

*o cat.*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

x  
INSTITUTO DE QUÍMICA

*"Este exemplar corresponde  
a redação final da tese  
defendida por Marco  
Aurílio Moreira Mouta e  
aprovado pela comissão  
julgadora"*

*sem fins*

"SÍNTESE DE ALILSILANOS ATRAVÉS DA REAÇÃO  
DE ACETATOS TERCIÁRIOS ACÍCLICOS COM  
DIMETILFENILSILIL CUPRATO DE LÍTIO

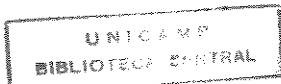
MARCO AURÉLIO MOREIRA MOUTA *nt*

Tese de Mestrado

Orientador : Dr. DÉCIO MARCHI JÚNIOR *nt*

CAMPINAS

1990



## INDICE

RESUMO

SUMMARY

ABREVIÇES E SIMBOLOS

CAPITULO 1

1- INTRODUÇAO

PARTE A : ORGANOSILANOS

1.1-DEFINIÇAO .....	01
1.2-NOMENCLATURA .....	01
1.3-PROPRIEDADES FISICAS DOS COMPOSTOS DE SILICIO.....	02
1.3.1-FORÇA DE LIGAÇAO .....	02
1.3.2-ELETRONEGATIVIDADE.....	03
1.4-EFEITO $\beta$ .....	05
1.5-ASPECTO QUIMICO.....	07
1.5.1-ORGANOSILANOS.....	07
1.5.2-ALILSILANOS.....	09
1.6-PREPARAÇAO DE ALILSILANOS.....	14
A) SILILAÇAO DE ESPÉCIES ALILMETALICAS.....	14
B) CICLOADIÇAO DE DIELS-ALDER.....	15
C) SILILAÇAO REDUTIVA.....	16
D) 1,4-HIDROSILILAÇAO CATALISADA DE 1,3-DIENOS.....	17
E) REAÇAO DE GRIGNARD ASSIMETRICA CATALISADA POR PALADIO..	18
F) CONDENSAÇAO DE WITTIG/SEYFERTH.....	19
G) ATRAVÉS DO $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CuLi.LiCN}$ .....	20

PARTE B : COMPOSTOS ORGANOCOBRE.....	21
OBJETIVOS.....	26
CAPITULO 2	
2-DISCUSSÃO SOBRE A PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANO- CUPRATO DE LÍTIO	
2.1-DISCUSSÃO SOBRE AS ETAPAS ENVOLVIDAS.....	29
2.2-ASPECTO SOBRE O BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO.....	34
CAPITULO 3	
3-PREPARAÇÃO DOS REAGENTES	
3.1-PREPARAÇÃO DA BENZALACETONA.....	38
3.2-PREPARAÇÃO DOS ORGANOMETÁLICOS	
3.2.1-FENIL LÍTIO.....	39
3.2.2-ORGANOMAGNÉSIO.....	40
3.3-PREPARAÇÃO DOS ALCÓOIS ALÍLICOS TERCIÁRIOS.....	41
3.3.1-PREPARAÇÃO DO 2-FENIL-3-BUTEN-2-OL.....	43
3.3.2-PREPARAÇÃO DO 2-FENIL-3-PENTEN-2-OL.....	45
3.3.3-PREPARAÇÃO DO 2-FENIL-3-METIL 3-BUTEN-2-OL.....	47
3.3.4-PREPARAÇÃO DO 2,4-DIFENIL-3-BUTEN-2-OL.....	48
3.3.5-PREPARAÇÃO DO 2-FENIL-4-METIL 3-PENTEN-2-OL.....	50

## CAPITULO 4

### 4-ACETILACBES

4.1-ASPECTOS GERAIS.....	52
4.2-ACETILACAO DO 2-FENIL-3-BUTEN-2-OL.....	55
4.3-ACETILACAO DO 2,4-DIFENIL-3-BUTEN-2-OL.....	57
4.4-ACETILACAO DO 2-FENIL-3-PENTEN-2-OL.....	58
4.5-ACETILACAO DO 2-METIL-3-BUTEN-2-OL.....	59
4.6-ACETILACAO DO 2-FENIL-3-METIL-3-BUTEN-2-OL.....	61
4.7-ACETILACAO DO 2-FENIL-4-METIL-3-PENTEN-2-OL.....	63

## CAPITULO 5

### 5-REACBES DO REAGENTE BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LITIO COM OS ACETATOS TERCIARIOS

5.1-ASPECTOS GERAIS.....	64
5.1.1-INCONVENIENCIA DOS ALILSILANOS CONTENDO O GRUPO DIMETILFENILSILIL.....	67
5.1.2-ESCOLHA DOS ACETATOS COM SUBSTRATOS.....	67
5.1.3-MECANISMOS DAS REACBES DE CUPRATOS.....	68
5.2-REACAO DO SILILCUPRATO COM O 2-ACETOXI-2-FENIL 3-BUTENO..	69
5.3-REACAO DO SILILCUPRATO COM O 2-ACETOXI-2-FENIL 3-PENTENO.	74
5.4-REACAO DO SILILCUPRATO COM O 2-ACETOXI-2-METIL 3-BUTENO..	78
5.5-REACAO DO SILILCUPRATO COM O 2-ACETOXI-2-FENIL-3-METIL-3-BUTENO.....	80
5.6-TENTATIVA DE REACAO DO SILILCUPRATO COM O 2-ACETOXI-2,4-DIFENIL-3-BUTENO.....	82
6-CONCLUSAO.....	84
7-PARTE EXPERIMENTAL.....	86

## RESUMO DO TABALHO DE TESE

A reação entre acetatos alílicos terciários e o dimetilfenilsilil cianocuprato de lítio constitui um método, desenvolvido por Fleming e Marchi, para a obtenção de alilsilanos havendo, por vezes, vantagens sobre métodos mais comumente empregados como a reação de Seyferth.

Estudou-se, portanto, tais reações com variações de substituintes nos acetatos alílicos terciários, para observações de influências estéricas e eletrônicas frente ao sililcuprato. Alguns alilsilanos obtidos apresentaram isômeros geométricos, os quais foram isolados e identificados. A caracterização dos compostos foi feita por espectrometria de RMN- $H^1$ , I.V. e E.M.

Para obtenção dos acetatos alílicos terciários, utilizou-se cetonas como material de partida as quais foram transformadas a álcoois por meio da reação com organometálicos apropriados. Os álcoois, por sua vez, foram convertidos a acetatos com o auxílio do catalisador 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP) que propiciou altos rendimentos a essa etapa do processo.

As sínteses dos alilsilanos foram regioselectivas o que configura grande vantagem ao método. Com esse estudo ganha-se uma maior perspectiva de extensão dessas reações com outros substratos.

## SUMMARY

The reaction between tertiary allyl acetate and the reagent phenyldimethyl silyllithium cuprate is a method, developed by Fleming and Marchi, to obtain allylsilanes, having some advantages on other usual method like the Seyferth reaction.

We studied these reactions with several substituted groups in the tertiary allyl acetates, to observe steric and electronic influences with the silyl cuprate reagent. Some allylsilanes obtained showed geometric isomers, which were isolated and identified. The characterization of these compounds were made by spectrometry of NMR- $H^1$ , I.R and M.E.

To obtain the tertiary allyl acetates we used Ketones which were converted to alcohols by the reactions with appropriate organometallics. The alcohols were converted to acetates using the catalyst 4-DMAP with good yields

The allylsilanes synthesis were regioselectives which gives high advantage to the method. This study show a perspective of extension of this reaction with other substrates.

# CAPITULO 1

## 1-INTRODUÇÃO

### A) ORGANOSILANOS

#### 1.1 - Definição<sup>1</sup>

Organosilanos são compostos que contêm pelo menos um grupo orgânico ligado diretamente ao silício pelo carbono excluindo compostos tais como  $H_3SiCN$ .

#### 1.2 - Nomenclatura<sup>1</sup>

Silanos - O composto  $SiH_4$  é denominado silano. Compostos tendo a fórmula geral  $H_3Si(SiH_2)_nSiH_3$ , onde os hidrogênios podem ser substituído por grupos R, serão chamados dissilanos, trissilanos, etc conforme o número de átomos de silício presentes. Compostos de fórmula geral  $Si_nH_{2n+2}$  terão o nome genérico de silanos.

Siloxanos - Compostos tendo fórmula geral  $H_3Si(OSiH_2)_nOSiH_3$ , onde os hidrogênios podem ser substituídos por grupos R, serão

chamados dissiloxanos, trissiloxanos, etc conforme o número de átomos de silício presentes, recebendo o nome genérico de siloxano.

Hidroxiderivados - São aqueles em que o grupo hidroxila está ligado a um átomo de silício, sendo nomeados pela adição dos sufixos ol, diol, triol, etc.

Exemplos :  $\text{H}_3\text{SiOH}$  - silanol ;  $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  - silanodiol.

### 1.3 - Propriedades físicas dos compostos de silício<sup>2</sup>

A utilidade do silício em síntese orgânica depende de três fatores principais : sua relativa força de ligação com outros elementos, sua relativa eletronegatividade e o envolvimento de seus orbitais p de valência e orbitais d vazios.

#### 1.3.1 - Força de ligação

A tabela I indica as energias aproximadas de dissociação das ligações Si-X e C-X contida nos compostos.

Em princípio, pode ser visto que as ligações silício-oxigênio e silício-fluor são as mais fortes e as ligações do carbono com o hidrogênio e carbono são mais fortes que as respectivas ligações com o silício.



LIGAÇÃO	COMPOSTO	D(KJ/mol)	LIGAÇÃO	D(KJ/mol)
Si-C	Me <sub>4</sub> Si	318	C-C	334
Si-H	Me <sub>3</sub> SiH	339	C-H	420
	Cl <sub>3</sub> SiH	378		
Si-O	Me <sub>3</sub> SiOMe	531	C-O	340
	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O	812		
Si-N	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH	320	C-N	335
Si-F	Me <sub>3</sub> SiF	807	C-F	452
Si-Cl	Me <sub>3</sub> SiCl	471	C-Cl	335
Si-Br	Me <sub>3</sub> SiBr	403	C-Br	268
Si-I	Me <sub>3</sub> SiI	322	C-I	213

Energias aproximadas de dissociação das ligações Si-X e C-X

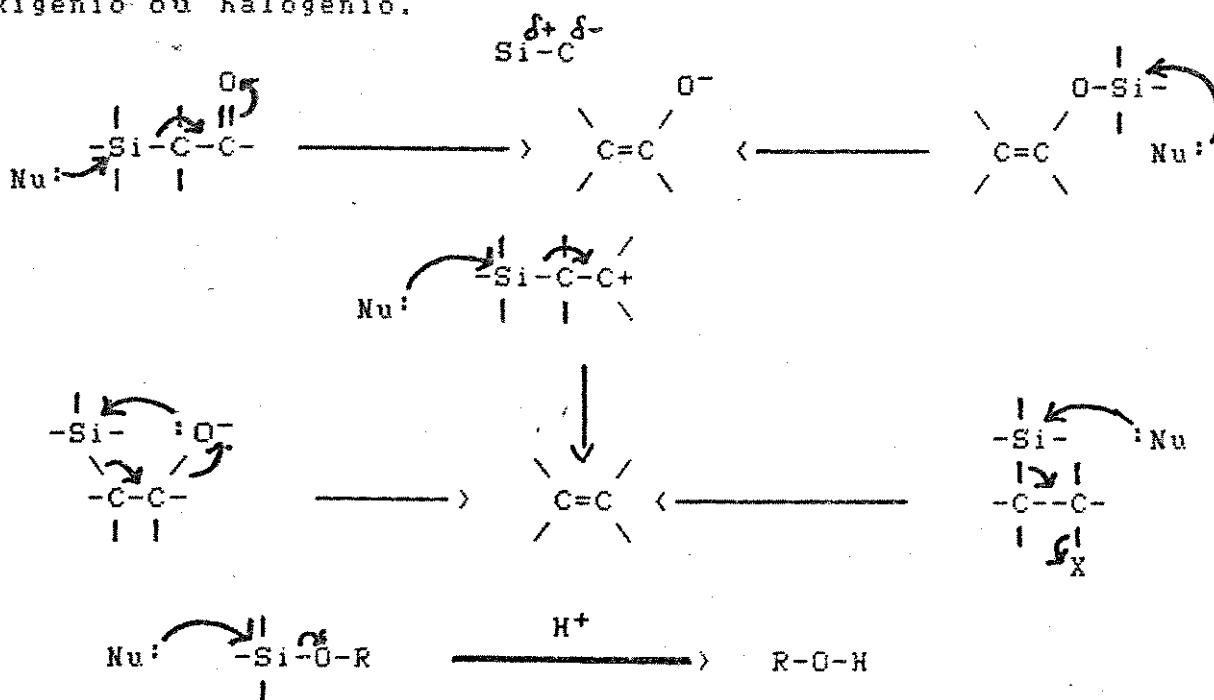
Tabela I

### 1.3.2 - Eletronegatividade

A eletronegatividade relativa pode ser estabelecida por várias escalas, sendo todas de alguma forma empírica.

Pelas escalas usuais, o silício sempre aparece como sendo mais eletropositivo que o carbono, resultando uma forte polarização da ligação carbono-silício e uma tendência a um ataque nucleofílico sobre o silício. Vemos que esta ligação é relativamente estável frente a fissão homolítica, no entanto é mais facilmente clivada por reagentes iônicos, por ataque eletrofílico

sobre o carbono ou por ataque nucleofílico sobre o silício que levam à clivagem heterolítica especialmente quando a parte contendo carbono é um bom grupo de saída e o nucleófilo atacante é o oxigênio ou halogênio.

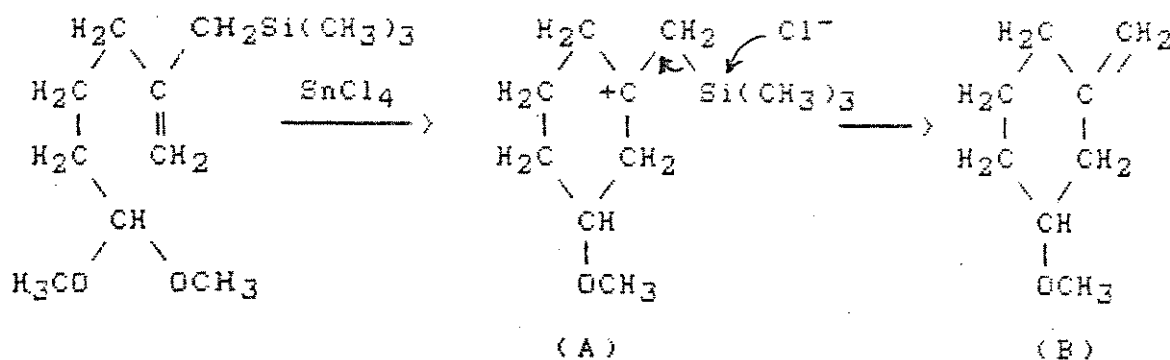


Esquema I

Visto que ligações carbono-hidrogênio clivam no mesmo sentido,  $\text{C}^-\text{H}^+$ , que a ligação carbono-silício,  $\text{C}^-\text{Si}^+$ , tem-se uma boa indicação para prever-se o comportamento da ligação C-Si. Por exemplo, como ligações Ar-H quebram com tratamento com eletrófilos tais como bromo, assim também ocorre à ligação C-Si.

é observado comumente que quando a ligação C-H é quebrada particularmente por um reagente iônico, a correspondente ligação  $\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$  sofrerá clivagem pelo mesmo reagente de maneira mais fácil. Esta observação é feita ao comparar-se as ligações C-Si e C-H no mesmo meio químico. Em tais condições, a ligação

C-Si é a mais reativa frente a nucleófilos/bases como oxigênio e halogênios, enquanto a ligação C-H é a mais reativa frente a nucleófilos/bases como carbono e nitrogênio<sup>3</sup>. Essa especificidade é bastante útil. Assim o grupo trimetilsilila (Esquema II) é perdido pelo intermediário A, para dar somente o composto com uma dupla ligação exocíclica, B, enquanto o correspondente composto com hidrogênio em lugar do silício daria as três possíveis olefinas<sup>4</sup>.



Esquema II

#### 1.4 - Efeito $\beta$

De uma maneira geral o grupo  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}-$  oferece um alto efeito estabilizador a um centro adjacente deficiente de elétrons, através de um efeito elétron doador. O mecanismo pelo qual, isto ocorre é atribuído a hiperconjugação  $(p-\sigma)^2$ .



Esquema III

O envolvimento proposto da ponte Si-C (configuração D) pode ser entendido considerando o alto grau de polarização da ligação  $\sigma_{\text{Si-C}}$ , isto assegura um alto coeficiente sobre o carbono o que resulta em um aumento da habilidade para estabilizar um centro adjacente carente de elétrons através de uma sobreposição de orbitais. Da mesma forma, o orbital ligante Si-C tem maior energia que os orbitais ligantes H-C ou C-C e a energia envolvida com os orbitais p vazios (ou  $\pi$  incompleto) é melhor (configuração C).

Estudos de solvólise de derivados apropriados substituídos tem sido usado para observar a magnitude do efeito  $\beta^5$ . Sommer e Baughman<sup>6</sup> observaram que a solvólise do 2-clorotrimetilsililetano via um íon carbônio é 6,6 vezes mais rápida que o cloreto de terc-butila (80 % etanol). Esta comparação mostrou que um grupo  $\beta$ -trimetilsilila auxilia uma melhor solvólise que dois grupos  $\alpha$ -metil, evidenciando a participação do grupo vizinho.<sup>7,8</sup>

Hiperconjugação como toda forma de conjugação requer coplanaridade, Lambert e Finzel acharam que a velocidade de solvólise do trifluoroacetato de ciclo-hexila é aumentada pela presença do grupo  $\beta$ -trimetilsilil nas posições cis ou trans, com uma maior influência no caso do isômero trans<sup>9</sup>.

Crê-se que possivelmente esta configuração ( $p-\sigma$ )<sub>n</sub> possa contribuir em grande parte no enfraquecimento da ligação silício-carbono e assim promover um processo de clivagem que é frequentemente envolvido nas reações de  $\beta$  funcionalização de organosilanos<sup>2</sup>.

## 1.5- Aspecto Químico

### 1.5.1- Organosilanos

Durante os últimos 15 anos tem havido um grande aumento na exploração da química dos compostos organosilanos decorrente da sua utilidade em síntese orgânica<sup>2,3</sup>. A química dos organosilanos é baseada na sua utilidade como grupo protetor, no efeito estabilizador do grupo silila em íons carbônio e carbânions e na estabilidade da ligação carbono-silício que pode ser clivada sob ação de reagentes nucleófilos e eletrófilos em condições relativamente brandas, isto é, a facilidade de dessililação<sup>10</sup>. A reação procedendo com clivagem da ligação silício-carbono sob ação de eletrófilos é de especial interesse para síntese orgânica<sup>2,3</sup>.

O uso de compostos organosilício como reagentes e como intermediários em síntese orgânica é, em particular devido aos resultados, com significativos sucessos, na aplicação de tais compostos para a formação de novas ligações carbono-carbono,

o que é, ainda hoje, um dos maiores problemas da química orgânica. A conveniência do método para efetuar tais ligações nas séries alifáticas pode ser vista em comparação a métodos convencionais os quais utilizam compostos organometálicos (reação de Wurtz e Grignard) havendo nesses casos certas desvantagens e limitações<sup>11</sup>. Destacam-se reações intervindas por ácidos de Lewis sob organosilanos envolvendo a clivagem da ligação Si-C e a formação de novas ligações C-C<sup>12</sup>.

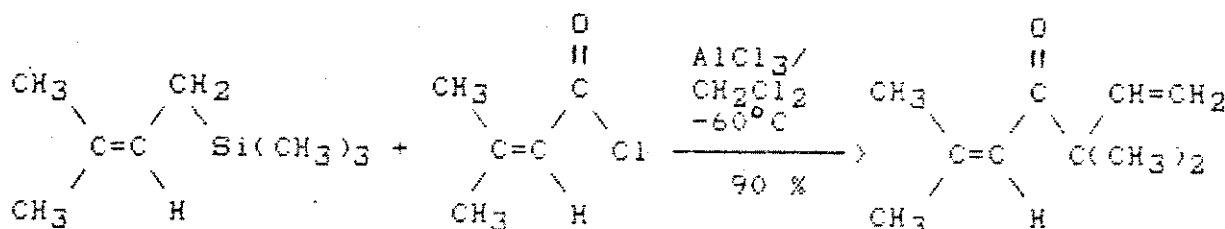
A literatura sobre o uso de tetraorganosilanos como fontes de grupos orgânicos mostrou que essas reações procederam, como norma, a temperatura abaixo de 0°C. Nessas condições, reações laterais (polimerização, isomerização, etc), em geral, não costumam ocorrer e assim a transferência do grupo orgânico é efetivo com alta seletividade. Isto é especialmente importante na síntese de moléculas complexas, incluindo compostos naturais. A regioquímica possibilita fazer-se reações em compostos contendo grupos funcionais. Estudos sobre a aplicação de tetraorganosilanos como reagente de alquilação em síntese orgânica tem sido feito mormente durante a última década e maior sucesso tem sido atingido nesse curto período<sup>12</sup>.

Os métodos sintéticos mais úteis são aqueles baseados na transferência de resíduos insaturados tais como grupos alila, vinila, homoalila, propargila, acetilênicos e alenos. Tem-se notado, ainda, que grupos alquila saturados são também capazes de serem transferidos de um átomo de silício para um átomo de carbono. Métodos para síntese de cetonas de séries saturadas, acetilênicas e alênicas, bem como cetonas insaturadas, aldeídos

insaturados, álcoois, éteres e epóxidos são baseados nessas reações<sup>12</sup>.

Essas novas rotas possibilitam a preparação de compostos naturais os quais são de difícil obtenção pelos métodos convencionais empregados, já que há vários fatores e etapas onde o procedimento é complicado resultando em baixos rendimentos dos produtos desejados.

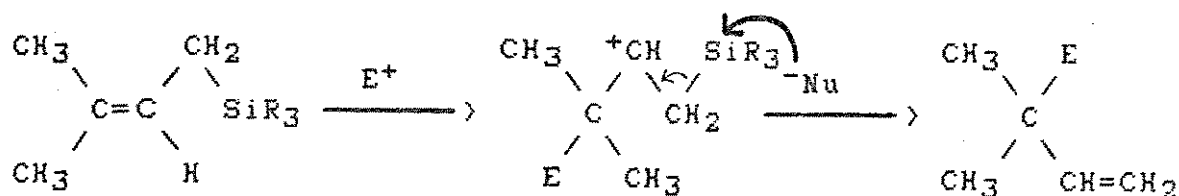
Pode-se exemplificar tais sínteses através da preparação da artemesia cetona (3,3,6-trimetil-1,5-heptadien-4-ona) a qual é obtida com 90% de rendimento<sup>13</sup>. (Esquema IV)



Esquema IV

### 1.5.2- Alilsilanos

Sabe-se muito bem que alilsilanos são intermediários amplamente empregados em síntese orgânica<sup>2,3,4</sup>. Reagindo com um grande número de eletrófilos onde o eletrófilo ataca o carbono para dar produtos de substituição com rearranjo alílico (reação  $S_E^1$ ), (Esquema V).

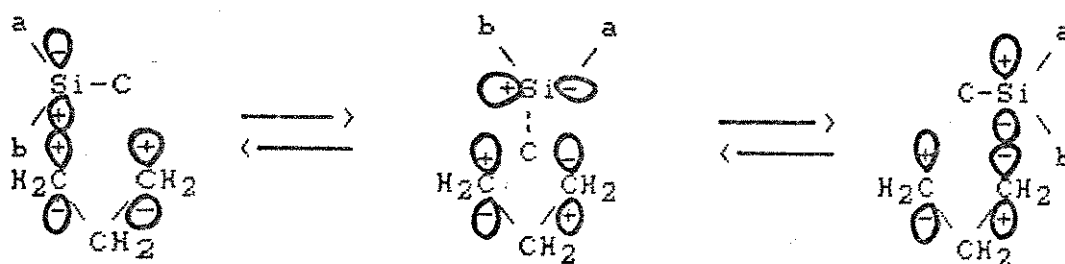
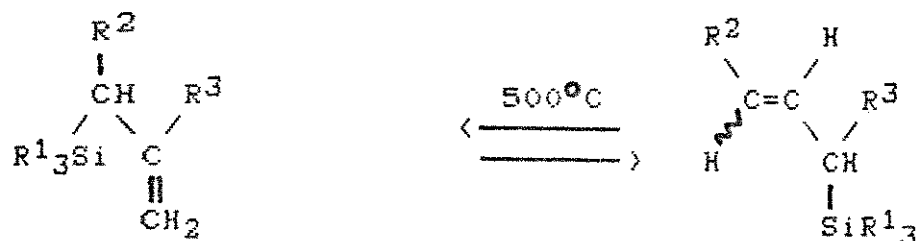


ESQUEMA V

A reação de um aliilsilano com um eletrófilo é usualmente regioespecífica, dando um único produto, enquanto que o correspondente reagente de Grignard alílico assimétrico leva a uma mistura de produtos alílicos<sup>3</sup>.

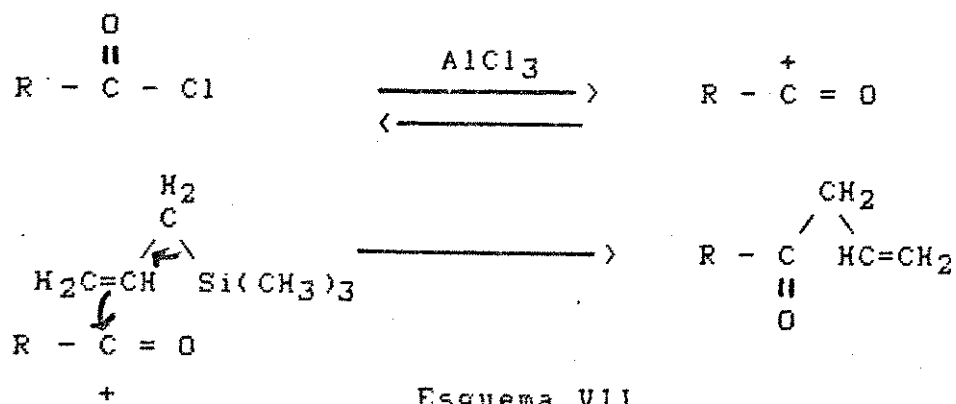
Aliilsilanos simples são normalmente regioes- táveis a temperatura ambiente, mas podem sofrer rearranjo térmico 1,3-sigmatrópico a altas temperaturas. A ativação energética des- te processo é na ordem de 210 KJ/mol, uma energia consideravel- mente menor que a energia de dissociação da ligação Si-C de valor de 300 KJ/mol. O rearranjo é considerado como concertado pelo or- bital simétrico controlado pela migração do silício envolvendo um orbital antissimétrico 3p, levando a outro aliilsilano. Total in- versão de estereoquímica do silício é observado. Este caminho me- canístico é seguido presumivelmente porque as ligações de menor energias tais como Si-O podem ser formadas necessitando menor energia de ativação para tal formação, o que concede estabilidade ao intermediário trigonal bipiramidal. (Esquema VI)





Esquema VI

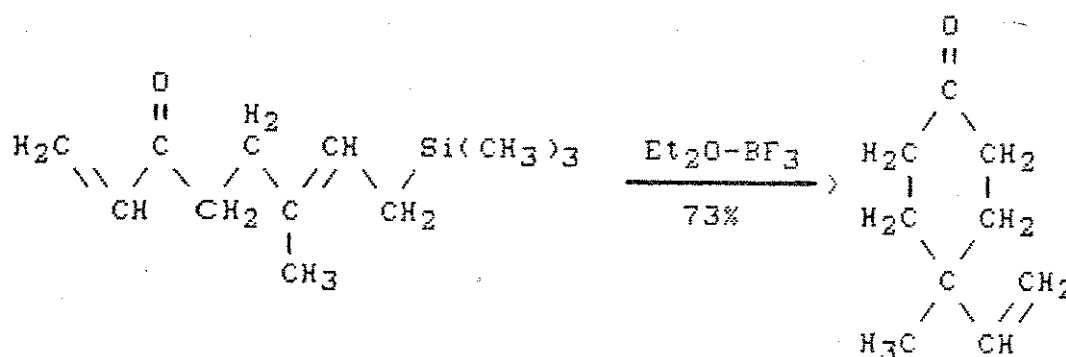
A reação de grupos orgânicos eletrofílicos com alilsilanos ocorre na presença de ácidos de Lewis, originando novas ligações carbono-carbono<sup>12</sup>. (Esquema VII)



Esquema VII

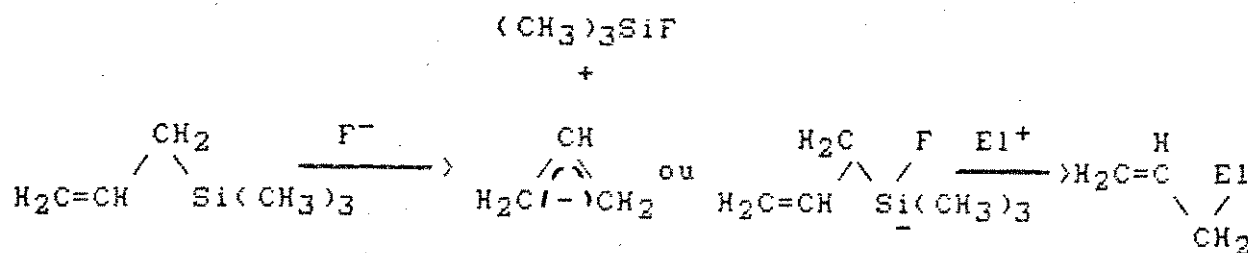
Recentemente o uso de compostos organosilanos, em especial alilsilanos, como reagentes e intermediários

sintéticos tornou-se um poderoso instrumento na estratégia direta para confecção de sistemas cíclicos especialmente de forma estereoseletiva<sup>14</sup>. (Esquema VIII)



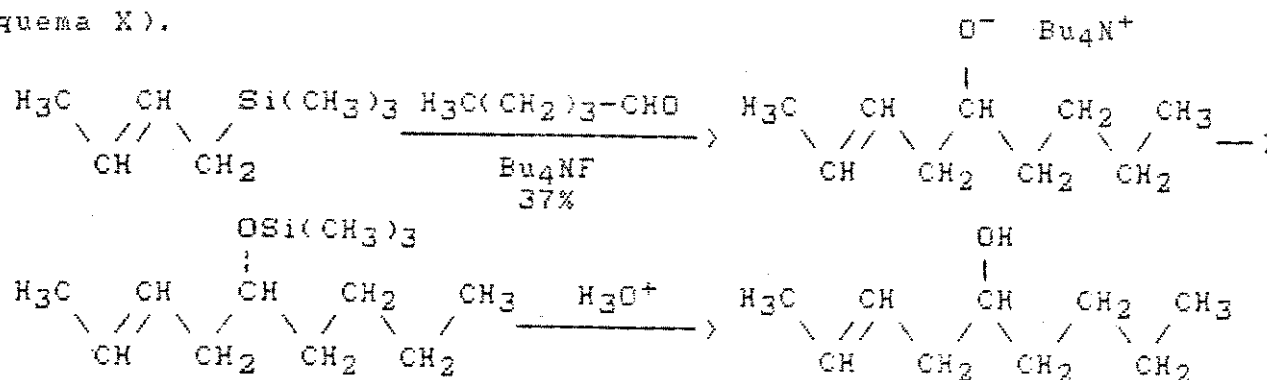
Esquema VIII

Por outro lado, alilsilanos podem ser atacados por íons fluoretos para formação de ânions alílicos (esquema IX), devido a grande força da ligação Si-F, que é uma das mais fortes da química orgânica (135 KJ/mol). Conforme relatado por Sakurai e outros<sup>15</sup> em 1978, a ligação alílica carbono-silício é clivada pelo uso do fluoreto de tetra n-butilamônio (TBAF) originando uma nova espécie alílica aniônica, a qual reage seletivamente com compostos carbonilados (mas não reage com nitrilas, éster e epóxidos) para formação de silil éter homoalílico.



ESQUEMA IX

O sistema com íon fluoreto descrito acima (Esquema IX) tem grandes vantagens sobre outros reagentes alílicos carbaniônicos (Li, Mg). Assim, com sistemas alquílicos substituídos, a adição em grupos carbonílicos ocorre preferencialmente no carbono terminal menos impedido na posição alílica (em contraste com a adição de alílsilanos na presença de ácidos de Lewis), (Esquema X).



Esquema X

Com compostos carbonílicos  $\alpha, \beta$ -insaturado, tais adições com íon fluoreto levam a adição 1,2<sup>15</sup>.

Um estudo mais detalhado foi feito por Majetic e outros, comparando alilações com alílsilações e organocobre<sup>16</sup>. Conforme esperado, alilações com organocobre dependem muito mais do substrato<sup>17</sup>, enquanto que a regioselectividade nas acilações com alílsilanos dependem do fator estérico da enona usada.

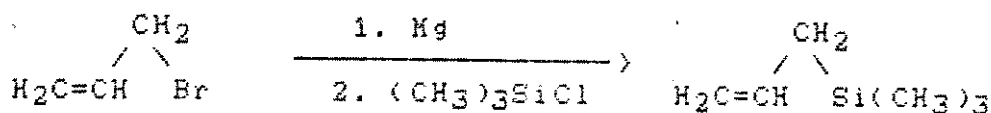
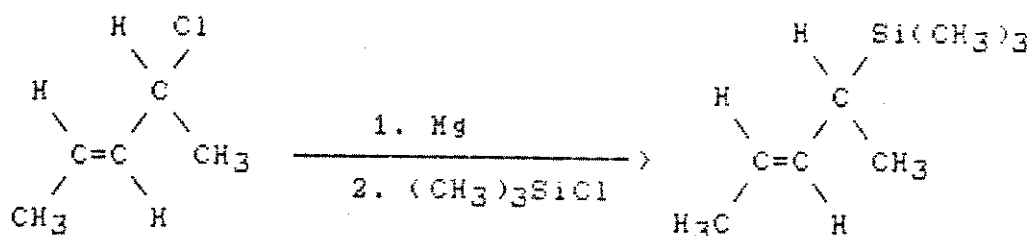
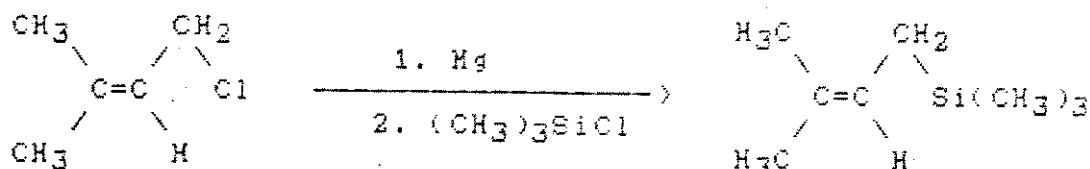
Enfim, inúmeros exemplos de alílsilanos como intermediários em síntese são encontrados na literatura, sendo que tais utilizações tendem a um aumento progressivo.

### 1.6- Preparação de Alilsilanos

Vários métodos tem sido desenvolvidos para síntese de alilsilanos, a seguir comentaremos alguns bastante empregados.

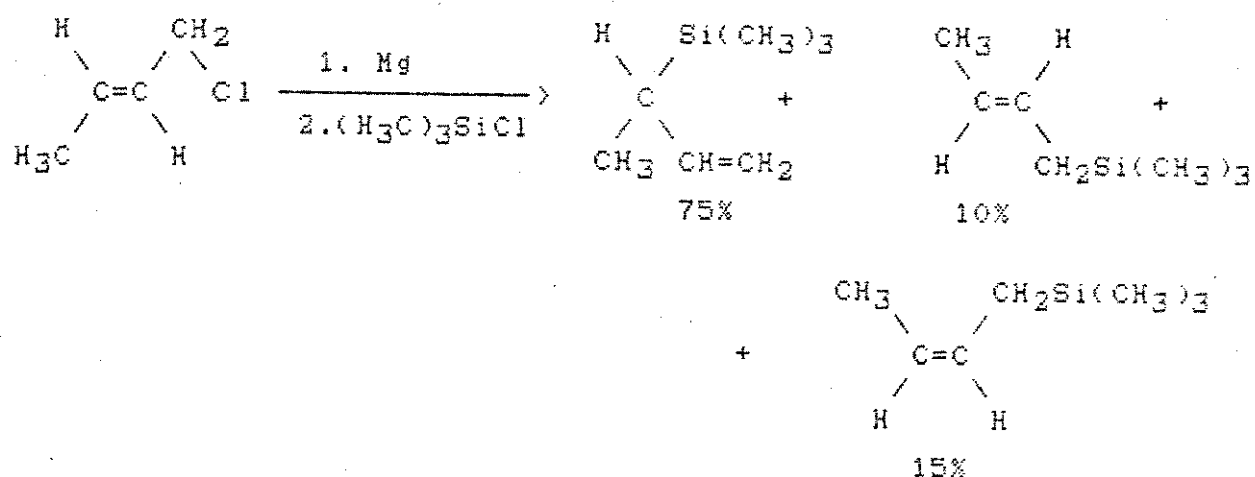
#### A) Sililação de espécies alilmetálicas<sup>18</sup>

Este é sem dúvida o método mais simples para obtenção de alilsilanos, em especial quando os alilsilanos são simétricos ou quando são impedidos estericamente e eletronicamente, (Esquema XI).



