

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Rossano Wagner Torres de Andrade e aprovada pela Comissão Julgadora."

Campinas, 05 de junho de 1989.



.....  
Presidente

"ESTUDO DA SÍNTESE DE ALILSILANOS ATRAVÉS DAS REAÇÕES ENTRE O DISILILCIANOCUPRATO  $(Me_2PhSi)_2CuLi$ , LIGN E ACETATOS CÍCLICOS TERCIÁRIOS"

ROSSANO WAGNER TORRES DE ANDRADE  
Tese de Mestrado  
Orientador: PROF. DR. DÉCIO MARCHI JR.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A Rossandra e aos meus pais (Ana e  
Bonifácio), a quem agradeço esta  
oportunidade de evolução.

## INDICE GERAL

Resumo	
Abstract	
Índices de Espectros	
Abreviações e símbolos	pág.
<b>Capítulo 1 = Introdução</b> .....	1
1. Organosilanos: generalidades.....	1
2. Alilsilanos.....	4
2.1 Importância dos alilsilanos.....	5
2.2 Efeito $\beta$ .....	9
2.3 Métodos de preparação.....	10
2.3.1 Condensação de Wittig/Olefinação (Método de Seyferth. Efeito $\alpha$ .....	10
2.3.2 Sililação de espécies alilmetálicas.....	13
2.3.3 1,4-Hidrosililação catalítica de 1,3-dienos.....	15
2.3.4 Sililação redutiva.....	16
2.3.5 Cicloadição de Diels-Alder.....	17
3. Síntese de alilsilanos usando-se o disililcianocuprato $(Me_2PhSi)_2CuLi.LiCN$ (59) e acetatos alílicos terciários.....	19
4. Objetivos.....	20
<b>Capítulo 2 - Discussão</b> .....	24
1. Síntese do disililcianocuprato $(Me_2PhSi)_2CuLi.LiCN$ .....	24
2. Rota de síntese de dimetilfenil-[2-(3,3-etilenodioxil)-ciclohexilidenil]etil]silano (65).....	31
2.1 Síntese de 1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-eno (100).....	32

2.2 Síntese de 1,4-dioxaspiro[4.5]decan-7-ol (103).....	36
2.3 Síntese de 1,4-dioxaspiro[4.5]decan-7-ona (106).....	40
2.4 Síntese de 7-vinil-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-7-ol (110)...	43
2.5 Síntese de 7-acetóxi-7-vinil-1,4-dioxaspiro[4.5]decano (64).....	46
2.6 Síntese de dimetilfenil-[2-(3,3-etilenodióxi-ciclohexil)- denil]etil]silano (65).....	49
3. Rota de síntese de 1-acetóxi-1-metil-2-ciclohexeno (66 a)....	52
3.1 Síntese de 1-metil-2-ciclohexen-1-ol (117).....	52
3.2 Síntese de 1-acetóxi-1-metil-2-ciclohexeno (66 a).....	56
4. Tentativa de reação do disililcianocuprato (59) com 1-acetó- xi-1-metil-2-ciclohexeno (66 a).....	57
5. Rota de síntese de 1-acetóxi-1,3-dimetil-2-ciclohexeno (66 b) 59	
5.1 Síntese de 3-metil-2-ciclohexen-1-ona (126).....	59
5.2 Síntese de 1,3-dimetil-2-ciclohexen-1-ol (128).....	62
5.3 Síntese de 1-acetóxi-1,3-dimetil-2-ciclohexeno (66 b)....	64
6. Tentativa de reação do disililcianocuprato (59) com o aceta- to (66 b).....	67
7. Rota de síntese de 2-acetóxi-2-(1-ciclohexenil) propano (69). 68	
7.1 Síntese de 2-(1-ciclohexenil)-2-propanol (133).....	69
7.2 Síntese de 2-acetóxi-2-(1-ciclohexenil) propano (69).....	70
8. Tentativa de reação do disililcianocuprato (59) com o acetato (69).....	71
9. Tentativa de síntese de álcoois alílicos cíclicos de 5 mem- bros com a dupla ligação endocíclica.....	72
10. Conclusões.....	78

Capítulo 3 - Parte Experimental.....	80
Bibliografía.....	96
Espectros.....	102

## RESUMO

O disililcianocuprato  $(Me_2PhSi)_2CuLi.LiCN$  (59) foi preparado com o objetivo de ser posto em reação com alguns acetatos alílicos cíclicos terciários, e dessa forma estudar-se o comportamento das reações correspondentes. Desejava-se que os produtos destas reações fossem alil-silanos.

Após diversas tentativas de aumento de rendimento da acilação de álcoois terciários, conseguiu-se sintetizar com rendimentos não inferiores a 70 %, os acetatos estericamente impedidos 7-acetóxi-7-vinil-1,4-dioxaspiro[4.5]decano (64), 1-acetóxi-1-metil-2-ciclohexeno (66 a), 1-acetóxi-1,3-dimetil-2-ciclohexeno (66 b) e 2-acetóxi-2-(1-ciclohexenil) propano (69).

Os acetatos (66 a), (66 b) e (69), que possuem a dupla ligação endocíclica, não reagiram com o disililcianocuprato (59) em várias condições de reação. Foram recuperados no final do procedimento de extração.

Por outro lado, o acetato (64), que possui a dupla ligação exocíclica e um grupo acetal, reagiu com o disililcianocuprato (59) dando o alilsilano dimetilfenil-[2-(3,3-etilenodióxi-ciclohexilideno)etil]silano (65) com rendimento de 80 %. O composto (65) é o primeiro alilsilano funcionalizado obtido através desse método.

## ABSTRACT

Disilylcyanocuprate  $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi.LiCN}$  (59) was prepared with the aim of being put in reaction with some allylic tertiary cyclic acetates, one expecting that the possible products from these reactions were allylsilanes.

After several changes on the conditions of the acylation of some tertiary allylic alcohols, we synthesized with yields above to 70 %, the sterically hindered acetates 7-acetoxy-7-vinyl-1,4-dioxaspyro[4.5]decane (64), 1-acetoxy-1-methyl-2-cyclohexen (66 a), 1-acetoxy-1,3-dimethyl-2-cyclohexen (66 b) and 2-acetoxy-2-(1-cyclohexenyl) propane (69).

Acetates (66 a), (66 b) and (69), which have an endocyclic double bond, did not react with disilylcyanocuprate (59) at various reaction conditions. They were recovered at the end of the work-up.

On the other hand, acetate (64), which has an exocyclic double bond and an acetal group, reacted with disilylcyanocuprate (59) giving the allylsilane dimethylphenyl-[2-(3,3-ethylenedioxy-cyclohexylidene)ethyl]silane (65) with 80 % yield. Allylsilane (65) is the first functionalized allylsilane obtained by this method.

## INDICE DE ESPECTROS

		pág.
E 01	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (100).....	103
E 02	IV (filme) Composto (100).....	104
E 03	RMP (80 MHz, CCL <sub>4</sub> ) Composto (103).....	105
E 04	IV (filme) Composto (103).....	106
E 05	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (106).....	107
E 06	IV (filme) Composto (106).....	108
E 07	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (110).....	109
E 07	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (110) (ampliação).....	110
E 08	IV (filme) Composto (110).....	111
E 09	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (64).....	112
E 10	IV (filme) Composto (64).....	113
E 11	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (65).....	114
E 11	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (65) (ampliação).....	115
E 12	IV (filme) Composto (65).....	116
E 13	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (117).....	117
E 14	IV (filme) Composto (117).....	118
E 15	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (66 a).....	119
E 16	IV (filme) Composto (66 a).....	120
E 17	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (126).....	121
E 18	IV (filme) Composto (126).....	122
E 19	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (128).....	123
E 20	IV (filme) Composto (128).....	124
E 21	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> ) Composto (66 b).....	125



E 22	IV (filme)	Composto (66 b)	126
E 23	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> )	Composto (133)	127
E 24	IV (filme)	Composto (133)	128
E 25	RMP (80 MHz, CCl <sub>4</sub> )	Composto (69)	129
E 26	IV (filme)	Composto (69)	130
E 27	RMP (60 MHz, CCl <sub>4</sub> )	Composto (105)	131
E 28	IV (filme)	Composto (105)	132
E 29	RMP (60 MHz, CCl <sub>4</sub> )	Composto (134)	133
E 30	IV (filme)	Composto (134)	134
E 31	RMP (60 MHz, CCl <sub>4</sub> )	Composto (138)	135

## ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

Me: Metil

Bu: Butil

DMAP: N,N-Dimetilaminopiridina

HMPT: Hexametilfsforo (III) triamida

Ac<sub>2</sub>O: Anidrido acético

TEA: Trietilamina

THF: Tetraidrofurano

Ph: Fenil

Et: Etil

$\mu$ : Momento dipolar

Ac: CH<sub>3</sub>C(=O)-

RMP: Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H

m/z: Relação entre massa e carga

M<sup>+</sup>: ion molecular

s: Singlete

d: Duplete

t: Triplete

dd: Duplo duplete

ppm: Parte por milhão

IV: espectro de absorção no Infravermelho

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1. ORGANOSILANOS: GENERALIDADES

Os organosilanos são compostos que possuem ligações carbono-silício. Os organosilanos não ocorrem naturalmente. O silício sempre é encontrado combinado com o oxigênio como sílica ou silicatos metálicos. As duas classes precursoras na formação de organosilanos, halogenosilanos e hidrosilanos, puderam ser desenvolvidas após a preparação de  $\text{SiCl}_4$  por Berzelius em 1823, e de  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  por Buff e Woehler em 1857. Friedel e Crafts prepararam o primeiro organosilano em 1863, o tetraetilsilano<sup>1</sup>.

Uma importante área de atuação dos organosilanos é a síntese orgânica, pois pode-se ativar e proteger substratos, bem como dirigir-se cursos de reações, substituindo-se um átomo de hidrogênio por um átomo de silício em alguns compostos orgânicos.

