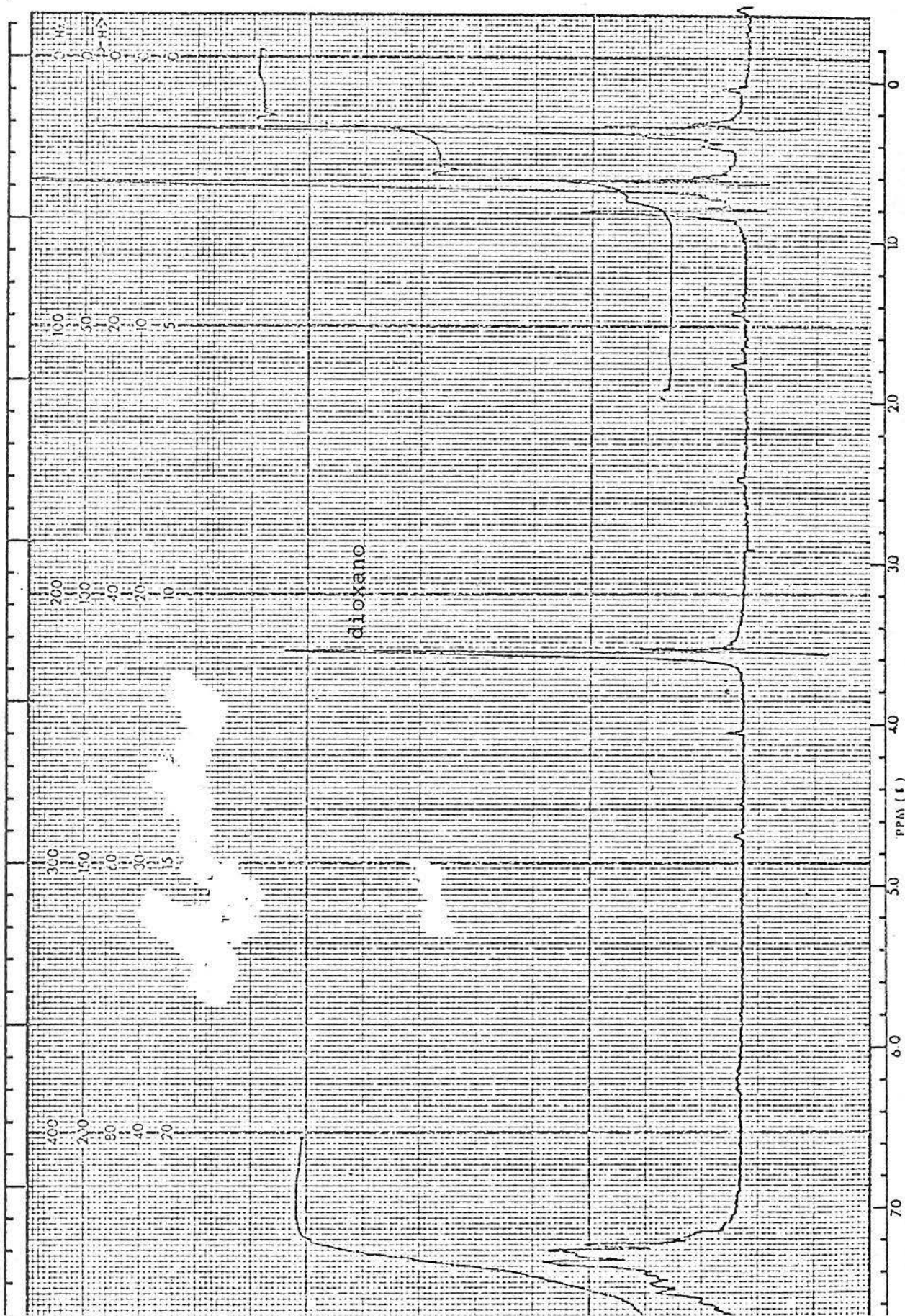
ESPECTRO E-62 : (hidrólise de 28, 3hs à atmosfera ambiente em CCl_4)

"Composto 28 puro → Espectro E-1"