Esquema XI

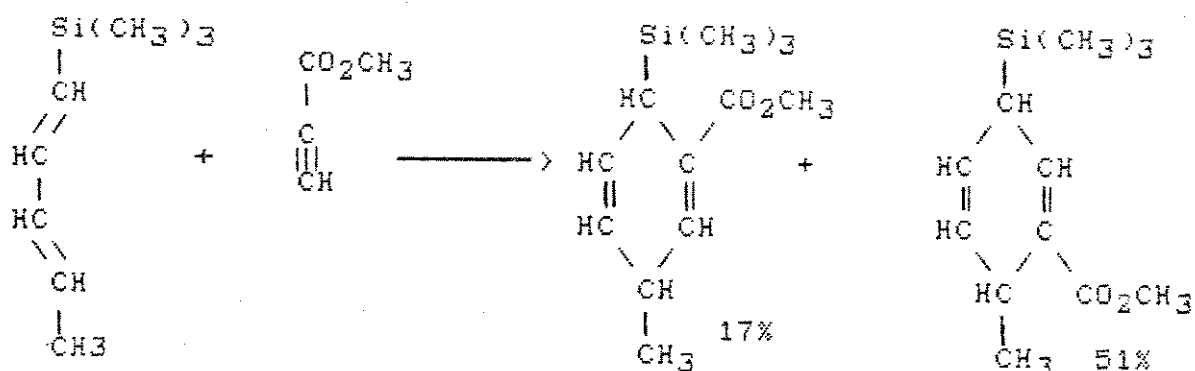
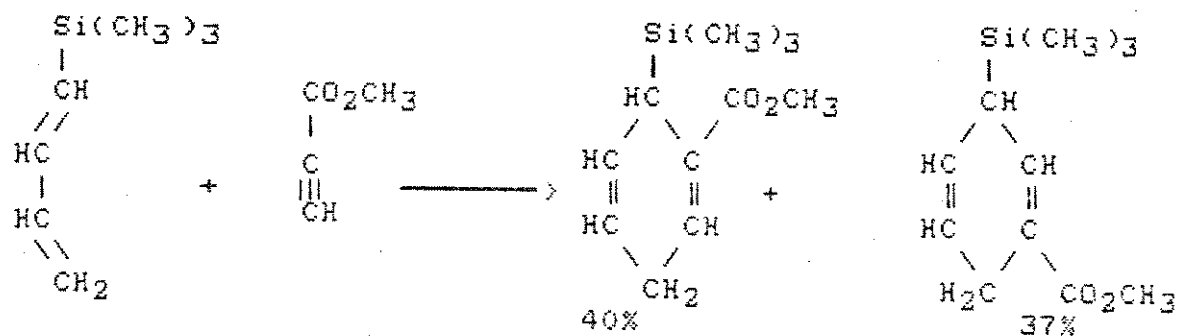
Em alguns casos a regioselectividade pode ser um problema<sup>19</sup> e a separação dos isômeros pode ser trabalhosa, (Esquema XII).



Esquema XII

### B) Cicloadição de Diels-Alder

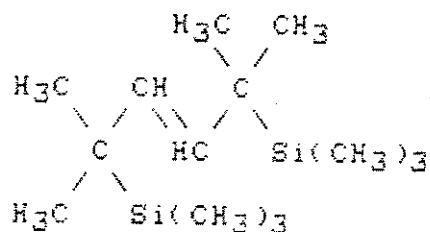
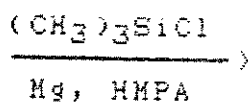
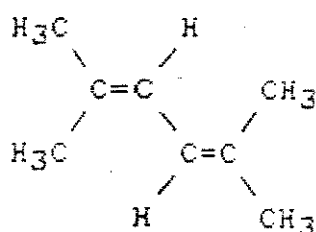
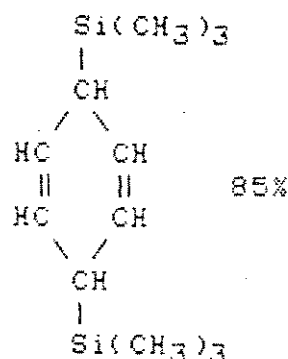
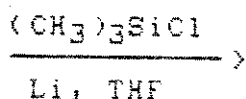
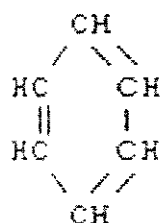
As reações de cicloadição [2+4] de vários 1,3-butadienos sililados em posição terminal têm sido estudadas e levam a alilsilanos cíclicos. O grupo silila exerce pouca influência na orientação da cicloadição<sup>20</sup> sendo que produtos regioselectivos com dienófilos não simétricos são controlados por outros substituintes no dieno. Devido a falta de efeito orientacional do grupo silila o substituinte no dieno exerceria seu maior ou menor efeito de impedimento, (Esquema XIII).



Esquema XIII

## C) Sililação redutiva

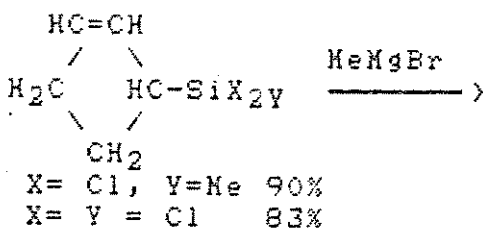
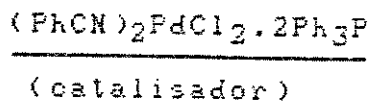
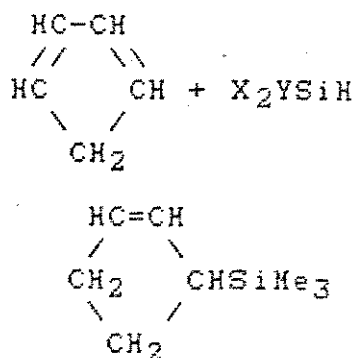
Calas, Dunoquès<sup>21</sup> e outros relataram muitos exemplos de sililação redutiva usando o sistema cloro silano metálico. Sistemas com anéis aromáticos podem sofrer um processo similar como também os alenos<sup>22</sup>, (Esquema XIV).

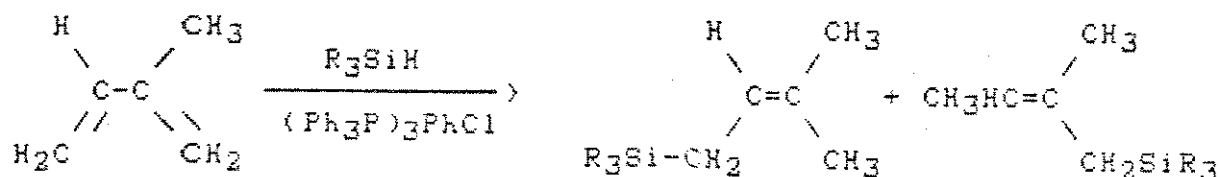


Esquema XIV

## D) 1,4-hidrosililação catalisada de 1,3-dienos

Este método tem sido usado com sucesso para a preparação<sup>23</sup> de 3-trimetilsililciclo penteno, mas é pouco útil com dienos não simétricos, como mostrado na hidrosililação do isopreno<sup>24</sup>, (Esquema XV).

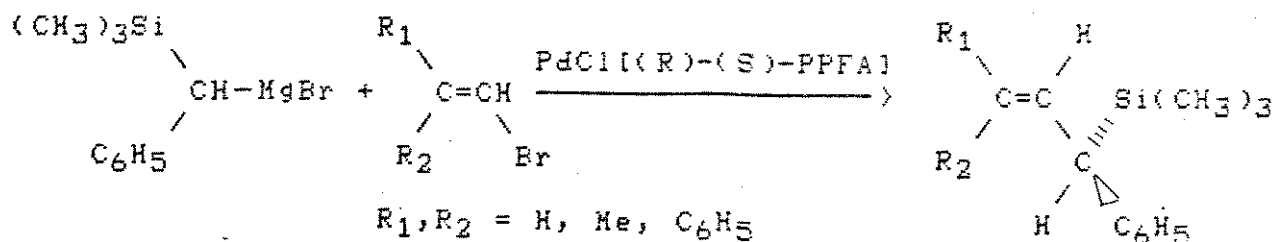




Esquema XV

E) Reação de Grignard assimétrica catalisada por Paládio<sup>25</sup>

Reação com indução assimétrica de 1-(trimetilsilil) benzil] ou [1-(trialquilsilil) etil] Grignard reagem com brometos de alquila na presença de um complexo quiral ferrocenilfosfina-paládio, dicloro [R-N,N-dimetil-1-(S)-2-(difenilfosfina ferrocenil) etilamina] paládio II (PdCl<sub>2</sub> (R,S)-PPFA); como catalisador, dando alilsilanos opticamente ativos contendo um átomo de carbono assimétrico ligado diretamente ao átomo de silício, (Esquema XVI).



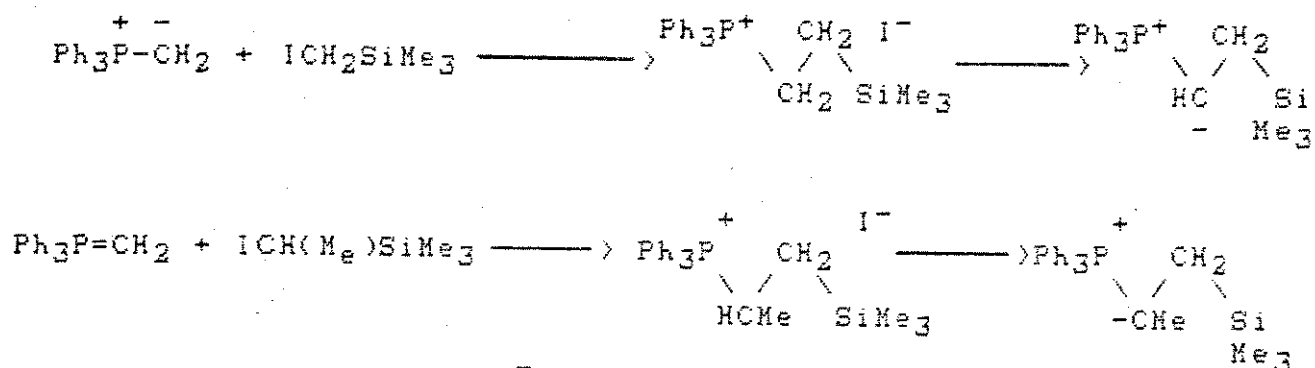
Esquema XVI



## F) Condensação de Wittig/ Seyferth

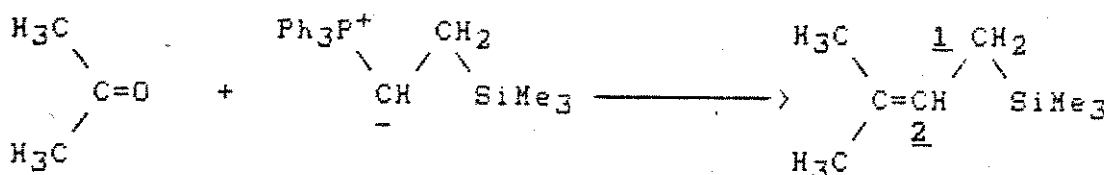
Este método descrito por Seyferth<sup>26</sup> possibilita a obtenção de uma ampla variedade de alilsilanos. O método envolve reagentes análogos ao reagente de Wittig, fazendo-o reagir com cetonas e aldeídos.

Os reagentes de Wittig, ilídeos, são preparados pela reação do metileno-trifenilfosforano com o iodometiltrimetilsilano, (Esquema XVII).



Esquema XVII

A etapa subsequente consiste da reação do ilídeo com a cetona ou aldeído, (Esquema XVIII).

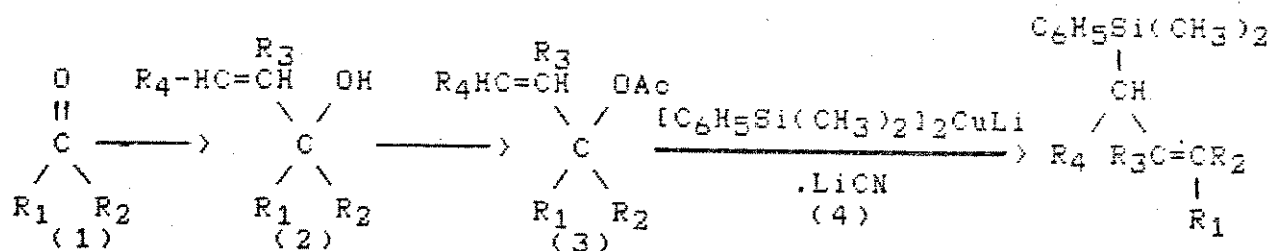


Esquema XVIII

Entretanto algumas limitações foram observadas neste método: baixos rendimentos na reação com ciclopentanona<sup>27</sup> e quando da existência de substituinte no C-2<sup>26,28</sup>; não condensação com ciclohexanona, mas agindo como base desprotonando a cetona e regenerando o sal fosfórico, além da dificuldade na preparação dos ilídeos com um substituinte no carbono 1.

### G) Através do $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$

Com intuito de suprir as limitações do método de Wittig/Seyferth, Fleming e Marchi<sup>29</sup> desenvolveram um novo método de obtenção de alílsilano, onde se converte uma cetona (1) em um acatato alílico (3) passando pelo respectivo álcool (2), para posterior reação com o reagente sililcuprato (4), (Esquema XIX)



Esquema XIX

O método inicialmente foi aplicado para acetatos terciários alílicos originários da ciclopentanona e da ciclohexanona, que reagiram por um mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , com transposição alílica. Posteriormente o método foi expandido a acetatos secundários<sup>31</sup>.

## B- COMPOSTOS ORGANOCOBRE

Compostos organocobre são aqueles que contém o átomo de cobre ligado a grupos orgânicos, sendo bastante comum a ligação com lítio, halogênios e outros grupos (CN, SCN, etc)<sup>32</sup>.

A química de organocupratos tem sido um campo de grande atividade nesses últimos 20 anos, em especial na aplicação à síntese orgânica, havendo aproximadamente 100 publicações anuais.

Normalmente, os cupratos são preparados "in situ" sem isolamento ou purificação da espécie ativa. A reação de compostos do tipo RLi com o sal CuX é o método mais comum para preparação desses reagentes.

Cupratos de lítio são reagentes muito úteis em síntese orgânica, são formulados como  $R_2CuLi$  ou  $RR^1CuLi$ , não havendo grandes conhecimentos sobre aspectos estruturais e grau de dissociação. Assim, tal formulação refere-se a unidade de fórmula mais simples e não a um estado de associação de espécies em solução<sup>32</sup>.

A preparação de cupratos é algumas vezes feita na presença de um doador adicional. Neste caso, a espécie ativada seria talvez formulada como  $(R_2CuLi)_m \cdot D_n$ .

Compostos do tipo  $R_2CuLi$  e  $RR^1CuLi$  são denominados homocupratos, sendo chamados heterocupratos os do tipo  $RCuLiX$  (onde X é halogênio ou outro grupo heteroátomo).

O principal papel desses compostos é a transferência de ligantes, levando a formação de ligação C-C. Assim, as várias reações de substituição englobam centros primários, secundários, terciários, vinílicos, acíclicos, arílicos, acetilênicos e epóxidos. Deslocamentos seguindo o caminho  $S_N2$  são observados em casos de sistemas propargílicos e alílicos (exceção feita para cloretos e brometos). A ordem de reatividade desses centros frente ao cuprato são primários > secundários > terciários<sup>33</sup>.

Somente um dos dois grupos R é normalmente convertido em produto. O segundo grupo é perdido, levando a formação de subprodutos.

A reatividade dos compostos organocobre tem sido alterada pelo controle de vários parâmetros: a natureza do sal de Cu(I) (CuX, onde X=haletos, nitrila, tiocianato, etc); a razão de CuX e R-M (sendo estequiométrica ou catalítica a quantidade de CuX); o metal envolvido (usualmente M = MgX ou Li); a presença de aditivos (algumas vezes como solubilizantes, estabilizantes ou grupos ativantes, tais como sulfatos, fosfinas e ácidos de Lewis; e finalmente a escolha do solvente (quase sempre éteres)<sup>34</sup>.

Dentro desta ampla área de organocobre salientamos, pelo seu interesse em geral, bem como em nosso trabalho, uma nova área de desenvolvimento: os organocupratos de alta ordem<sup>34</sup>. Essas espécies são diferenciadas dos cupratos de Gilman, também chamados de baixa ordem,  $R_2CuLi$ , no qual o grupo Cu contém um ligante adicional (originariamente de carga negativa). Os cupratos de alta ordem são, formalmente, sais dianiônicos Cu(I),

havendo uma maior agregação com propriedades individuais e situações potenciais em síntese<sup>34</sup>.

Lipshutz tem desenvolvido um número de misturas de cupratos de alta ordem que não só aumentam a estabilidade térmica, em comparação com os organocupratos simples, mas também têm algumas diferenças e complementação na reatividade<sup>(34)</sup>. O reagente mais estudado é o  $[\text{R}_2\text{CuCN}]\text{Li}_2$ , feito pela reação entre 1 equivalente de  $\text{CuCN}$  com 2 equivalentes do reagente organolítico. Esses reagentes são particularmente efetivos na alquilação de brometos e iodetos secundários, substratos com os quais cupratos simples,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ , reagem para dar reduções e/ou eliminação ao invés de substituição.

Consideravelmente novas informações concernentes a formação e uso de intermediários organossilício em síntese, os quais são obtidos através do  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{CuCN}]\text{Li}_2$ , tem sido estudado no laboratório de Fleming.<sup>35,36</sup>

A propensão de cupratos, em geral, e sililcupratos, em particular, para efetuar substituição em sistemas alílicos com estereoespecificidade em forma anti tem feito surgir um método para obtenção de aliilsilano de estereoquímica definida<sup>30</sup>.

Acetatos alílicos terciários, preparados da ciclohexanona e ciclopentanonas reagiram com o  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  em THF para dar um único produto<sup>29</sup>.

Essas reações sobre acetatos alílicos têm sido estudadas observando que enquanto sistemas terciários reagem em THF, acetatos alílicos secundários são inertes. Ocorre, entretanto, substituição quando utiliza-se uma mistura de solventes

contendo THF/éter/pentano(0,75:1:1), obtendo-se misturas de isômeros em proporções diversas<sup>31</sup>.

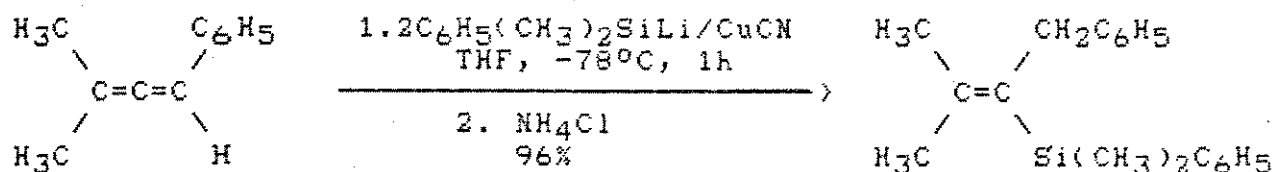
Com o intuito de contribuir na expansão deste método é que investigamos reações do cuprato  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiLi}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  com acetatos alílicos terciários acíclicos.

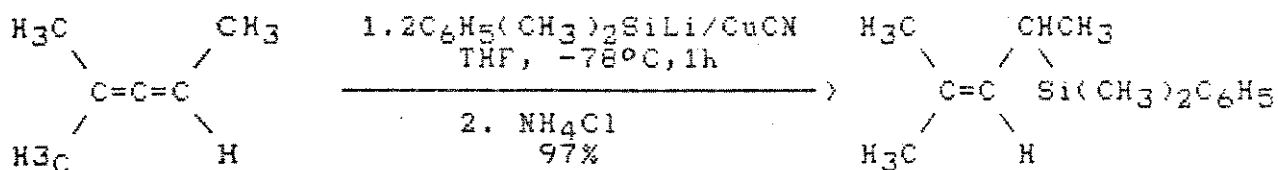
#### Reações do $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiLi}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ (4)

O reagente bis(dimetilfenilsilil) cuprato de lítio(4) é usado na preparação de vinilsilanos, alquilsilanos, aliilsilanos e  $\beta$ -sililcetonas através da transferência do grupo nucleofílico dimetilsilila. Fleming e Marchi<sup>(29)</sup> utilizaram inicialmente esse reagente para a síntese de aliilsilanos pela reação com acetatos alílicos terciários.

Outras reações desse complexo com alguns substratos para obtenção de organosilanos foram estudadas sendo algumas aqui destacadas:

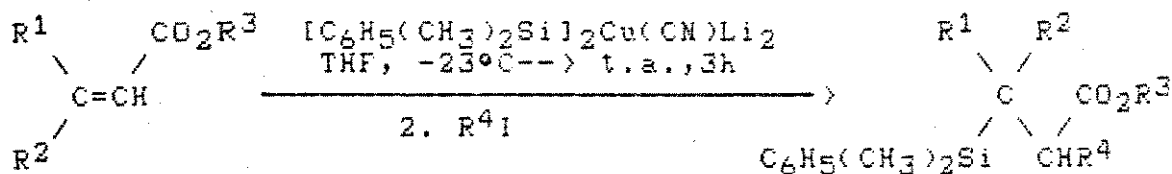
1- Reação com alenos e fenilalenos produzindo vinilsilanos, enquanto que sistemas alênicos alquil substituídos levam a aliilsilanos<sup>35</sup>, (Esquema XX).





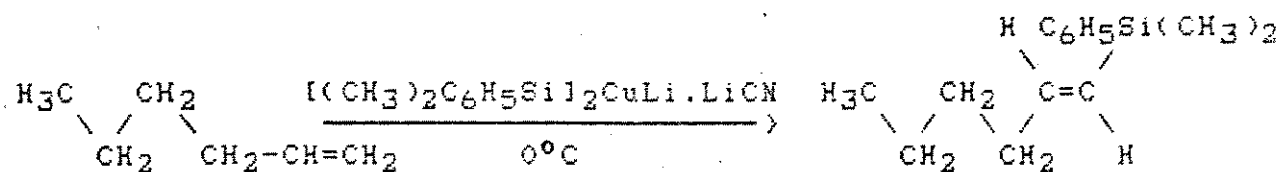
Esquema XX

2- O sililcuprato também sofre facilmente adição de Michael com cetonas e ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, levando a  $\beta$ -sililcetonas e alquilsilanos<sup>36</sup>, (Esquema XXI).



Esquema XXI

3- Reações com alquinos produzindo vinilsilanos pela adição no carbono menos substituído, para dar produtos de adição *syn*<sup>37</sup>, (Esquema XXII).



Esquema XXII

OBJETIVOS :

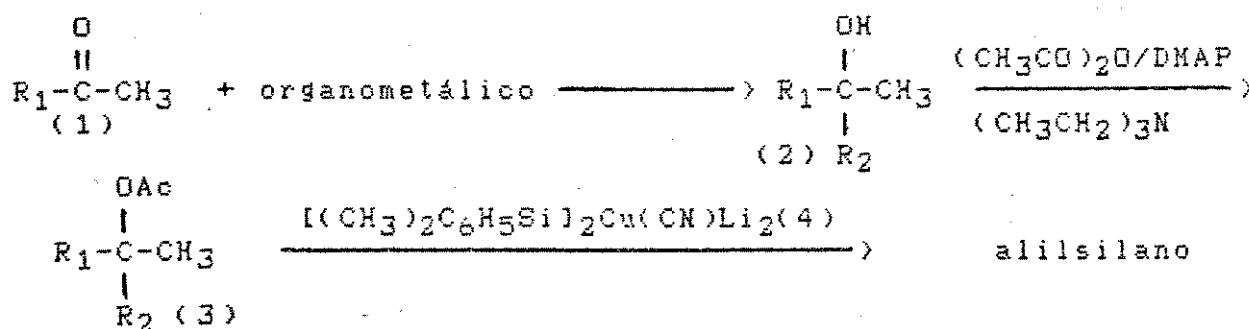
Este trabalho, tem como meta a verificação da generalidade do método de obtenção de alilsilanos de Fleming e Marchi<sup>29</sup>, observando-se o comportamento do reagente bis( dimetil fenil silil ) cianocuprato de lítio (4), por eles desenvolvido, frente a certos tipos de acetatos terciários.

O método em si procura suprir algumas falhas do método empregado por Seyferth<sup>26</sup> para obtenção de alilsilanos. Podemos dividir nosso método em três etapas, esquema XXIII :

1) Transformação das cetonas a álcoois terciários, empregando-se reagentes organometálicos como organolítio e organomagnésio.

2) Transformação dos álcoois terciários em acetatos terciários.

3) Reação dos acetatos terciários com o reagente bis( dimetil fenil silil ) cianocuprato de lítio, também por nós preparado em quatro etapas.

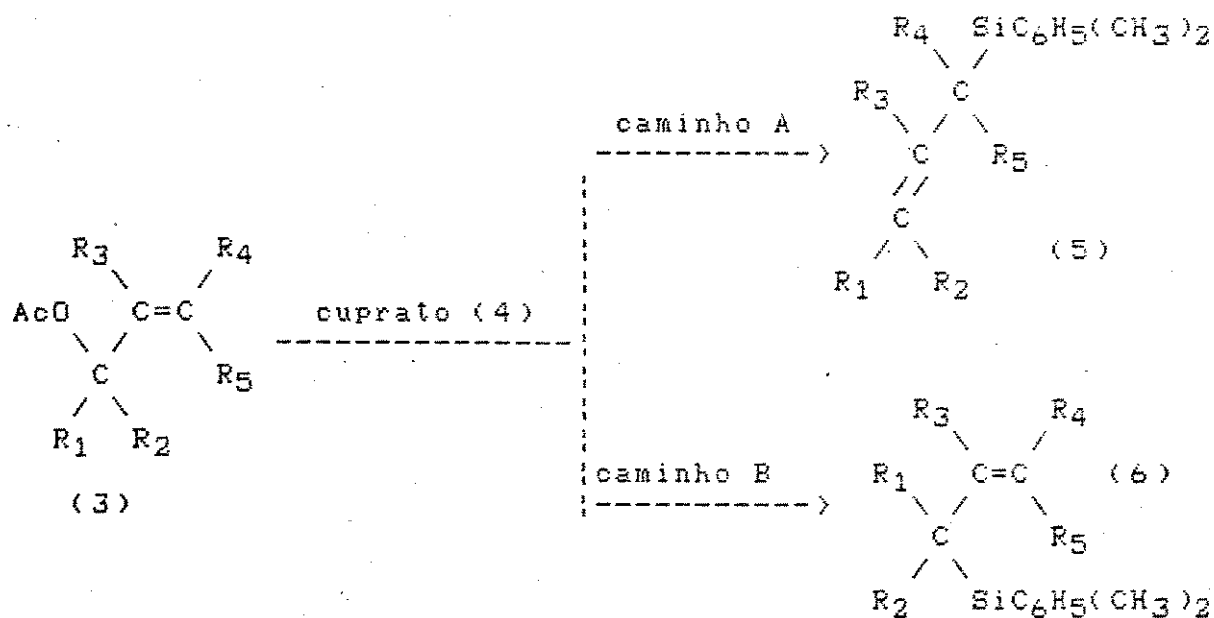


Esquema XXIII



Os álcoois que originam os acetatos foram preparados pela reação da acetofenona com reagente de Grignard ou pela reação de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas como no caso do óxido de mesitila e benzalacetona com fenil lítio.

A principal etapa do nosso método é justamente a reação dos acetatos com o cianocuprato onde procuramos verificar a ocorrência das reações, as condições e extensões com que elas ocorrem, além de investigar a posição do ataque nucleofílico, por substituição direta na posição ocupada pelo grupo acetato (caminho B) ou por ataque sobre a ligação dupla com deslocamento do grupo -OAc (caminho A), esquema XXIV.



Esquema XXIV

Esses acetatos terciários (3) foram do tipo alílico alifático, diferente portanto daqueles inicialmente testados por Fleming e Marchi<sup>29</sup>, os quais eram cíclicos.

Os grupos R foram escolhidos de modo a poder estudar-se fatores estéricos e eletrônicos, ou seja, empregou-se substituintes metilas, fenilas e hidrogênio, conforme mostrado na tabela a seguir :

---

Acetatos Alílicos	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
a	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
b	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
c	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
e	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

---

TABELA II

## CAPÍTULO 2

2-DISCUSSÃO SOBRE A PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO(4)

## 2.1- Discussão sobre as etapas envolvidas

A preparação do bis(dimetilfenilsilil) cianocuprato de lítio (4) consta de quatro etapas subsequentes, (esquema XXV):



## ESQUEMA XXV

Deve-se frisar que todas as etapas devem ser feitas em atmosfera inerte e ausência de umidade.

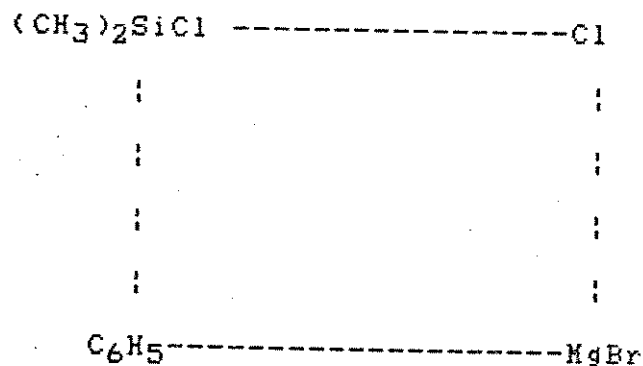
A primeira etapa consiste da preparação do brometo de fenil magnésio pela adição de bromobenzeno sobre magnésio em éter etílico. A reação é efetuada em uma hora a tempera-

tura ambiente.

A segunda etapa é feita imediatamente a seguir, também em éter etílico, pela adição do composto de Grignard(13) sobre uma solução etérea em ebulição de dimetildiclorossilano previamente destilada. Esta reação é processada sob refluxo por 18 horas. Observa-se a formação de um sal branco,  $MgBrCl$ , fazendo com que o equilíbrio se desloque na direção dos produtos.

O produto é concentrado e purificado por destilação a pressão reduzida utilizando-se coluna de Vigreux. A coluna de Vigreux é utilizada com intuito de evitar que a espuma formada durante a destilação ultrapasse o condensador e chegue aos balões de recolhimento. Torna-se, pois, uma destilação trabalhosa necessitando constante controle do vácuo. Esses tipos de compostos têm tendência a formar espuma.

O mecanismo de formação do dimetilfenilclorosilano(14) é dito cíclico concertado passando por um estado de transição<sup>1</sup>, como mostrado abaixo:



A destilação prévia do reagente dimetildiclorosilano é necessária, pois o contato com a umidade leva à decomposição em silanol e HCl



Da mesma forma o produto, dimetilfenilclorosilano, em contato com a umidade sofre decomposição



O armazenamento do dimetilfenilclorosilano(14) é feito sob atmosfera de argônio, podendo ser conservado por algumas semanas. O escurecimento do líquido incolor indica sua decomposição.

Operando-se rapidamente, devido a decomposição frente a umidade, é possível fazer-se a caracterização do dimetilfenilclorosilano(14) por espectroscopia de RMN- $\text{H}^1$  (espectro 33). Observou-se no espectro de RMN- $\text{H}^1$  singlete em 0,7 ppm relativo a 6 prótons metílicos e multiplete em 7,2 - 7,7 ppm relativo a 5 prótons fenílicos.

A terceira etapa consiste da reação do dimetilfenilclorosilano(14) com lítio em THF a 0°C por 18 horas. Observa-se a evolução da reação através do aparecimento da coloração vermelha, tornando-se mais intensa conforme o decorrer da reação. Novamente a reação é deslocada para direção dos produtos

devido a formação de um sal, o cloreto de lítio.

Para saber-se o quanto do complexo dimetilfenilsilil lítio(15) foi formado, retirou-se uma alíquota da solução, hidrolisou-se e titulou-se, com uma solução de HCl 0,1 N, o hidróxido de lítio formado.

A quarta e última etapa consiste na reação do dimetilfenilsilil lítio(15) com o cianeto de cobre I ( CuCN ) em THF a 0°C, para a formação do bis (dimetilfenilsilil) cianocuprato de lítio (4). A reação dá-se em 10 minutos, obtendo-se uma coloração violeta.

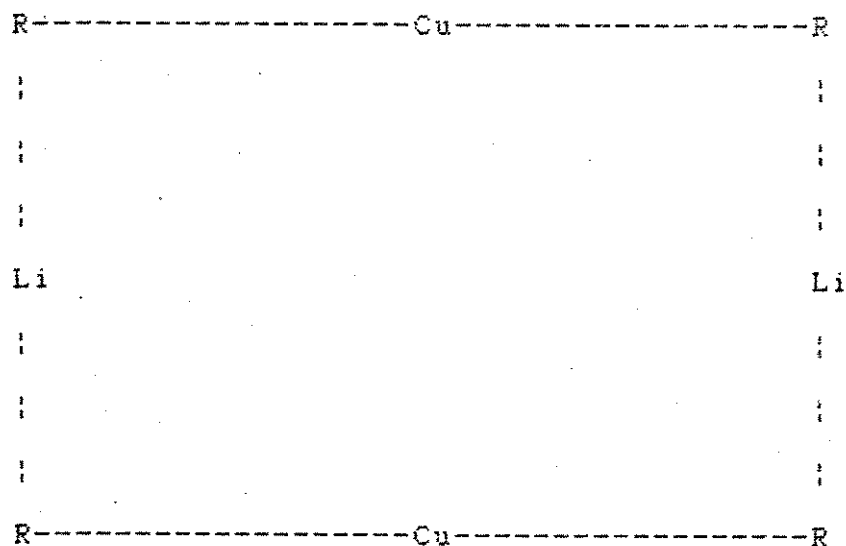
O cianocuprato, então formado, é de alta ordem, sendo utilizado 2 moles de dimetilfenilsilil lítio (15) para cada mol de cianeto de cobre I.

Os complexos das etapas 3(15) e 4(4) não foram caracterizados devido a sua instabilidade, embora já se façam estudos espectroscópicos envolvendo ressonância magnética nuclear de  $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$ , e  $^{13}\text{C}$  de compostos semelhantes<sup>48,49</sup>.

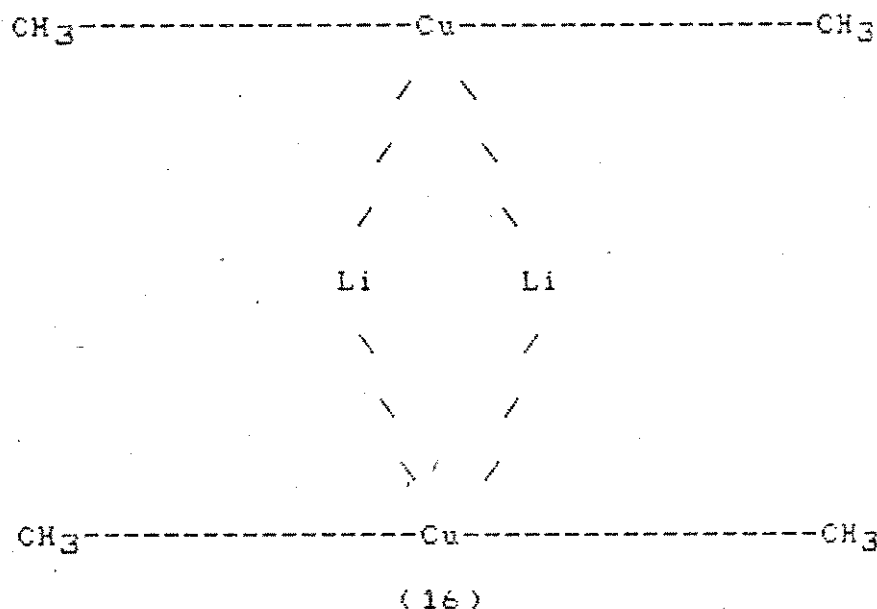
Através desses estudos observa-se que haletos de cobre não reagem com mais que dois equivalentes de reagente organolítico originando espécies bastante conhecidas de cobre (I) monoiónica, chamadas de reagente de Gilman,  $[\text{R}_2\text{Cu(I)}]^- \text{Li}^+$ , ao invés de  $[\text{R}_3\text{Cu(I)}]^{2-} 2\text{Li}^+$ . Entretanto, no caso do emprego do CuCN o derivado cuprato de alta ordem ( dianiônica ) é mais convincente. Sem dúvida é o ligante cianeto sobre o cobre que permite a formação de carga negativa no complexo, originando um diânion de cobre(I),  $[\text{R}_2\text{Cu}^1(\text{CN})_2]^{2-} 2\text{H}^+$ . Observa-se que em meio de THF não há equilíbrio detectável entre o  $(\text{CH}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  e o reagente de or-

dem mais baixa  $\text{CH}_3\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Li}$  livre.

Embora  $\text{R}_2\text{CuLi}$  seja escrito assim por conveniência para denotar a estequiometria do reagente envolvido, é notório que não indica a estrutura do reagente em solução. Estudo de Pearson e Grepon<sup>50</sup> incluindo dados de pressão de vapor, indicam que " $\text{R}_2\text{CuLi}$ " é dímero em solução. A distância estimada da ligação Cu-Cu calculada a partir de dados de difração de Raio X mostra sua consistência com uma estrutura cíclica na qual Cu e Li alternam com um grupo alquila. A suposta estrutura do dímero é dada a seguir:



Whaylo e outros mudaram este conceito com base em cálculo de Huckel sugerindo o dímero(16), livre da ponte entre o grupo alquila e o lítio o que é preferível energeticamente<sup>51</sup>.



## 2.2 - Aspectos sobre o Bis(dimetilfenilsilil) cianocuprato de lítio (4)

O grupo a ser transferido, dimetilfenilsilila, foi escolhido em relação a grupos como trimetilsilila devido a sua facilidade de preparação.

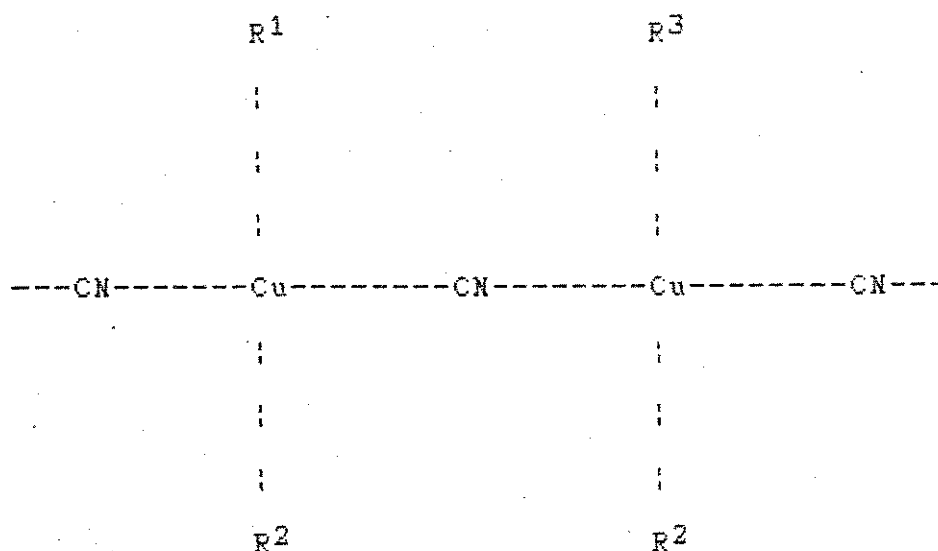
Os organocupratos são consideravelmente menos nucleófilos que os reagentes organolítio e por isso reagem com haletos na presença de traços de éster, cianetos e cetonas. Aldeídos, entretanto, reagem mais rapidamente do que os haletos.