Os comprimentos de ligação do silício relativos a outros elementos e sua eletronegatividade relativa são fatores marcantes na utilidade do silício em síntese orgânica<sup>2</sup>. As ligações do silício ao oxigênio e flúor são mais fortes do que as ligações correspondentes entre o carbono e estes elementos. As ligações do silício ao carbono e hidrogênio são mais fracas. A Tabela 1 mostra as energias de dissociação de ligação (D) e os comprimentos de ligação (r) para Si-X e C-X que confirmam as afirmações anteriores.

**TABELA 1.** Energias de dissociação de ligação (D) e comprimentos de ligação (r) para Si-X e C-X.

ligação	composto	D (kJ mol <sup>-1</sup> )	r (nm)	ligação	D (kJ mol <sup>-1</sup> )	r (nm)
Si-C	Me <sub>4</sub> Si	318	0,189	C-C	334	0,153
Si-H	Me <sub>3</sub> SiH	339		C-H	420	0,109
	D <sub>3</sub> SiH		0,148			
Si-O	Me <sub>3</sub> SiOMe	531		C-O	340	0,141
	(H <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O		0,163			
Si-S		293 aprox.		C-S	313	0,180
	(H <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S		0,214			
Si-N	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH	320		C-N	335	0,147
	(H <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> N		0,174			
Si-F	Me <sub>3</sub> SiF	807		C-F	452	0,139
	H <sub>3</sub> SiF		0,16			
Si-Cl	Me <sub>3</sub> SiCl	471				
	H <sub>3</sub> SiCl		0,205	C-Cl	335	0,178
Si-Br	Me <sub>3</sub> SiBr	403				
	H <sub>3</sub> SiBr		0,221	C-Br	268	0,194
Si-I	Me <sub>3</sub> SiI	322		C-I	213	0,214
	H <sub>3</sub> SiI		0,244			

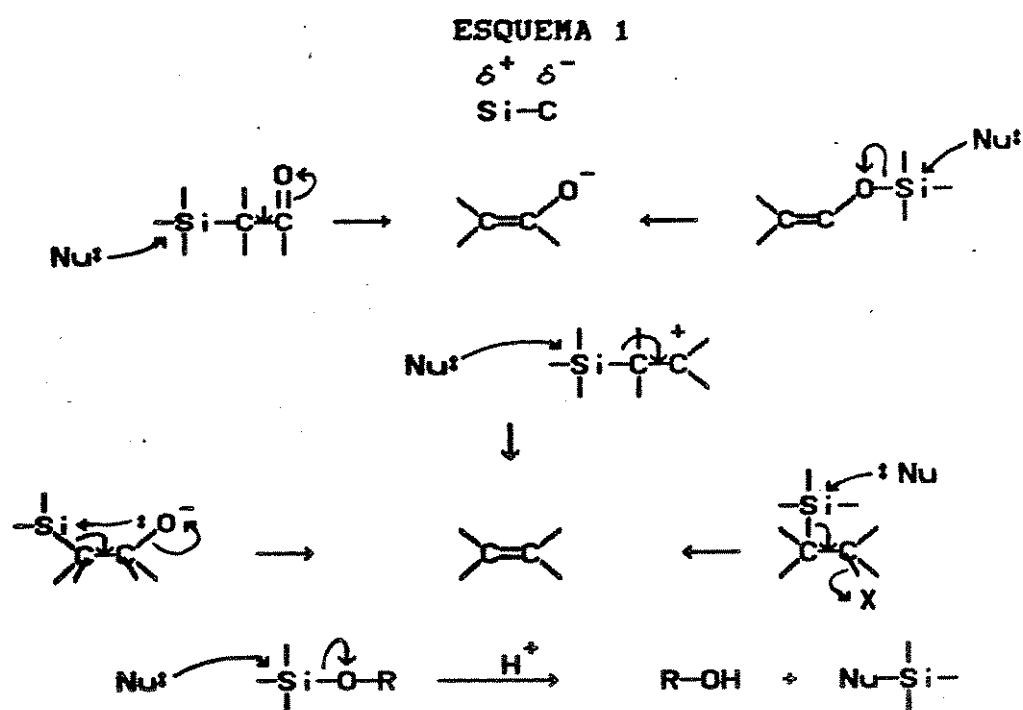
Os grupos alquila, em comparação com átomos de hidrogênio, doam elétrons ao silício muito mais fortemente que ao carbono. A variação no momento dipolar entre H<sub>3</sub>SiCl ( $\mu=1,28$ ) e Et<sub>3</sub>SiCl ( $\mu=2,07$ ) é muito maior que a variação entre o momento dipolar entre H<sub>3</sub>CCl ( $\mu=1,87$ ) e

Me<sub>3</sub>CCl ( $\mu=2,15$ ).

TABELA 2. Porcentagem do caráter iônico das ligações C-X.

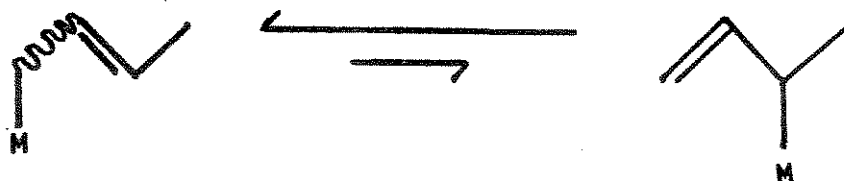
X	Li	Mg	Si	H
% caráter iônico	43	35	12	4

Como o silício é bem mais eletropositivo que o carbono (eletro-negatividades relativas: C=2,35, Si=1,64, H=2,79), ocorre favorecimento de um ataque nucleofílico no átomo de silício. Isto resulta em uma cisão heterolítica<sup>3</sup>, especialmente quando a espécie que contém o carbono é um grupo de saída e o atacante nucleofílico é oxigênio ou halogênio (Esquema 1).



A relativa não reatividade dos organosilanos com eletrófilos é uma das principais vantagens sobre outros metais em síntese orgânica. Os organosilanos são muito mais estáveis que outros compostos organometálicos. A maioria dos compostos alilmetálicos são sujeitos a um rearranjo 1,3-alílico<sup>6,8,9</sup>. O metal fica na maior parte do tempo no final menos substituído do grupo alila (Esquema 2).

ESQUEMA 2



Os organosilanos podem ser manuseados muito mais facilmente, não necessitam normalmente de atmosfera inerte, e são também inertes na presença da maioria dos grupos funcionais orgânicos. Reações como hidrogenação, oxidação, epoxidação, halogenação por radical livre, alquilação catalisada por base, hidroaluminação, hidroboração, e reações organometálicas foram realizadas com alilsilanos, por exemplo. Porém os alilsilanos reagem com eletrófilos nas condições apropriadas.

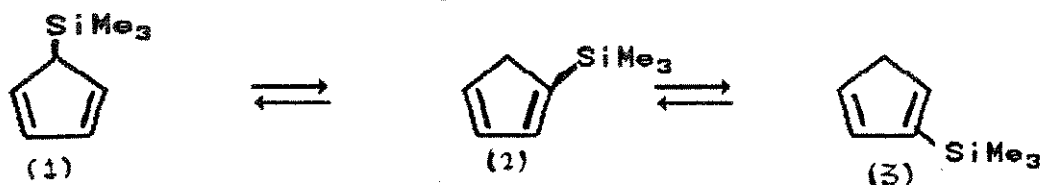
Devido à maior polarização da ligação carbono-silício em relação à ligação carbono-hidrogênio, os organosilanos são frequentemente mais reativos que os hidrocarbonetos correspondentes<sup>4</sup>. É devido a esse fato a ampliação do uso de organosilanos em síntese orgânica.

## 2. ALILSILANOS

## 2.1 IMPORTANCIA DOS ALILSILANOS

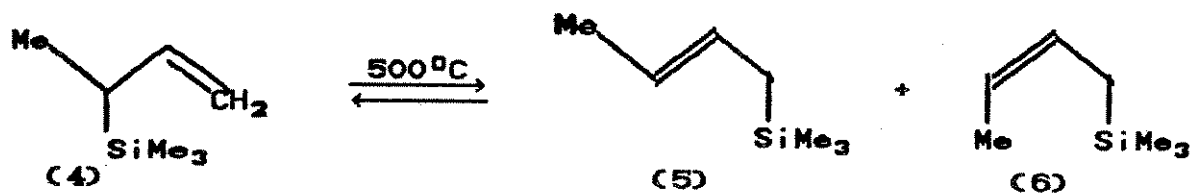
Os alilsilanos são importantes intermediários em síntese orgânica porque rearranjam somente a temperaturas altas<sup>13</sup> (Esquema 4), ou no caso de 5-trimetilsililciclopentadieno (1), obtido através da reação com sódio e trimetilclorosilano. O composto (1) é obtido isomericamente puro por recristalização a baixa temperatura, mas a 30 °C é contaminado pelos isômeros (2) e (3) na proporção 90:7:3.

ESQUEMA 3

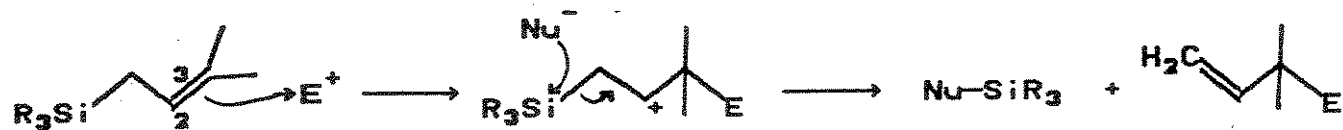


Estes compostos possuem a ligação  $\delta$  do grupo silil fraca e por isso sofrem migração intramolecular concertada 1,2 ou ao acaso<sup>61</sup>. Apenas 38 kJ/mol são necessários para a transferência do grupo  $\text{Me}_3\text{Si}$  no composto (1)<sup>62</sup>. Porém, a maior importância dos alilsilanos reside no fato de que eles reagem com uma grande variedade de eletrófilos com estereoseletividade predominantemente *anti*, sofrendo influências de outros fatores estéricos<sup>12</sup>. O mecanismo  $\text{S}_{\text{E}}2'$  destas reações (via deslocamento alílico) é mostrado no Esquema 5.