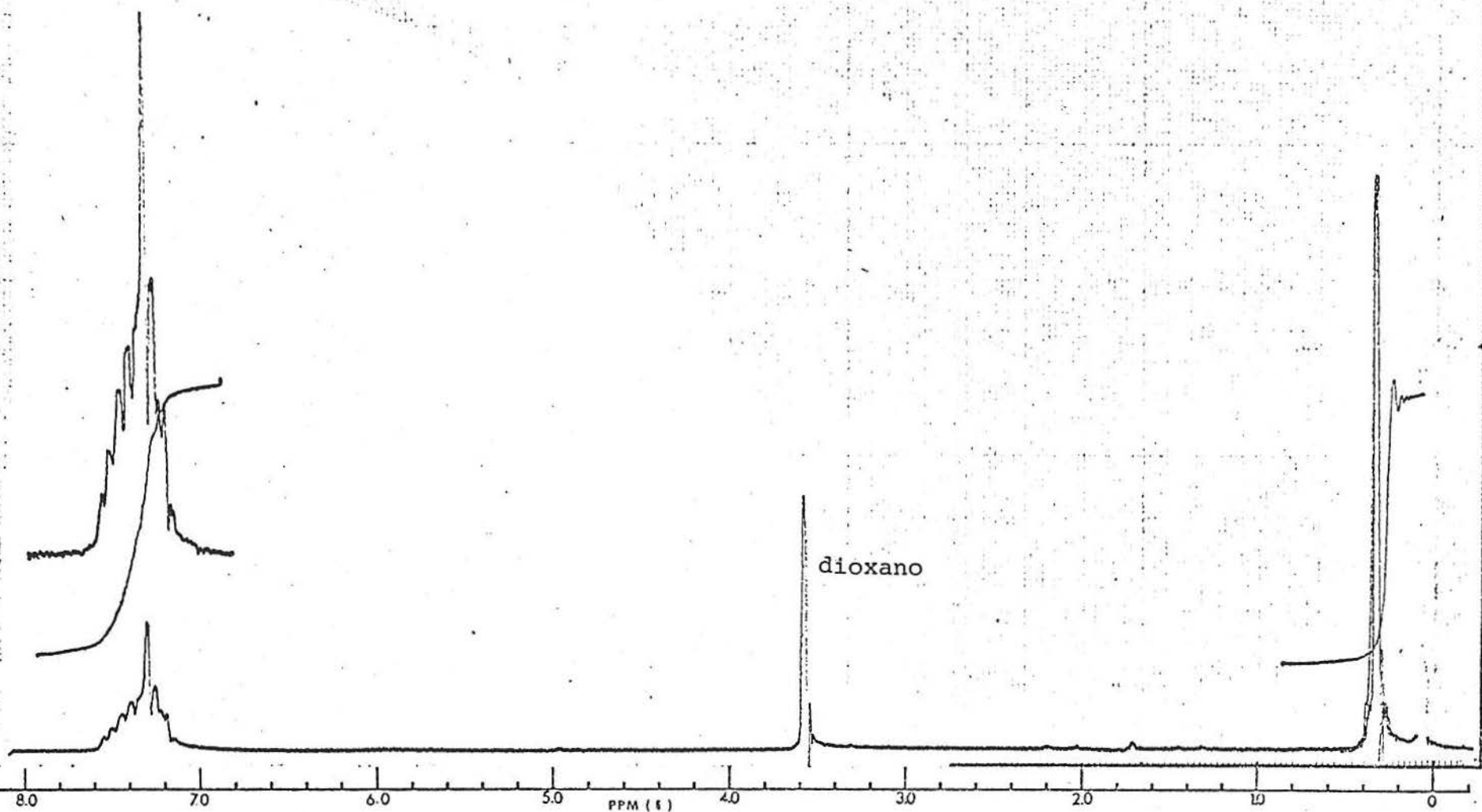
ESPECTRO E-63 (hidrólise de 28, 12hs à atmosfera ambiente em CCl_4)

"Composto 28 puro → Espectro E-1"