Outros cianocupratos formado por sais diferentes do cianeto de lítio tem sido investigado. Alguns estudos foram feitos sobre a reatividade do cianocuprato de lítio e sódio



( $R_R R_T Cu(CN)LiNa$ ) ( $R_T$ =grupo transferível e  $R_R$ =grupo residual) com diferentes grupos de transferência, entretanto, os rendimentos foram inferiores aos obtidos pelos cianocupratos de lítio<sup>52</sup>.

O papel do solvente é importante na formação desses complexos devido ao estado de agregação. No caso da utilização do éter etílico, base de Lewis mais fraca, como solvente haverá uma alteração nesse estado de agregação levando a uma estrutura oligomérica<sup>49</sup>, conforme mostrado a seguir:



Por exemplo, as soluções de  $(CH_3)_2Cu(CN)Li_2$  em éter etílico parecem estar bastante complexadas, ao contrário do observado em THF onde se assiste a menor complexidade dos estados de agregação, podendo haver formação de um dímero linear com os dois grupos nitrilas planares, enquanto que os íons  $Li^+$  estariam solvatados pelo THF, ou associados ao diânion cobre em meios etéreos relativamente não polar.

Os ligantes do  $R_2Cu(CN)Li_2$  podem se dissociar e se associar de um centro de cobre a outro facilmente.

O complexo de estrutura  $R_2Cu(CN)Li_2$  em solução éter etílico / hexano sofre alteração em sua estrutura quando se adiciona THF, originando a estrutura existente nesse solvente.

A reação do substrato com cianocupratos depende fundamentalmente do estado de agregação do cianocuprato com o solvente, conforme pode ser visto no caso de acetatos alílicos secundários onde a reação dá-se somente em uma mistura de pentano/ éter / THF em proporção definida.

Devido a instabilidade dos cupratos, um excesso de 3 a 5 vezes é frequentemente empregado para que a reação com o substrato seja completa (isto é, 6 a 10 vezes excesso de R). Entretanto, nos casos em que R é volumoso e complexo tal excesso é intolerável. No caso do nosso cuprato, este excesso não é admissível devido a formação de subprodutos de difícil separação.

O manuseio bem como os cuidados para trabalhar-se com os compostos organocobre é fator extremamente importante devido a grande instabilidade desses compostos. Como foi dito, a coloração violeta da solução é que indica a formação do cuprato, entretanto algumas vezes observou-se a cor preta ou verde, o que nos indicou a decomposição do complexo. Tal decomposição pode ocorrer devido a dois fatores: a instabilidade térmica e a sensibilidade ao ar, já que a ligação Cu-C é susceptível a hidrólise e a oxidação.

A estabilidade térmica dos heterocupratos é dependente da natureza de R. Simples heterocupratos como  $n-C_4H_9Cu.LiBr$  começam a decompor-se a  $-78^\circ C$ . Outros suportam temperaturas mais altas, iniciando sua decomposição a temperatura

ambiente. Em nosso caso a temperatura de 0°C é tolerável, entretanto o tempo de vida do cuprato é menor, o que não nos permite uma demora para fazê-lo reagir com o substrato. O tempo de vida médio do cianocuprato a essa temperatura parece ser de 2 a 3 horas. Por outro lado, o tempo de formação do cuprato é reduzido a 10 minutos, iniciando sua formação instantaneamente. Outras temperaturas foram utilizadas como a -23°C, embora nessas condições necessite-se de um maior tempo para a formação total do cuprato (4 horas), o que torna a reação demorada. Devido a tal instabilidade térmica as variações de condições nos experimentos, em termos de temperatura, foi limitada. A decomposição térmica leva a solução a coloração preta, o que é devido a partículas de cobre finamente divididas. Os produtos resultantes dessas decomposições são do tipo R-R, podendo ser um método para obtenção desses tipos de compostos. A decomposição devido a presença do ar é por vezes indiferenciável da decomposição térmica. A reação de decomposição ocorre no solvente de preparação ( THF ou éter etílico ) produzindo uma coloração escura à solução ( em geral verde). Os produtos principais para esse tipo de decomposição são do tipo R-R ou R-OH.<sup>32</sup>

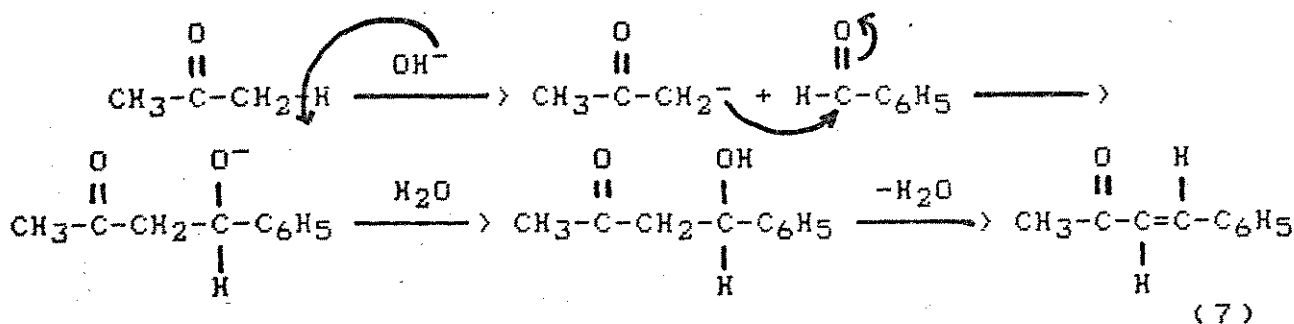
## CAPÍTULO 3

### 3-PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

#### 3.1- Preparação da benzalacetona<sup>38</sup>

A benzalacetona(7) foi preparada pela condensação aldólica, em meio básico, da acetona com o benzaldeído. A acetona foi colocada em grande excesso para que não houvesse formação do produto dissustituído.

O mecanismo consiste na retirada de um próton da acetona, pela base e posterior ataque à carbonila do benzaldeído.



Esquema XXVI

A etapa de desidratação ocorre naturalmente durante o processo devido a formação de um produto de grande estabilidade contendo uma ligação dupla em ressonância com um anel aromático.

Este é um exemplo clássico de uma condensação aldólica cruzada, onde somente a cetona tem hidrogênios  $\alpha$ , por conseguinte não ocorreu formação de outros produtos a não ser a benzalacetona.

O produto foi destilado a 102 - 106°C /3mmHg, formando cristais amarelados quando resfriado. Recristalizou-se dissolvendo em éter de petróleo. O rendimento foi de 90%.

Os espectros de I.V. e RMN- $H^1$  coincidiram exatamente com os encontrados na literatura 39.

### 3.2 - Preparação dos organometálicos

#### 3.2.1- Fenil lítio

O fenil lítio foi preparado em éter etílico seco pela adição de bromobenzeno em lítio. O lítio foi colocado em excesso devido a proporção estequiométrica e a existência de uma camada de óxido envolvendo-o.

éter



(8)

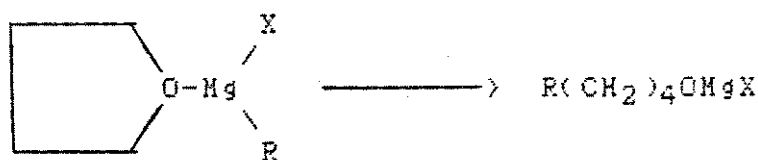
### 3.2.2- Organomagnésio :

Os reagentes de Grignard foram preparados pela adição dos respectivos brometos de vinila sobre o magnésio. O magnésio usado foi em forma de limalhas devido a haver maior superfície de contato para reagir mais rapidamente. Utilizou-se brometos de vinila ao invés de outros halogenetos pela sua disponibilidade, pela facilidade de trabalhar-se e manusear-se visto que não são em geral voláteis, além de possuírem boa reatividade.

Tais reações se passam em meio de tetraidrofurano, já que conforme Normand<sup>40</sup> brometos de vinila alifáticos reagem insatisfatoriamente em éter etílico, com rendimento em torno de 15% a 20% devido a formação de produtos de condensação. Entretanto em tetraidrofurano tais reações são satisfatórias com rendimentos acima de 90%.

Outros solventes que poderiam ser utilizados seriam o 2- metil tetraidrofurano e o tetraidropirano.

O tetraidrofurano só apresenta atividade química a temperaturas acima de 200°C fornecendo álcool primário.

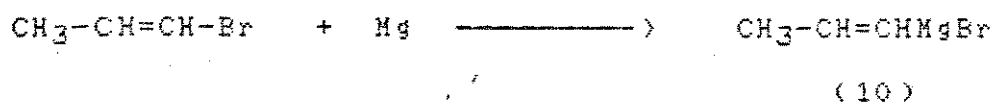


Esquema XXVII

Entre os brometos utilizados o único volátil foi o brometo de vinila, necessitando o emprego de um condensador de gelo seco durante a reação.

Utilizou-se um pequeno cristal de iodo, com o intuito de acelerar o início da reação.

Organomagnésio preparados :

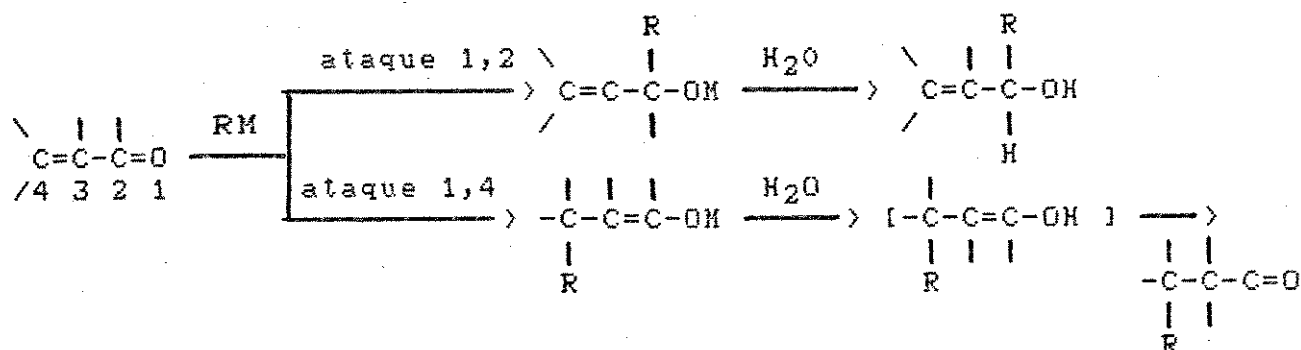


3.3 - Preparação dos álcoois alílicos terciários

Os álcoois alílicos terciários foram preparados<sup>41</sup> a partir da reação de cetonas com organometálicos seguido de hidrólise. As cetonas de partida utilizadas foram a acetofenona e cetonas  $\alpha, \beta$ -insaturadas como a benzalacetona e o óxido de mesitila.

No caso da reação com acetofenona os reagentes organometálicos empregados foram os reagentes de Grignard, devido a sua fácil preparação além de produzirem álcoois como únicos produtos e com bons rendimentos. Já no caso da reação das cetonas  $\alpha, \beta$ -insaturadas utilizou-se o organolítio ao invés do reagente de Grignard devido a seletividade do ataque à carbonila.

A importância da escolha do organometálico a ser utilizado é fundamental, já que existem duas possibilidades de ataque, isto é, ataque na carbonila ( ataque 1,2 ) e ataque na dupla ligação ( ataque 1,4 ) o que levaria a cetonas saturadas.



Esquema XXVI

Observa-se que os reagentes de Grignard levam a ataque 1,4. Isto pode ser visto na reação da benzalacetona com o iodeto de metil magnésio onde se obtém a 1,3- difenil butano-2 com 60 % de rendimento<sup>44</sup>. Por outro lado, quando do emprego do organolítio dá-se o ataque 1,2.

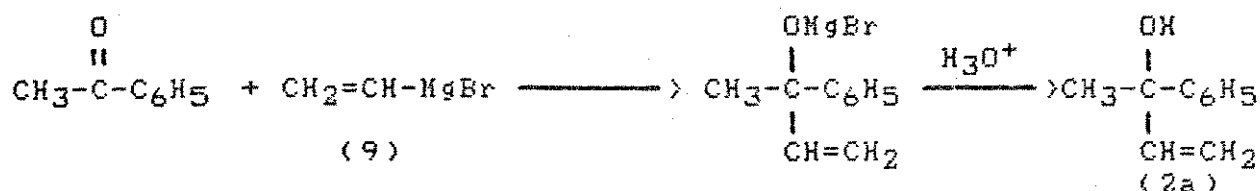
Essas reações foram feitas a temperatura ambiente, sendo todas exotérmicas.

Os rendimentos obtidos nessas preparações variam de 65 % a 80 % . Os álcoois foram caracterizados por RMN-H<sup>1</sup> e I.V., tais espectros não foram encontrados na literatura.



### 3.3.1-Preparação do 2-fenil 3-buten-2-ol(2a)

O 2-fenil 3-buten-2-ol(2a) foi preparado pela adição da acetofenona sobre o brometo de vinil magnésio(9), seguido de hidrólise.



A purificação deste álcool foi feita por destilação a pressão reduzida com o auxílio de uma coluna de Vigreux devido a dificuldade de separação do álcool da acetofenona, apesar disso observou-se traços de acetofenona junto ao álcool. Notou-se a necessidade de destilação sob alto vácuo para que não houvesse desidratação do álcool decorrente do aumento da temperatura e posterior formação de massa polimérica, com perdas de rendimento, devido a formação de dímeros do tipo 2-fenil 1,3-butadieno. A fração do álcool foi obtida a 50 - 53°C / 0,3 mmHg.

O rendimento da reação foi de 65% .

O espectro de I.V.(ESPECTRO 1) mostrou as seguintes absorções :

3600 - 3200  $\text{cm}^{-1}$  - banda larga e forte relativa ao estiramento da ligação O-H.

3080  $\text{cm}^{-1}$ , 3060  $\text{cm}^{-1}$ , 3020  $\text{cm}^{-1}$  - bandas moderadas relativas ao estiramento C-H de anéis aromáticos e olefinas.

2980  $\text{cm}^{-1}$  e 2920  $\text{cm}^{-1}$  - bandas relativas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H metila.

1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1490  $\text{cm}^{-1}$  - bandas de moderadas a forte relativas ao estiramento da ligação C=C de anel aromático e olefinas.

1440  $\text{cm}^{-1}$  - deformação angular assimétrica do grupo metila.

1365  $\text{cm}^{-1}$  - deformação angular simétrica do grupo metila.

1090  $\text{cm}^{-1}$  - banda larga referente ao estiramento C-O.

920  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte devido a deformação angular C-H de olefinas.

765  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$  - bandas forte devido a deformação angular fora do plano da ligação C-H e C=C do anel aromático.

O espectro de RMN- $\text{H}^1$  (ESPECTRO 2) mostrou os seguintes picos, com os valores de deslocamento químico dados em PPM :

- 1,55 - singlete relativo a três prótons metílicos.
- 2,40 - singlete relativo ao próton da hidroxila (deslocamento variável).
- 5,00 - duplo dublete relativo ao próton trans ao carbono terciário ( $J = 2 \text{ Hz}$  e  $J=10 \text{ Hz}$ ).
- 5,15 - duplo dublete relativo ao próton cis ao carbono terciário ( $J= 17\text{Hz}$  e  $J=2\text{Hz}$ ).

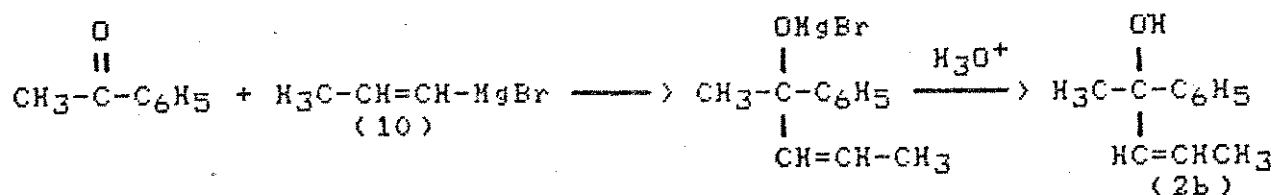
6,10 - duplo dublete relativo ao próton gem ao carbono terciário (  $J = 17 \text{ Hz}$  e  $10 \text{ Hz}$  ).

7,0 - 7,5 - multiplete relativo a 5 prótons fenílicos.

Tentou-se, ainda, outro método de preparação partindo-se da metil vinil cetona e do fenil lítio, entretanto não se obteve resultados satisfatórios apesar das variações das condições como mudança de solvente ( éter etílico ou THF ), ordem de adição e temperatura. Ao contrário, obteve-se um produto resinoso cujo espectro de RMN- $H^1$  mostrou apenas picos na região de 2,0 e 7,5 ppm, não havendo sinais que caracterizassem o álcool.

### 3.3.2 - Preparação do 2-fenil 3-penten-2-ol(2b)

O 2-fenil 3-penten-2-ol(2b) foi preparado pela adição da acetofenona em brometo de 2-metil vinil magnésio(10) seguido de hidrólise. A purificação foi feita por destilação a pressão reduzida com o auxílio de uma coluna de Vigreux, obtendo-se o álcool a  $86^\circ\text{C} / 2 \text{ mmHg}$ . O rendimento foi de 75 % .



Acredita-se que o isômero obtido foi o isômero E devido o valor da constante de acoplamento entre os prótons olefínicos, cujo valor foi de 12 Hz, como mostrado pela análise do espectro de RMN- $H^1$ (ESPECTRO 4) a seguir, onde os valores de

deslocamento são dados em ppm:

1,45 - dublete referente a três prótons metílicos do carbono ligado a dupla ligação (  $J = 6 \text{ Hz}$  )

1,50 - singlete referente a três prótons metílicos cujo carbono está ligado ao carbono terciário.

1,65 - singlete referente ao próton da hidroxila.

5,50 - multiplete referente a um próton olefínico vizinho a metila.

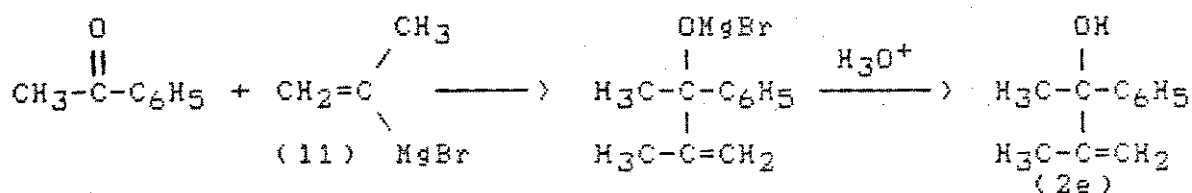
5,80 - dublete referente a um próton olefínico vizinho ao carbono terciário. ( $J=12\text{Hz}$ )

7,0 - 7,5 - multiplete referente a cinco prótons fenílicos.

O espectro de I.V. (ESPECTRO 3) mostrou as absorções características para o composto, destacando-se a absorção larga e intensa na região de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento da ligação O-H; as absorções entre  $3000$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento das ligações C-H de anéis aromáticos e olefinas, as absorções entre  $2900$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  decorrente de estiramento da ligação C-H metila e as bandas harmônicas entre  $2000$  e  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a presença de anel aromático.

### 3.3.3- Preparação do 2-fenil 3-metil 3-buten-2-ol

O 2-fenil 3-metil 3-buten-2-ol(2e) foi preparado pela adição da acetofenona ao brometo de 1-metil vinil magnésio(11) seguido de hidrólise.



Poder-se-ia igualmente empregar o organolítio, 1-metil vinil lítio, o que segundo a literatura daria um rendimento de 88 % de álcool<sup>43</sup>.

Não foi feita purificação do álcool devido a obtê-lo com pureza desejável, conforme pode ser visto pelo RMN-<sup>1</sup>H, ESPECTRO 6 abaixo. O rendimento foi de 78 % .

O espectro de RMN(ESPECTRO 6) mostrou os seguintes picos, cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm :

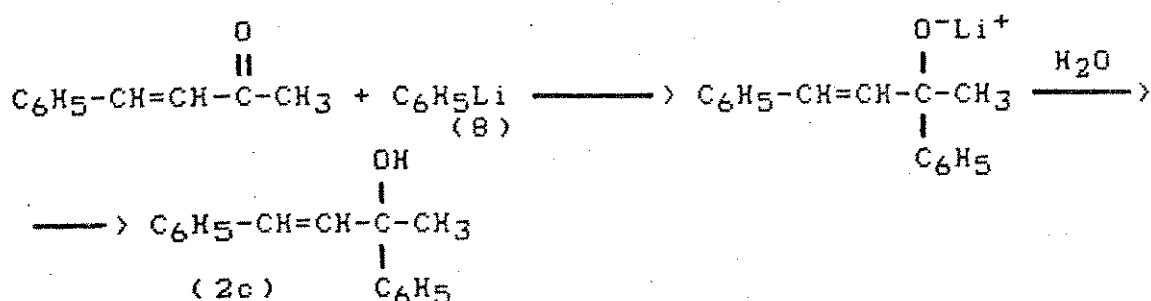
- 1,55 - singlete referentes aos seis prótons metílicos
- 2,90 - singlete largo referente ao próton da hidroxila.
- 4,85 - singlete largo referente a um próton olefínico .
- 5,15 - singlete referente a um próton olefínico.
- 7,0 - 7,5 - multiplete referente a cinco prótons fenílicos.

O espectro de I.V.(ESPECTRO 5) mostrou além absorção característica do estiramento da ligação O-H na região de 3200 - 3600 cm<sup>-1</sup>, outras bandas que denotaram presença de

grupos metila, anel aromático e dupla ligação de olefinas.

### 3.3.4-Preparação do 2,4- difenil 3-buten-2-ol(2c)

O 2,4-difenil 3-buten-2-ol(2c) foi preparado<sup>45</sup> pela adição de benzalacetona (7) sobre o fenil lítio(8) seguido de hidrólise.



O composto foi purificado por destilação a pressão reduzida o que não foi muito conveniente devido a formação de grande massa polimérica e conseqüentemente perda do produto. A facilidade de decomposição deste produto foi notória, pois mesmo a temperatura ambiente, após algum tempo, o álcool transformou-se em uma goma amarela.

Segundo Cope<sup>45</sup>, o álcool obtido é o isômero E. Isto pode ser verificado pelo valor da constante de acoplamento entre os prótons olefínicos, cujo o valor é de 15 Hz; conforme análise do espectro de RMN- $\text{H}^1$ (ESPECTRO 8) mostrado a seguir, cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm :

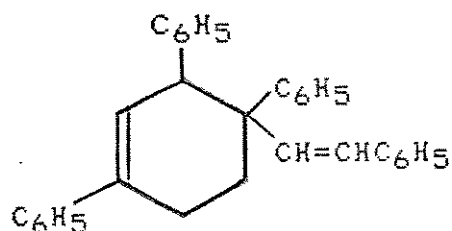
1,65 - singlete atribuído a três prótons metílicos.

- 2,30 - singlete atribuído ao próton da hidroxila.
- 6,30 - dublete atribuído ao próton olefínico cis a fenila.
- 6,55 - dublete atribuído ao próton olefínico gem a fenila.
- 7,0 - 7,5 - multiplete atribuído aos dez prótons fenílicos.

O espectro de I.V. (ESPECTRO 7) mostrou absorções provenientes de anel aromático, metila, olefina cuja análise explanada pode ser encontrada nas análises feitas anteriormente para os outros álcoois. Deve-se frisar que a banda decorrente do estiramento O-H foi observada em  $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ .

Com o intuito de obter-se o álcool puro utilizou-se outro método de preparação que constou da reação entre a acetofenona e o brometo de 2-fenil vinil magnésio. A purificação foi feita por recristalização com éter de petróleo e éter etílico obtendo-se cristais amarelos claros em forma de agulhas e cristais brancos amorfos que ao serem analisados por RMN- $H^1$ , não apresentavam sinais proveniente do álcool.

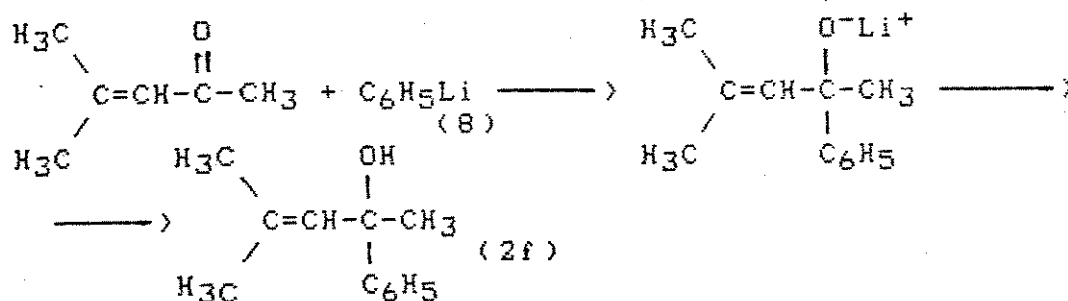
Tais observações nos conduzem a concluir que os compostos observados são aqueles descritos na literatura<sup>44</sup> em que houve isolamento e identificação de dímeros(17), decorrente da desidratação do álcool por reações de adição de Diels-Alder levando a estereoisômeros com a estrutura abaixo.



(17)

### 3.3.5-Preparação do 4-metil 2-fenil 3-penten-2-ol(2f)

O 4-metil 2-fenil 3-penten-2-ol(2f) foi preparado pela adição do óxido de mesitila em fenil lítio(8).



A separação foi feita por cromatografia de coluna em sílica gel. O rendimento foi de 40% .

O espectro de RMN- $\text{H}^1$ (ESPECTRO 10) mostrou os seguintes picos, cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm :

1,45 - singlete referente a três prótons metílicos.

1,55 - singlete referente a três prótons metílicos ligados ao carbono terciário.

1,75 - singlete referente a três prótons metílicos.



1,90 - singlete referente ao próton hidroxilas.

5,65 - singlete largo referente ao próton olefínico.

7,0 - 7,5 - multiplete referente a cinco prótons fenílicos.

Os singletes em 1,45 ppm e 1,75 ppm são decorrentes de prótons metílicos cujos carbonos estão ligados a dupla ligação. Entretanto, não foi possível afirmar a qual metila correspondem esses singletes.

O espectro de I.V. (ESPECTRO 9) mostrou além das bandas decorrentes dos grupos metílicos, olefínicos e fenílicos, as bandas peculiares de álcool, isto é, em  $3650 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  banda forte e larga provinda do estiramento O-H e em  $1065 \text{ cm}^{-1}$  banda forte provinda do estiramento C-O.

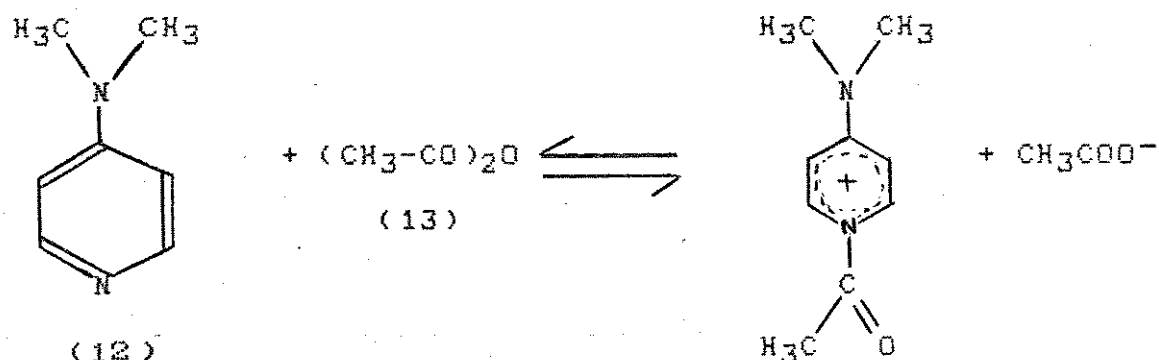
## CAPÍTULO 4

### 4-ACETILAÇÕES

#### 4.1-Aspectos Gerais

As acetilações dos álcoois terciários foram feitas utilizando-se anidrido acético, 4-DMAP ( 4-dimetilaminopiridina ) e trietilamina. O método convencional onde é empregado piridina não é conveniente para álcoois terciários dando baixos rendimentos ou mesmo não levando à acetilação. Por outro lado o catalisador 4-DMAP<sup>46</sup> supre essas falhas produzindo altos rendimentos, além de acelerar a velocidade da reação em  $10^4$  vezes. Este efeito catalítico é devido a introdução do grupo 4-dimetilamino na piridina causando um grande aumento da densidade eletrônica no nitrogênio do anel e conseqüentemente uma polarização da molécula.

Sempre em solvente apolar, o 4-DMAP (12) reage com o anidrido acético (13) em equilíbrio para formar quantidades consideráveis de íons N-acilpiridina, os quais são intermediários reativos para acilações.



Esquema XXIX

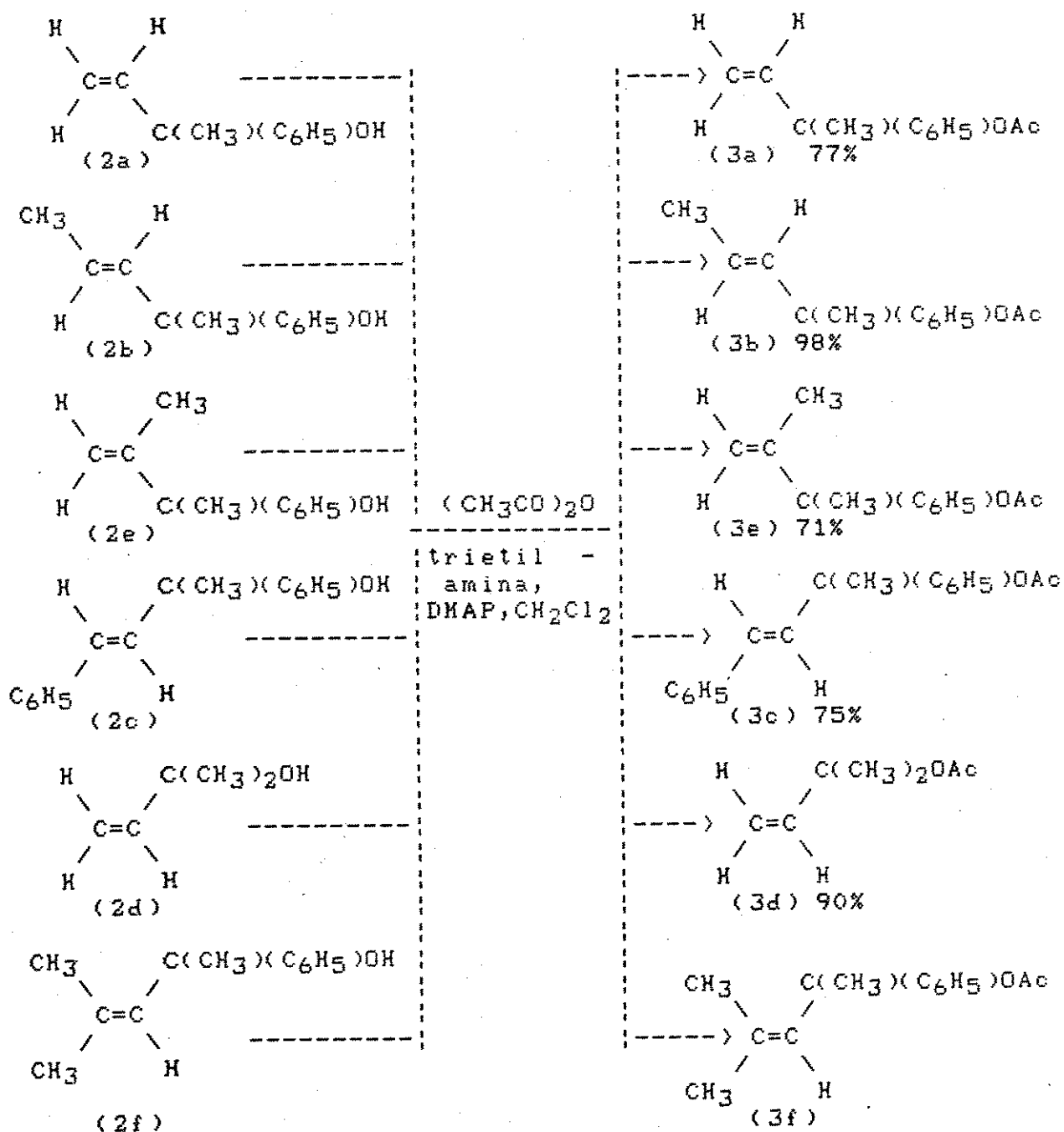
Outro catalisador hipernucleófilo que poderia ser usado para essas acilações seria o 4-pirrolidinopiridina, entretanto seu custo é mais elevado.

Deve-se salientar que a propriedade nucleófila e não a basicidade é responsável pelo efeito de catálise, visto que a trietilamina é mais básica ( $\text{pK}_a = 10,65$ ) que a piridina ( $\text{pK}_a = 5,29$ ) não sendo por isso melhor catalisador.

A trietilamina foi usada como base por ter  $\text{pK}_a$  maior que o 4-DMAP, sendo assim reagirá primeiro com o ácido acético formado, o que irá permitir que o 4-DMAP não seja consumido e continue sua função catalítica. A piridina não poderia ser usada como base por ter  $\text{pK}_a$  menor que o 4-DMAP.

O meio utilizado para essas reações foi o cloreto de metileno. Efetuou-se tais reações a temperatura ambiente. Os rendimentos foram acima de 70 %, obtendo-se, em geral, o acetato com pureza satisfatória após o tratamento da rea-

ção. Houve consumo total dos álcoois em quase todas as acilações. A caracterização dos produtos foi feita por espectroscopias de I.V. e RMN-H<sup>1</sup>. Tais espectros não foram encontrados na literatura.



Esquema XXX

#### 4.2-Acetilação do 2-fenil 3-buten-2-ol(2a)

Esta acetilação foi feita em 4 horas, com um rendimento de 77 %. A purificação foi feita por destilação a pressão reduzida ( p.e. 60 - 65°C / 1 mmHg ), obtendo-se um líquido incolor. A caracterização foi feita por espectroscopia de I.V. e RMN-H<sup>1</sup>.

Através do espectro de I.V.(ESPECTRO 11) foi possível notar que todo o álcool foi consumido, já que não foi observado as correspondentes bandas características como a do estiramento da ligação O-H. Por outro lado, verificou-se a presença de bandas característica de ésteres, conforme pode ser visto pela análise do espectro abaixo :

3090 cm<sup>-1</sup>, 3060 cm<sup>-1</sup>, 3030 cm<sup>-1</sup> - bandas fracas, referente ao estiramento das ligações C-H de aromáticos e olefinas.

2990 cm<sup>-1</sup>, 2930 cm<sup>-1</sup> - bandas fracas proveniente de estiramento simétrico e assimétricos das ligações C-H do grupo metila.

1745 cm<sup>-1</sup> - banda forte proveniente do estiramento da ligação C=O de éster.

1650 cm<sup>-1</sup> - banda fraca proveniente do estiramento da ligação C=C de olefinas.

1600 cm<sup>-1</sup>, 1490 cm<sup>-1</sup> - banda fraca e média proveniente do estiramento das ligações C=C do anel.

- 1445  $\text{cm}^{-1}$  - banda média proveniente da deformação angular assimétrica do grupo metila.
- 1365  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte proveniente da deformação angular simétrica do grupo metila.
- 1245  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte proveniente do estiramento assimétrico das ligações acopladas  $\text{CC}(=\text{O})-\text{O}$ .
- 1075  $\text{cm}^{-1}$ , 1015  $\text{cm}^{-1}$  -bandas fracas, deformação angular no plano da ligação C-H.
- 945  $\text{cm}^{-1}$  - banda média, deformação angular simétrica fora do plano da ligação C-H de olefinas.
- 765  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$  - bandas fortes, deformação angular fora do plano das ligações C-H e C-C do anel.

O espectro de RMN- $\text{H}^1$  (ESPECTRO 12) indicou os picos esperados, conforme análise abaixo, onde os valores de deslocamento químico são dados em ppm :

- 1,80 - singlete referente a três prótons do grupo metílicos, ligado a carbono terciário.
- 1,96 - singlete referente a três prótons metílicos do grupo acetato.
- 5,15 - dois duplos dubletes referente a dois prótons olefínicos, cis e trans ao carbono terciário (J=10 Hz e 17 Hz)

6,25 - duplo dublete referente a um próton olefínico gem ao carbono terciário (  $J = 10$  e  $17$  Hz ).

7,25 - multiplete referente a cinco prótons fenílicos.

#### 4.3-Acetilação do 2,4-difenil 3-buten-2-ol(2c)

Esta reação procedeu-se em 20 horas com 75 % de rendimento. A utilização do solvente é fundamental para que a reação se processe convenientemente, pois caso contrário haveria formação de produto polimérico. Outra condição favorável a polimerização é um tempo prolongado de reação. O produto não deve ser guardado a temperatura ambiente por tempo prolongado devido a propensão à polimerização.

O espectro de I.V.(espectro 13) mostrou que todo o álcool foi consumido devido a inexistência de bandas que o caracterizassem. Observou-se ainda bandas provenientes de ésteres em  $1740\text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento  $C=O$  e em  $1245\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento assimétrico das ligações acopladas  $CC(=O)-O$  e  $O-C-C$ . Bandas referentes a estiramento e deformação angular  $C-H$  de olefinas, anéis aromáticos e metila, além dos estiramentos e deformações angulares das ligações  $C=C$  foram observadas.