ESQUEMA 4

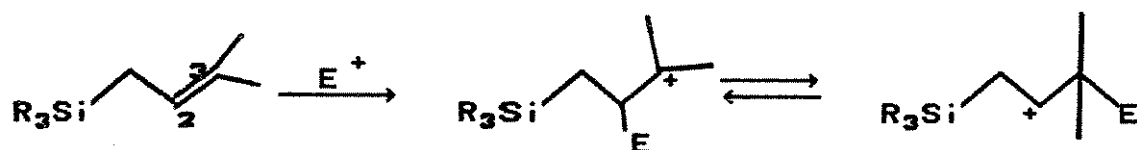


### ESQUEMA 5



O grupo sililmetil polariza a ligação  $\pi$  mais que dois grupos metila<sup>79</sup>. O valor do coeficiente  $\delta^+$  para o grupo sililmetil é aproximadamente duas vezes do grupo metila<sup>80</sup>. O eletrófilo ataca no final mais substituído da dupla ligação. Por outro lado, é possível que uma parte do ataque inicial ocorra no final menos substituído, sendo seguido de um rearranjo<sup>77</sup>.

### ESQUEMA 6

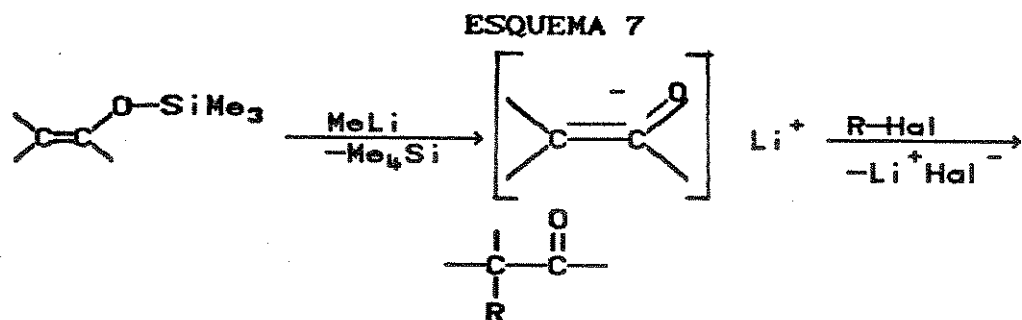


A regioespecificidade característica destas reações é devida à estabilidade alílica dos aliilsilanos, o que não ocorre com reagentes de Grignard assimétricos correspondentes.

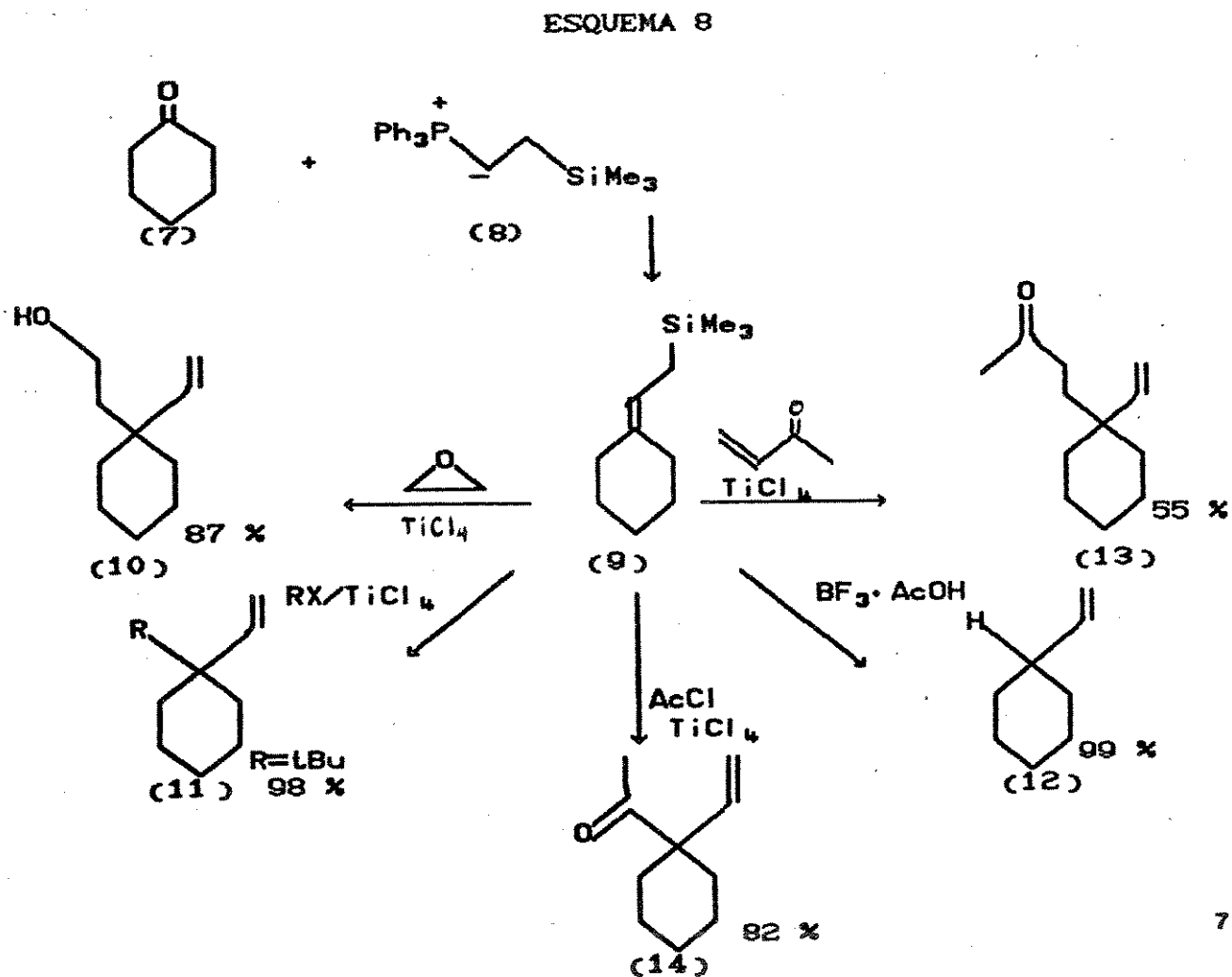
Não se sabe se o grupo silil exerce influência na estereoquímica da substituição eletrofílica de aliilsilanos. Aparentemente toda a molécula exerce esta influência<sup>4</sup>.

Os éteres silil enólicos comportam-se de forma bastante semelhante aos aliilsilanos, ambos reagindo, em geral, com os mesmos eletrófilos<sup>4</sup>.

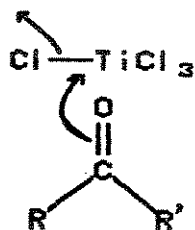




Um exemplo do uso dos alilsilanos são as reações do composto (9). Este composto é sintetizado a partir de ciclohexanona. O grupo carbonila desta cetona é convertido em uma dupla ligação C=C, e a seguir esta dupla ligação dá lugar a um grupo vinil e a vários grupos como  $-(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$ ,  $\text{COCH}_3$  e terc-butila.



O cloreto de titânio (IV) funciona como um ácido de Lewis aumentando a reatividade dos eletrófilos fracos<sup>67</sup>.



## 2.2 EFEITO $\beta$

O grupo metiltrimetilsilil possui maior efeito doador do que qualquer grupo alquila. Esse efeito doador reflete-se na posição  $\beta$  ao silício, traçando comportamento peculiar aos organosilanos  $\beta$ -funcionalizados.

Os  $\beta$ -halogenoalquilsilanos possuem reatividade excepcional, fato que foi estudado por Whitmore<sup>75</sup>.

A alta reatividade dos alilsilanos em relação a eletrófilos pode ser explicada pelo efeito  $\beta$ , pois o cátion formado na reação com o eletrófilo é estabilizado pela polarização de cargas entre o átomo de carbono e o átomo de silício.

ESQUEMA 9



Foi sugerido que a alta reatividade dos trialquilsilanos em reações iônicas pode ser devida ao efeito indutivo, mas que pode haver uma explicação em termos de conjugação sigma-pi<sup>76</sup>. Supôs-se que há uma conjugação entre os elétrons da ligação silício-carbono e os elétrons  $\pi$  da dupla ligação na posição  $\beta$ . Porém, geralmente se explica as propriedades anômalas dos organosilanos  $\beta$ -funcionalizados, pelo efeito  $\beta$  através de efeito indutivo.