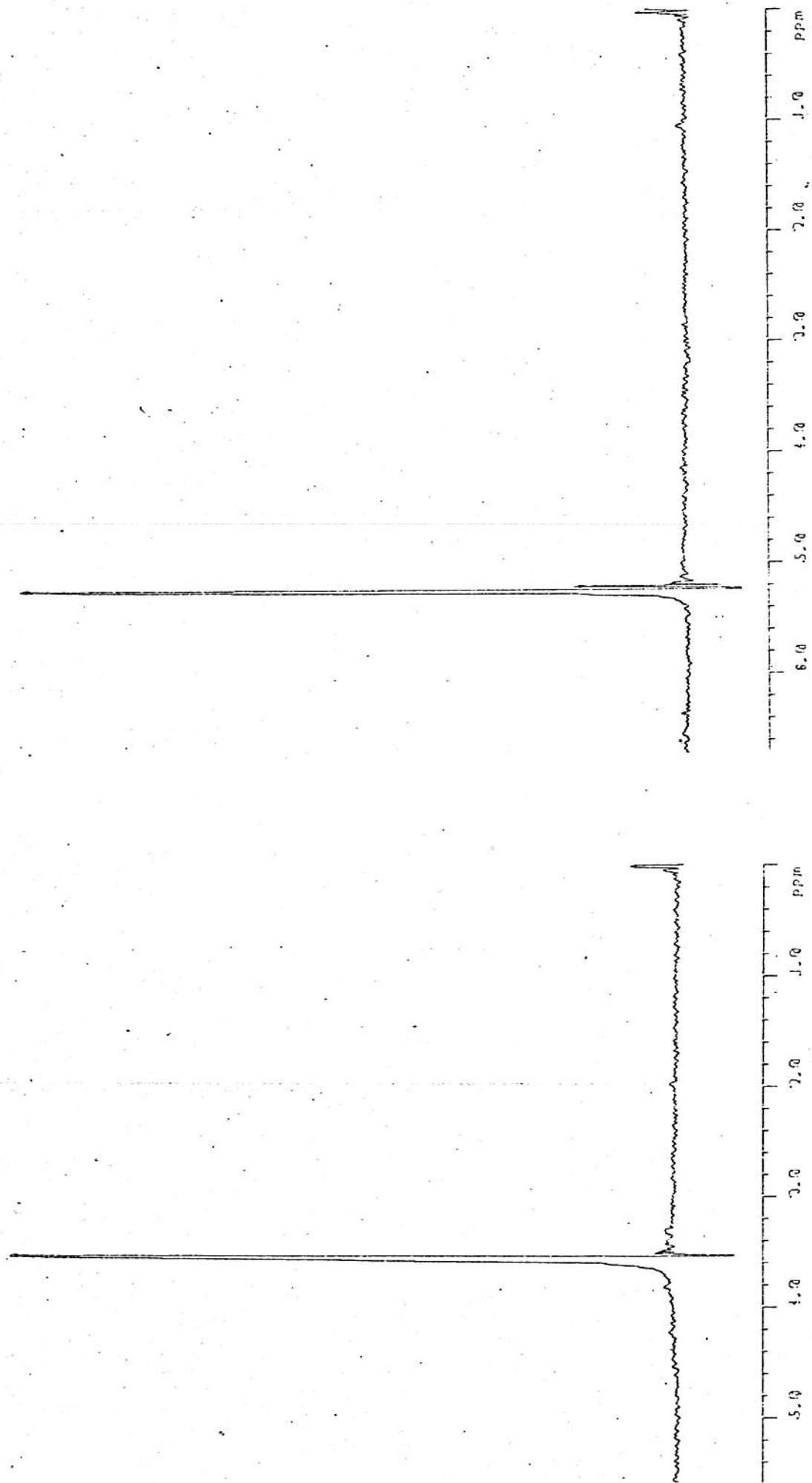


ESPECTRO E-64 (hidrólise de 28, 24hs à atmosfera ambiente em CCl_4)

"composto 28 puro" → Espectro E-1"



ESPECTRO E-65 (hidrólise total de 28; transformado no siloxano 41)



ESPECTROS E-66 e E-67 (Respectivamente 1,4-dioxano e CH_2Cl_2 , empregados como referência interna)