O espectro de RMN- $H^1$ (espectro 14) mostrou, como era de esperar-se, os seguintes picos, cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm:

- 1,95 - singlete referente a três prótons metílicos ligados a carbono terciário.
- 2,00 - singlete referente a três prótons metílicos do grupo acetato.
- 6,40 - dublete referente a um próton olefínico cis ao grupo fenila da dupla ligação. (  $J = 16 \text{ Hz}$  ).
- 6,65 - dublete referente a um próton olefínico gem ao grupo fenila da dupla ligação (  $J = 16 \text{ Hz}$  ).
- 7,0 - 7,4 - multiplete referente a 10 prótons fenílicos

#### 4.4-Acetilação do 2-fenil 3-penten-2-ol(3b)

Esta acetilação foi feita em 20 horas com 98% de rendimento. O acetato obtido era líquido incolor. A caracterização foi feita por espectros de RMN- $H^1$  e I.V.. O espectro de I.V.(ESPECTRO 15) indicou bandas características de ésteres com absorções em  $1740 \text{ cm}^{-1}$  decorrente de estiramento C=O em  $1245 \text{ cm}^{-1}$  e  $1230 \text{ cm}^{-1}$  devido respectivamente ao estiramento assimétrico das ligações acopladas C-C(=O)-O e O-C-C. Observou-se ainda bandas de estiramento C-H olefínicos, aromáticos, metílicos; bandas de deformação angulares C-H metílicos e aromáticos; e bandas de estiramento C=C de anéis aromáticos. Tais absorções encontram-se nas regiões já descritas nas análises dos espectros dos outros acetatos.

O espectro de RMN- $H^1$ (ESPECTRO 16), cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm, mostrou os se-



quintes picos:

- 1,35 - dublete referente a três prótons de grupo metílico ligados a dupla ligação ( $J = 7 \text{ Hz}$ ).
- 1,80 - singlete referente a três prótons de grupo metílico ligado a carbono terciário.
- 1,90 - singlete referente a três prótons metílicos do grupo acetato.
- 5,55 - multiplete referente a um próton olefínico.
- 5,95 - dublete referente a um próton olefínico gem ao carbono terciário. ( $J=12\text{Hz}$ )
- 7,05 - 7,5 - multiplete referente a cinco hidrogênios fenílicos.

#### 4.5-Acetilação do 2-metil 3-buten-2-ol(2d)

Procedeu-se como anteriormente, entretanto cuidado foi tomado devido a volatilidade do álcool, bem como do acetato. Traços de subprodutos foram notados, sendo detectados apenas quando quase todo o acetato foi volatilizado. O rendimento foi de 90 % .

O espectro de RMN- $H^1$ (ESPECTRO 18) mostrou os seguintes picos, cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm:

- 1,50 - singlete relativo a seis prótons metílicos.
- 1,95 - singlete relativo a três prótons metílicos do grupo acetato.

4,90 - dublete relativo a um próton olefínico trans ao carbono terciário (  $J = 11 \text{ Hz}$  ).

5,10 - dublete relativo a um próton olefínico cis ao carbono terciário. ( $J = 18 \text{ Hz}$ )

6,10 - duplo dublete relativo a um próton olefínico gem ao carbono terciário (  $J = 18 \text{ e } 11 \text{ Hz}$  ).

O espectro de I.V. (ESPECTRO 19), mostrou bandas provenientes de ésteres em  $1740 \text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento  $\text{C}=\text{O}$  e em  $1250 \text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento assimétrico das ligações acopladas  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ . Por outro lado, observou-se inexistência de bandas provenientes do álcool de partida. Verificou-se ainda absorções decorrente de estiramento  $\text{C}-\text{H}$  de olefinas em  $3090 \text{ cm}^{-1}$  e de grupos metílicos em  $2980 \text{ cm}^{-1}$  e  $2940 \text{ cm}^{-1}$  com grande intensidade. As deformações angulares das ligações  $\text{C}-\text{H}$  foram observadas em  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1365 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1040 \text{ cm}^{-1}$ ,  $925 \text{ cm}^{-1}$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$ . Fraca absorção foi ainda verificada em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$ .

#### 4.6-Acetilação do 2-fenil 3-metil 3-buten-2-ol(2e)

Essa acetilação diferenciou-se das demais, já que se necessitou dupla acetilação, ou seja, acetilou-se a primeira vez, tratou-se e em seguida fez-se uma segunda acilação. Procedeu-se assim devido a somente 2/3 do álcool ser convertido em acetato.

Quando da segunda acilação fez-se o cálculo dos reagentes para acilar o terço restante.

Outras tentativas de acetilações foram feitas variando-se as quantidades dos reagentes, o tempo de reação e a concentração do solvente, porém não se conseguiu melhores resultados.

As dificuldades desta acilação pode ter sido criada por um impedimento estérico do grupo metila na posição 3 próximo a hidroxila.

O rendimento desta reação foi de 71 %. O tempo de reação foi de 22 horas na primeira acilação e 15 horas na segunda.

A purificação foi feita em coluna cromatográfica de sílica-gel, utilizando-se como eluente hexano e clorofórmio na proporção 3 : 1 .

O espectro de RMN- $H^1$ (ESPECTRO 20), cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm, mostrou os seguintes picos:

1,50 - singleto relativo a três prótons do grupo metílico ligado a dupla.

1,90 - singleto relativo a três prótons do grupo metílico ligado a carbono terciário.

2,00 - singleto relativo a três prótons do grupo metílico pertencente ao grupo acetato.

4,90 - singleto relativo a um próton olefínico.

5,10 - singleto relativo a um próton olefínico.

7,0 - 7,5 - multiplete relativo a cinco prótons fenílicos.

Pode-se notar através do espectro I.V. (ESPECTRO 19) que todo álcool foi consumido, já que não foi observado absorção decorrente do estiramento da ligação O-H. Por outro lado, verificou-se absorções provenientes de ésteres em  $1740\text{ cm}^{-1}$  decorrente do estiramento da ligação C=O, além dos estiramentos assimétricos das ligações C-C(=O)-O e O-C-C em  $1245\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.7-Acetilação do 2-fenil 4-metil 3-penten-2-ol(3f)

Procedeu-se a acetilação conforme efetuado para os demais álcoois, utilizando-se as mesmas proporções de solvente bem como de reagente. Os resultados entretanto não foram os esperados, já que não se verificou uma acetilação quantitativa, havendo ao contrário uma mistura de produtos não identificados.

Tentou-se, inicialmente, uma separação por cromatografia de coluna em sílica-gel usando-se como eluente éter de petróleo 95% - éter etílico 5%. Algumas frações apresentaram o álcool de partida, outras alguns produtos não identificados e uma das frações, em pequena quantidade, apresentou o acetato.

Variou-se as proporções do solvente, dos reagentes, a temperatura, o tempo de reação e ainda tentou-se acetilações seguidas, contudo em nenhum dos casos obteve-se rendimentos acima de 10%.

## CAPITULO 5

### 5-REAÇÕES DO REAGENTE BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍ- TIO COM OS ACETATOS TERCIÁRIOS.

#### 5.1- Aspectos Gerais

Os alilsilanos foram preparados pela adição dos acetatos alílicos terciários em THF sobre o cuprato(4), a 0°C em atmosfera inerte, sendo o cuprato preparado somente no momento da reação com acetato devido a sua grande instabilidade.

As reações foram mantidas em banho de gelo em um mínimo de 3 horas, sendo que após este período deixou-se a temperatura elevar-se lentamente até alcançar a temperatura ambiente. A coloração violeta do cuprato permaneceu intensa geralmente até a primeira hora e meia tornando-se em seguida opaca, escura e finalmente preta.

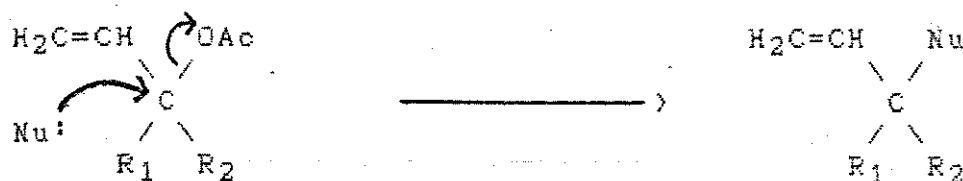
O cuprato formado na proporção de 1 mol de CuCN e 1 mol de dimetilfenilsilil lítio não reage com os acetatos.

Os alilsilanos obtidos foram purificados através de coluna cromatográfica, utilizando-se sílica-gel como suporte.

O grupo acetato foi escolhido como grupo de saída, pois a transformação de álcool para acetato utilizando-se o catalisador 4-DMAP (12) é uma reação simples, limpa e rápida, produzindo compostos estáveis (Esquema XXX) o que não parece ser

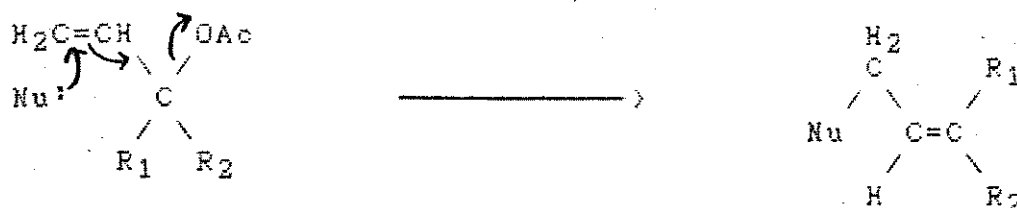
verdade com tosilatos e mesilatos.

Analisando nossa reação seria de se esperar que o ataque nucleofílico pudesse ocorrer em dois pontos da molécula, ou seja, diretamente no carbono ligado ao grupo acetato com saída do grupo acetato (conforme mostrado no esquema XXXI),



Esquema XXXI

ou ataque sobre a dupla ligação com deslocamento alílico, com saída do grupo acetato (Esquema XXXII).

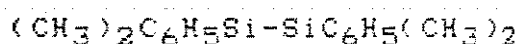


Esquema XXXII

Em nossas reações obtivemos como resultados somente produtos advindos do ataque sobre a ligação dupla com deslocamento alílico.

O volume de THF empregado parece não ser fator determinante para o andamento ou rendimento dessas reações, já que nos experimentos em que se reduziu o volume de THF até três vezes menos, o rendimento não foi alterado.

Encontrou-se dificuldades para a separação dos produtos ( alilsilanos(5) ) dos subprodutos, formados provavelmente dissilano (18) ou dissiloxano (19) , os quais não são voláteis e possuem polaridade semelhante aos dos alilsilanos, dificultando a separação pelo uso de coluna cromatográfica.



(18)



(19)

Estes subprodutos(18)ou(19) advêm do cianocuprato -  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  - o qual utiliza apenas um dos dois grupos dimetilfenilsilila para reação enquanto o outro é transformado em subprodutos.

Há alguns estudos<sup>53</sup> no sentido da utilização do cianocuprato contendo um equivalente do grupo trimetilsilil  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$  e um equivalente do grupo dimetilfenilsilil  $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)$ , com o intuito de obter-se subprodutos mais voláteis como o  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$  e conseqüentemente facilitar-se a purificação dos alilsilanos.

Como as reações com o bis(dimetilfenilsilil)cianocuprato de lítio foram efetuadas em atmosfera inerte, acredita-se que houve formação de dissilano(18), entretanto como a ligação Si-Si é clivada em meio aquoso alcalino formando siloxano poder-se-ia pensar na formação do dissiloxano(19) durante o tra-



tamento da mistura reacional.

### 5.1.1-Inconveniência dos aliilsilanos contendo o grupo dimetilfenilsilila.

Uma dificuldade que poderá surgir, quando o aliilsilano contendo o grupo dimetilfenilsilila é utilizado em síntese, é a liberação do grupo  $[(CH_3)_2C_6H_5Si-]$  originando os subprodutos (18), (19) ou ainda o silanol  $(C_6H_5(CH_3)_2SiOH)$  e o  $(C_6H_5(CH_3)_2SiH)$  - todos não voláteis, o que dificulta o isolamento dos produtos desejados.

Nas reações de aliilsilanos com eletrófilos essas impurezas podem causar problemas, competindo com os aliilsilanos e originando produtos secundários.<sup>12</sup>

Com o intuito de contornar essas dificuldades, foram feitos estudos utilizando-se o trimetilsilil cianocuprato de lítio o que levaria a aliilsilanos contendo o grupo trimetilsilila originando um subproduto mais volátil, em geral o hexametildissilano -  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ . Entretanto, a preparação do trimetilsilil cianocuprato de lítio, requer a preparação do trimetilsilil lítio o qual utiliza como materiais de partida substâncias que demandam cuidados especiais para sua manipulação.<sup>53</sup>

### 5.1.2 - Escolha dos acetatos como substratos

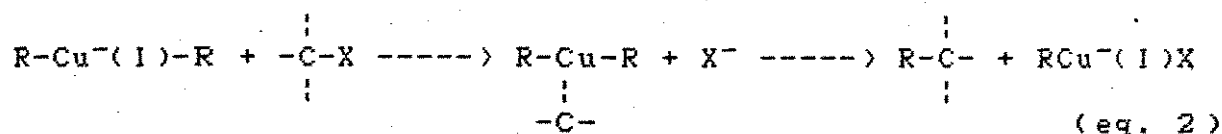
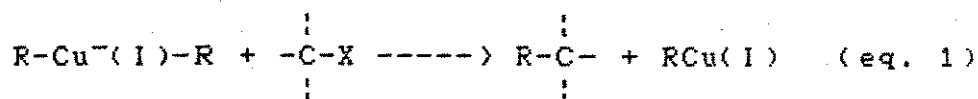
Os acetatos foram escolhidos como substratos pois além de serem facilmente obtidos a partir dos álcoois (Esquema XXVIII), são estáveis e permitem um estudo mais diversifi-

cado, já que os acetatos reagem com transposição alílica ou ainda por substituição no carbono ligado ao grupo acetato ( Esquemas XXXI e XXXII ).

### 5.1.3-Mecanismos das reações de cupratos

O estudo mecanístico das reações do organocuprato de lítio, é ainda bastante controverso em se tratando da natureza da ligação nos reagentes organocobre e quanto ao mecanismo pelo qual tais alquilações ocorrem.

Com tosilatos secundários opticamente ativos, inversão de configuração é observada. Um simples processo  $S_N2$  é possível, mas o papel do cobre é difícil de especificar (eq.1). Alternativamente um tipo de adição oxidativa  $S_N2$  (ataque nucleofílico pelo Cu) foi proposto (eq.2), entretanto esse mecanismo é ainda controverso.

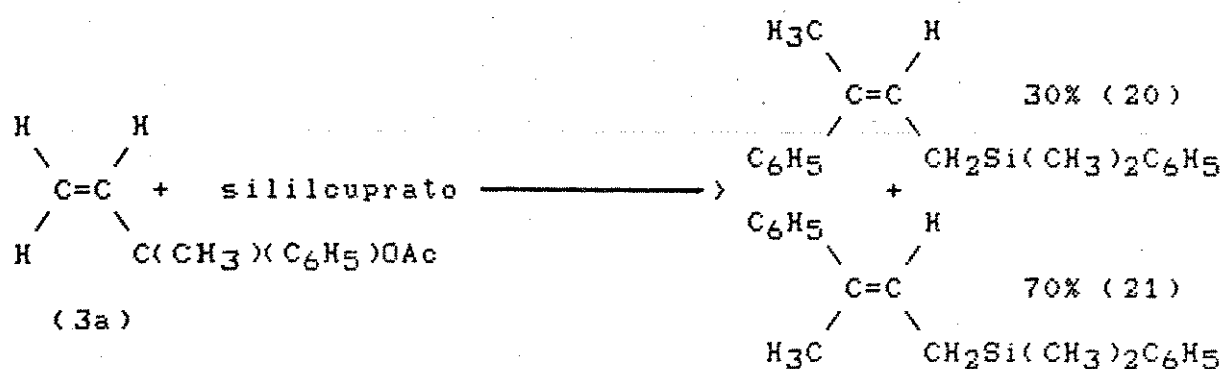


Esquema XXXIII

Existem ainda outros mecanismos alternativos propostos, porém são ainda discutíveis.<sup>33</sup>

5.2-Reação do sililcuprato(4) com o 2-acetóxi 2-fenil 3-buteno(3a)

Essa reação foi feita pela adição do 2-acetóxi 2-fenil 3-buteno(3a) sobre o sililcuprato(4) a 0°C em THF.



Obteve-se frações de líquidos incolores após a separação feita por coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando-se o hexano com 1% de éter etílico como eluente. Conseguiu-se separar os isômeros geométricos.

A reação foi também efetuada com variações de volume de THF, sendo utilizada uma quantidade até três vezes menor de solvente, sem contudo modificar o rendimento da reação.

A distinção entre os isômeros (20)e(21) foi feita analisando-se os espectros de RMN-H<sup>1</sup>, já que os espectros de I.V. não mostraram absorções características que pudessem ser atribuídas com convicção a este ou àquele isômero.

Os espectros de I.V.(espectros 21 e 22) mostraram as seguintes absorções, conforme pode ser averiguado a seguir :

3070  $\text{cm}^{-1}$ , 3050  $\text{cm}^{-1}$ , 3020  $\text{cm}^{-1}$  - bandas moderadas decorrente do estiramento das ligações C-H de olfinas e anel aromático.

2955  $\text{cm}^{-1}$ , 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2890  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte e ombro devido a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metílicos e metilênicos.

1900  $\text{cm}^{-1}$ , 1875  $\text{cm}^{-1}$ , 1815  $\text{cm}^{-1}$ , 1685  $\text{cm}^{-1}$  - bandas fracas, harmônicas ou frequência de combinação, típicas de anéis aromáticos.

1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1490  $\text{cm}^{-1}$ , 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 1425  $\text{cm}^{-1}$  - bandas fortes devido ao estiramento das ligações C=C do anel aromático.

1375  $\text{cm}^{-1}$  - banda fraca, devido a deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila.

1245  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte, estiramento da ligação Si-C referente a Si-CH<sub>3</sub>.

1110  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte, estiramento da ligação Si-C referente a Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

1055  $\text{cm}^{-1}$ , 1025  $\text{cm}^{-1}$  - bandas moderadas a forte, deformação angular no plano da ligação C-H (anel).

835  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte, deformação fora do plano da ligação C-H.

730  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte, deformação angular assimétrica no plano decorrente de CH<sub>2</sub>.

700  $\text{cm}^{-1}$  - banda forte, deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel.

A única absorção contrastante entre os espectros dos isômeros foi na região de  $790\text{ cm}^{-1}$  onde houve forte absorção para o isômero que primeiro eluiu.

As atribuições dos espectros de  $\text{RNN-H}^1$ , cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm, foram assim feitas :

A referência interna usada em ambos os espectros foi o dioxano.

Isômero E :(Espectro 23)

0,25 - singlete relativo a seis prótons dos grupos metílicos ligados ao silício.

1,75 - singlete relativo a três prótons dos grupos metílicos ligados a dupla ligação.

1,75 - dublete relativo a dois prótons metilênicos.( $J=8\text{Hz}$ )

5,65 - triplete relativo a um próton olefínico.( $J=8\text{Hz}$ )

7,0 - 7,5 - multiplete relativo a dez prótons fenílicos.

O valor da constante de acoplamento ( $J$ ) entre o próton olefínico e os prótons metilênicos foi de 8 Hz.

Isômero Z :(Espectro 24)

0,05 - singlete relativo a seis prótons de grupos metílicos ligados ao silício.

1,55 - dublete relativo a dois prótons metilênicos.( $J=8\text{Hz}$ )

1,90 - singlete relativo a três prótons de grupos metílicos ligados a ligação dupla.

5,35 - triplete relativo a um próton olefínico.( $J=8\text{Hz}$ )

6,9 - 7,30 - multiplete relativo a dez prótons fenílicos.

O valor da constante de acoplamento (J) entre o próton olefínico e os prótons metilênicos foi também 8 Hz .

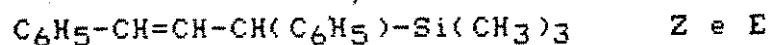
Observou-se como impureza um singlete na região de 0,25 ppm relativo a prótons metílicos do grupo silil, proveniente de subprodutos como dissilano(18) ou dissiloxano(19).

Verifica-se que as integrações correspondentes as metilas do grupo silil e aos prótons fenílicos não estão inicialmente de acordo com as integrações dos demais prótons, isto pode ser explicado pela presença de subprodutos como dissilano(18) ou dissiloxano(19) os quais aumentam o valor da integração nessas regiões. Porém caso se subtraia o valor excedido do valor esperado, verificaremos que a proporção de prótons fenílicos e metílicos excedente serão respectivamente 5:6, ratificando a asserção acima. No caso do isômero E a integração excedida de prótons fenílicos estão em proporção com a integração dos prótons metílicos na região de 0,25 ppm.

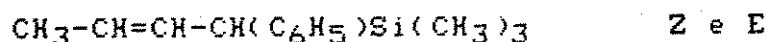
A análise dos espectros de RMN- $H^1$  foi feita tomando-se como base espectros de compostos (26),(27),(28) que continham prótons em condições similares aos nossos, visto que nossos compostos não foram encontrados na literatura. A definição dos espectros relativos aos isômeros Z e E, foi feita principalmente pela comparação dos prótons vinílicos, que eram únicos para cada isômero, ficando do mesmo lado ou do lado oposto ao anel benzênico. Observa-se que as moléculas contendo hidrogênio vinílico do mesmo lado do anel benzênico, tinham-no menos protegido (campo mais baixo) em relação ao hidrogênio do lado oposto ao anel. Análise foi também feita considerando o próton vinílico em

relação ao grupo metila. Observou-se que o próton quando do mesmo lado do grupo metila encontrava-se mais protegido ( campo mais alto ) que em posição oposta a metila. Logo admitimos o isômero Z como aquele que possuía o próton vinílico mais protegido ( campo mais alto ), devido a estar do lado oposto ao anel e do mesmo lado em relação a metila.

As estruturas dos compostos nas quais foi baseada essa análise são mostrada a seguir<sup>25</sup> :



(26)

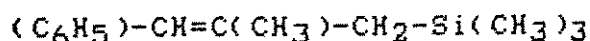


(27)



(28)

Estudou-se também o deslocamento dos dois prótons metilênicos. Verificou-se que, conforme comparado com espectros de estruturas semelhantes, esses prótons quando do mesmo lado do anel deveriam estar mais protegidos ( campo mais alto ) que em posição oposta. Essa análise foi concordante com nossos espectros, ratificando a atribuição anteriormente feita. Este comportamento pode ser exemplificado pelo composto abaixo<sup>26b</sup> :



(29)

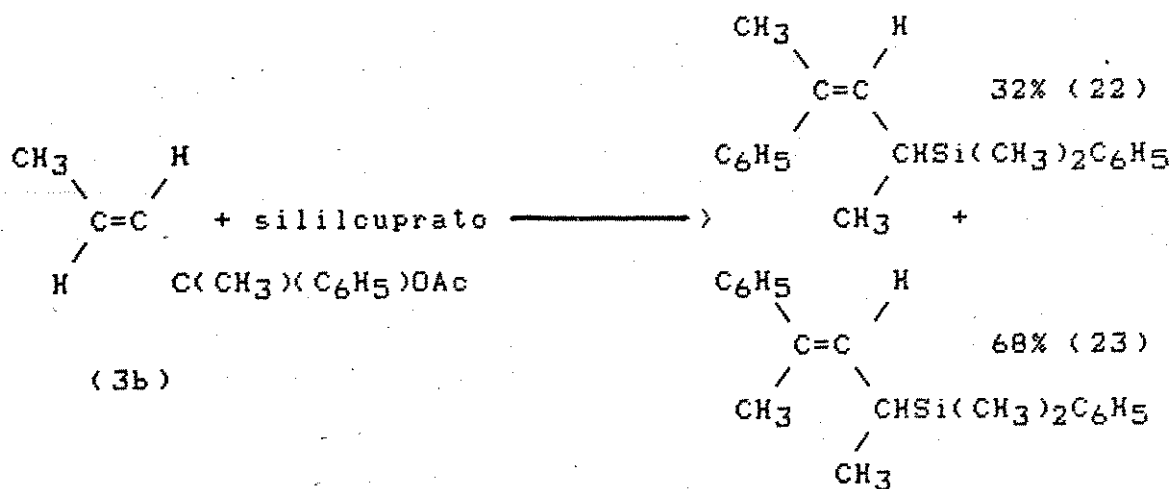
O rendimento desta reação foi de 54 % , sendo os isômeros obtidos na proporção 70 % de E e 30 % de Z, estes re-

sultados podem ser devidos ao isômero E estar estericamente menos impedido, enquanto o isômero Z possui os dois grupos mais volumosos do mesmo lado.

Observou-se que o isômero Z elui primeiro que o isômero E, embora suas polaridades sejam bem próximas. Nota-se, ainda, que os prótons metílicos do grupo silil encontram-se mais protegido no caso do isômero Z (Espectro 24), sendo que no caso do isômero E (Espectro 23) o deslocamento desses prótons coincide com o pico da impureza.

### 5.3-Reação do sililcuprato(4) com o 2-acetóxi 2-fenil 3-penteno(3b)

Essa reação foi feita pela adição do 2-acetóxi 2-fenil 3-penteno(3b) sobre o sililcuprato(4) a 0°C em THF.





Obteve-se líquidos incolores pela separação feita em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando-se hexano e 1 % de éter etílico como eluente. Conseguiu-se a separação dos isômeros geométricos Z e E.

A caracterização foi feita por espectroscopia de massa, I.V. e RMN- $H^1$ . O espectro de massa mostrou o pico base em 135 m/z referente ao íon  $C_6H_5(CH_3)_2Si^+$ . O pico em 280 m/e(6,25%) pode ser atribuído ao pico  $C_{19}H_{24}Si^+$ , cujo peso molecular refere-se ao aliilsilano. Uma confirmação para esta atribuição pode ser vista através de M+1 e M+2 cujas intensidades são de 27 % e 8% respectivamente em relação ao pico  $M^+$ .

Os espectros de I.V.(Espectros 25 e 26) dos isômeros foram bastante semelhantes entre si, não sendo possível diferenciá-los, bem como atribuir as estruturas tomando como base tais espectros. As absorções foram as mesmas observadas para os aliilsilanos anteriores (20 e 21), destacando-se as bandas em  $1110\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento Si-C (Si- $C_6H_5$ ) e  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Si- $CH_3$ ).

As atribuições dos espectros de RMN- $H^1$ , cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm, foram os seguintes :

Utilizou-se em ambos os espectros dioxano como referência interna

Isômero E :(Espectro 27)

0,25 - singlete relativo a seis prótons de grupos metílicos ligados ao silício.

1,00 - dublete relativo a três prótons metílicos do carbono ligado ao carbono  $sp^3$  (  $J = 7,2\text{ Hz}$  ) .

1,65 - singlete relativo a três prótons metílicos do carbono ligado a dupla.

2,00 - multiplete relativo ao próton metínico.

5,45 - dublete referente ao próton olefínico (  $J = 12$  Hz ).

7,0 - 7,4 - multiplete referente a dez prótons fenílicos.

Isômero Z :(Espectro 28)

0,10- singlete relativo a seis prótons metílicos ligados ao silício.

0,25 - dissilano ou dissiloxano.

0,90 - dublete relativo a três prótons metílicos ligados ao carbono  $sp^3$  (  $J = 7,5$  Hz ).

1,65 - multiplete relativo ao próton metínico.

1,90 - singlete relativo a três prótons metílicos ligados a dupla.

5,15 - dublete relativo a um próton olefínico (  $J = 12$  Hz ).

6,8 - 7,2 - multiplete relativo a dez prótons fenílicos.

Os espectros de RMN- $H^1$  (Espectros 27 e 28) foram determinantes para diferenciação dos isômeros. O mesmo método comparativo, anteriormente empregado, foi aqui aplicado para elucidação dos espectros. Os prótons vinílicos foram fundamentais para análise dos espectros através de seu deslocamento conforme posição em relação ao anel benzênico. Sabendo-se que o próton vinílico encontra-se deslocado para campo mais baixo quando do mesmo lado do anel e menos deslocado quando do lado oposto do anel, fez-se as atribuições aos isômeros E e Z.

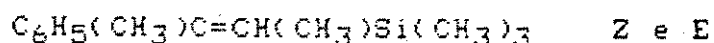
Observou-se, ainda, que os prótons metílicos ligados ao carbono  $sp^3$  não sofrem expressiva alteração no deslocamento conforme sua posição em relação ao anel.

Da mesma forma, os prótons metílicos ligados ao carbono  $sp^2$ , bem como o próton metínico, não foram determinantes para atribuição dos espectros aos isômeros, visto que a faixa em que tais prótons costumam cair se sobrepõem no caso de ambos os isômeros.

Os valores das constantes de acoplamento (J) coincidem com os valores observados para os compostos semelhantes tomados como auxílio.

Novamente, observação é feita sobre os valores de integração decorrente dos prótons metílicos ligado ao silício e dos prótons fenílicos, já que os mesmos tipos de impureza são constatadas. No espectro do isômero E o pico relativo aos prótons metílicos do grupo silila da impureza, sobrepõe-se ao pico relativo ao composto (23). Já para o isômero Z observa-se dois picos, pois os prótons metílicos do grupo silila para este isômero aparecem mais protegido.

Os compostos tomados para auxiliar nas análises dos espectros foram, além dos empregados anteriormente, os seguintes isômeros<sup>26b</sup>:



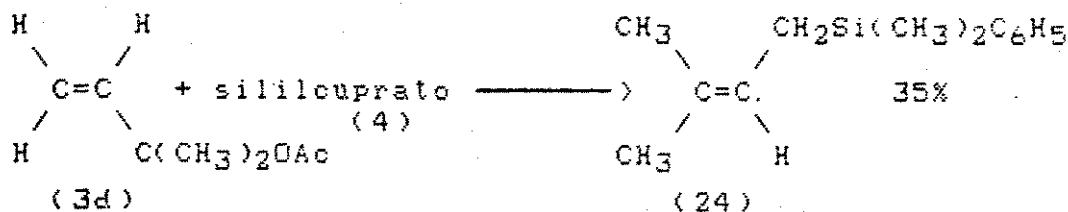
(30)

O rendimento desta reação foi de 22 %, obtendo-se os isômeros na porcentagem 68 % de E e 32 % de Z. O fator estérico deve influenciar esta pequena estereoseletividade, já que o isômero E é menos impedido que o isômero Z.

O isômero E eluiu primeiro.

#### 5.4-Reação do sililcuprato(4) com o 2-acetóxi 2-metil 3-buteno(3d)

Essa reação foi feita pela adição do 2-acetóxi 2-metil 3-buteno(3d) sobre o sililcuprato(4) a 0°C em THF.



A mistura reacional foi tratada com hexano, cloreto de amônio e bicarbonato de sódio. A separação foi feita por cromatografia utilizando-se hexano como eluente. O produto foi um líquido incolor. A caracterização foi feita por espectroscopia de massa, I.V. e RMN- $^1\text{H}$ .

O espectro de massa mostrou picos de maior intensidade em 286 m/z (pico base) referente ao dissiloxano(19), em 135 m/z referente ao grupo  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+$  e em 204 m/z (25%) referente ao íon  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}^+$  que coincide com o peso molecular do alilsilano.

O espectro de I.V. (Espectro 29) mostrou bandas características de grupos metílicos, metilênicos, anel aromático e olefinas (a análise explanada dessas absorções pode ser conferida na análise feita para os espectros dos alilsilanos (20 e 21), cujo espectro assemelha-se ao deste composto). As absorções relativas ao estiramento C-Si ( $\text{CH}_3\text{-Si}$ ) e C-Si ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$ ) foram observadas respectivamente em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de RMN- $\text{H}^1$  (Espectro 30) mostrou os seguintes picos cujos valores de deslocamento químico são dados em ppm :

Utilizou-se como referência interna o dioxano:

0,25 - singlete relativo a seis prótons dos grupos metílicos ligados ao silício.

1,45 - singlete relativo a três prótons do grupo metílico, do mesmo lado do grupo silila.

1,55 - dublete relativo a dois prótons metilênicos. ( $J=8\text{Hz}$ )

1,60 - singlete relativo a três prótons do grupo metílico, do lado contrário ao grupo silila.

5,10 - triplete relativo a um próton vinílico ( $J = 8\text{ Hz}$ ).

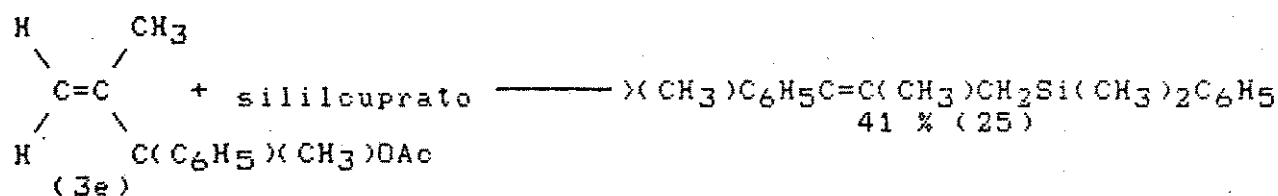
7,05 - 7,4 - multiplete relativo a cinco prótons fenílicos.

O espectro de RMN- $\text{H}^1$  para esse composto foi encontrado na literatura(24a).

O rendimento desta reação foi de 35%, o qual foi bem inferior ao obtido pelo método da sililação redutiva cujo o rendimento chega a 98% .

5.5-Reação entre o reagente sililcuprato(4) e o 2-acetóxi 2-fenil 3-metil 3-buteno(3e)

Essa reação foi feita a 0°C em meio de THF pela adição do 2-acetóxi 3- metil 3-buteno(3e) sobre o sililcuprato(4).



Obteve-se um líquido incolor após separação em coluna cromatográfica utilizando-se como eluente hexano e 1 % de éter etílico. A caracterização foi feita por espectroscopia de massa, I.V. e RMN-H1. O espectro de massa mostrou o pico base em 135 m/e decorrente do ion  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+$ . Um pico coincidente com o peso molecular do alilsilano(25) foi observado em 280 m/e(15%), este pico mostrou ser  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}^+$  devido a existência dos picos M+1 e M+2 respectivamente com valores de 25 % e 6,25 % ,em relação ao pico molecular coincidindo com o cálculo previsto. Destaca-se ainda o pico em 270 m/e referente possivelmente ao ion  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2^+$  proveniente do dissilano.

O espectro de I.V. (Espectro 31) mostrou além das absorções referentes aos grupos metílicos, fenílicos, metilênicos e olefinas, os estiramentos peculiares dos compostos de silício em  $1115\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  devido as ligações C-Si correspondente respectivamente a Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> e Si-CH<sub>3</sub>.

Observou-se um único tipo de espectro de RMN-H<sup>1</sup> (Espectro 32) para as frações do alilsilano, não havendo portanto evidências da presença de isômeros. O espectro mostrou os seguintes picos (valores de deslocamento químico dado em ppm):

Utilizou-se dioxano como referencia.

0,10- singlete referente a seis prótons metílicos ligados ao silício.

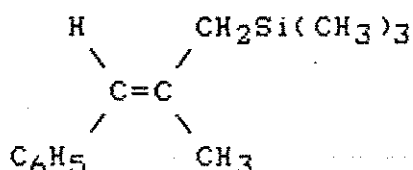
1,60; 1,65; 1,85 - três singletes referentes a oito prótons; sendo seis prótons metílicos e dois prótons metilênicos ligados a dupla ligação.

6,8 - 7,2 - multiplete referente a cinco prótons fenílicos.

Verificou-se, ainda, presença de impurezas através do pico em 0,25 ppm, decorrente dos prótons metílicos do dissilano(18) ou dissiloxano(19), o que leva a um aumento no valor de integração na região dos prótons fenílicos.

Há dificuldade na determinação do isômero obtido, já que os valores esperados de deslocamento dos prótons, não podem ser determinados com precisão para os isômeros, havendo sim uma faixa onde tais prótons são esperados, essa faixa entretanto é a mesma para os prótons de ambos os isômeros. Tal dificuldade pode ser notada ao observar-se o deslocamento dos prótons metilênicos e metílicos para o composto (31) onde há três picos

separados por 1 Hz na região de 1,83 ppm, enquanto que o isômero Z possui os prótons metílicos ligados a dupla ligação em 1,87 ppm e os prótons metilênicos em 1,70 ppm.<sup>25</sup>



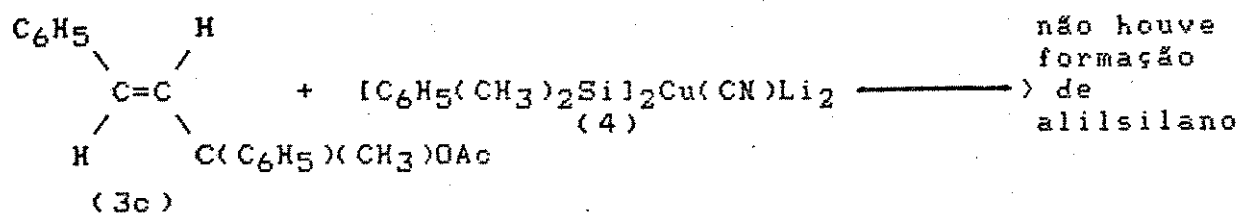
(31)

Pode-se contudo pensar que houve formação apenas de um dos isômeros, já que não se observou dois espectros distintos.

O rendimento da reação foi de 41 % .

#### 5.6-Tentativa de reação do silil cuprato com o 2-acetóxi 2,4-difenil 3-buteno(3c)

Adicionou-se o 2-acetóxi 2,4-difenil 3-buteno(3c) sobre o silicuprato(4) a 0°C em THF.





Tratou-se a reação e separou-se em coluna cromatográfica utilizando-se hexano e éter etílico 1% como eluente, contudo não se observou frações que contivessem qualquer alilsilano esperado.

Os espectros de RMN- $H^1$  para as frações iniciais da coluna mostraram grandes quantidades de dissilano(18) e/ou siloxano(19)), enquanto que as frações finais apresentaram produtos com inúmeros picos na região entre 1,0 a 2,5 ppm. Frações contendo acetatos não foram encontradas, levando-se a concluir que o acetato foi transformado durante a reação ou na coluna cromatográfica.

Tentou-se diminuir a temperatura e aumentar o tempo da reação, isto é, deixou-se por 48 horas a  $-18^{\circ}C$ , contudo também não se obteve as reações esperadas.

Acredita-se que um dos fatores que deve ser atribuído a não ocorrência da reação deste acetato com o sililcuprato é o impedimento estérico sobre no carbono terminal da dupla ligação devido a presença de um grupo volumoso, como o grupo fenila.

### CONCLUSÃO :

Conforme nossos resultados, constatou-se que o reagente bis(dimetil fenil silil) cianocuprato de lítio(4) reage com acetatos alílicos terciários acíclicos.

Verificou-se moderados a baixos rendimentos para as reações entre os acetatos(3) e o complexo(4), enquanto que nas duas primeiras etapas ( Esquema XXIII ), observou-se bons rendimentos.