## 2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

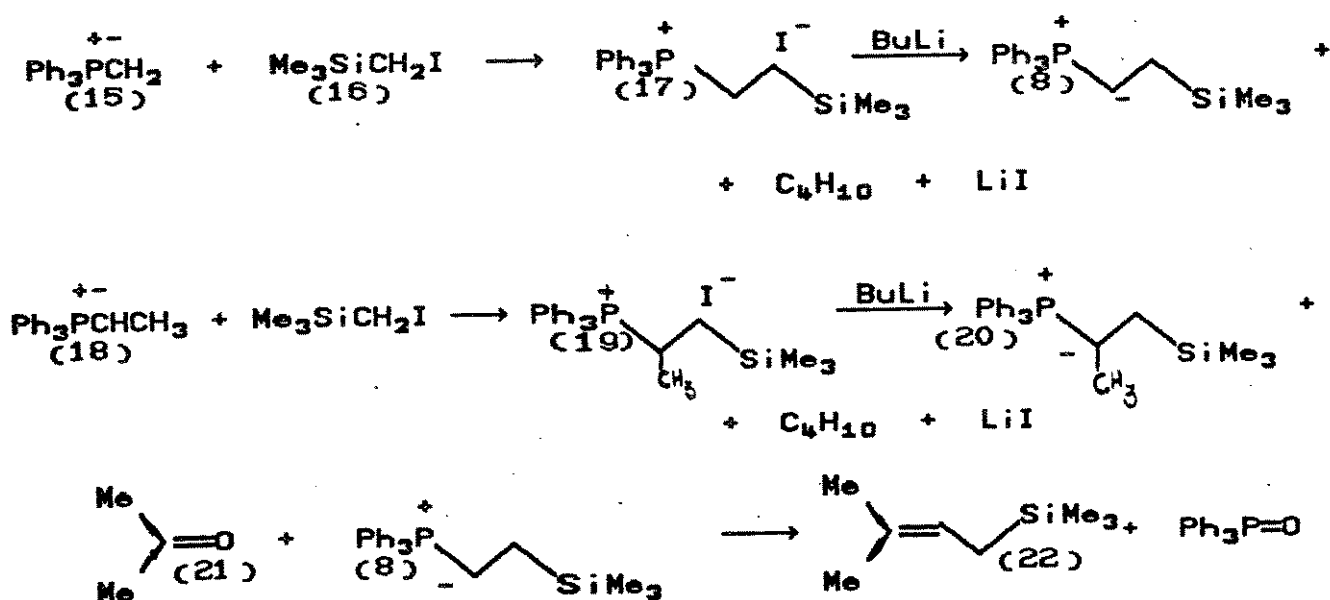
Há vários métodos de preparação de alilsilanos. Entre eles, destacam-se os apresentados a seguir.

### 2.3.1 CONDENSAÇÃO DE WITTIG / OLEFINAÇÃO (MÉTODO DE SEYFERTH)<sup>5</sup>.

#### EFEITO $\alpha$ .

Este é um método flexível e relativamente direto para a preparação de uma grande quantidade de alilsilanos. São usados os reagentes de Wittig homólogos (8) e (20).

ESQUEMA 10



O primeiro passo na preparação do lídeo (8) é a preparação de iodometiltrimetilsilano (16). Tetrametilsilano (23) sofre uma cloração fotoquímica dando clorometiltrimetilsilano (24)<sup>60</sup>.

ESQUEMA 11



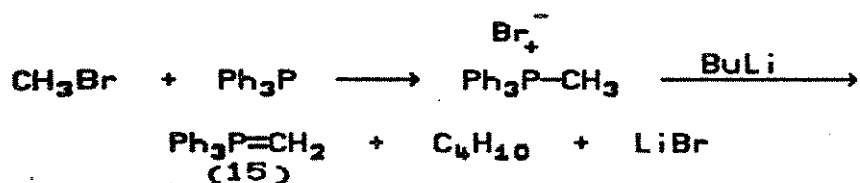
Clorometiltrimetilsilano (24) reage com iodeto de sódio em meio anidro (acetona) dando o iodeto correspondente.

ESQUEMA 12



O segundo passo é a preparação de metileno-trifenilfosforano (15). Esta é uma reação que envolve um ataque nucleofílico a um haleto de alquila com formação de um sal de fosfônio, e retirada posterior de um próton por uma base forte.

ESQUEMA 13

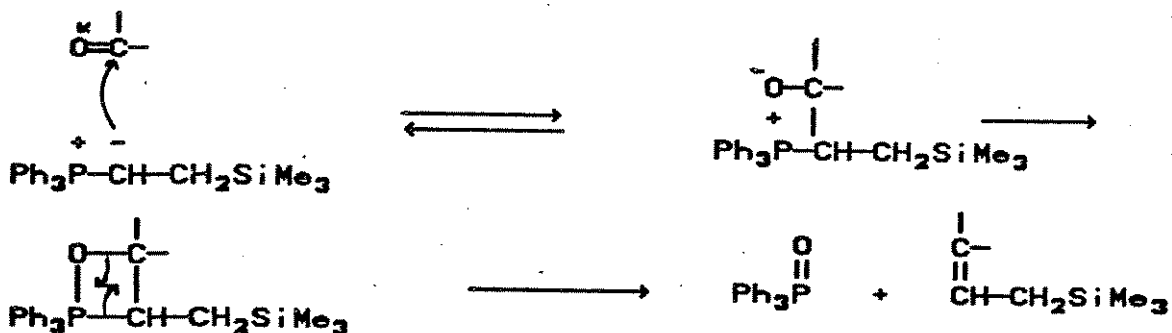


Metileno-trifenilfosforano (15) é tratado in situ com iodometiltrimetilsilano (16) precipitando um novo sal de fosfônio depois do ataque nucleofílico. Adiciona-se um segundo equivalente de n-butil-lítio e forma-se uma solução do lídeo β-trimetilsililideno-fosforano (8) (Esquema 10).

Os grupos metila interagem menos com o silício em um organosilano, do que com o carbono em um composto orgânico correspondente, devido ao maior raio covalente do silício, 1,17 Ångstron (carbono=0,77 Ångstron). Isto implica que o efeito de proteção do grupo  $\text{Me}_3\text{Si}$  é bem menor do que o grupo  $\text{Me}_3\text{C}$ . O resultado disso é o comportamento dos grupos siliil como aceitadores de elétrons, chamado efeito  $\alpha$ . O carbono  $\alpha$  apresenta uma carga parcial positiva. Esse efeito  $\alpha$  explica a participação de iodometiltrimetilsiliil em uma reação envolvendo ataque do ilídeo (15), por trás, ao carbono ligado ao iodo (substituição nucleofílica bimolecular,  $\text{S}_{\text{N}}2$ .)

O mecanismo da reação de Wittig pode ser descrita em três passos<sup>59</sup>:

ESQUEMA 14



A carga negativa situada no carbono é o responsável pelas reações características dos ílideos com seu caráter carbaniónico. Neste caso, ataque nucleofílico ao carbono carbonílico.

TABELA 3. Preparação de alilsilanos pelo método de Seyferth.

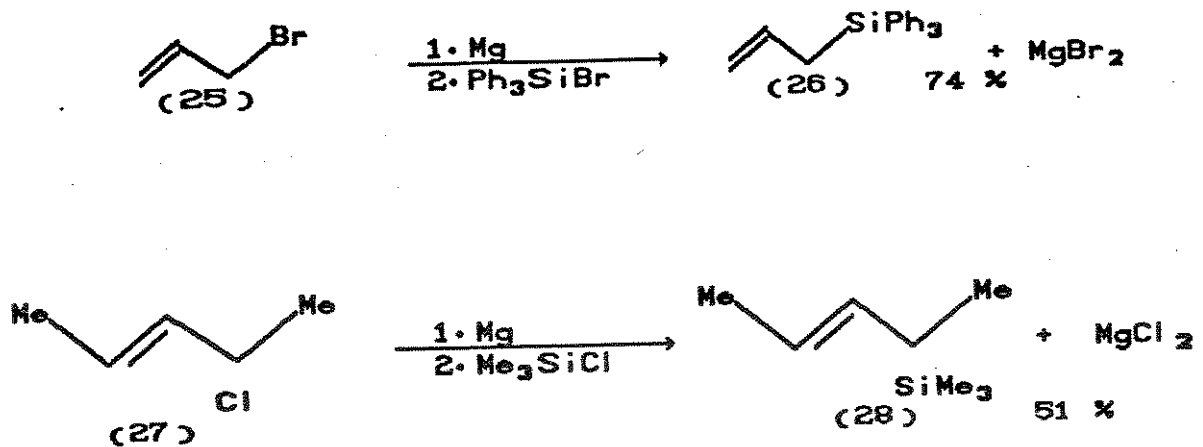
ílideo	composto carbonílico	alilsilano	rend. (%)	proporção E:Z
(8)	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH=CHCH}_2\text{SiMe}_3$	71	75:25
(8)	$\text{Et}_2\text{CO}$	$\text{Et}_2\text{C=CHCH}_2\text{SiMe}_3$	38	
(20)	$\text{EtCHO}$	$\text{EtCH=C(Me)CH}_2\text{SiMe}_3$	74	50:50
(20)	$\text{PhCHO}$	$\text{PhCH=C(Me)CH}_2\text{SiMe}_3$	72	50:50

Uma limitação desse método é que não se obtém alilsilano quando ciclopentanona é posta em reação com o ílideo (20). Nesse caso a ciclopentanona é desprotonada (pois possui hidrogênio  $\alpha$ -carbonílico ácido), e o sal de fosfônio (19) é regenerado.

### 2.3.2 SILILAÇÃO DE ESPÉCIES ALILMETÁLICAS\*

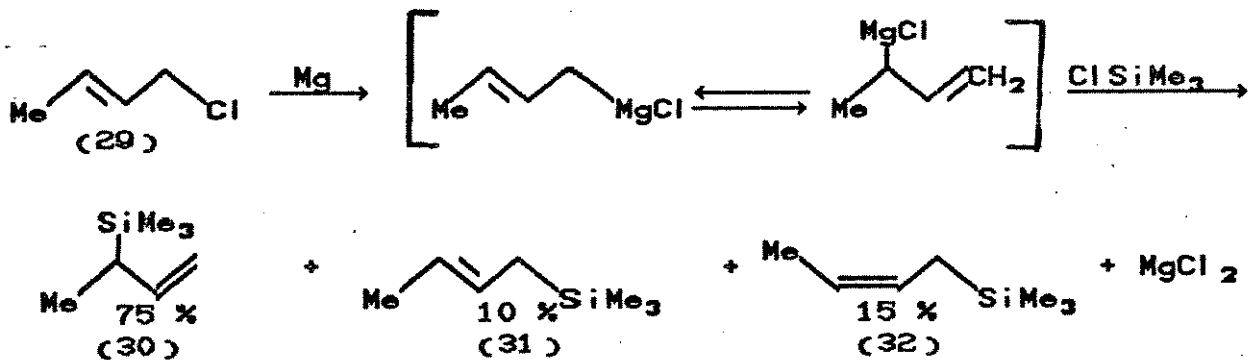
É o método mais simples e mais direto especialmente no caso de alilsilanos simétricos ou altamente impedidos estericamente e/ou eletronicamente.