Para a reação entre os acetatos(3) e o complexo(4), notou-se melhores rendimentos para os casos em que não havia substituintes terminais na dupla ligação, como nos acetatos (3a),(3b) e (3e) (Tabela II). Por outro lado, não se observou reação para o acetato (3c) o qual possui como substituinte terminal a dupla ligação um grupo volumoso, como o grupo fenila, o que nos leva a pensar que tal impossibilidade de reação decorre do impedimento estérico aí verificado.

Quanto a influência dos efeitos eletrônicos, sobre a dupla ligação, dos substituintes fenila ( efeito -I ) e metila( efeito +I), esperar-se-ia maior facilidade do ataque nucleofílico quando da presença do grupo fenila e maior dificuldade quando da presença do grupo metila; entretanto, no caso da presença do substituinte metila, não se observou tal efeito, pois verificou-se rendimentos próximos para o acetato (3e) e para os acetatos (3a) e (3d) ( Esquema XXX), os quais não possuem nenhum substituinte terminal na dupla ligação. Quanto ao efeito eletrônico do grupo fenila, este não pode ser avaliado, já que houve

sobreposição do seu efeito estérico.

Tal reação foi regioespecífica ocorrendo somente ataque sobre a dupla ligação com deslocamento alílico. Os substituintes  $R_1=CH_3$  e  $R_2=C_6H_5$  (Tabela II) foram mantidos exce- tuando o acetato (3d), com o intuito de averiguar-se um possível ataque no carbono ligado ao grupo acetato na presença de tais substituintes.

Isolou-se os isômeros E e Z dos alilsilanos provenientes dos acetatos (3a) e (3b), observando-se que os isô- meros E são obtidos preferencialmente ao isômero Z, sendo que em ambos os casos a relação entre eles foi praticamente a mesma : 30% de Z para 70% de E , devido talvez ao isômero Z ser mais im- pedido.

Observou-se, ainda, que o método apresenta dificuldade na separação dos produtos, já que os subprodutos for- mados tem polaridades semelhantes aos dos produtos.

Enfim, nos casos em que nosso método tenta contornar as limitações do reagente de Wittig ( ver INTRODUÇÃO), como no caso dos alilsilanos proveniente dos acetatos(3a), (3b), conseguiu-se apenas rendimentos moderados , enquanto que para o acetato (3c) não se observou reação. Além disso, outros métodos como a sililação redutiva obtém o alilsilano (24) com rendimentos bem superiores aos obtidos pelo nosso método.

## PARTE EXPERIMENTAL

### SOLVENTES

Os solventes THF e éter etílico nas reações envolvendo organometálicos para a obtenção dos álcoois e na reação do sililcuprato com os acetatos, sofreram tratamento de secagem com cloreto de cálcio e posteriormente com sódio e hidreto de alumínio e lítio.

### APARELHOS UTILIZADOS

Os espectros de absorção na região infravermelha foram obtidos com os espectrômetros Perkin Elmer, modelo 337 ou 399B usando como referência as bandas  $1601\text{ cm}^{-1}$  e  $1944\text{ cm}^{-1}$  do poliestireno.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton foram obtidos nos aparelhos Varian Associates, modelo T-60 ou Bruker, modelo AW-80. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência interna para os espectros dos álcoois e acetatos, sendo que para os alilsilanos utilizou-se o dioxano. Os deslocamentos químicos foram registrados em unidades (ppm) e as constantes de acoplamento em Hz.

Os espectros de massa foram obtidos em espectrômetro Varian Mat Blemer, modelo MAT-311A, 70 Hz.

PARTE EXPERIMENTALPREPARAÇÃO DO BROMETO DE VINIL-MAGNÉSIO(9)

Em um balão de três bocas, acoplado a um condensador de gelo seco e a um funil de adição com equalizador de pressão, colocou-se 2,102 g (0,086 moles) de magnésio e 20 ml de THF. Sob agitação adicionou-se, gota a gota, uma solução de 6,4 ml (0,091 moles) de brometo de vinila em 20 ml de THF. Após o final da adição deixou a mistura agitando por 2 horas, obtendo-se uma coloração final verde musgo.

PREPARAÇÃO DO 2-FENIL 3-BUTEN-2-OL(2a)(42)

Adicionou-se lentamente ao brometo de vinil-magnésio, sob agitação e refluxo uma solução de 8,5 ml (8,70 g, 0,073 moles) de acetofenona em 22 ml de THF. Deixou-se a mistura sob agitação por 3 horas.

Hidrolisou-se com solução saturada de cloreto de amônio. Separou-se a fase orgânica. Lavou-se a fase aquosa com éter. Juntou-se as fases orgânicas e secou-se com  $MgSO_4$ . Evaporou-se o solvente e destilou-se a vácuo com auxílio de uma coluna de vigreux. Obteve-se o produto a 50 - 53°C (0,3 mmHg). O rendimento foi de 65% .

RMN-H<sup>1</sup> (CCl<sub>4</sub>+TMS) (ESPECTRO 2): 1,55(s,3H); 2,40(s,1H);  
 5,00(dd,1H,J=10Hz e J=2Hz); 5,15(dd,1H,J=17Hz e J=2Hz);  
 6,10(dd,1H,J=17Hz); 7,0-7,5(m,5H).

I.V. (ESPECTRO 1): 3600 cm<sup>-1</sup> - 3200 cm<sup>-1</sup>(√ C-H); 1090 cm<sup>-1</sup>  
 (√ C-O).

#### PREPARAÇÃO DO BROMETO DE 1-PROPENIL MAGNÉSIO(10)

Colocou-se em balão de 2 bocas, acoplado a um funil de adição e a um condensador para refluxo, 1,459 g de magnésio (0,06 moles) submerso em THF. Adicionou-se, sob agitação, uma solução de 5,2 ml (7,26g, 0,06 moles) de 1-bromo propeno em 36 ml de THF. Utilizou-se um pequeno cristal de I<sub>2</sub> para iniciar a reação. Deixou-se a reação se processar por 2 horas, obtendo-se ao final uma solução de coloração cinza.

#### PREPARAÇÃO DO 2-FENIL-3-PENTEN-2-OL(2b)(41,42)

Adicionou-se ao brometo de 1-propenil magnésio uma solução de 5,8 ml (6,0 g, 0,05 mol) de acetofenona em 15 ml de THF. Após total adição deixou-se a reação por uma hora. Tratou-se com 15 ml de solução saturada de cloreto de amônio, separou-se a fase orgânica e lavou-se a fase aquosa com éter. Juntou-se as fases etéreas. Secou-se com MgSO<sub>4</sub>, evaporou-se o solvente e destilou-se a pressão reduzida com auxílio de uma coluna

de vigreux, obteve-se um líquido incolor de p.e. 86°C (2 mmHg). O rendimento foi de 75 % .

RMN-H<sup>1</sup> (CCl<sub>4</sub>+TMS)(ESPECTRO 4) : 1,45(d,3H,J=6Hz); 1,50 (s,3H); 1,65(s,1H); 5,50(m,1H); 5,80(d,1H,J=12Hz); 7,0-7,5(m,5H).

I.V.(ESPECTRO 3) : 3600 - 3200 cm<sup>-1</sup> (√ O-H)

#### PREPARAÇÃO DO BROMETO DE 2-PROPENIL MAGNÉSIO(11)

Em um balão de três bocas acoplado a um condensador de refluxo e a um funil de adição, colocou-se 0,503 g de magnésio (20 mmoles) coberto com 5 ml de THF. Adicionou-se uma solução de 1,8 ml de 2-bromo propeno (2,42 g, 20 mmol) em 7 ml de THF. Utilizou-se um pequeno cristal de iodo para iniciar a reação. Deixou-se a reação sob agitação por 2 horas, onde ao final obteve-se uma solução de coloração cinza escuro.

#### PREPARAÇÃO DO 2-FENIL 3-METIL 3-BUTEN-2-OL(2e)(41,42)

Adicionou-se lentamente ao 2-brometo de propenil magnésio, sob agitação e refluxo, uma solução de 1,95 ml (2g, 0,017 moles) de acetofenona em 5ml de THF. Deixou-se a reação durante a noite. Tratou-se com solução saturada de cloreto de amônio. Separou-se a fase orgânica e lavou-se a fase aquosa com éter. Juntou-se as fases orgânicas, secou-se com MgSO<sub>4</sub>, evaporou-se o solvente e tirou-se espectro. O rendimento foi de 78%.O pro-

duto final foi um líquido amarelado.

RMN- $H^1$ ( $CCl_4$ +TMS)(ESPECTRO 6): 1,55(s,6H); 2,90(s,1H);  
4,85(s,1H); 5,15(s,1H); 7,05-7,5(m,5H).

I.V. (ESPECTRO 5): 3200 - 3600  $cm^{-1}$  ( $\checkmark$  O-H) ;

#### PREPARAÇÃO DA BENZALACETONA(7)(38)

Em um balão de 100 ml colocou-se 32 ml de acetona (0,44 moles, 20 g) juntamente com 16,3 ml (0,16 moles, 17g) de benzaldeído e 16 ml de água. A esta mistura adicionou-se 4 ml de uma solução de NaOH 10%. A adição foi lenta, com agitação constante, utilizando-se banho de gelo para controle da temperatura. Após adição, deixou-se por agitação por 3 horas. A solução alaranjada foi transferida para um funil de separação. Separou-se as fases e lavou-se a fase aquosa com 4 ml de benzeno. Juntou-se as fases orgânicas e secou-se com  $MgSO_4$ . Evaporou-se o solvente e destilou-se a pressão reduzida obtendo-se um líquido amarelado p.e. 102-106°C (3 mmHg) o qual cristalizou a temperatura próxima de 0°C. O rendimento foi de 92%.



PREPARAÇÃO DO FENIL LÍTIO(8)

Em um balão de duas bocas acoplado a um funil de adição e a um condensador colocou-se 0,316 g de Li (0,046 atg) coberto com 6 ml de THF. Adicionou-se, gota a gota sob agitação, uma solução de 2,5 ml de bromobenzeno (0,024 moles, 3,772g) em 5,7 ml de éter. Após adição deixou-se a reação por mais 1 hora. A solução final tinha coloração marrom.

PREPARAÇÃO DO 3,4-DIFENIL 3-BUTEN-2-OL(2c)(45)

Adicionou-se lentamente ao fenil lítio uma solução de 3,515 g (0,0204 moles) de benzalacetona em 7,0 ml de éter etílico. Após adição deixou-se a reação por 1 hora. Fez-se a hidrólise com 45 ml de água gelada. Separou-se a fase etérea, se- cou-se com  $\text{HgSO}_4$  e evaporou-seo solvente. Obteve-se um óleo ama- relado que foi destilado a  $200^\circ\text{C}$  (1 mmHg). O rendimento foi de 80%.

RMN- $\text{H}^1$  ( $\text{CCl}_4$  + TMS)(ESPECTRO 8): 1,85(s,3H); 2,30(s,1H); 6,30(d,1H,J=15Hz); 6,55(d,1H,J=15Hz); 7,0-7,6(m,10H)

I.V.(ESPECTRO 7): 3600 - 3200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\checkmark$  O-H).

PREPARAÇÃO DO 2-FENIL 4-METIL 3-PENTEN-2-OL(2f)(45)

Adicionou-se 8,6 ml (0,075 moles) de óxido de mesitilo dissolvido em 10 ml de éter etílico sobre uma solução de fenil lítio preparada de 8,0 ml (11,8 g , 0,075 moles) de bromo benzeno e 1,20 g de lítio (0,17 moles) em 8 ml de éter etílico. A adição foi feita em 20 minutos, com a liberação de calor contida por imersão do balão em banho de água. O produto formado deu coloração alaranjada à solução.

Deixou-se a reação transcorrer por uma hora e meia para então verter-se o produto em 150 ml de água. Separou-se a fase etérea, secou-se com  $MgSO_4$  e evaporou-se o solvente. Faz-se a purificação utilizando coluna cromatográfica empregando sílica gel e hexano e éter etílico 5% como eluente. O rendimento da reação foi 40%.

RMN- $H^1$  (  $CCl_4$  + TMS) (ESPECTRO 10) : 1,45(s,3H), 1,55(s,3H), 1,75(s,3H), 1,90(s,1H), 5,65(s largo, 1H), 7,0-7,5(m,5H).

I.V. (ESPECTRO 9) : 3600 - 3200  $cm^{-1}$  ( $\sqrt{O-H}$ )

PREPARAÇÃO DO 2-ACETOXI 2-FENIL 3-BUTENO(3a)

Misturou-se 0,376 g (2,5 mmoles) de 2-fenil 3-butenol-2, 0,5 ml de trietilamina(3,9 mmol), 0,068 g de 4-DMAP (0,51 mmol) e 0,6 ml de  $CH_2Cl_2$  . Adicionou-se a mistura 0,32 ml de anidrido acético (3,2 mmol). Deixou-se a reação por 4 horas. Adicionou-se éter, tratou-se a reação com HCl 1N e neutralizou-se

com bicarbonato de sódio. O rendimento foi de 77%. O produto final foi um líquido alaranjado. Destilou-se a pressão reduzida (p.e. 60-65°C/1 mmHg)

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4 + \text{TMS}$ ) (ESPECTRO 12): 1,80(s, 3H); 1,96(s, 3H); 5,15(dois dd, 2H); 6,25(dd, 1H,  $J=10$  Hz e 17Hz); 7,25(s, 5H).

I.V. (ESPECTRO 11): 1245  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{CC}(=\text{O})-\text{O}}$ ); 1745  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{C}=\text{O}}$  éster).

#### PREPARAÇÃO DO 2-ACETOXI 2-FENIL 3-PENTENO (3b)

Misturou-se 0,359 g (2,2 mmoles) de 2-fenil 3-pentenol-2, 0,45 ml de trietilamina (3,5 mmoles), 0,061 g (0,609 mmoles) de 4-DMAP e 0,55 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Adicionou-se a mistura 0,285 ml de anidrido acético (2,85 mmol). Deixou-se a reação por 22 horas. Adicionou-se éter. Tratou-se a reação com HCl 1N e neutralizou-se com  $\text{NaHCO}_3$ . O rendimento foi quantitativo.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4 + \text{TMS}$ ) (ESPECTRO 16): 1,35(d, 3H,  $J=7$ Hz); 1,80(s, 3H); 1,90(s, 3H); 5,55(m, 1H); 5,95(d, 1H,  $J=12$ Hz); 7,05-7,5(m, 5H).

I.V. (ESPECTRO 15): 1245  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{CC}(=\text{O})-\text{O}}$ ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{C}=\text{O}}$ ).

PREPARAÇÃO DO 2-ACETOXI 2,4-DIFENIL 3-BUTENO(3c)

Misturou-se 0,335 g (1,5 mmol) de 2,4 difenil 3-butenol-2, 0,31 ml (2,4 mmol) de trietilamina, 0,041 g de DMAP (0,306 mmol) e 1,5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Adicionou-se à mistura 0,235 ml (2,4 ml) de anidrido acético. Deixou-se a reação por 20 horas. Adicionou-se éter, tratou-se com HCl 1N e neutralizou-se com  $\text{NaHCO}_3$ . O rendimento foi de 75%.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4+\text{TMS}$ ) (ESPECTRO 14) : 1,95(s,3H); 2,00(s,3H); 6,40(d,1H,J=16Hz); 6,65 (d,1H,J=16Hz); 7,0-7,4(m,10H)

I.V. (ESPECTRO 13): 1245  $\text{cm}^{-1}$  ( $\checkmark$  C-O(=O)-O); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\checkmark$  C=O)

PREPARAÇÃO DO 2-ACETOXI 2-FENIL 3-METIL 3-BUTENO(3e)

Misturou-se 0,467g (2,9 mmol) de 2-fenil 3-metil 3-butenol-2, 0,57 ml (4,4 mol) de trietilamina, 0,079 g (0,59 mmol) de DMAP e 0,7 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Adicionou-se a mistura 0,36 ml de anidrido acético. Deixou-se sob agitação por 22 horas e adicionou-se éter. Tratou-se com HCl 1N e neutralizou-se com  $\text{NaHCO}_3$ .

Reacetilou-se o produto misturando-o com 0,19 ml (1,48 mmol) de trietilamina, 0,026 g (1,24 mmol) de anidrido acético. Deixou-se a reação por 15 horas. Adicionou-se éter, tratou-se com HCl 1N e neutralizou-se com  $\text{NaHCO}_3$ . O rendimento foi

de 71%.

RMN- $^1\text{H}$  (  $\text{CCl}_4$  + TMS ) (ESPECTRO 20): 1,50 (s, 3H); 1,90 (s, 3H); 2,00 (s, 3H); 4,90 (s, 1H); 5,10 (s, 1H); 7,0 - 7,5 (m, 5H)

I.V. (ESPECTRO 19): 1245  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{CC}(=\text{O})-\text{O}}$ ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{C}=\text{O}}$ )

#### PREPARAÇÃO DO 2-ACETOXI 2-METIL 3-BUTIENO (3d)

Misturou-se 0,697 g (8,1 mmol) de 2-metil 3-butenol-2, 1,6 ml (12,3 mmol) de trietilamina, 0,211 g (1,58 mmol) de DMAP e 2,0 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Deixou-se a reação por 20 horas e em seguida adicionou-se éter, tratou-se com HCl 1N e neutralizou-se  $\text{NaHCO}_3$ . O rendimento foi de 90%.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$  + TMS) (ESPECTRO 18): 1,50 (s, 6H); 1,95 (s, 3H); 4,90 (d, 1H, J=11Hz); 5,10 (d, 1H, J=13Hz); 6,10 (dd, 1H).

I.V. (ESPECTRO 17): 1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{CC}(=\text{O})-\text{O}}$ ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{C}=\text{O}}$ )

#### PREPARAÇÃO DO BROMETO DE FENIL MAGNÉSIO (13)

Colocou-se em um balão de três bocas acoplado a um funil de adição e a um condensador de refluxo, 4 g de magnésio metálico (0,165 moles) submerso em éter etílico seco. Adicionou-se, sob agitação, uma solução de 17,75 ml (26,15 g; 0,165 mmol) de bromobenzeno em éter etílico. O volume total utilizado de éter etílico foi de 90 ml. Após a adição deixou-se a reação por uma hora sob agitação.

PREPARAÇÃO DO DIMETILFENILCLOROSILANO(14)

Colocou-se em um balão de três bocas acoplado a um funil de adição e a um condensador de refluxo 19,1 ml (20 g, 0,15 mol) de dimetilclorosilano previamente destilado com 15 ml de éter etílico seco. Com a solução em ebulição, adicionou-se durante uma hora 0,165 moles de brometo de fenil magnésio. Deixou-se a reação por 18 horas sob refluxo.

A mistura foi decantada a fase etérea recolhida e concentrada sob pressão reduzida. Destilou-se obtendo o dimetilfenilclorosilano com rendimento de 60% (p.e. 88-90°C/18 mmHg).

RMN-H<sup>1</sup> (CCl<sub>4</sub>+dioxano) (ESPECTRO 34) : 0,7 (s, 6H) ; 7,2 - 7,7 (m, 5H)

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCOPRATO DE LÍTIO COM O  
2-ACETOXI 2-FENIL 3-BUTENO(3a)

A) PREPARAÇÃO DO DIMETILFENILSILIL LÍTIO(15)

Em um balão de 50 ml sob atmosfera de argônio, colocou-se 0,15g de lítio (21 mmol) com 10 ml de THF seco com sódio. Colocou-se em banho de gelo e adicionou-se 0,35 ml de dimetilfenilclorosilano. Após 20 minutos, observou-se que a solução ganhou bruscamente uma coloração fortemente vermelha. Deixou-se a reação por 18 horas, sob agitação, a aproximadamente -15°C.

Ao final deste período, retirou-se uma alíquota de 0,5 ml da solução e adicionou-se em 10 ml de água. Titulou-se com HCl 0,1N. Obteve-se uma concentração de 0,40 N de dimetilfenilsilil lítio.

#### B) PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO(4)

Varreu-se um balão de 100 ml com argônio e colocou-se 0,118g (1,3 mmol) de CuCN e 2 ml de THF seco. Agitou-se a mistura e colocou-se em banho de gelo. Adicionou-se a seguir 2,8 mmoles de dimetilfenilsilil lítio dissolvido em 7 ml de THF. Obteve-se a formação de uma solução de coloração violeta.

#### C) REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO COM O 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-BUTENO(3a)

Esperou-se 10 minutos para a formação do silicoprato. Então adicionou-se 0,211g (1,1 mmol) de 2-fenil 2-acetóxi 3-buteno dissolvido em 2ml THF seco. A cor violeta permaneceu por uma hora e meia ficando em seguida opaca. Deixou-se a temperatura subir gradativamente à temperatura ambiente após passado 4 horas de reação. Deixou-se, então, durante toda a madrugada.

A solução foi tratada adicionando-se 20 ml de hexano, 10 ml de solução saturada de cloreto de amônio, 5 ml de solução de bicarbonato de sódio saturada e lavada com 5 ml de água. Secou-se com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente.

A separação foi feita por coluna cromatográfica em sílica gel empregando-se hexano e éter etílico 1% como eluente.

Os isômeros geométricos foram separados e obtidos na proporção 30 : 70 de Z:E..

Esta reação foi também feita em meio menos concentrado.

RMN- $H^1$  ( $CCl_4$  + dioxano) isômero Z (ESPECTRO 22) :  
 0,05(s, 6H); 1,55(d, 2H, J=8Hz); 1,90(s, 3H); 5,35(t, 1H, J=8Hz);  
 6,9-7,3(m, 10H).

RMN- $H^1$  ( $CCl_4$  + dioxano) isômero E (ESPECTRO 23):  
 0,25(s, 6H); 1,75(d, 2H, J=8Hz); 1,75(s, 3H); 5,65(t, 1H, J=8Hz); 7,0 -  
 7,5 (m, 10H)

Os espectros de I.V. foram semelhantes para ambos os isômeros :

I.V. (ESPECTRO 21(Z) e 22(E)): 1110  $cm^{-1}$  ( $\sqrt{Si-Ph}$ ); 1245  $cm^{-1}$  ( $\sqrt{Si-Me}$ )

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCOPRATO DE LÍTIIO COM O  
2-ACETOXI 2-FENIL 3-METIL 3-BUTIENO(3e)

A) PREPARAÇÃO DO DIMETILFENILSILIL LÍTIIO(15)

Em um balão de 50 ml sob atmosfera de argônio, colocou-se 0,13g de lítio (18,8 mmol) com 23 ml de THF seco com sódio. Colocou-se em banho de gelo e adicionou-se 0,5 ml de dimetilfenilclorosilano. Após 40 minutos de reação observa-se que a solução torna-se vermelha. Deixou-se a reação por 18 horas sob



agitação a aproximadamente  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Retirou-se, então, uma alíquota de 0,5 ml da solução e adicionou-se em 10 ml de água. Titulou-se com HCl 0,1N. Obteve-se uma concentração de 0,236 N de dimetilfenilsilil lítio.

#### B) PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO(4)

Varreu-se um balão de 100 ml com argônio e colocou-se 0,114 g de  $\text{CuCN}$  (1,27 mmol). Adicionou-se, em banho de gelo, 2,4 mmol de dimetilfenilsilil lítio dissolvido 10 ml de THF seco. Observou-se a formação de uma coloração violeta

#### C) REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO(4) COM O 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-METIL 3-BUTENO(3e)

Esperou-se 10 minutos para a formação do cuprato e então adicionou-se 0,234 g de 2-acetóxi 2-fenil 3-metil 3-buteno (1,15 mmol) dissolvido em 3,5 ml de THF. A cor violeta permaneceu por uma hora, tornando-se em seguida escura.

Separou-se em uma coluna cromatográfica com sílica gel utilizando-se éter de petróleo e éter etílico 1% como eluente. O rendimento foi de 41%.

$\text{RMN-H}^1$  ( $\text{CCl}_4$  + dioxano) (ESPECTRO 32): 0,10(s,6H); 1,60, 1,65, 1,85(3s,8H); 6,8 - 7,2 (m,5H).

I.V. (ESPECTRO 31):  $1115\text{ cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{Si-Ph}}$ );  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{Si-Me}}$ ).

E.M. : 135 m/e (100%) ; 280 m/e( $\text{M}^+$ ,15%).

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CUPRATO DE LÍTIO COM O 2-ACETOXI  
2-METIL 3-BUTENO(3d)

PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO(4)

Pesou-se 0,227 g de CuCN (2,54 mmol) e colocou-se em um balão de 2 bocas de 100 ml. Varreu-se com argônio e adicionou-se 17,5 ml de THF. Colocou-se em banho de gelo e adicionou-se 30 ml da solução de dimetilfenilsilil lítio (6,7 mmol), observou-se o aparecimento da cor violeta na solução.

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO COM  
2-ACETOXI 2-METIL 3-BUTENO(3d)

Deixou-se o cuprato se formar por 10 minutos para adicionar-se 0,313g de acetato (2,44 mmol) dissolvido em 2 ml THF. A coloração permaneceu violeta por 50 minutos, ficando em seguida mas escura até tornar-se preta. Deixou-se a reação por três horas em banho de gelo e em seguida à temperatura ambiente, ficando sob agitação durante toda a noite.

Adicionou-se 100 ml de hexano e tratou-se com 50 ml de solução saturada de cloreto de amônio, 25 ml de solução saturada de bicarbonato de sódio e lavou-se com 25 ml de água.

Secou-se com sulfato de magnésio.

A separação foi feita em coluna cromatográfica em sílica gel utilizando-se hexano com 1% de éter etílico como eluente. O rendimento foi de 35%.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$  + dioxano)(ESPECTRO 30) : 0,25(s,6H); 1,45(s,3H); 1,55(d,2H,J=8Hz); 1,60(s,3H); 5,10(t,1H,J=8Hz); 7,05 - 7,4 (m,5H)

I.V. (ESPECTRO 29): 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{Si-Ph}}$ ); 1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sqrt{\text{Si-Me}}$ ).

E.M. : 135 m/z (100 %) ; 280 m/z (25 %).

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO COM O  
2-ACETOXI 2-FENIL 3-PENTENO(3b)

PREPARAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTIO

Varreu-se um balão de 100 ml de 2 bocas com argônio e colocou-se 0,164g de CuCN (1,84 mmol). Adicionou-se 2,4 ml de THF e colocou-se em banho de gelo. Após equilíbrio térmico adicionou-se 14 ml de dimetilfenilsilil lítio(3,71 mmol). A solução ficou violeta.

REAÇÃO DO BIS(DIMETILFENILSILIL) CIANOCUPRATO DE LÍTHIO COM O  
2-ACETOXI 2-FENIL 3-PENTENO(2B)

Esperou-se 10 minutos para a formação do cuprato. Adicionou-se, então, 0,338 g (1,65 mmol) de acetato dissolvido em 2,5 ml de THF. A cor violeta permaneceu por uma hora intensa e na segunda hora foi ficando opaca. A reação permaneceu por três horas em banho de gelo deixando-se então vir à temperatura ambiente. A reação foi deixada durante toda a noite sob agitação.

Tratou-se a reação adicionando-se 72 ml de hexano, 36 ml de solução saturada de cloreto de amônio, 18 ml de bicarbonato de sódio e 18 ml de água. Secou-se com  $MgSO_4$  e evaporou-se o solvente.

A separação foi feita em coluna cromatográfica em sílica gel, empregando hexano e éter etílico 1:1 como eluente. O rendimento da reação foi de 22%.

Os isômeros geométricos foram separados na proporção 32% de Z e 68% de E.

RMN- $H^1$  ( $CCl_4$  + dioxano) isômero E (ESPECTRO 27): 0,25(s,6H); 1,00(d,3H,J=7,2Hz); 1,65(s,3H); 2,00(m,1H); 5,45(s,1H,J=12Hz); 7,0 - 7,4 (m,10H).

RMN- $H^1$  ( $CCl_4$  + dioxano) isômero Z (ESPECTRO 28): 0,10(s,6H); 0,90(d,3H,J=7,2Hz); 1,65(m,1H); 1,90(s,3H); 5,15(s,1H,J=12Hz); 6,8 - 7,2 (m,10H)

I.V. (ESPECTRO 26(Z) e 25(E)): 1110  $cm^{-1}$  ( $\checkmark$  Si-Ph); 1250  $cm^{-1}$  ( $\checkmark$  Si-Me).

E.M. : 135 m/z (100%); 280 m/z (6,25%).

## BIBLIOGRAFIA :

- 1- Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths, Scientific Publications, London, 1960.
- 2- Colvin, E. W., Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London, 1981.
- 3- Chan, T. H., Fleming I., Synthesis, 761 (1979).
- 4- Fleming, I., Pearce A., Snowden R. L., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 182 (1976).
- 5- Mayr, H., Pock, R., Tetraedron, 4211, 42, (1986).
- 6- Sommer, L. H., Baughman, G. A., J. Am. Chem. Soc., 83, 3346, (1961).
- 7- Jarvie, A. W. P., Holt, A., Thompson J., J. Chem. Soc.(B), 746 (1970).
- 8- Cook, M. A., Eaborn, C., Walton, D.R.M., J. Organometal. Chem., 24, 301 (1970).
- 9- Lambert, J. B., Finzel, R. B., J. Am. Chem. Soc., 104, 2020 (1982).
- 10- Rasmussen, J. K., Synthesis, 91 (1977).

- 11- Morrison, R. e Boyd, R., Química Orgânica, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 8 edição, 124 (1983).
- 12- Parnes, Z. N., Bolesstova, G.I., Synthesis, 991 (1984).
- 13- Pillot, J.P., Dunogues, J., Callas, R., Tetraedron Lett., 22, 1871 (1976).
- 14- Schinzer, D., Synthesis, 263 (1988).
- 15- Hosomi, A., Shirahata, A., Sakurai, H., Tetraedron Lett., 19, 3043 (1978).
- 16- Majetich, G., Casares, A. M., Champman D., Behnke M., Tetraedron Lett., 24, 1909 (1983).
- 17- Whitesides, G.M., Fischer, W.F.Jr., Filippo, J.S.Jr., Bashe, R.W., House H.O., J. Am. Chem. Soc., 91, 4871 (1969).
- 18- (a) Petrov, A.D., Mironov, B.F., Ponomarenko, V.A., Cherngshev, E. A., "Synthesis of Organosilicon Monomers", Heywood, London, 1964.  
(b) Bazant, V., Chvalovsky, V., Rathousky, J., "Orgnosilicon Compounds", Academic Press, New York and London (1965).
- 19- Slutsky, J., Kwart, H., J. Am. Chem. Soc., 95, 8678 (1973).

20- Fleming, I., Percival, A., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 681 (1976); 178 (1978).

21- (a) Calas, R., Dunoguès, J., J. Organometal Chem. Rev., 2, 277 (1976).

(b) Dunoguès, J., Calas, R., Dédier, J., Pisciotto, F., J. Organometal Chem., 25, 51 (1970).

22- (a) Laguerre, M., Dunoguès, J., Calas, R., Duffaut, N., J. Organometal Chem., 112, 49 (1976).

(b) Laguerre, M., Dunoguès, J., Calas, R., Tetraedron Lett., 57 (1978).

23- Ojima, I., Kumagai, M., Miyazama, Y., Tetraedron Lett., 1385 (1977).

24- (a) Ojima, I., Kumagai, M., J. Organometal Chem., 134, C6 (1977).

(b) Wrighton, M.S., Schroeder, M.A., J. Am. Chem. Soc., 96, 6235 (1974).

25- Hagashi, T., Konishi, M., Okamoto, Y., Kabeta, K., Kumada, M., J. Org. Chem., 51, 3772 (1986).

26- (a) Seyferth, D., Wursthon, K.R., Mammarella, R.E., J. Org. Chem., 42, 3104 (1977).

(b) Seyferth, D., Wursthon, K.R., Lim, T.S., Sepelack, D.J., J. Organometallic Chem., 181, 293 (1979).

27- Magnus, P., Aldrichimica Acta , 13, 43 (1980).

28- Gopalan, A., Moerck, R., Magnus, P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 548 (1979).

29- Fleming, I., Marchi, D., Synthesis, 560 (1981).

30- Lipshutz, B.H., Synthesis, 325 (1987).

31- Fleming, I., Thomas, A.P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 411 (1985).

32- Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organocopper Compounds, Springer-Verlag, Berlin , 8<sup>a</sup> edição , 1983 e 1985.

33- Collman, J.P., Hegedus, L.S., " Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry" - University Science Books, Mill Valley C.A. (1980).

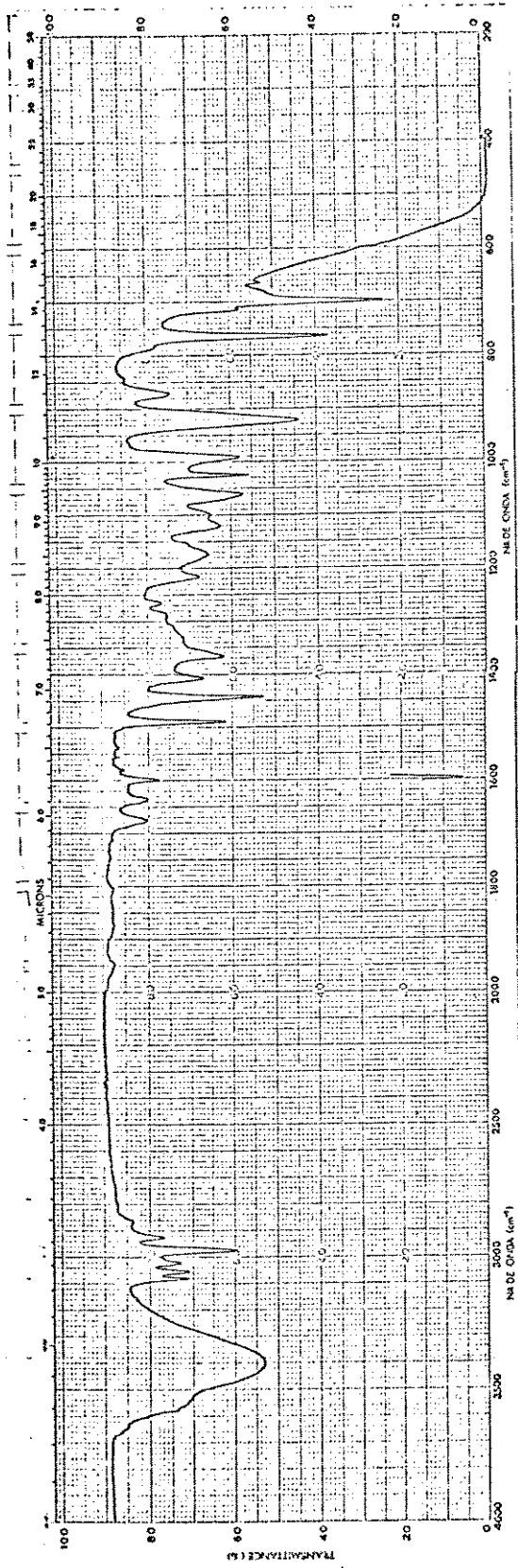
34- Lipshutz, B.H., Wilhelm, R.S., Kozłowski, J.A., Tetraedron, 40, 5005 (1984).

35- Fleming, I., Pulido, F.J., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1010 (1986).



- 36- Fleming, I., Waterson, D., J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 1809 (1984).
- 37- Fleming, I., Newton, T.W., Roessler, F., J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 2527 (1981).
- 38- Organic Synthesis Col., vol. I, 77.
- 39- The Sadler Standard N.M.R. , N° 10525.
- 40- Normand, H., Delépine, M.M., Academie des Sciences Comptes Rendus, 239, 1510 (1954).
- 41- Colonge, J., Brunie, J.C., Bull.Soc.Chem. de France, 42 (1963).
- 42- Marvel, C.S., Woolford, R.G., J.Org.Chem., 23, 1658 (1958).
- 43- Braude, E.A., Evans, E.A., J.Chem.Soc., 3333 (1956).
- 44- Jacobs, T.L., Goodrow, M.H., J.Org.Chem., 23, 1653 (1958).
- 45- Cope, A.C., Wick, E.L., Fawcett, F.S., J.Am.Chem.Soc., 76, 6156 (1954).
- 46- Hofle, G., Steglich, W., Vorbruggen, H., Angew Chem.Int., 17, 569 (1978).

- 47- Ager, D. J., Fleming, I., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 177 (1978).
- 48- Lipshutz, B. H., Kozlowski, J. A., Breneman, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3197 (1985).
- 49- Lipshutz, B. H., Kozlowski, J. A., Wilhelm, R. S., *J. Org. Chem.*, 49, 3943 (1984).
- 50- Pearson, R. G., Gregory, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4098 (1976).
- 51- Stewart, K. R., Lever, J. R., Whangbo, M. H., *J. Org. Chem.*, 47, 1472 (1982).
- 52- Lipshutz, B. H., Edmund, L. E., *Tetrahedron Letters*, 29, 893 (1988).
- 53- Fleming, I., Newton, T. W., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1805 (1984).



ESPECTRO I : 2-FENIL 3-BUTEN-2-OL

SPECTRUM 2 : 2-Fenil 3-Buten-2-ol



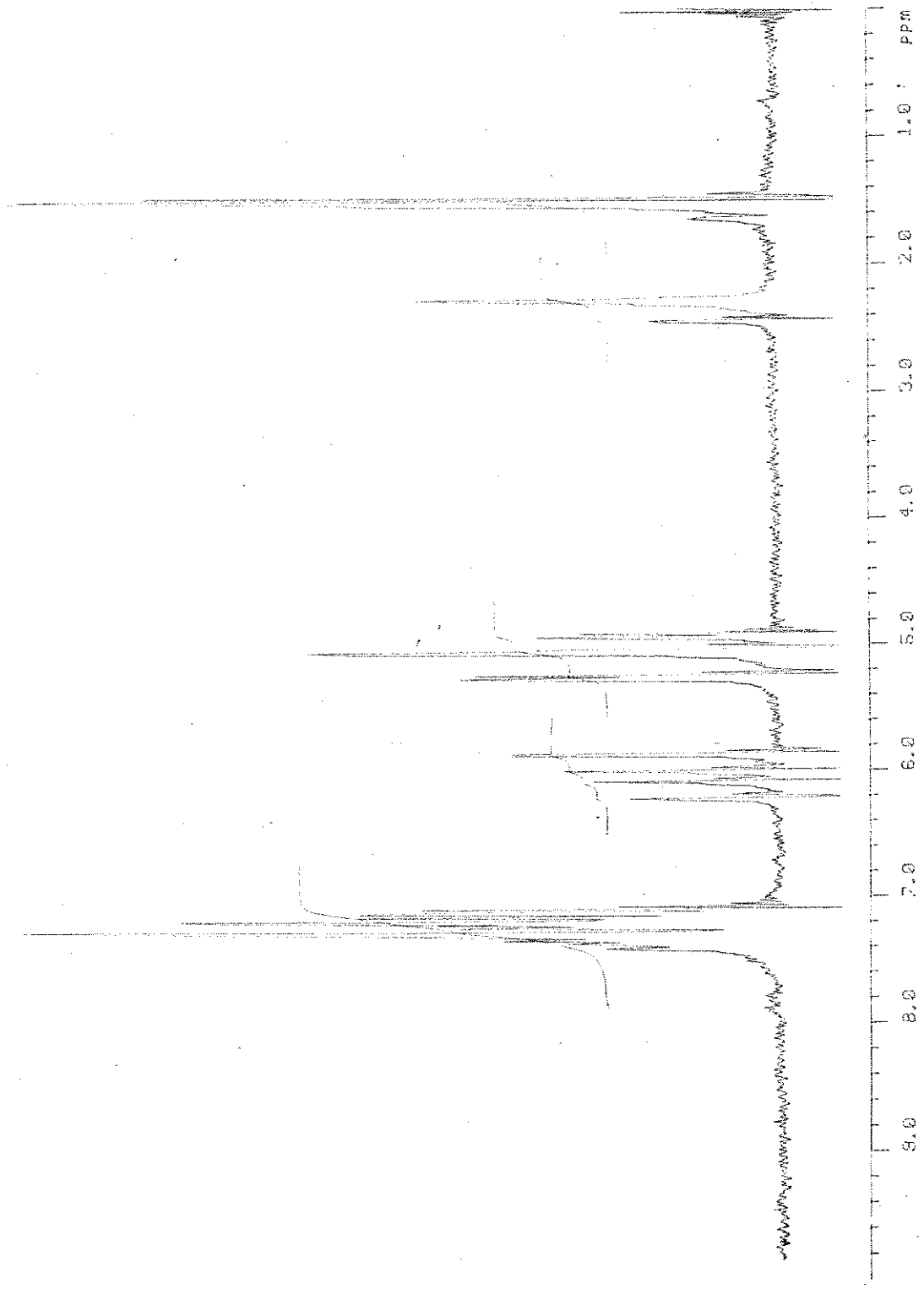
BRUKER RM-80

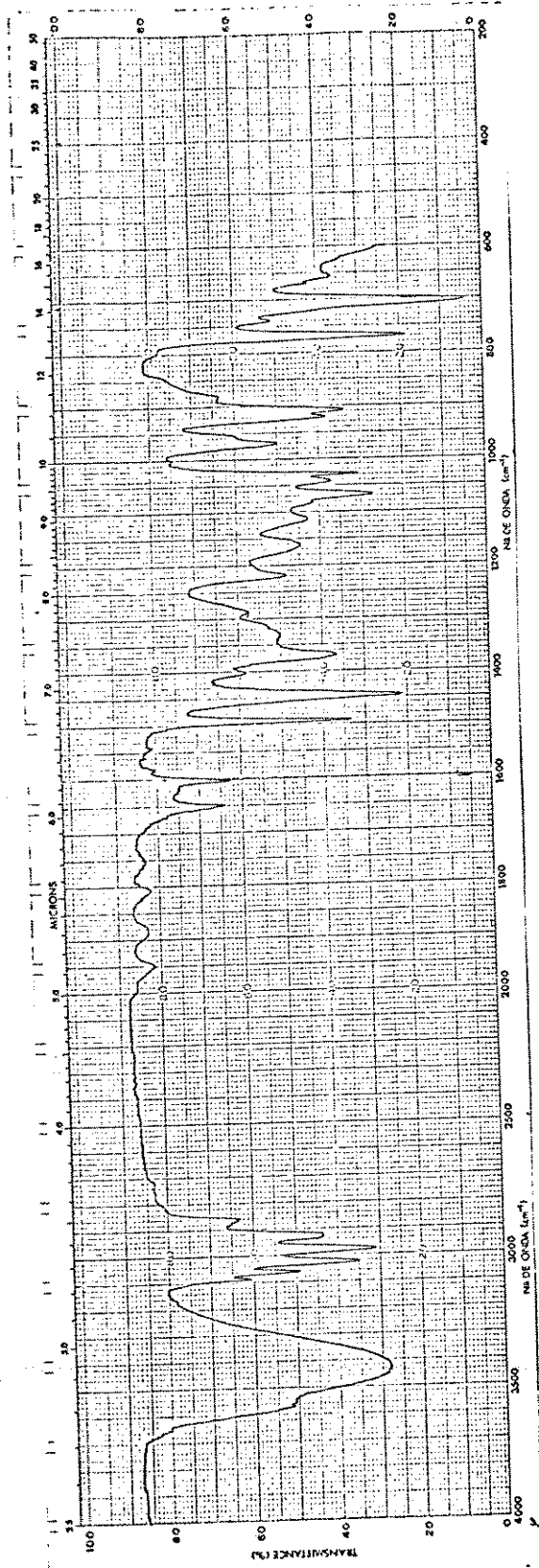
DATE 06-05-87

SPECTRUM:  
TIME 250.0 SEC  
POWER 22.0 DB  
GAIN 10.5 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK:  
POWER 36.6 DB  
GAIN 37.0 DB

40.00 HZ/CM





ESPECTRO 3 : 2-FENIL 3-PENTEN-2-OL

E S P E C T R O 4 : 2 - F E N I L 3 - P E N T E N - 2 - O L

BRUKER AX-800

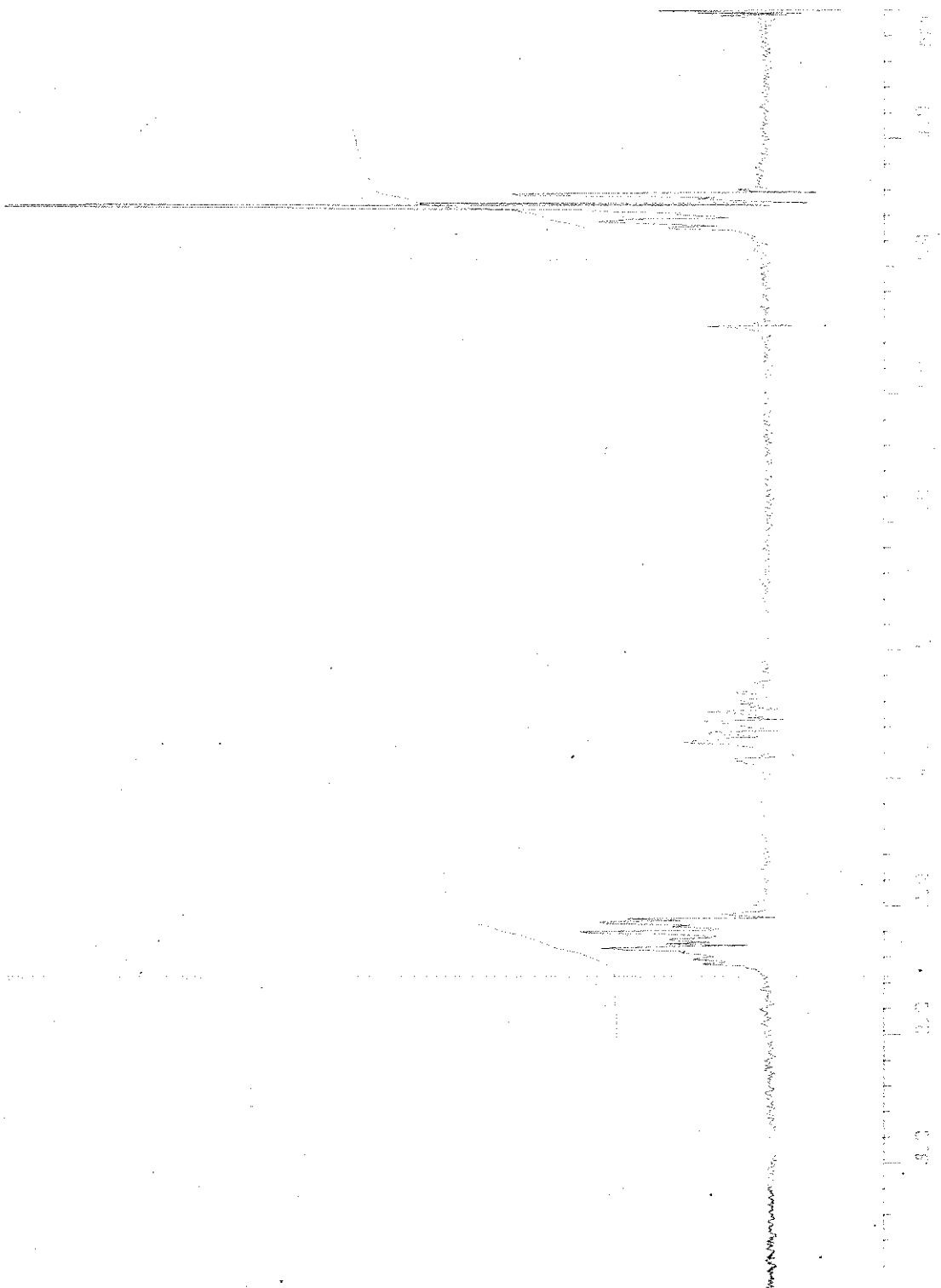
DATE 04-07-09

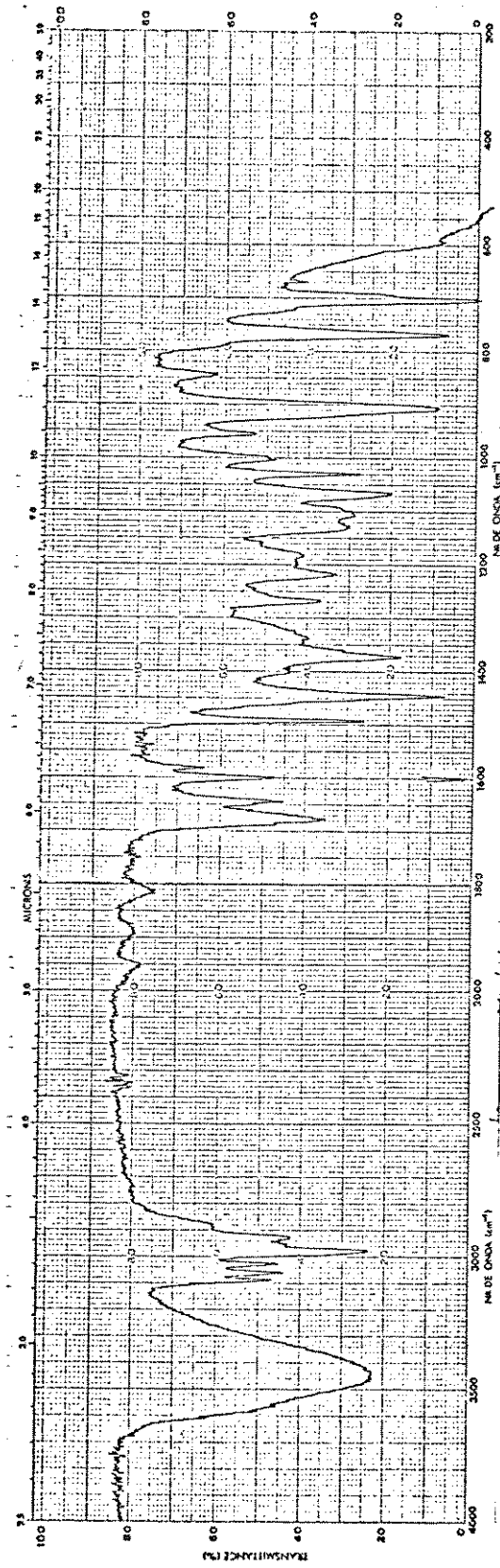
SPECTRUM :

TIME 750.0 SEC  
POWER 24.0 DB  
SCAN 9.2 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

NAME  
PULP 40.0 DB  
DATE 04.07.09

40.00 HZ/CM





ESPECTRO 5 : 2-FENIL 3-METIL 3-BUTEN-2-OL

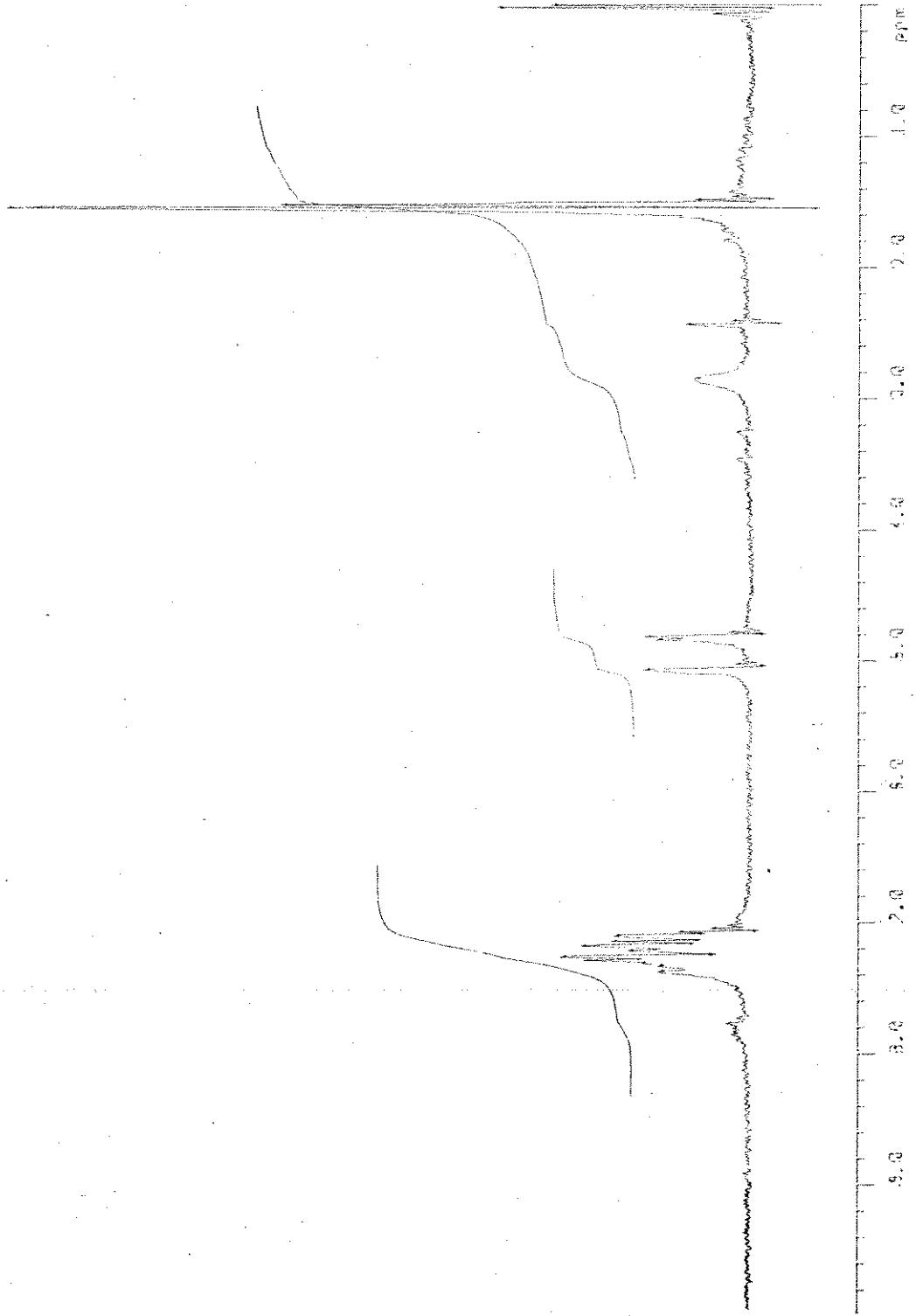
ESPECTRO G : 2 - FENIL 3 - METIL 3 - BUTEN. 2 - OL

BRUKER AN-80

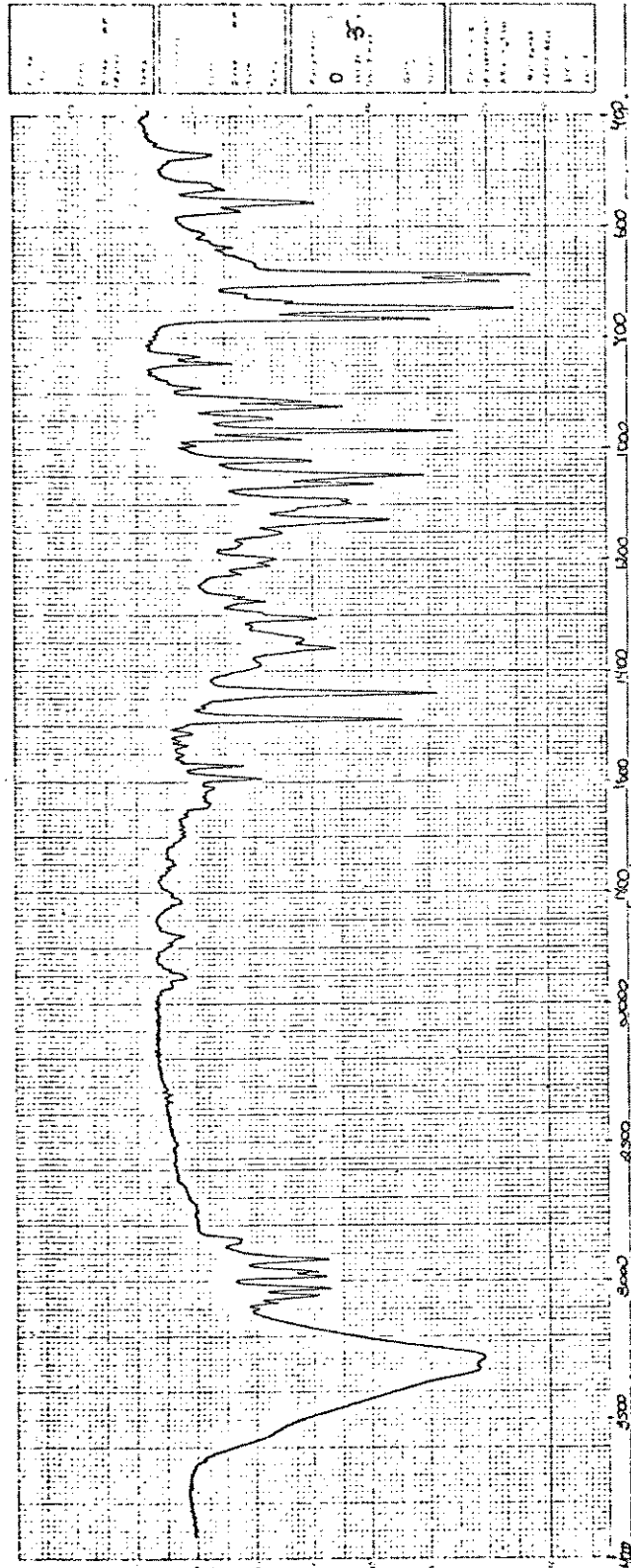
DATE 05-JUL-89  
SPECTRUM  
TIME 050.0 SEC  
POWER 12.1 DB  
GAIN 8.0 DB  
LINE WIDTH 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK  
POWER 36.6 DB  
GAIN 31.5 DB

40.00 HZ/CM







ESPECTRO 7 : 2,4 - DIFENIL 3-BUTEN-2-OL

126 024  
= X 74  
PR

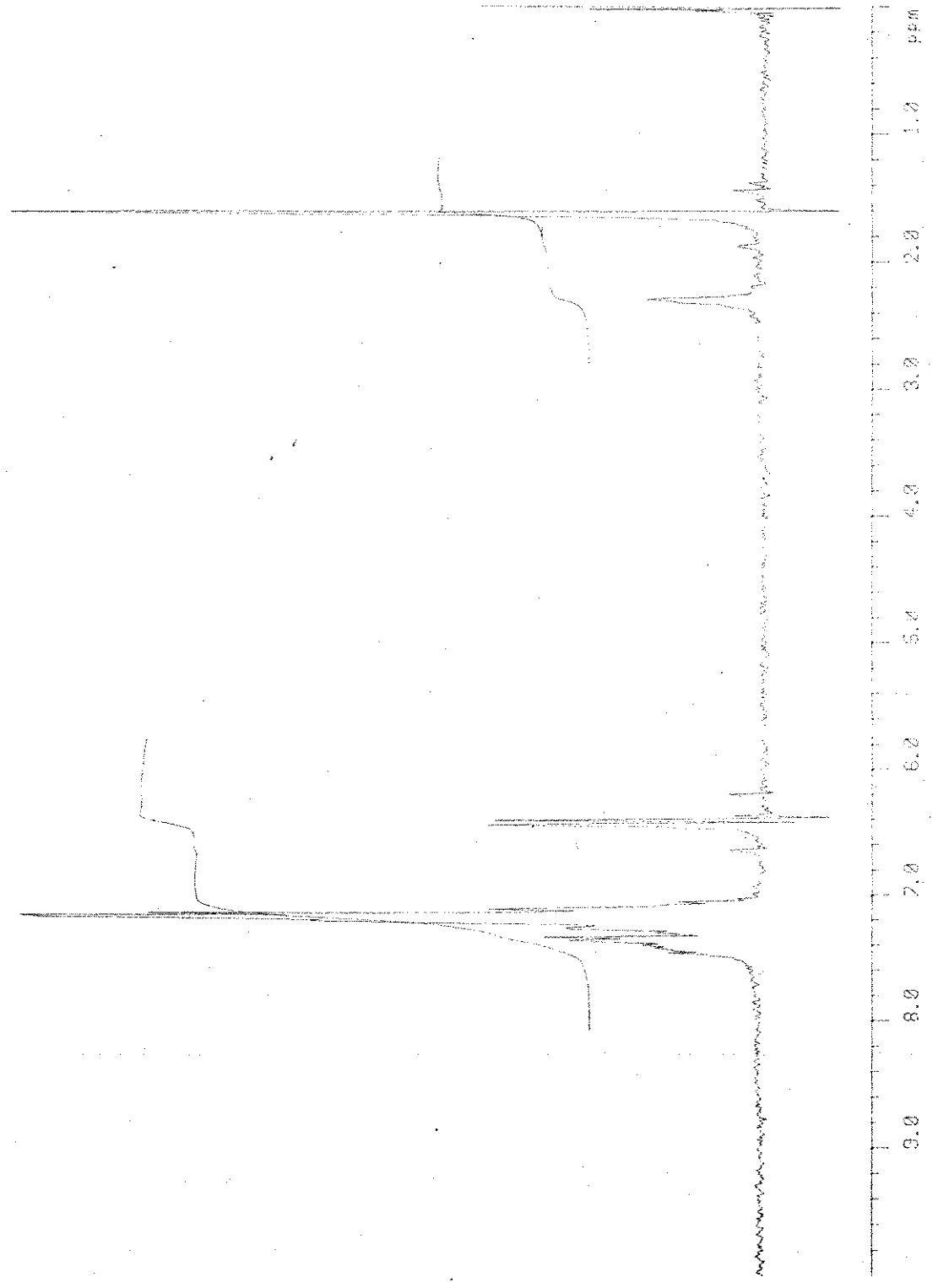
ESPECTRO 8: 2,4-DIFENIL 3-BUTEN-2-OL

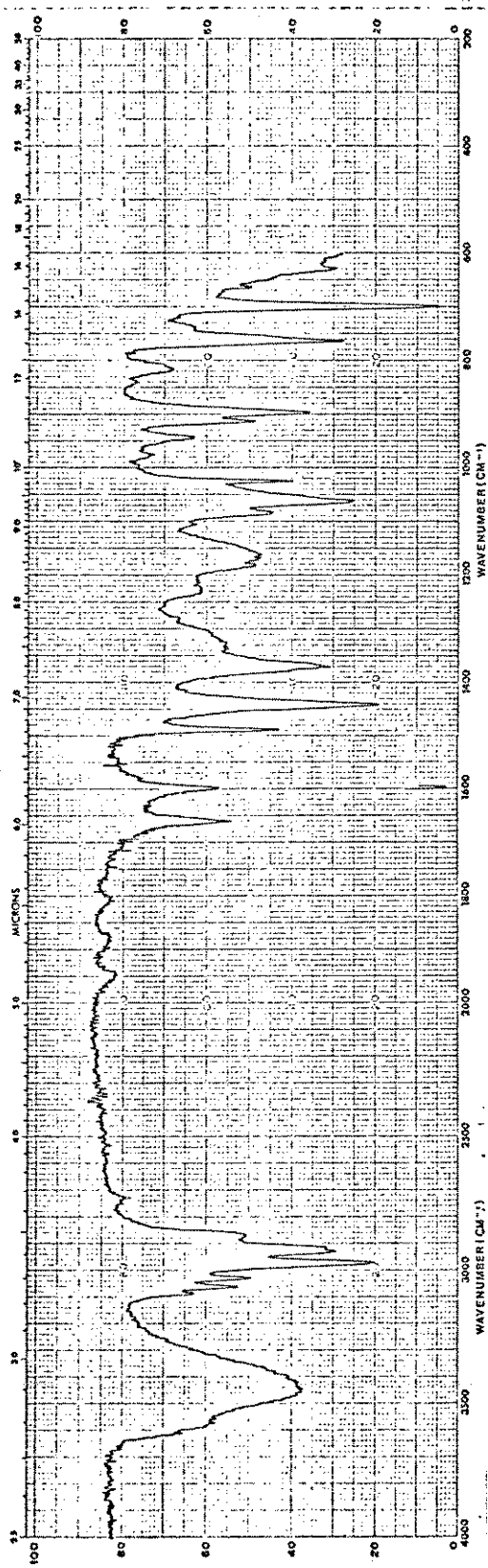
BRUKER AM-90

DATE 11-03-85  
SPECTRUM:  
TIME 250.0  
POWER 20.0  
GAIN 9.5  
LINE BROAD 0.4  
SCANS 1

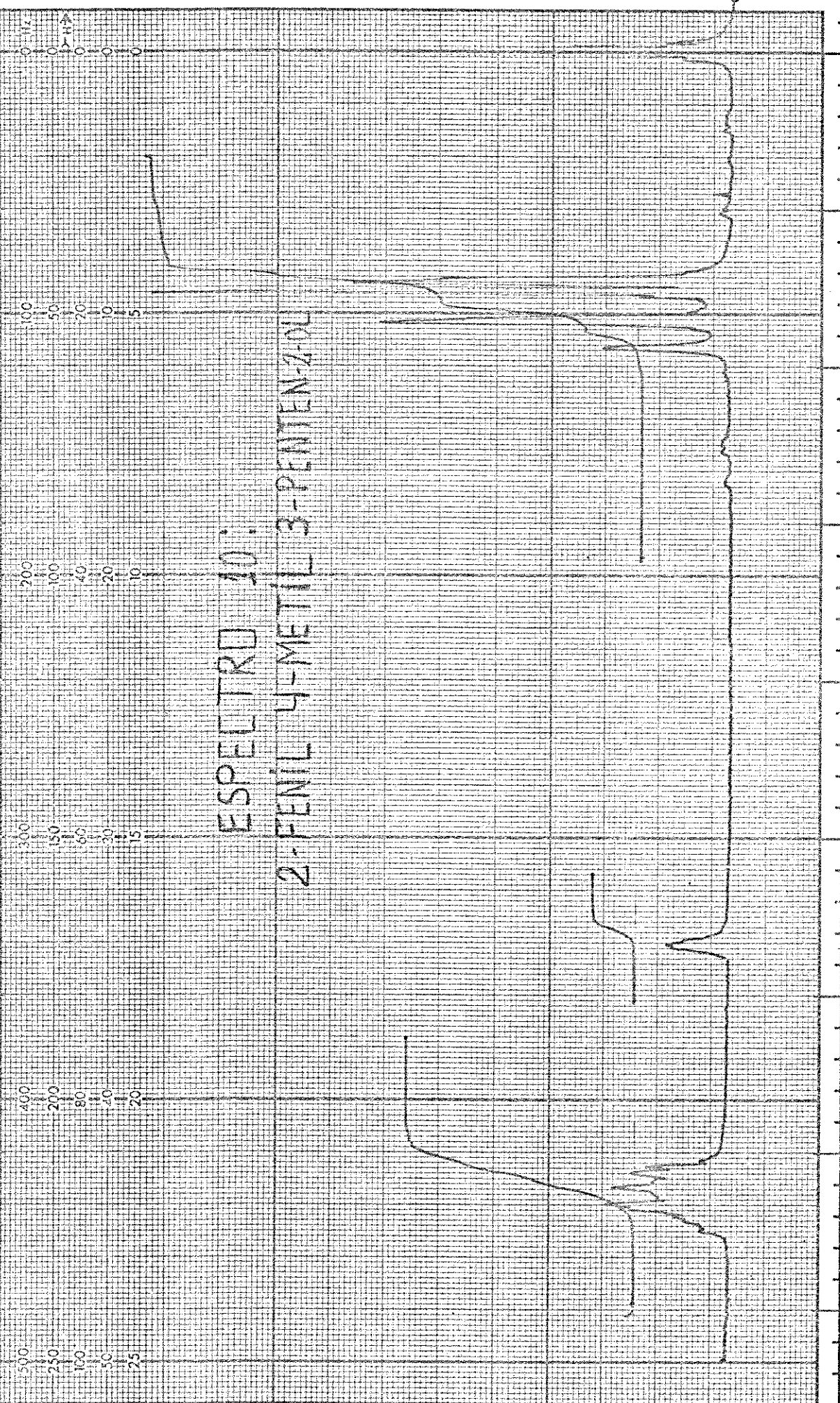
LOCK:  
POWER 30.4  
GAIN 34.0

40.00 HZ/CM





ESPECTRO 9 : 2-FENIL 4-METIL 3-PENTEN-2-OL

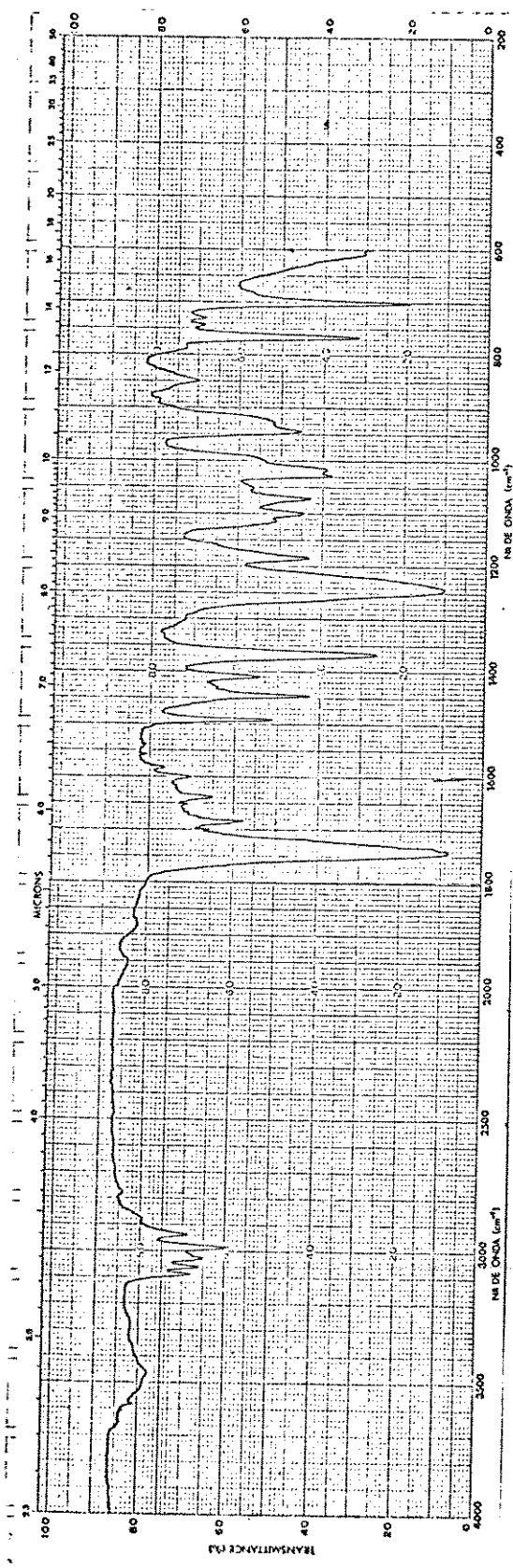


ESPECTRO 10:  
2-FENIL 4-METIL 3-PENTEN-2-OL

REMARKS:

SWEEP OFFSET (Hz):          MANUAL  AUTO  SAMPLE:           
 SWEEP TIME (SEC): 50 (250)  
 SPECTRUM AMPLITUDE: 10 SWEEP WIDTH (Hz): 25 (50) (100) (200) (500)  
 INTEGRAL AMPLITUDE: 3 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8  
 SPINNING RATE (RPS):          RF POWER LEVEL:          (05) SOLVENT:         





ESPECTRO II : 2-ACETOXI 2-FENIL 3-BUTENO

# ESPECTRO 12 : 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-BUTENO

BRUKER NW-80

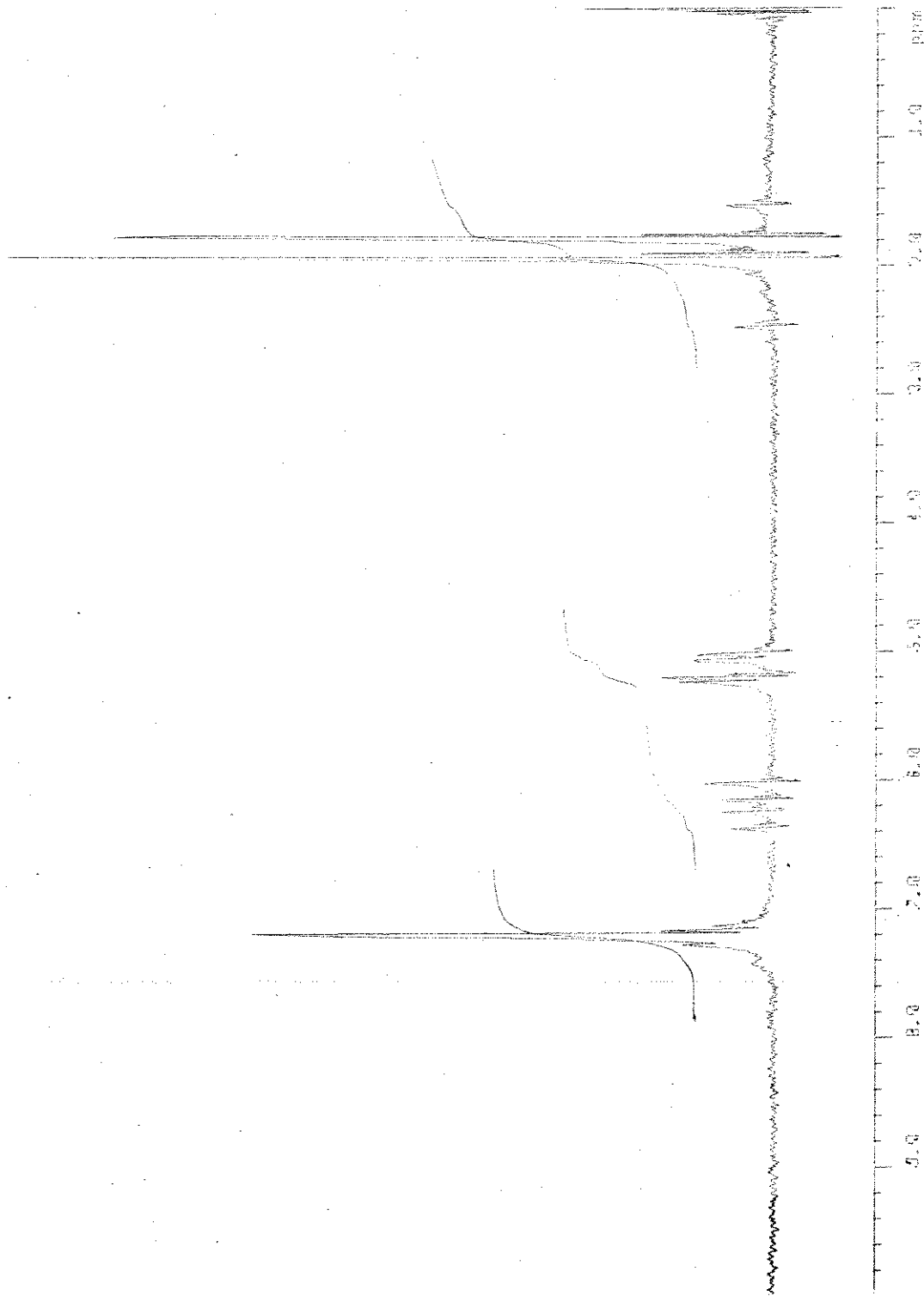
DATE 04-20-89

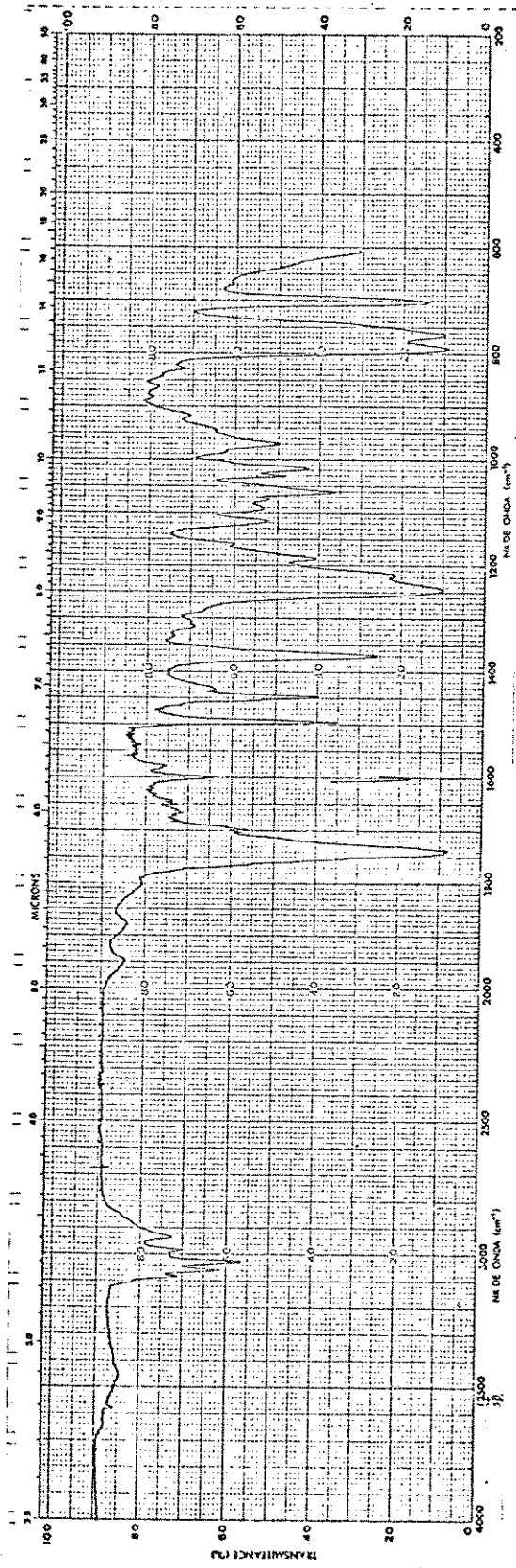
SPECTRUM :