ESQUEMA 15

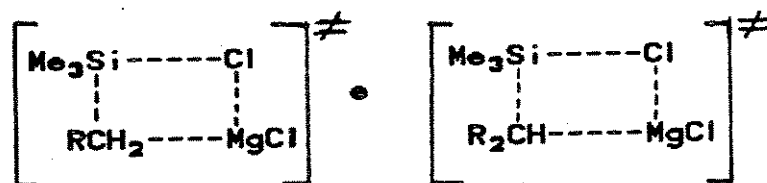


Quando o composto alilmetálico é assimétrico a regioseletividade pode ser um problema e a separação dos isômeros pode ser trabalhosa (Esquema 16).

ESQUEMA 16



Ocorre uma coordenação inicial pelo magnésio do halogênio do trimetilclorosilano, seguida de um processo cíclico concertado com o estado de transição abaixo:

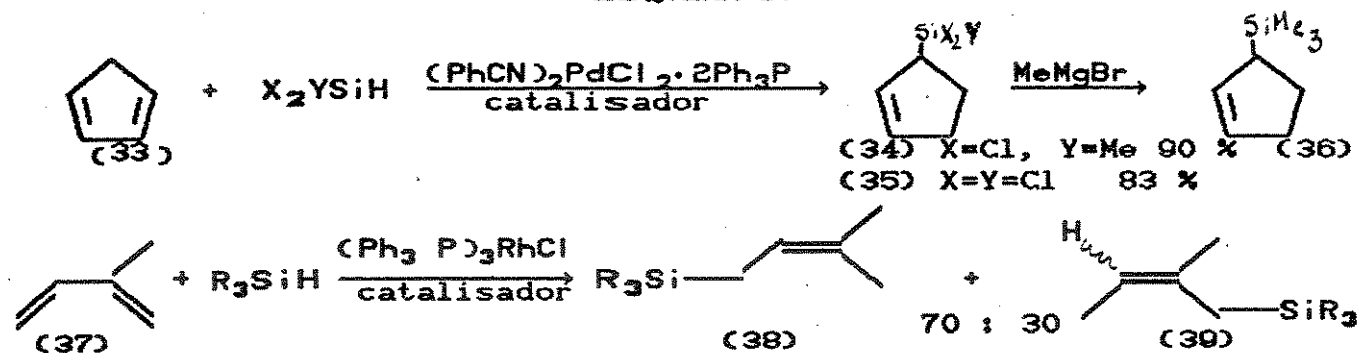




### 2.3.3 1,4-HIDROSILILAÇÃO CATALÍTICA DE 1,3-DIENOS<sup>6,7</sup>

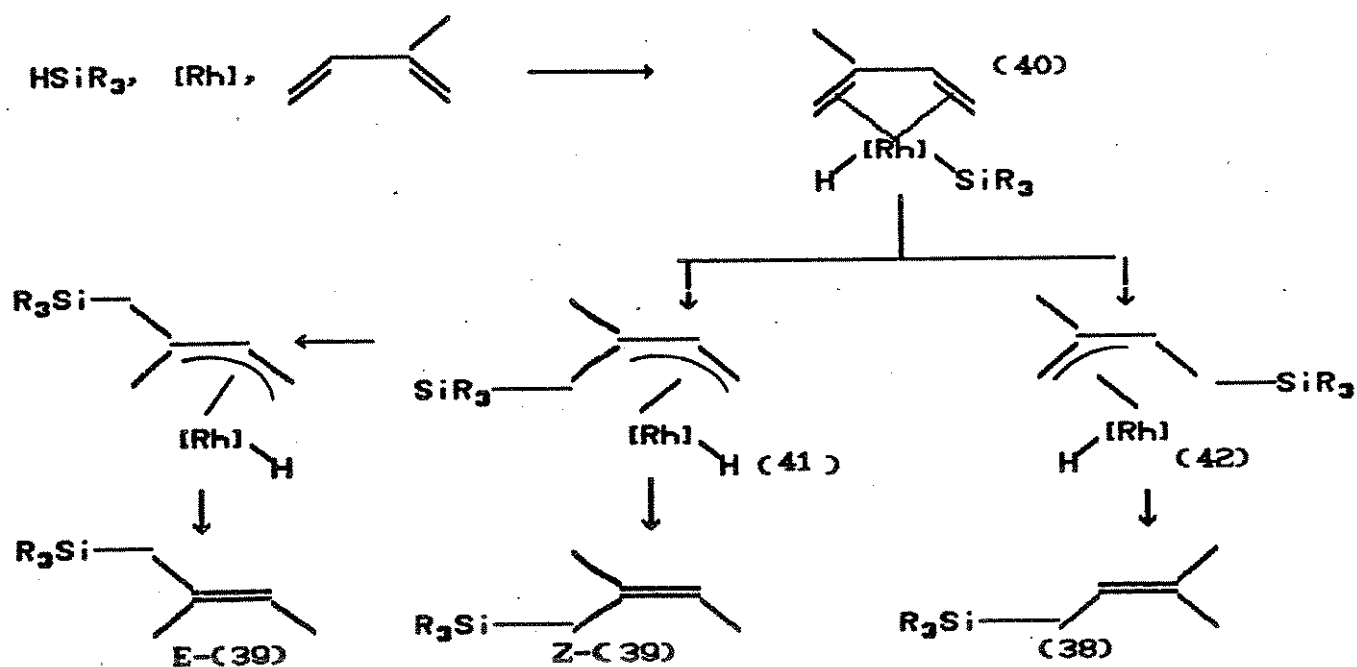
Este método é usado na preparação de 3-trimetilsililciclopenteno (36), porém com dienos assimétricos não é de grande utilidade.

ESQUEMA 17



A hidrosililação do isopreno (37) é catalisada por tris(trifenilfosfina)clororódio. O primeiro passo no mecanismo de reação é a formação do produto de adição oxidativa (40). Depois ocorre uma migração do silício para o isopreno coordenado, produzindo os complexos hidreto ródio  $\pi$ -alílico (41) e (42). Os deslocamentos de hidreto dão (38) e (39).

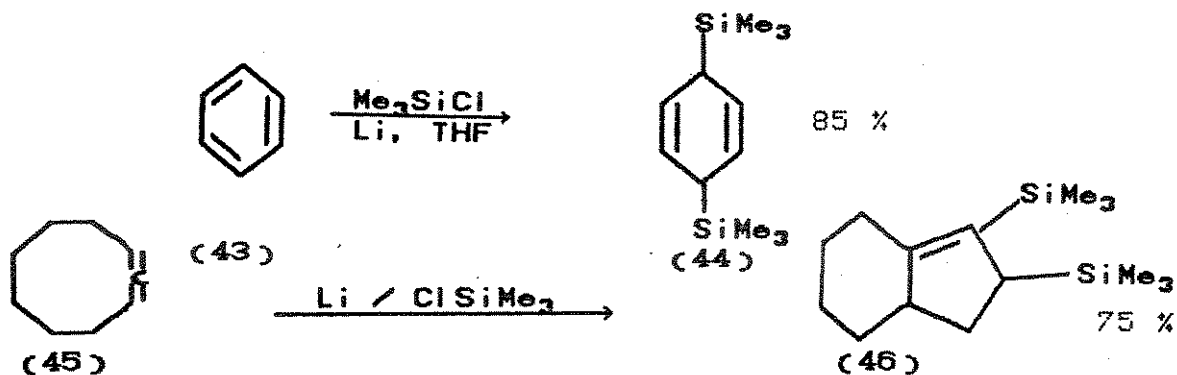
ESQUEMA 18



### 2.3.4 SILILAÇÃO REDUTIVA<sup>8,9,10</sup>

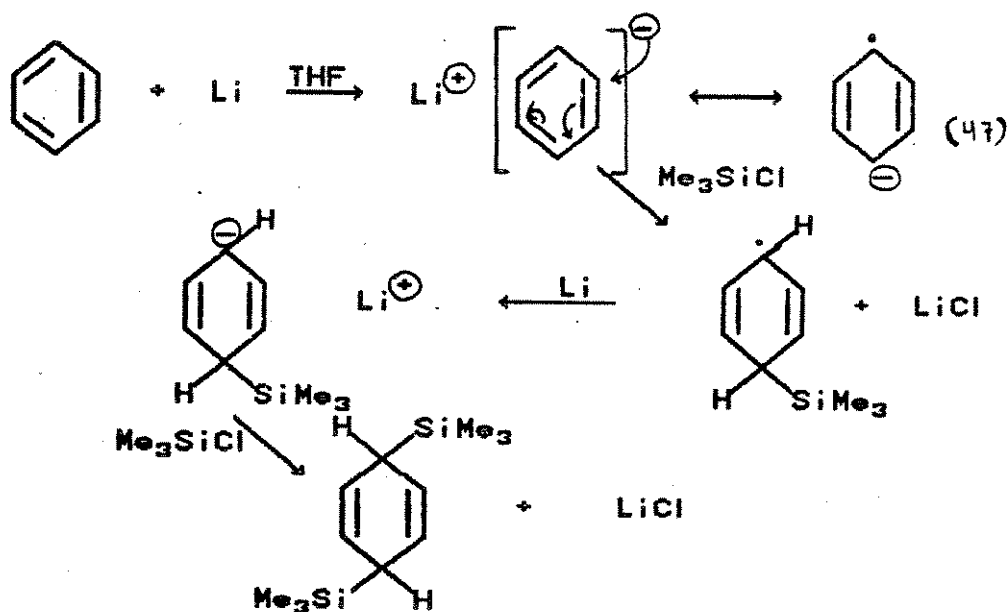
Neste método usa-se sistemas clorosilano/metals reduzindo várias classes de compostos como aromáticos, dienos e alenos.