TIME 200.0 SEC.  
POWER 29.0 DB  
GAIN 9.0 DB  
LINE BRAND 6.2 HZ  
SIGNS J

LOCK :  
POWER 40.5 DB  
GAIN 0.0 DB

60.00 HZ/CM





ESPECTRO 13 : 2-ACETÓXI 2,4-DIFENIL 3-BUTENO

ESPECTRO <sup>1</sup>H : 2-ACETÓXI 2,4-DIFENIL 3-BUTENO

BRUKER AV-82

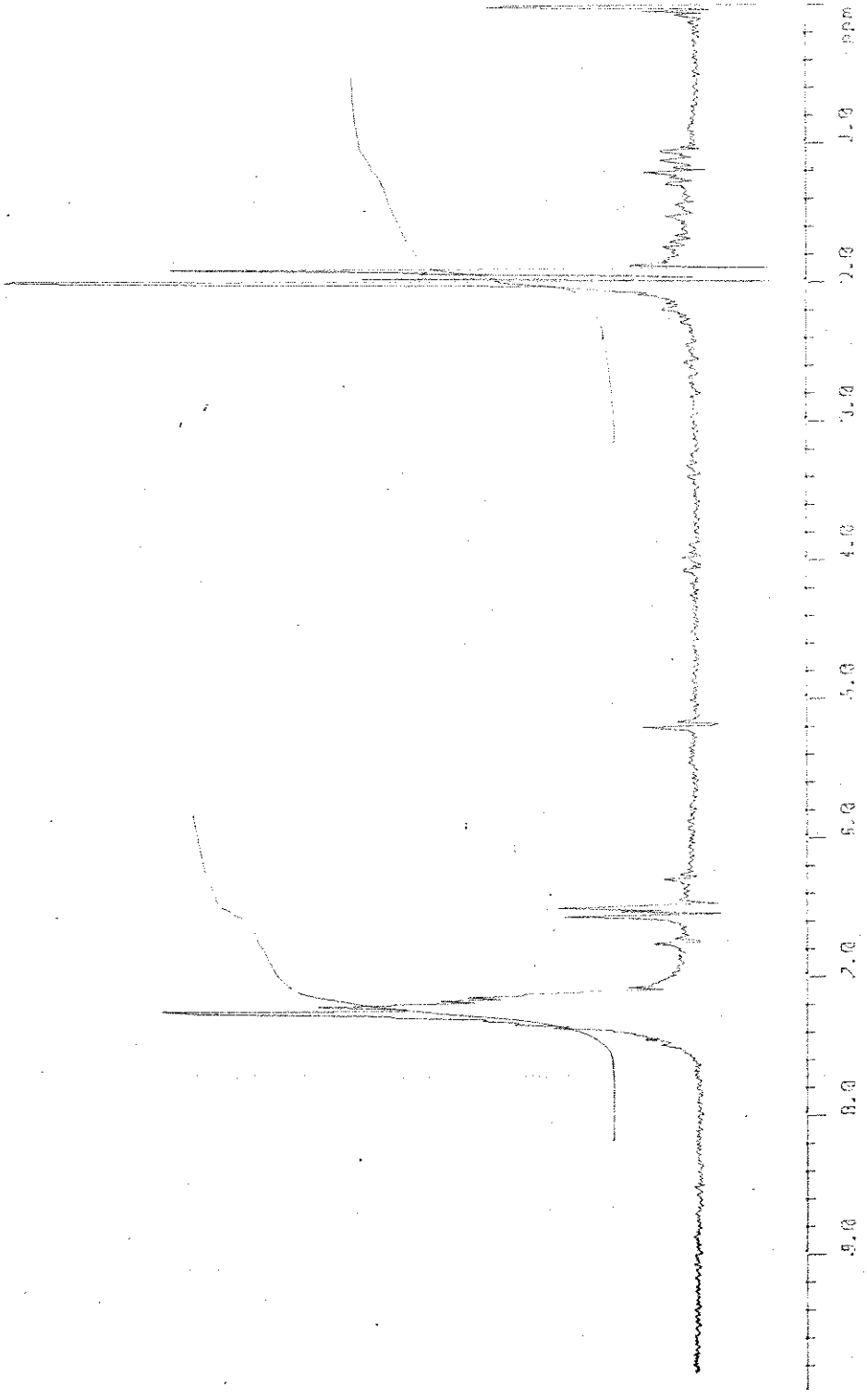
DATE 01-06-80

SPECTRUM :

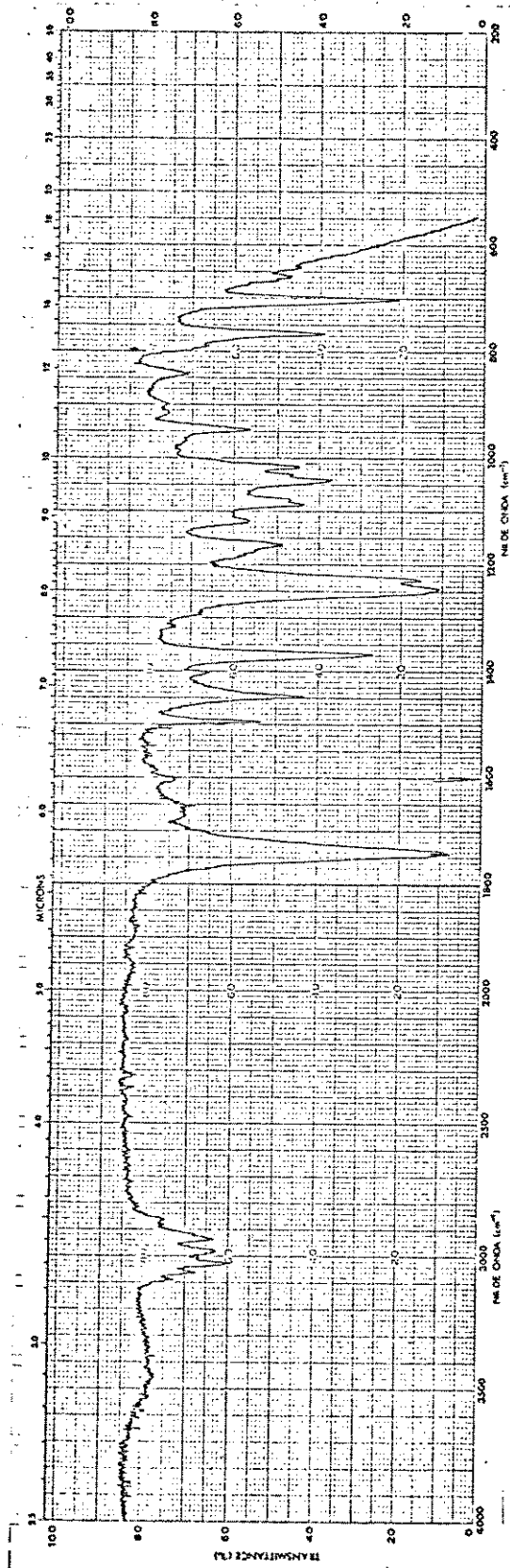
TIME 200.0 SEC  
POWER 35.0 DB  
GAIN 7.0 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK :  
POWER 34.5 DB  
GAIN 71.0 DB

40.00 HZ/GM







ESPECTRO 15 : 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-PENTENO

# ESPECTRO 16: 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-PENTENO

BRUKER

AW-80

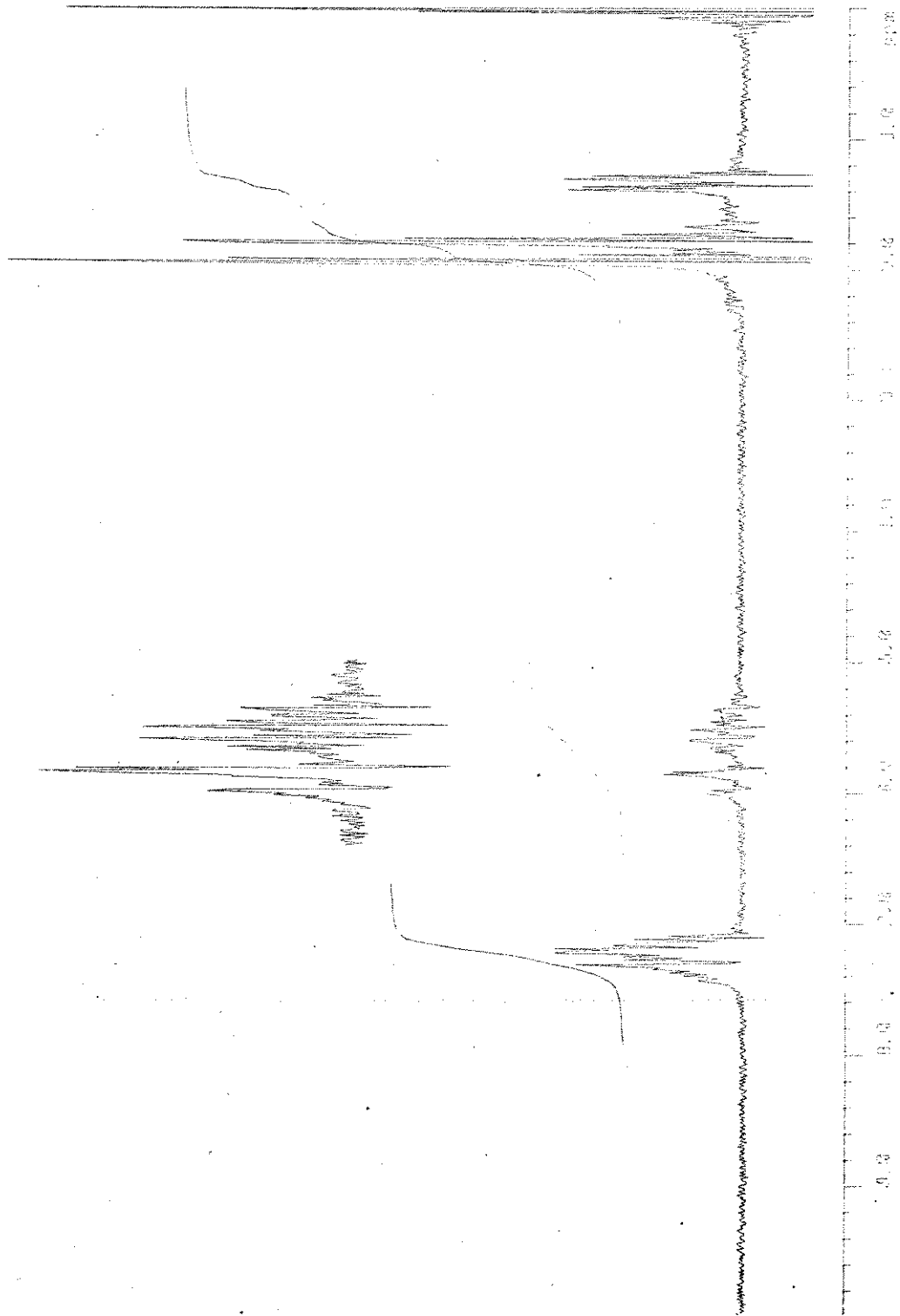
DATE 06-29-89

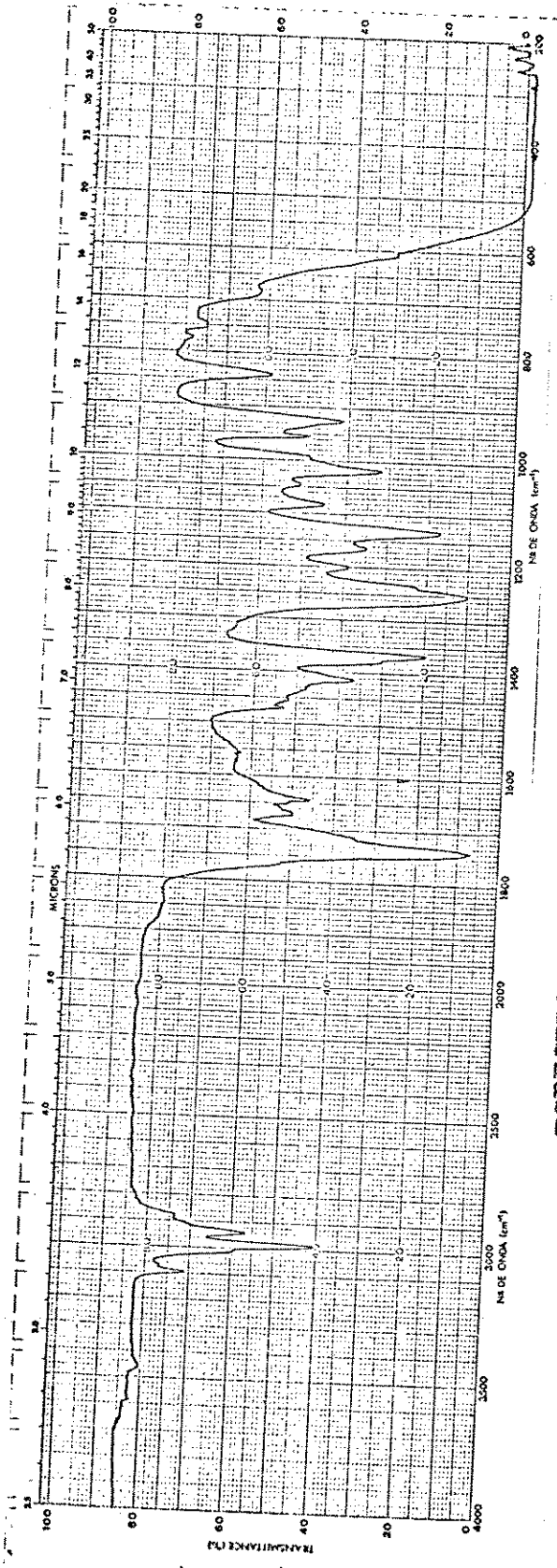
SPECTRUM:

TIME 731.8 SEC  
POWER 12.5 DB  
GAIN 8.0 DB  
LINE WIDTH 0.1 Hz  
SCANS 1

CH1: 24.8 DB  
CH2: 26.9 DB

13.00 Hz/CH  
13.00 Hz/CH





ESPECTRO 17 : 2-ACETÓXI 2-METIL 3-BUTENO

# ESPECTRO 18 : 2-ACETÓXI 2-METIL 3-BUTENO

BRUKER

AW-80

DATE 04-16-89

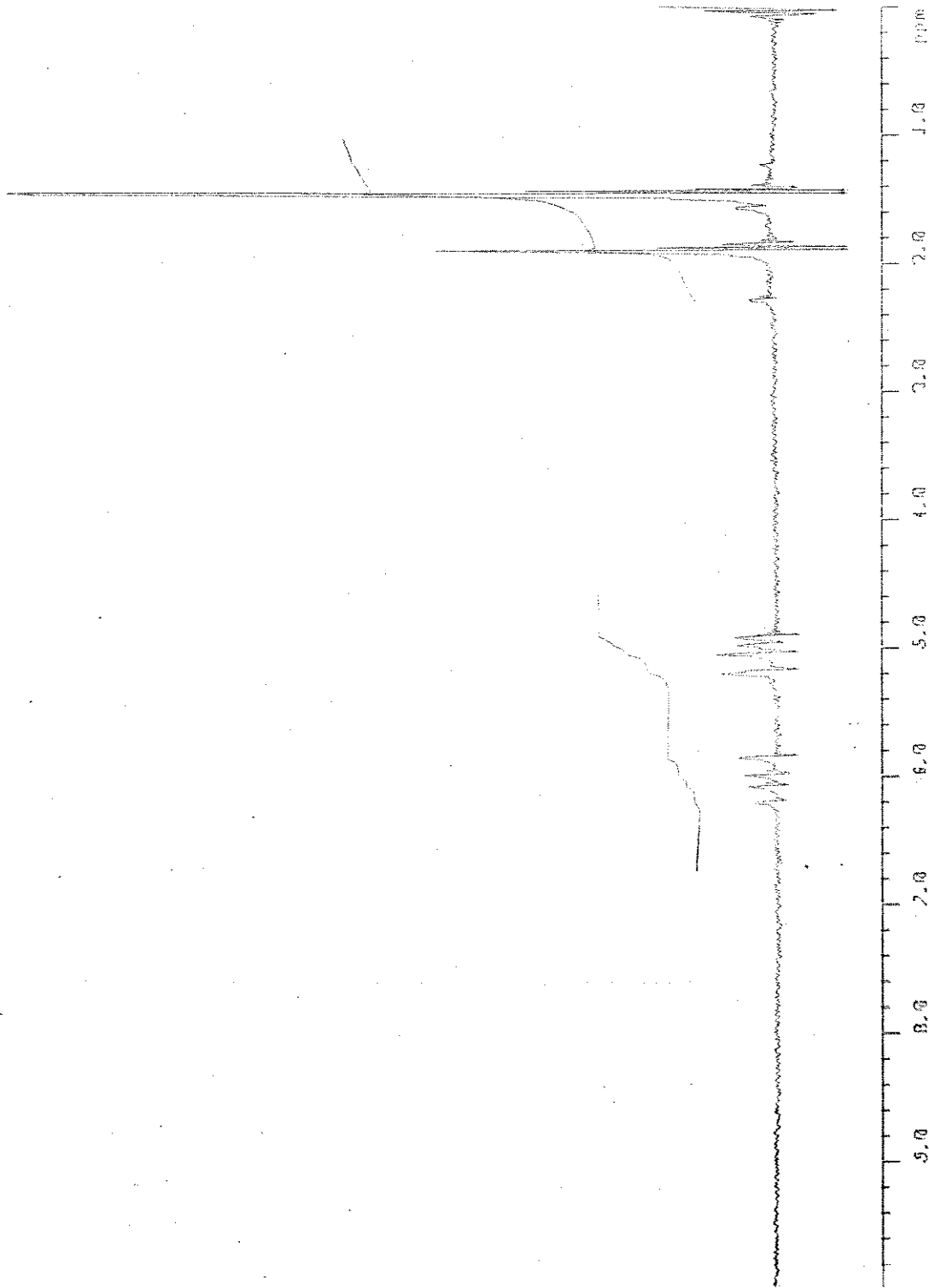
SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC  
POWER 10.0 DB  
GAIN 7.0 DB  
LINE WIDTH 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK:

POWER 40.1 DB  
GAIN 35.0 DB

40.00 Hz

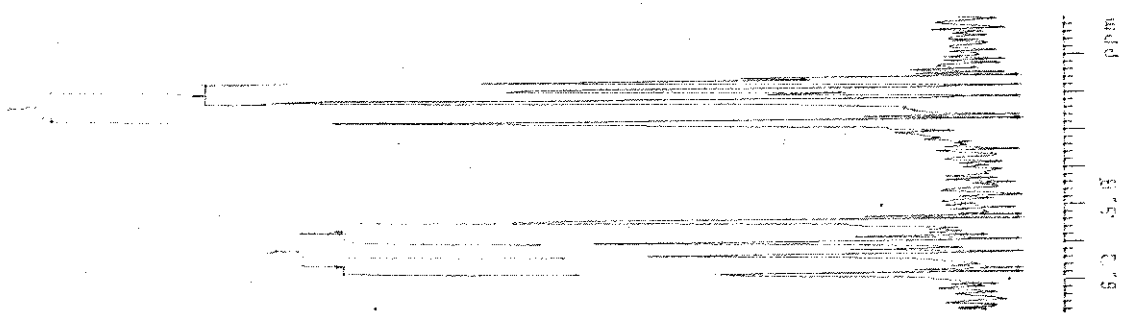


BRUKER AM-80

DATE 04-18-83

SPECTRUM:  
TIME 258.8 SEC  
POWER 15.0 DB  
GAIN 2.0 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1  
LOCK  
POWER 48.1 DB  
GAIN 15.7 DB

48.00 HZ CM



BRUKER AV-80

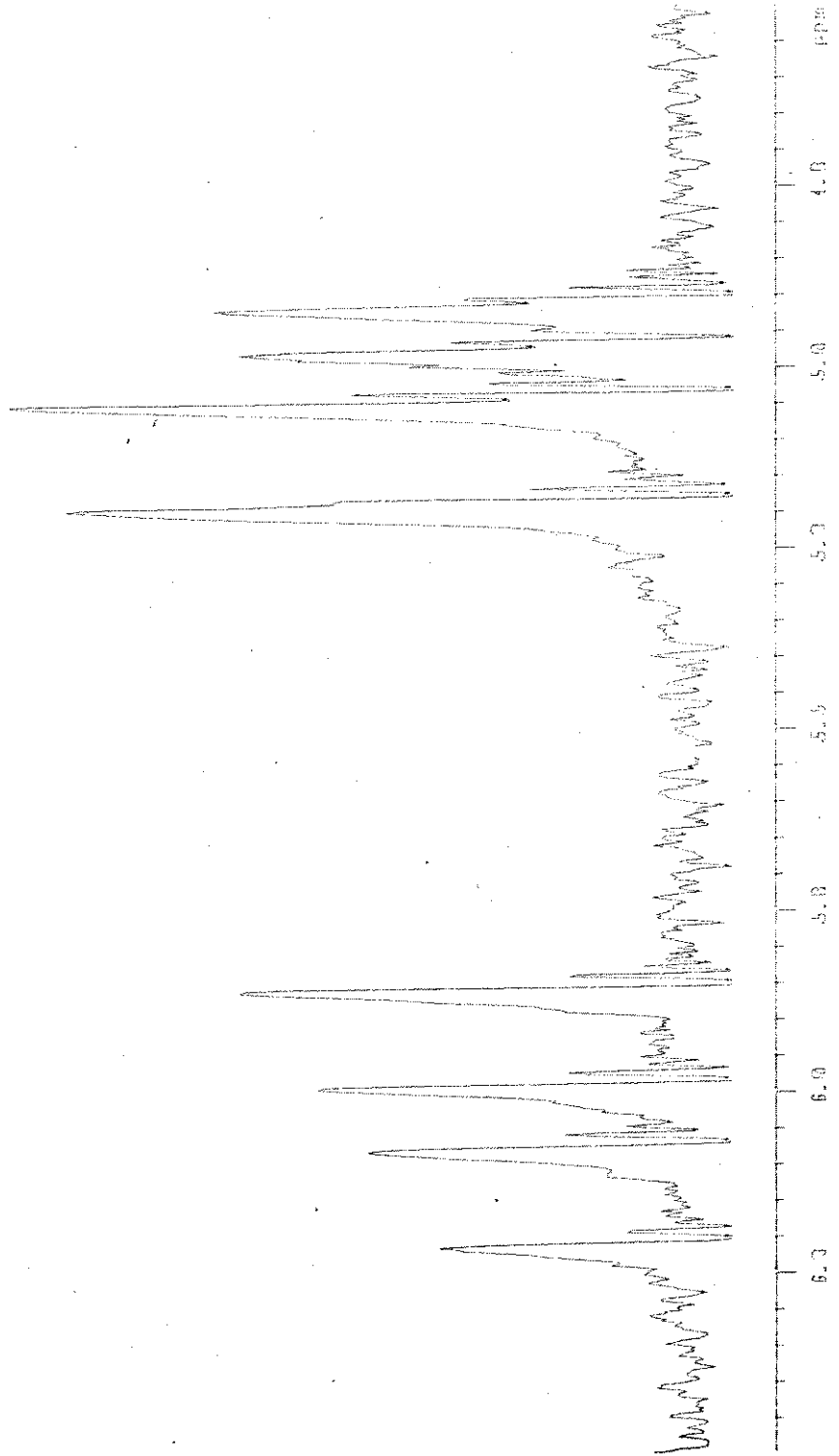
DATE 04-16-89

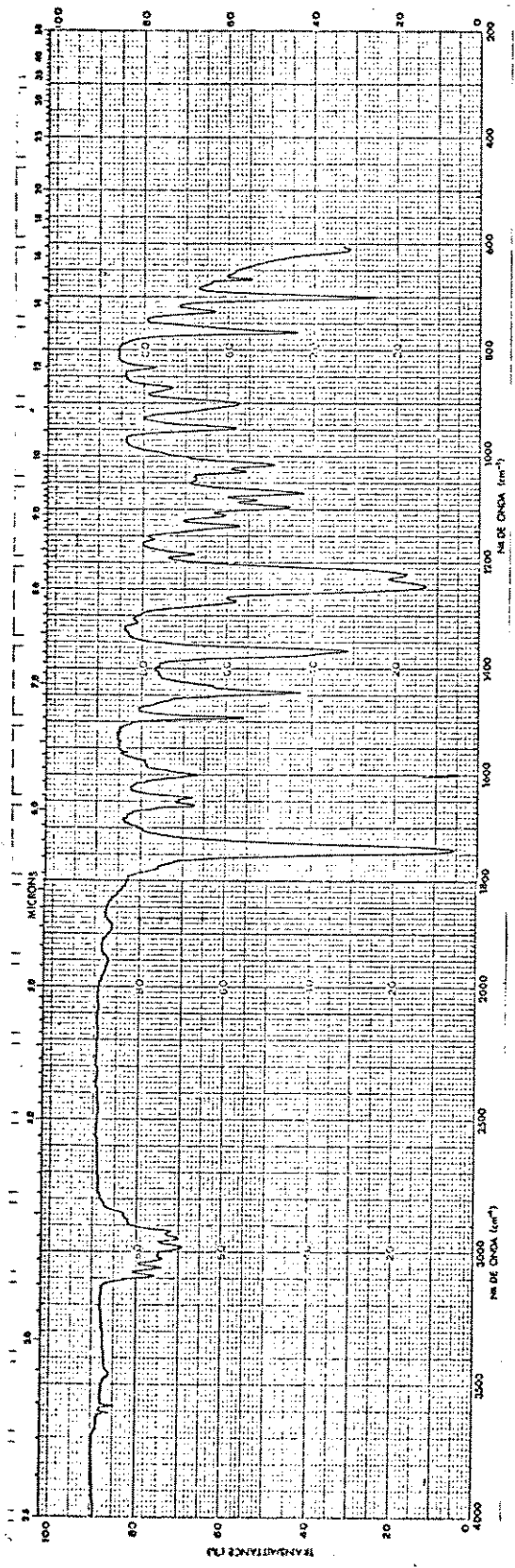
SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC  
POWER 10.0 DB  
GAIN 7.0 DB  
LINE WIDTH 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK  
SCALER 10.1 DB  
GAIN 35.0 DB

0.000 HZ/CM





ESPECTRO 19 : 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-METIL 3-BUTENO

# ESPECTRO 20: 2-ACETÓXI 2-FENIL 3-METIL 3-BUTENO

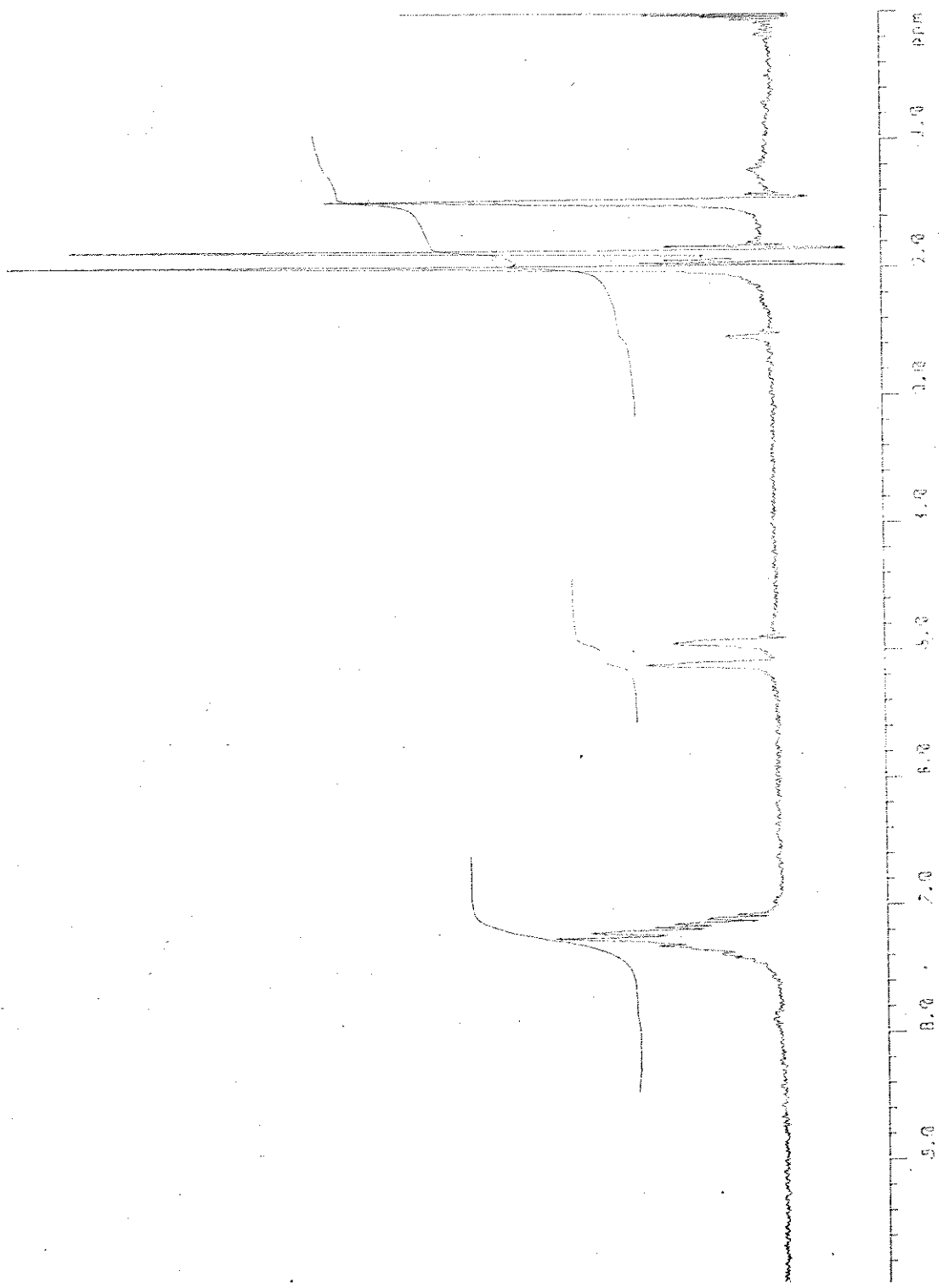
BRUKER AM-80

DATE 05-23-88

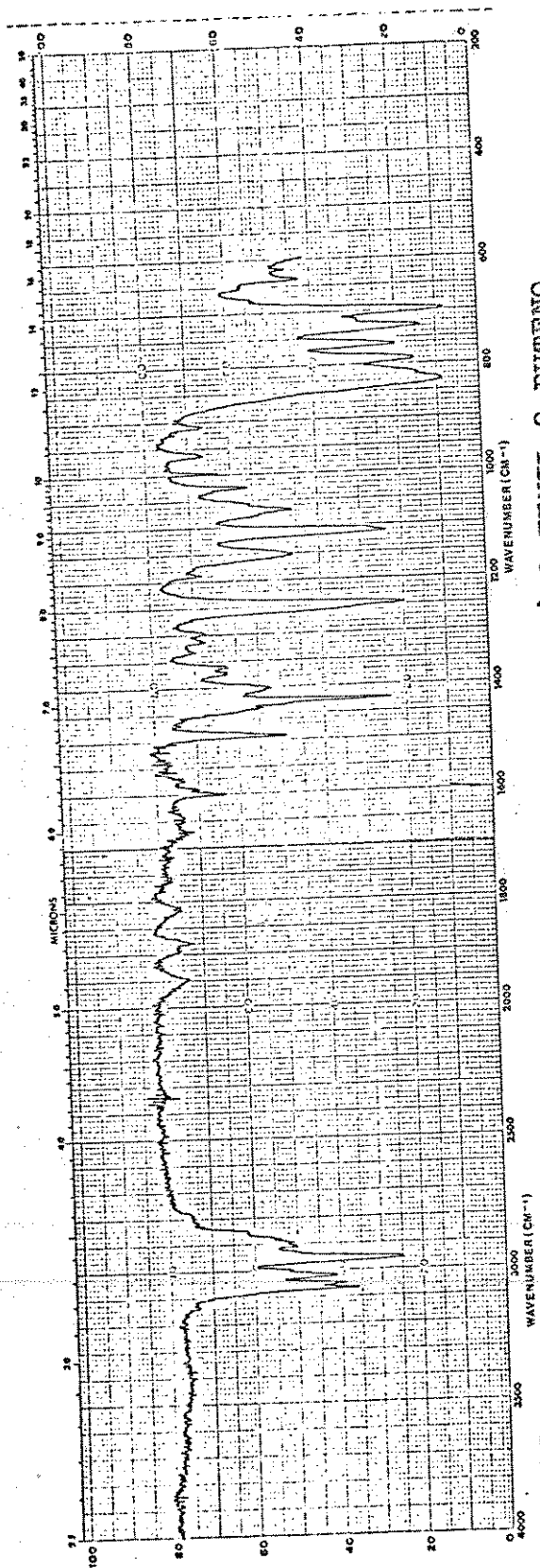
### SPECTRUM:

TIME 200.0 SEC  
POWER 21.0 DB  
GAIN 9.0 DB  
LINE BROAD 0.3 HZ  
SCANS 1  
LOOK  
POWER 33.5 DB  
GAIN 30.7 DB

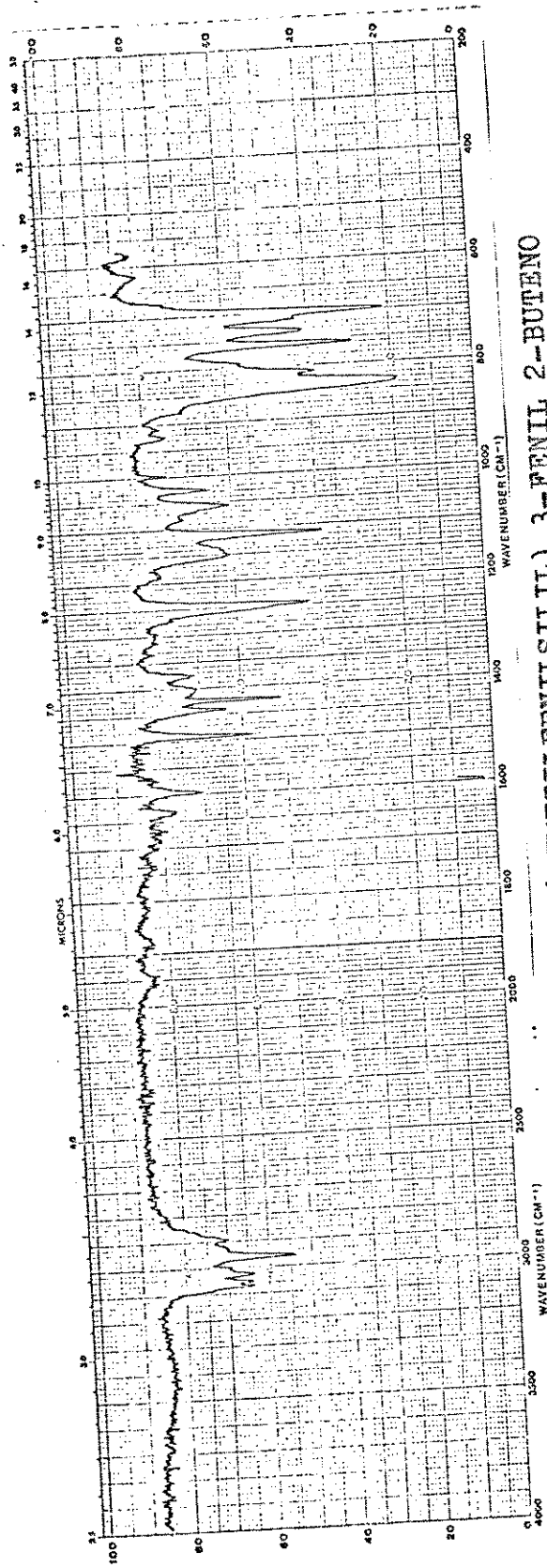
40.80 HZ CM







ESPECTRO 21 : (Z)-1-(DIMETILFENILSILIL) 3-FENIL 2-BUTENO



ESPECTRO 22 : (E)-1-(DIMETILFENILSILIL) 3-FENIL 2-BUTENO

ESPECTRO 23: (E)-1-(DIMETILFENILSILIL) 3-FENIL 2-BUTENO

BRUKER AM-08

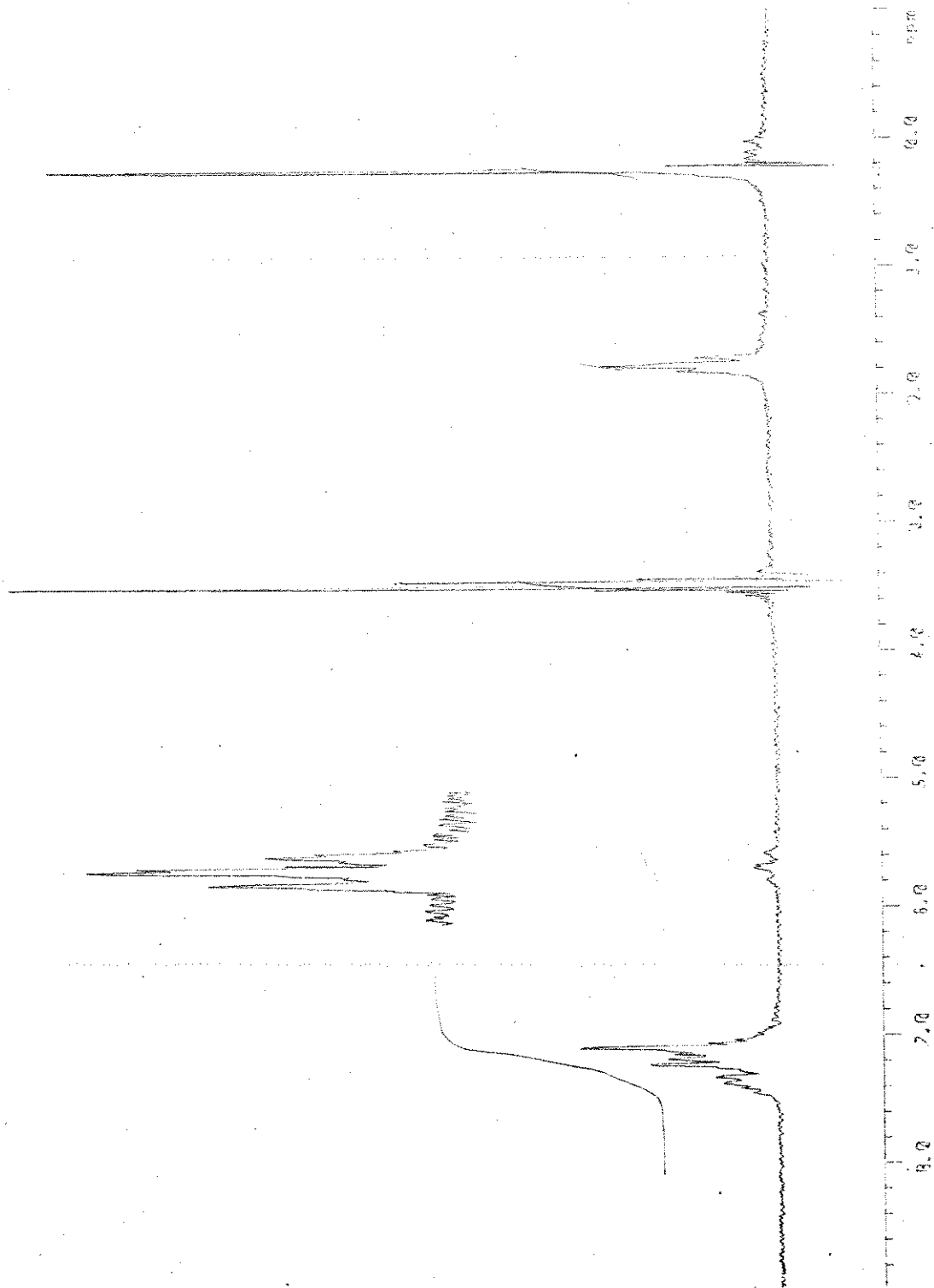
DATE 11-13-09

SPECTRUM:

WGT 250.0 SET  
POWER 21.2 DB  
SOLV 5.9 DG  
LINE RESOLV 0.2 HZ  
STEPS 1

TIME 00.00  
ACQ 00.00  
1 00.00

00.00 H2/O  
00.00 H2/O



ESPECTRO 24: (Z)-1-(DIMETILFENILSILIL) 3-FENIL 2-BUTENO

BRUKER AV-83

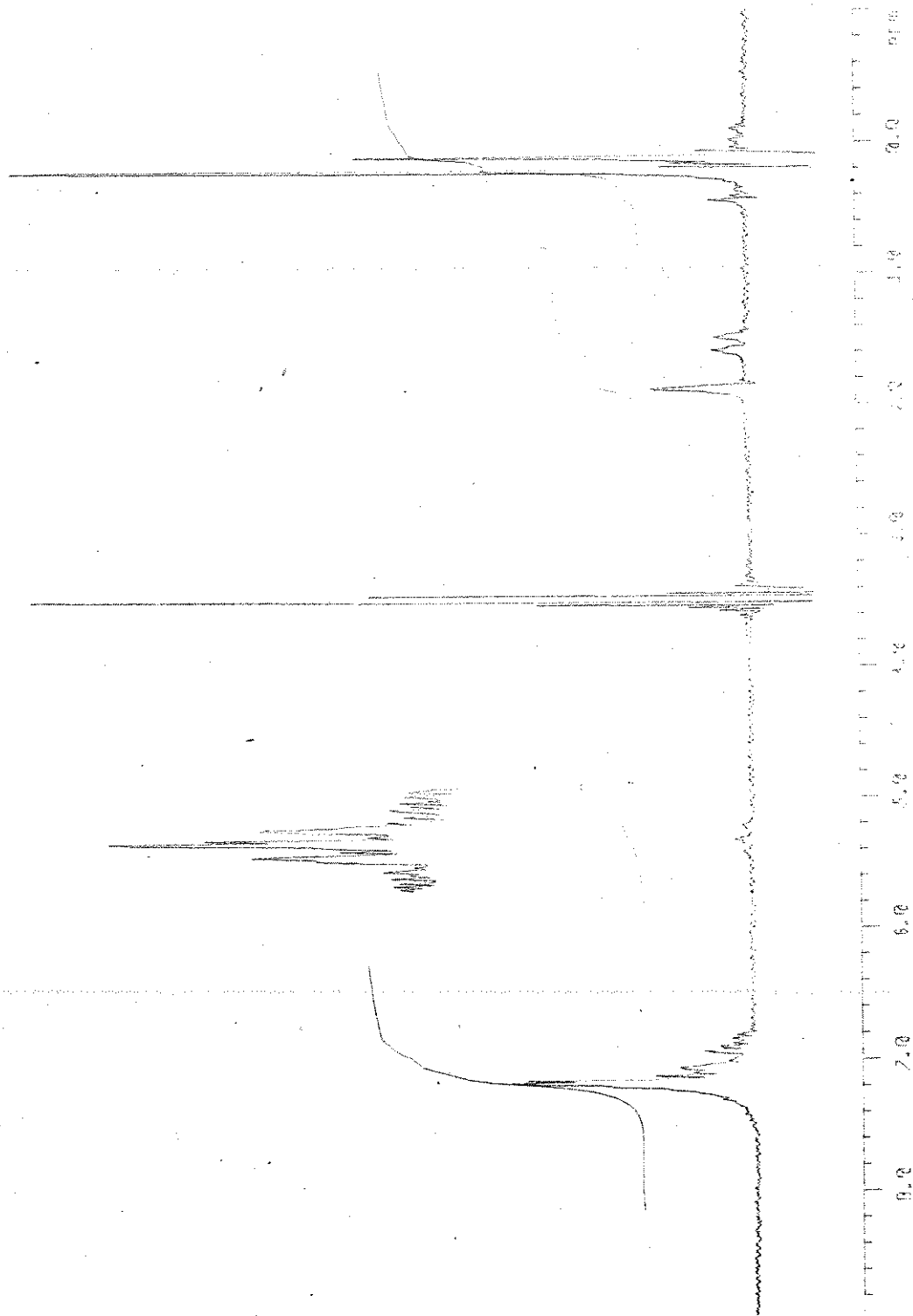
DATE 11-10-89

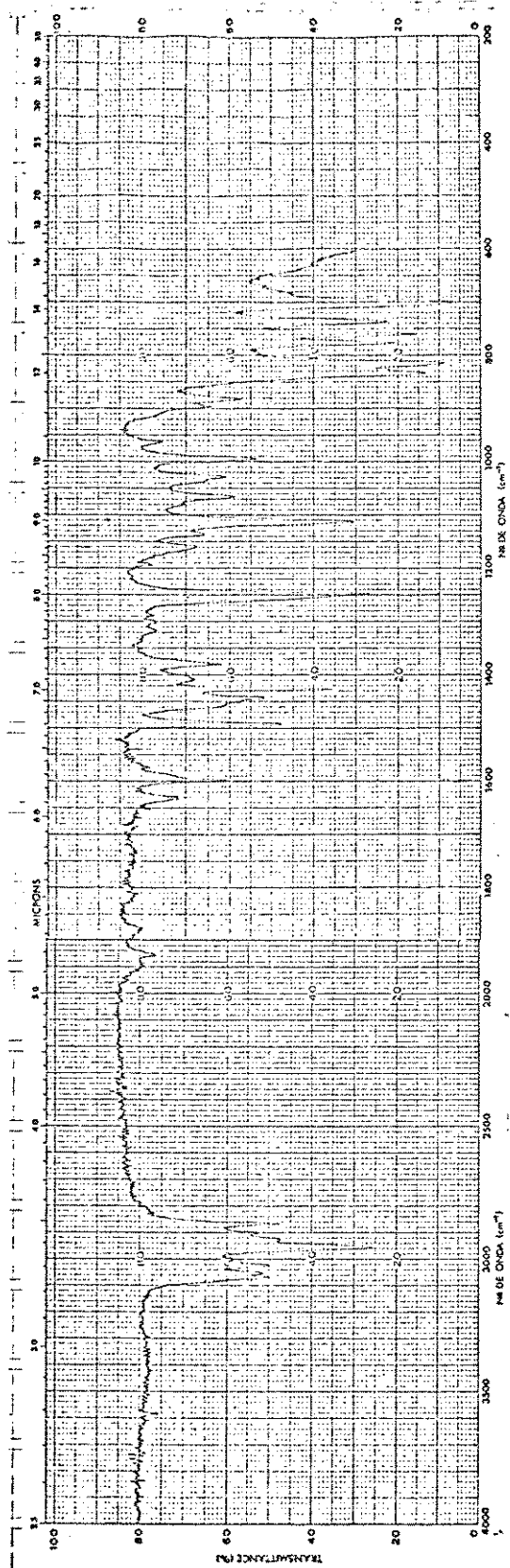
SPECTRUM:

TUNE 250.0 SEC  
POWER 24.2 DB  
GAIN 2.2 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

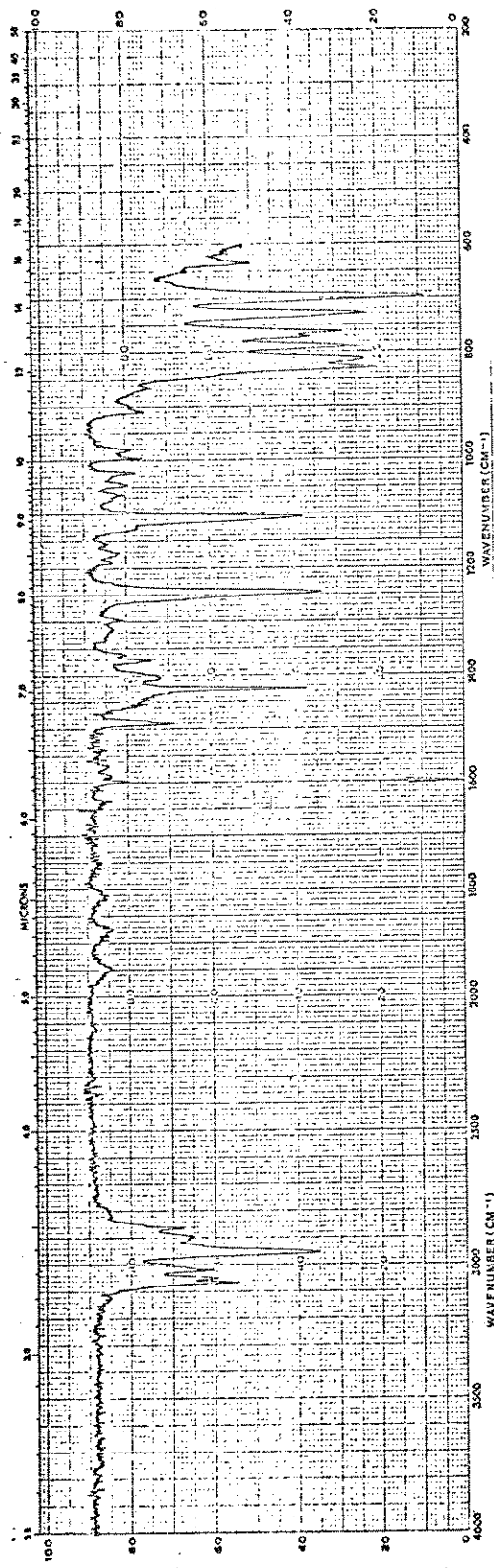
CDR  
PULSE 34.5 DB  
WFOF 23.5 DB

10.00 HZ/DB  
10.00 HZ/DB





ESPECTRO 25 : (E)-2-(DIMETILFENILSILIL) 4-FENIL 3-PENTENO



ESPECTRO 26 : (Z)-2--(DIMETILFENILSILIL) 4-FENIL 3-PENTENO

ESPECTRO 27 : (E) - 2 - (DIMETILFENILSILIL) 4 - FENIL 3 - PENTENO

BRUKER

AM-B3

DATE 07-03-89

SPECTRUM:

LINE 228.0 MHz  
PULSE 28.0 ns  
SFB 0.0 Hz  
LINE WIDTH 0.2 Hz  
GAIN 1

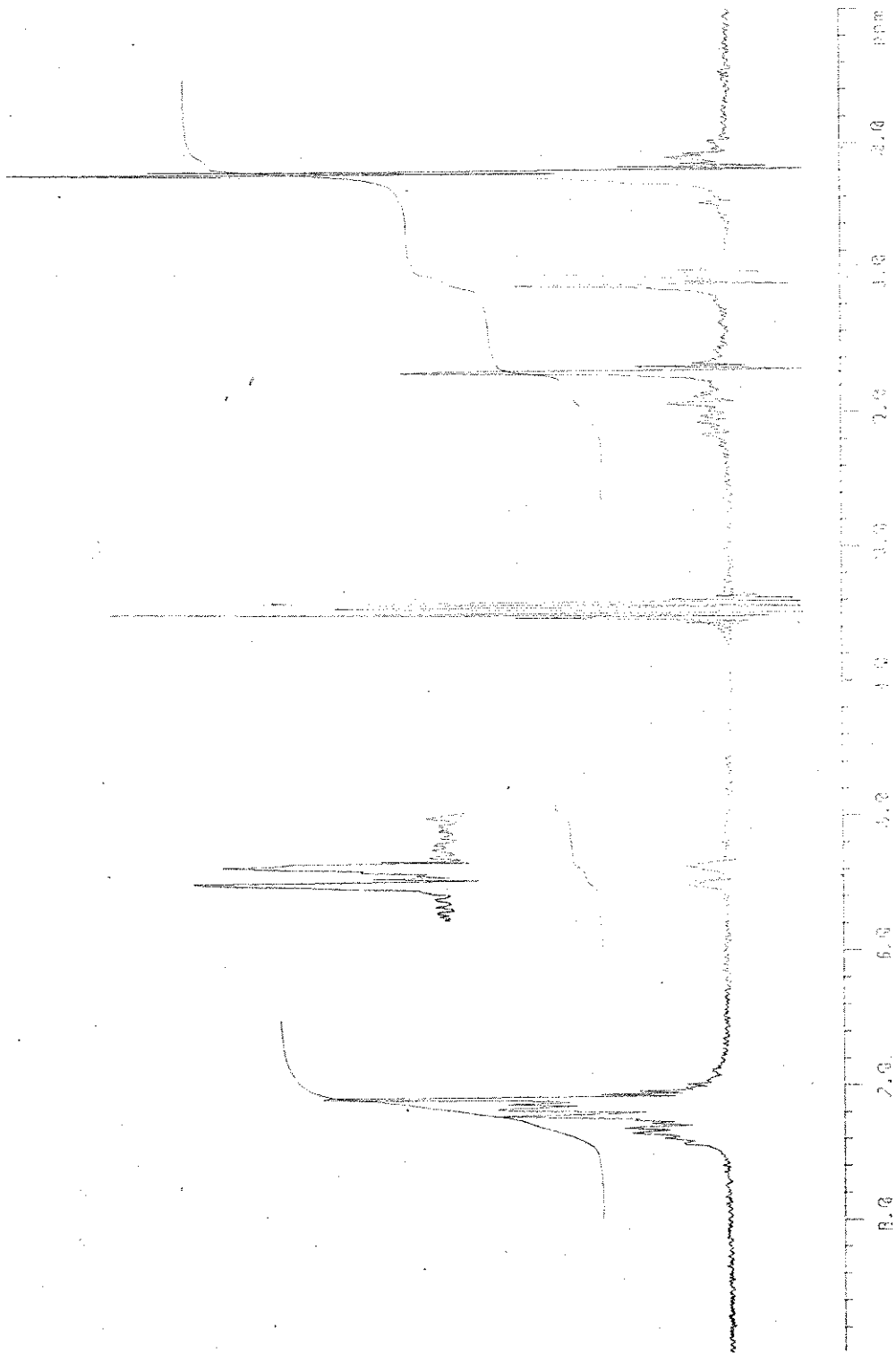
PROB

NAME 18.0

ATT 22.0 dB

10.00 Hz/01

10.00 Hz/01



ESPECTRI 28: (Z) - 2 - (DIMETILFENILSILIL) 4 - FENIL 3 - PENTENO

BRUKER AM-90

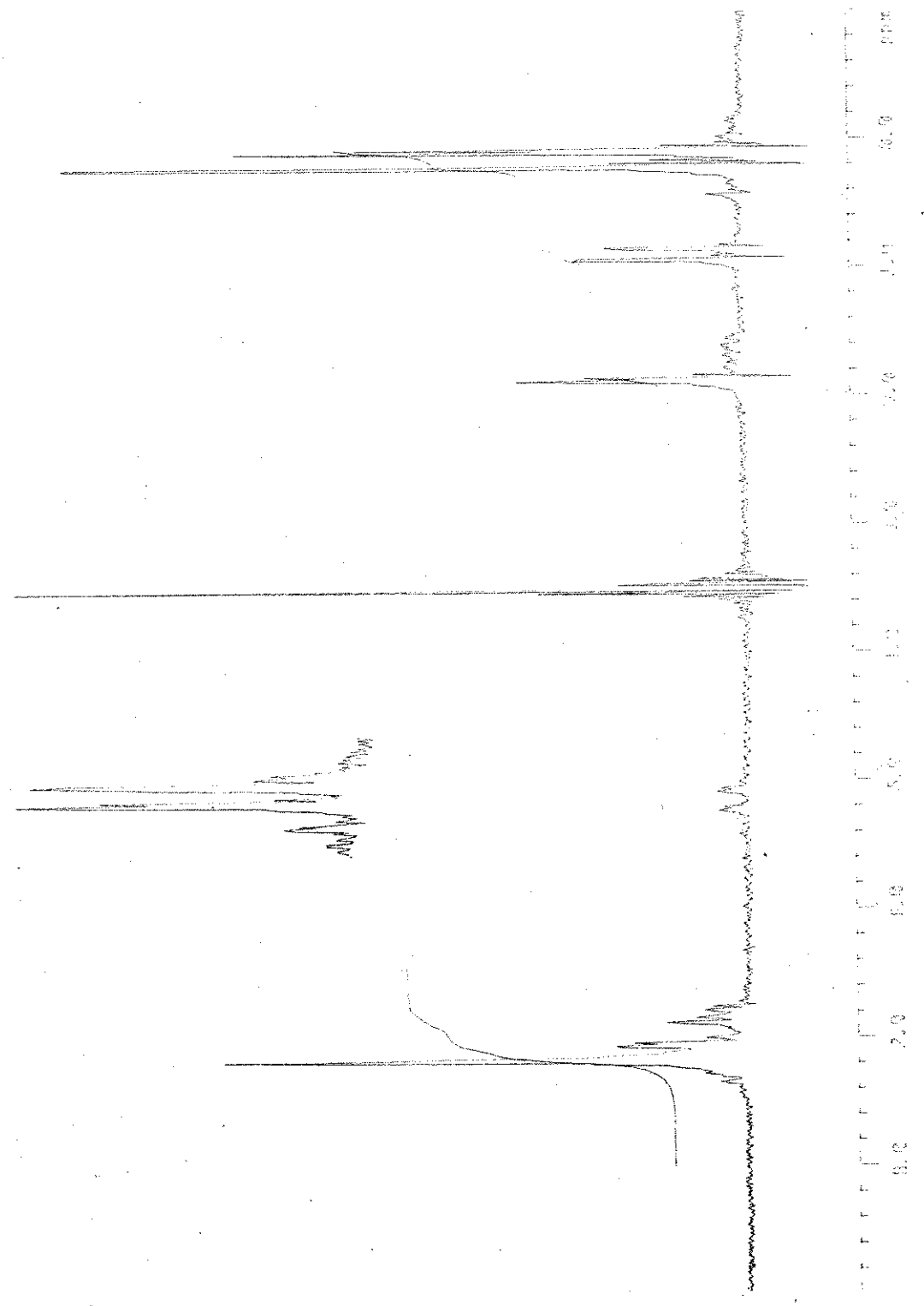
DATE 11-23-89

SPECTRUM:

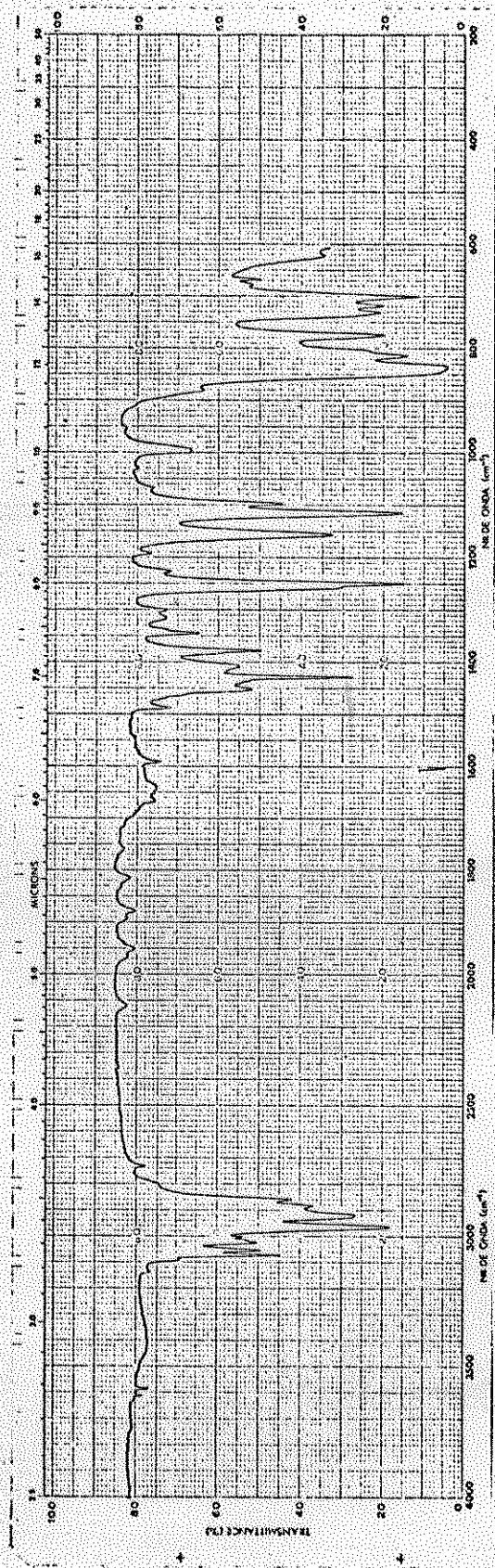
TIME 250.0 SEC  
SCAN 20.0 DE  
GAIN 8.0 DE  
TIME (SCAN) 0.0 M7  
SCANS 1

TEMP 28.7 DE  
GAIN 22.0 DE

40.000 Hz  
40.000 Hz







ESPECTRO 29 : 1-(DIMETILFENILSILIL) 3-METIL 2-BUTENO

ESPECTRO 30 : 1-(DIMETILFENILSILIL) 3-METIL 2-BUTENO

BRUKER AW-80

DATE 05-04-89

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 17.6 DB

GAIN 5.0 DB

LINE BROAD 0.7 HZ

SCANS 1

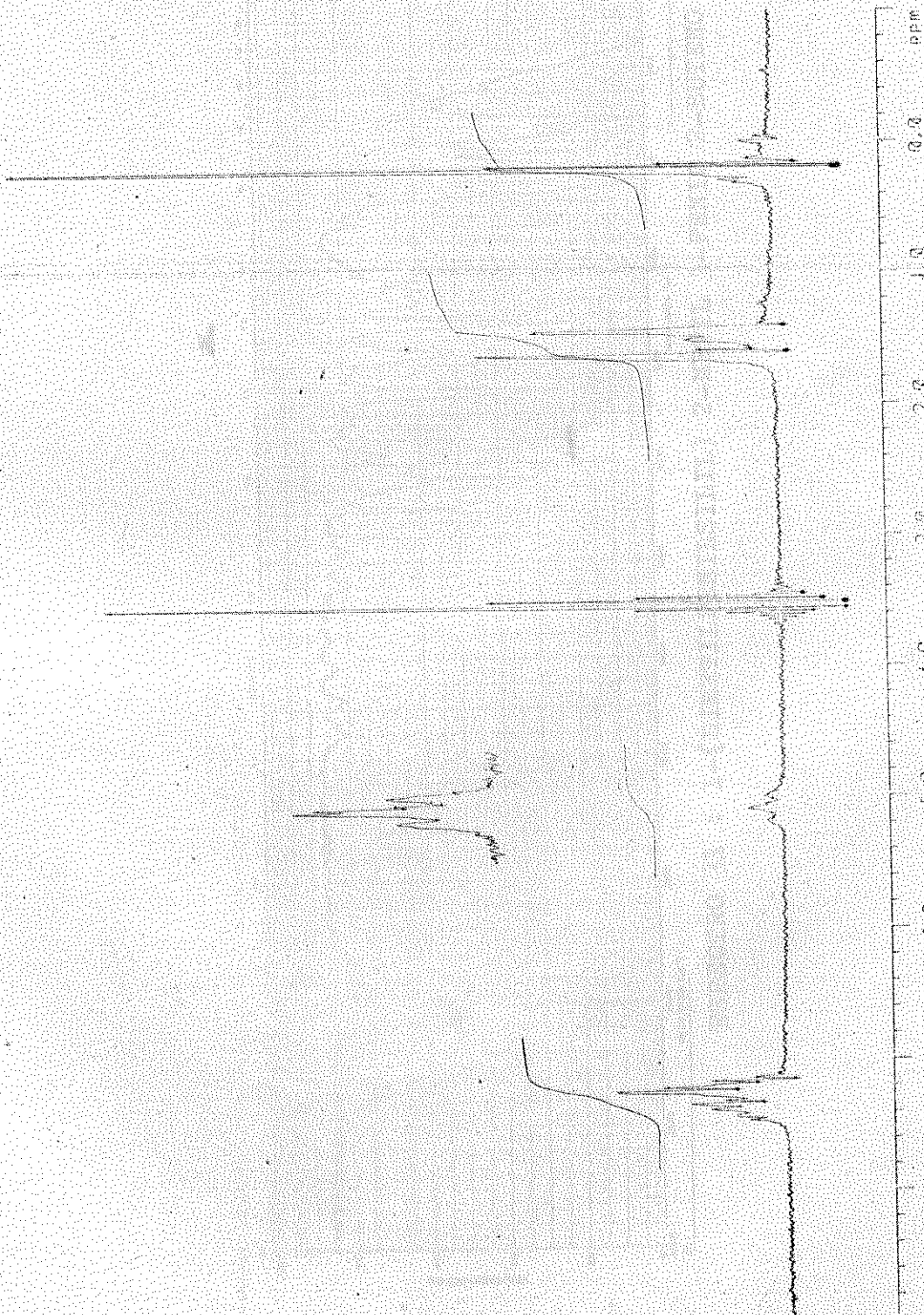
LOCK :

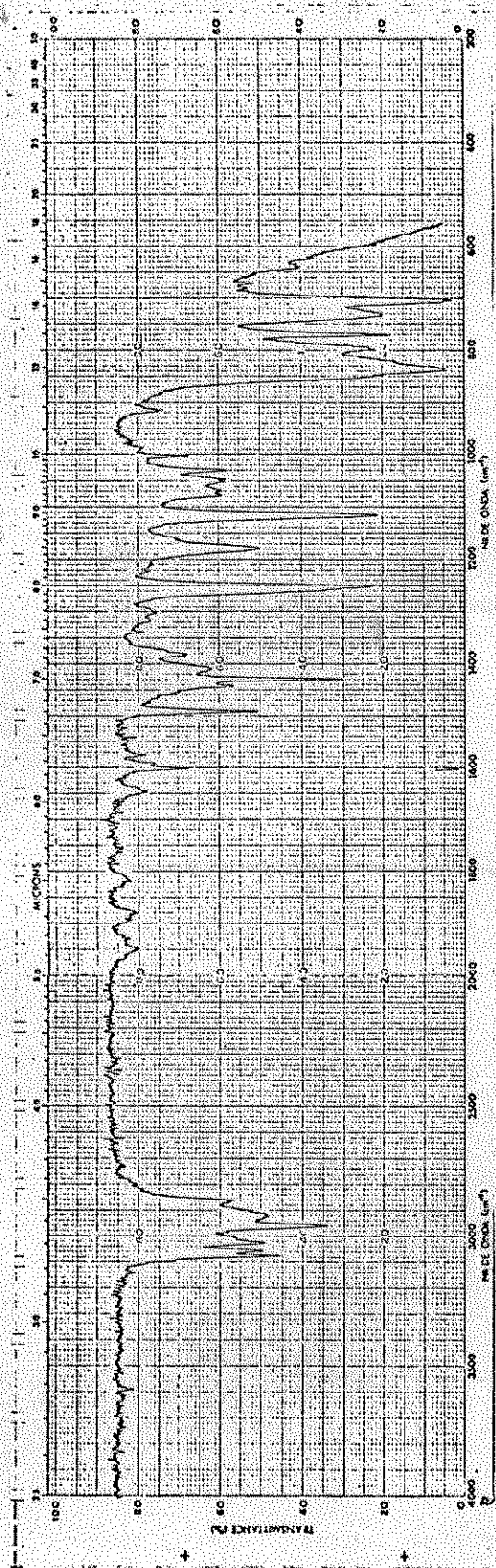
POWER 29.1 DB

GAIN 22.2 DB

42.00 HZ/CM

42.00 HZ/CM





ESPECTRO 31 : 1-(DIMETILFENILSILIL) 2-METIL 3-FENIL 2-BUTENO

ESPECTRO 32 : 1 - (DIMETILFENILSILIL) 3 - FENIL 2 - METIL 2 - BUTENO

BRUKER AV-80

DATE 05-20-89

SPECTRUM

TIME 214.0 SEC

POWER 19.3 DB

GAIN 0.0 DB

LINE WIDTH 0.2 HZ

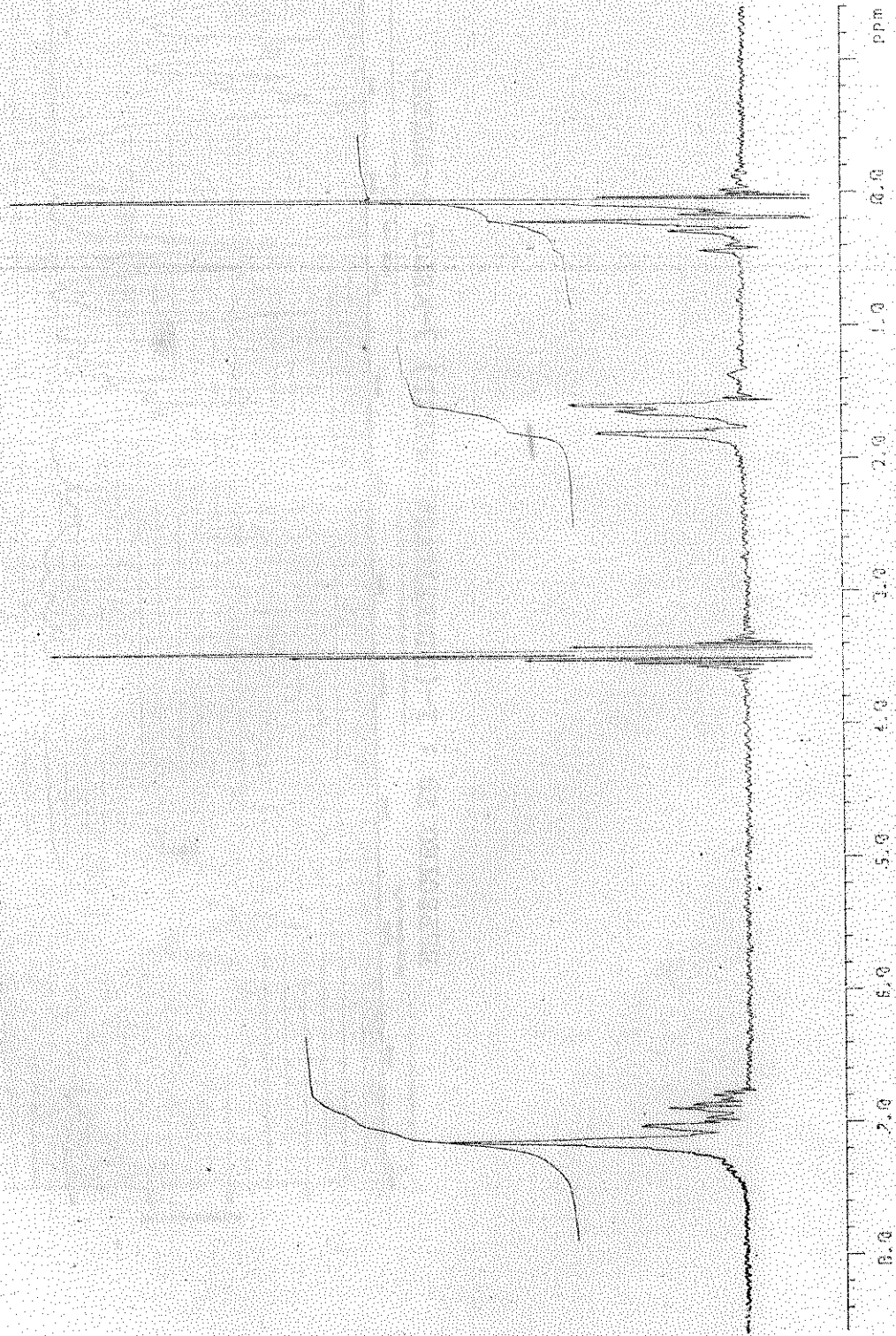
SCANS 1

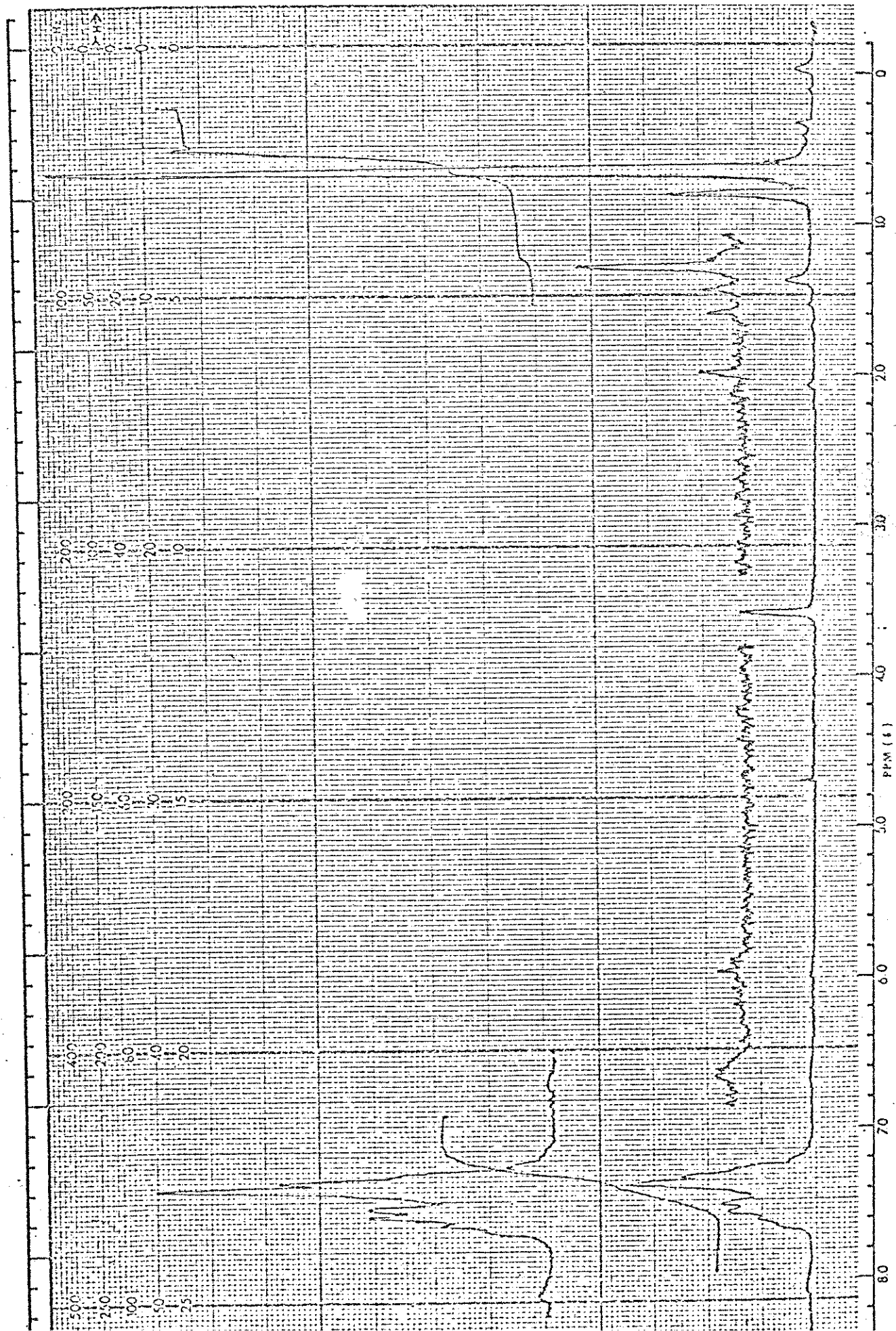
LOOK

POWER 22.4 DB

GAIN 31.6 DB

40.000 HZ





ESPECTRO 33: DIMETILFENILCLOROSILANO