ESQUEMA 19



A sililação redutiva do benzeno é acompanhada pela formação de  $\text{Me}_5\text{Si}_2$  como subproduto<sup>8,9</sup>. O radical ânion (47)<sup>10</sup> formado pela reação de lítio com benzeno (43) em THF reage com trimetilclorosilano (Esquema 20).

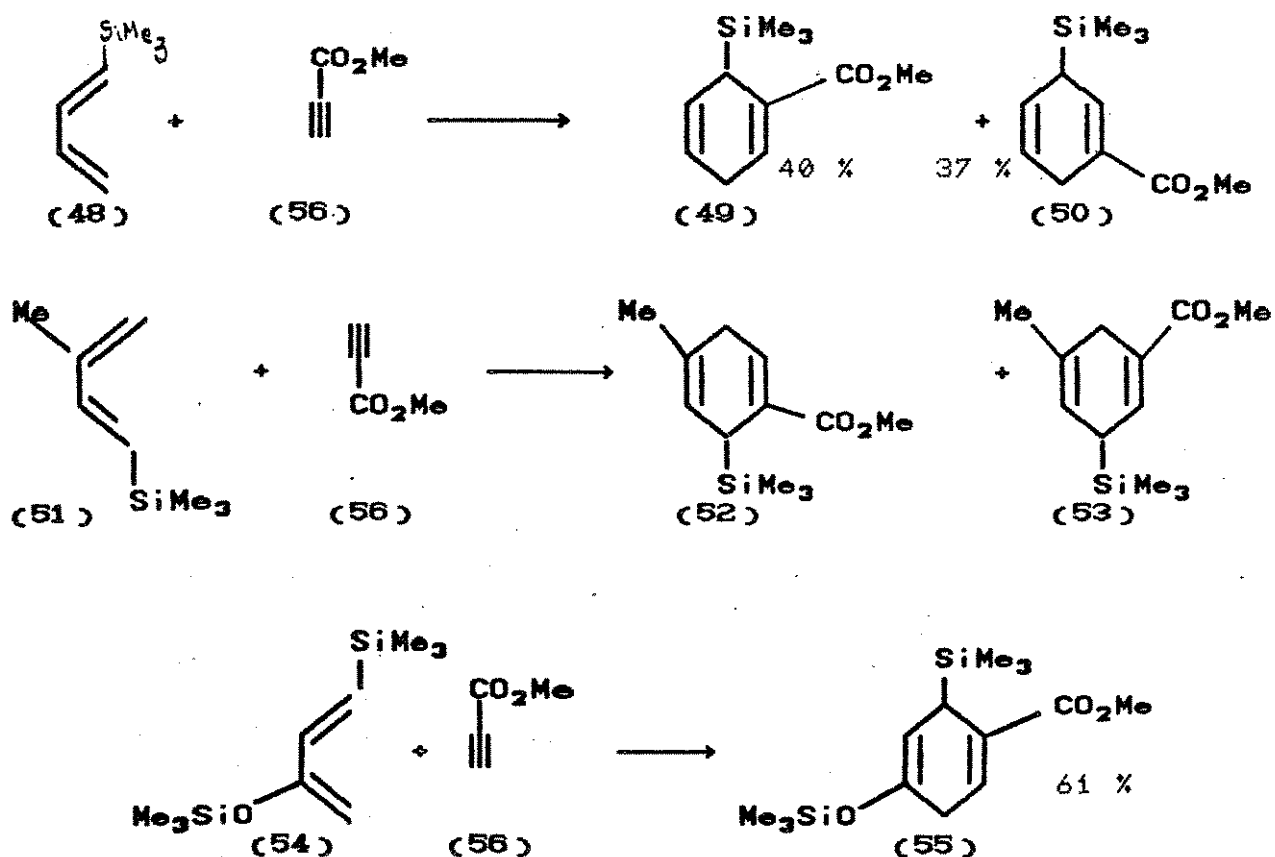
ESQUEMA 20



### 2.3.5 CICLOADIÇÃO DE DIELS-ALDER<sup>14</sup>

Os produtos obtidos por este método são alilsilanos cíclicos. Não há regioseletividade pois o grupo siliil exerce pequena influência na orientação da cicloadição. Isso é útil quando se deseja que outro substituinte no dieno exerça este efeito diretor mais ou menos desimpedido, como em (54).

ESQUEMA 21



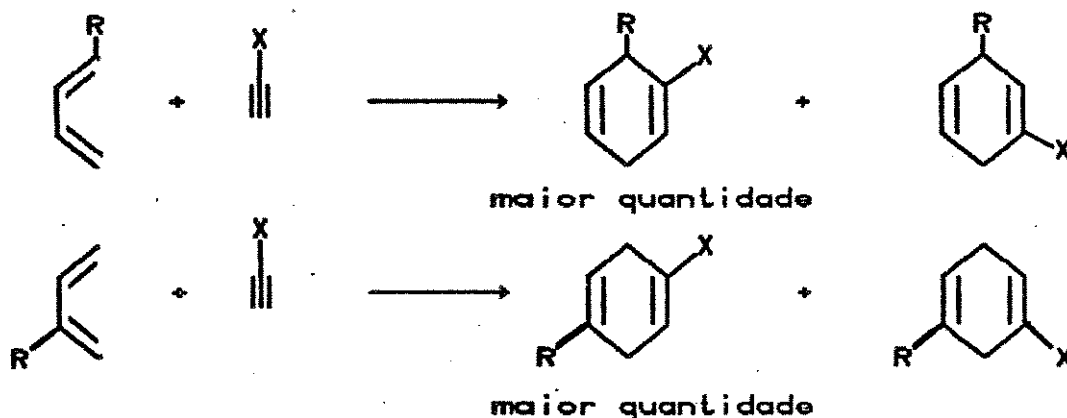
Nestas reações de cicloadição de Diels-Alder, o dienófilo é o acetilenocarboxilato (56). Este dienófilo possui uma ligação tripla deficiente em elétrons. Um mecanismo proposto para a cicloadição 1,4 a um dieno conjugado é caracterizado pelo estado de transição de seis centros cíclico, sem intermediário<sup>64</sup>.

ESQUEMA 22



Esta é uma reação concertada e ocorre em um passo. Quando um dieno assimétrico adiciona-se a um dienófilo assimétrico como nos casos apresentados, há dois produtos possíveis:

ESQUEMA 23

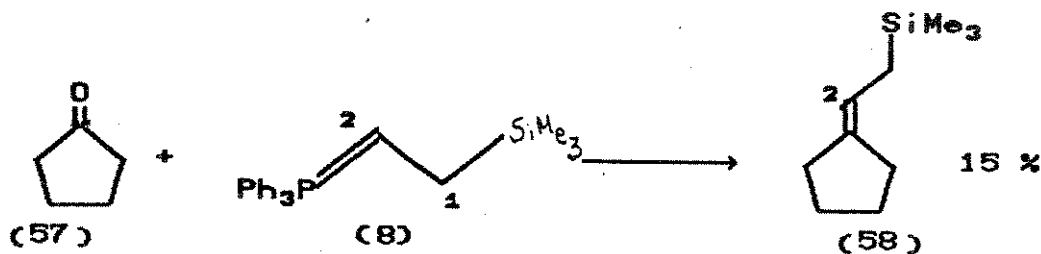


Normalmente há o predomínio de um dos produtos da mistura obtida<sup>65</sup>. Os produtos "orto" ou "para" são favorecidos em relação aos "meta".

### 3. SÍNTESE DE ALILSILANOS USANDO-SE O DISILILCIANOCUPRATO $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi.LiCN}$ (59) E ACETATOS ALÍLICOS TERCIÁRIOS.

Os métodos de obtenção de alilsilanos apresentados anteriormente mostravam algumas limitações. Um destes métodos mais importantes, o de Seyferth, apresenta os problemas de baixo rendimento com ciclopentano-na<sup>77</sup> e quando o composto (8) possui um substituinte no carbono 2.

ESQUEMA 24

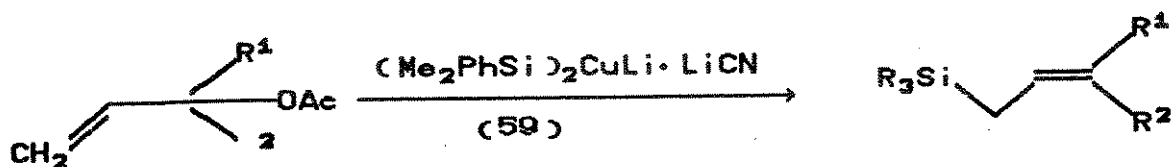


Um outro problema é que a preparação dos ilídeos correspondentes ao composto (8) substituídos no carbono 1 não é fácil.

A rota de síntese de alilsilanos desenvolvida por I. Fleming e D. Marchi Jr.<sup>45</sup> com um novo reagente, e utilizada por nós nesse trabalho, possui a vantagem de eliminar tais limitações, oferecendo, também, um mecanismo estereoespecífico<sup>42</sup>. Esta nova rota utiliza o reagente disililcianocuprato  $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi.LiCN}$  (59), produto da reação entre um composto silil-lítio e cianeto cuproso em THF seco. Verificou-se que o disililcianocuprato reage com alguns acetatos alílicos terciários segundo um mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2'$  dando alilsilanos com o grupo si-

III no final menos substituído do fragmento alílico<sup>16</sup>.

#### ESQUEMA 25

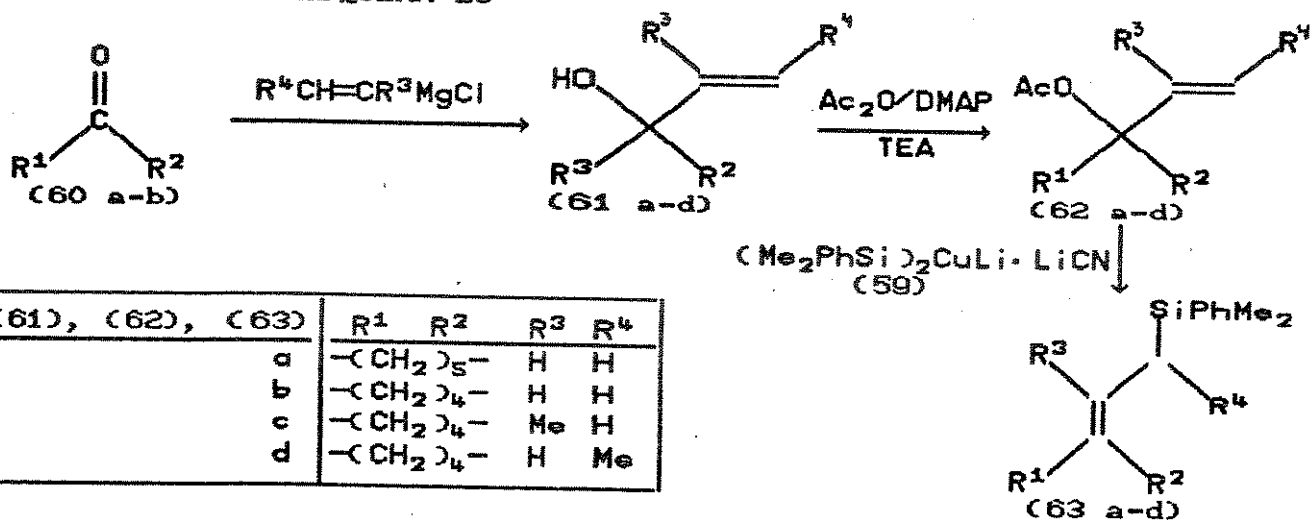


#### 4. OBJETIVOS

O objetivo da nossa pesquisa é verificar a generalidade do método de obtenção de aliilsilanos usando-se a reação entre o disililcianocuprato (59), (Me<sub>2</sub>PhSi)<sub>2</sub>CuLi·LiCN, e acetatos alílicos terciários.

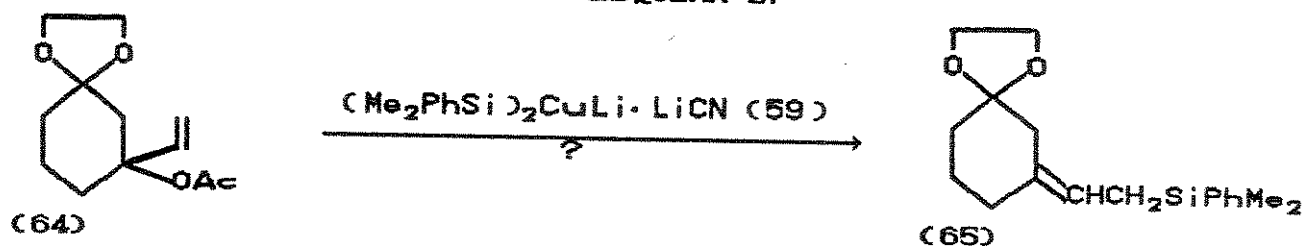
No trabalho de I. Fleming e D. Marchi Jr.<sup>15</sup>, os aliilsilanos (63 a-d) foram preparados a partir das cetonas (60 a-b) que foram convertidas a álcoois alílicos terciários com a dupla ligação exocíclica (61 a-d), posteriormente convertidos a acetatos alílicos terciários (62 a-d), e finalmente postos em reação com o disililcianocuprato (59). Os rendimentos foram superiores a 85 %.

ESQUEMA 26



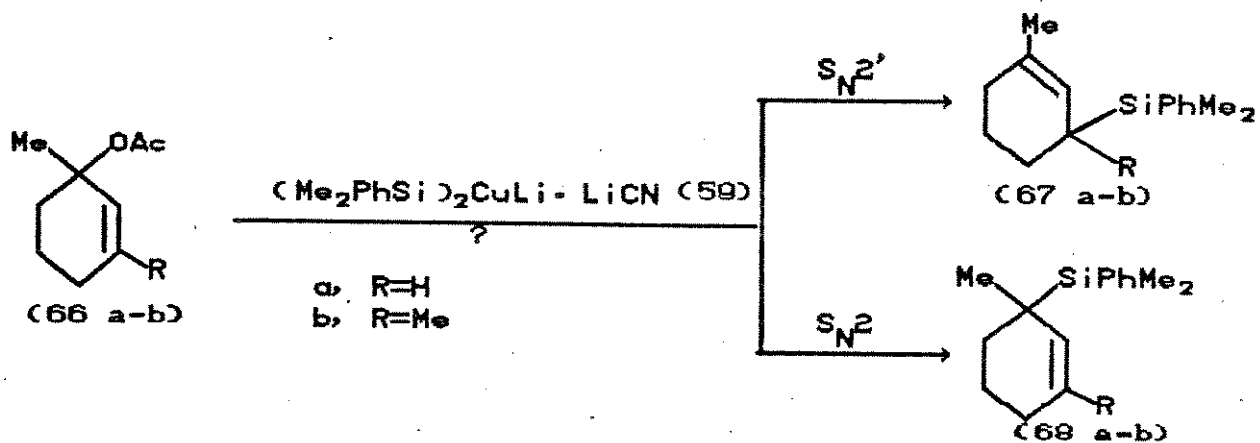
Verificar-se-á: 1) o comportamento do acetato (64) (que é o acetato 62 a com o grupo acetal em sua estrutura) quando posto em reação com o disililcianocuprato (59). Deseja-se verificar que influências o grupo acetal (grupos carbonílico protegido) terá nesta reação, pois grupos carbonílicos participam de reação com sililcupratos. Ao mesmo tempo deseja-se obter o primeiro aliilsilano funcionalizado através dessa nova síntese.

ESQUEMA 27



ii) o comportamento de acetatos cíclicos terciários com a dupla ligação endocíclica na reação com o disililcianocuprato (59). Esses acetatos possuem o grupo acetóxi ligado diretamente ao anel.

ESQUEMA 28

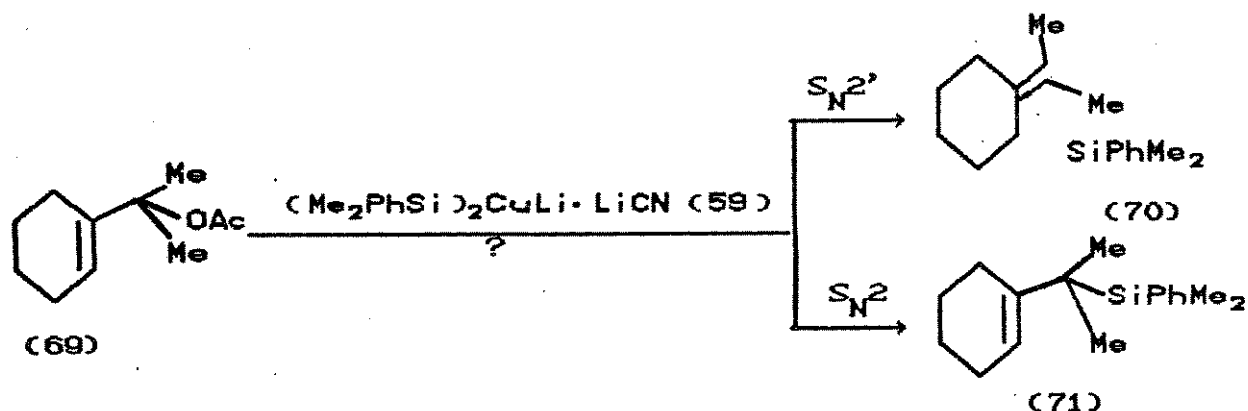




Deseja-se verificar se ocorre alguma reação (pois ainda não foram realizadas reações entre o disililcianocuprato **59** e acetatos alílicos cíclicos terciários com a dupla ligação endocíclica), e qual o mecanismo seguido caso ocorra. Há a possibilidade de mecanismo  $S_N2'$ , com o deslocamento alílico, e do mecanismo  $S_N2$ , com o ataque ao carbono ligado ao grupo acetóxi;

iii) o comportamento do acetato cíclico terciário com a dupla ligação endocíclica (**69**) com o grupo acetóxi não ligado diretamente ao anel. Deseja-se verificar se ocorre reação, e qual o mecanismo seguido se ocorrer.

#### ESQUEMA 29



Preparar-se-á todos os acetatos citados seguindo-se várias rotas sintéticas, e o disililcianocuprato (**59**) a partir do dihalogenosilano  $Me_2SiCl_2$  (**72**).

## CAPÍTULO 2 - DISCUSSÃO

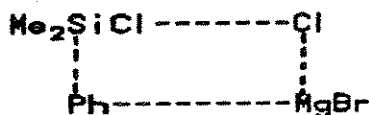
### 1. SÍNTESE DO DISILILCIANOCUPRATO $(Me_2PhSi)_2CuLi.LiCl$ (59)

Primeiramente preparou-se dimetilfenilclorosilano (73) a partir da reação de Grignard entre dimetildiclorosilano (72) e brometo de fenil magnésio<sup>24</sup>. Uma solução etérea seca de brometo de fenilmagnésio, sob argônio, foi adicionada a uma solução etérea seca de dimetildiclorosilano (72) em ebulição, e refluxada durante 18 horas. Precipitou-se um sólido branco,  $MgBrCl$ , e a parte sobrenadante foi concentrada e destilada. Obteve-se dimetilfenilclorosilano (73).

#### ESQUEMA 30



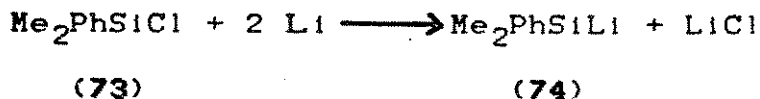
A reação entre dimetildiclorosilano (72) e brometo de fenil magnésio é um processo cíclico concertado com um estado de transição desse tipo:



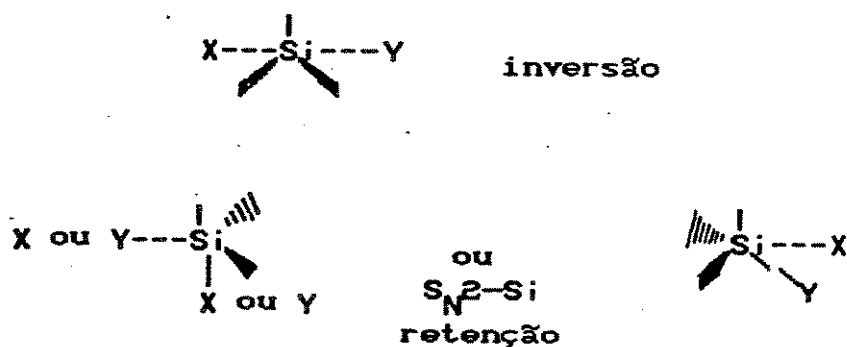
Dimetilfenilclorosilano (73) pertence à classe dos organohalocenosilanos, que são os mais importantes intermediários na química dos organosilanos. Ele reagiu com lítio a 0 °C em THF (seco com sódio e em

seguida com hidreto de lítio e alumínio), sob argônio, formando o composto vermelho dimetilfenilsilillítio (74)<sup>25</sup>. Esta é uma reação extremamente favorecida porque ocorre a precipitação de um sal inorgânico em um solvente orgânico. O composto (74) foi titulado tomando-se uma alíquota da solução em THF e colocando-a em um erlenmeyer com um pouco de água, adicionando-se, a seguir, HCl 0,1 M, usando-se fenolftaleína como indicador para determinar a quantidade total de base na solução<sup>26</sup>. A concentração variou de 0,6 a 1,0 M.

### ESQUEMA 31

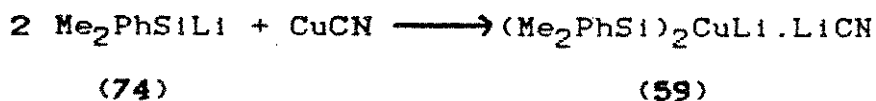


Essa é uma reação  $S_N2-Si^2$ . As reações desta espécie são caracterizadas por uma inversão de configuração no átomo de silício, podendo ocorrer retenção de configuração quando grupos de saída pobres como H, OR e às vezes F estão presentes..



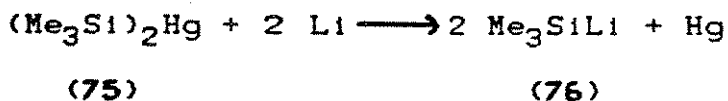
O disililcianocuprato (59) foi formado pela adição de dimetilfenilsilil-lítio (74) em THF seco (aproximadamente 0,7 M) a cianeto cuproso em THF seco<sup>12,15</sup>, a 0 °C, sob argônio.

### ESQUEMA 32



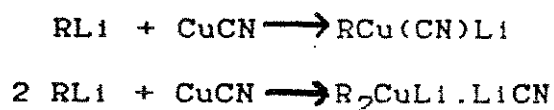
A cor violeta escura indica a formação do cuprato e a cor verde indica a sua decomposição pela umidade (é altamente reativo frente a oxigênio e água). O disililcianocuprato (59) decompõe-se a temperatura ambiente, o que faz necessário trabalhar a baixas temperaturas. Talvez haja eliminação de CuH como no caso de n-BuCu.P(n-Bu)<sub>3</sub><sup>84</sup>. Dimetilfenilsilil-lítio (74) foi usado em vez de trimetilsilil-lítio (76), uma vez que aquele é bem mais facilmente preparado. Trimetilsilil-lítio (76) é sintetizado a partir de hexametildisilano e metil-lítio em HMPT<sup>54</sup>, ou a partir de bis(trimetilsilil)mercúrio<sup>26</sup>. Este é um material de partida inconveniente por sua complexa preparação e pelo perigo de se trabalhar com compostos voláteis de mercúrio<sup>57</sup>.

### ESQUEMA 33



De acordo com Lipshutz<sup>17</sup> cupratos com cluster Cu que possuem um ligante adicional (originalmente carregado negativamente) em relação a cupratos do tipo "RCu(CN)Li" são chamados cupratos de ordem mais alta. Os cupratos de ordem mais baixa, "RCu(CN)Li", são formados a partir de um equivalente de organolítio e um equivalente de cianeto cuproso. O nosso cuprato, formado a partir de dois equivalentes de organolítio e um equivalente de cianeto cuproso, é classificado como de ordem mais alta.

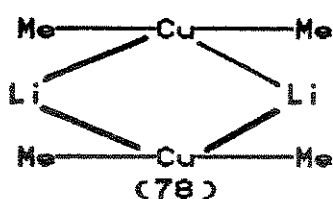
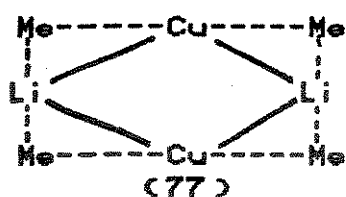
#### ESQUEMA 34



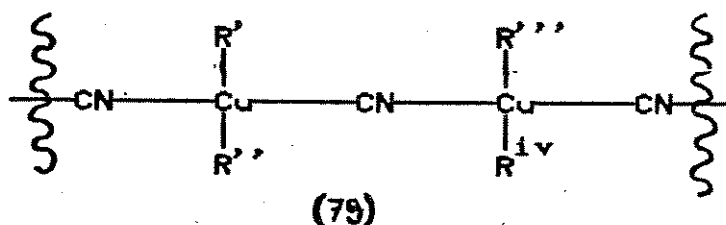
Os cupratos de ordem mais alta são mais reativos que os de ordem mais baixa, mas apenas um grupo R, nesse caso "Me<sub>2</sub>PhSi", é consumido segundo nossas observações, com confirmação na literatura<sup>12,15,16</sup>. O outro grupo "Me<sub>2</sub>PhSi" é deixado com uma espécie não reativa, frequentemente polimérica, Me<sub>2</sub>PhSiCu<sup>82</sup>.

Não foram feitos estudos para a determinação da estrutura do diisilcianocuprato (59). Existem dados espectroscópicos sobre a composição do reagente R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>, onde R é um grupo alquila.

O organocuprato chamado de reagente de Gilman, foi primeiramente reportado como R<sub>2</sub>CuLi<sup>85</sup>. Pearson<sup>86</sup> sugeriu que a sua estrutura era de cluster dimérico simétrico (77), em solução. Whangbo<sup>87</sup> mudou este conceito sugerindo o dímero (78) com base em cálculos de Hueckel.



- Os estudos químicos e espectroscópicos de Lipshutz<sup>8889</sup> envolvendo ressonância magnética nuclear de  $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  indicam que:
- i) o reagente de Gilman,  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , é bem mais complexo que a sua preparação simples poderia fazer supor;
  - ii) os ligantes de  $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  podem se dissociar e se reassociar de um centro de cobre a outro facilmente;
  - iii) não há equilíbrio detectável entre  $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  em THF e o reagente de ordem mais baixa  $\text{MeCu}(\text{CN})\text{Li}$  e  $\text{MeLi}$  livre;
  - iv) com uma base de Lewis mais pobre como solvente (éter etílico) há uma alteração no estado de agregação do cianocuprato  $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ , com a adoção de uma estrutura oligomérica como em (79);



- v) a estrutura de  $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  volta a ser igual ao que era previamente em THF, quando este solvente é adicionado à solução do complexo em éter etílico-hexano;

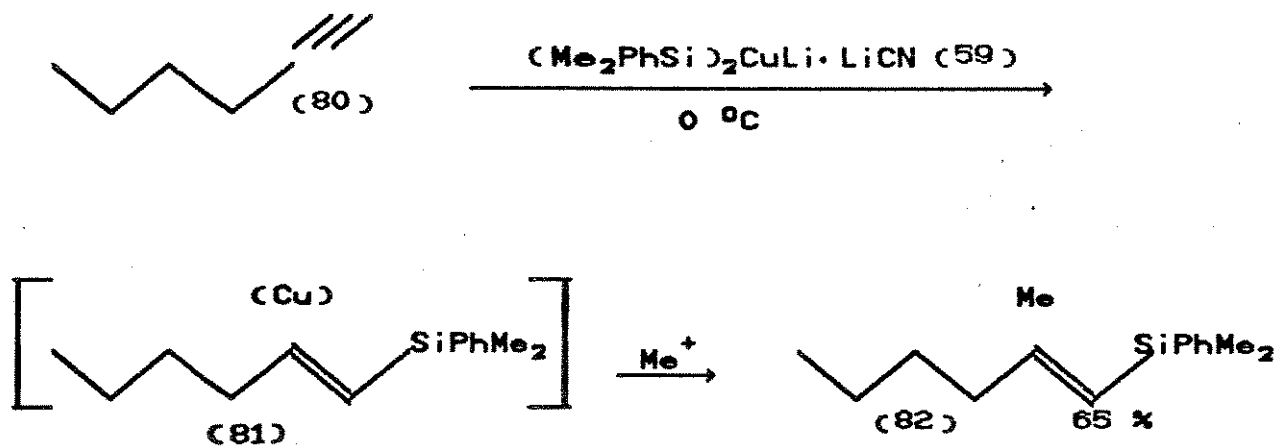
vi) é difícil dizer como o lítio afeta a estrutura do cianocuprato em solução;

vii) as soluções de  $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$  em éter etílico parecem ser altamente complexadas, enquanto THF promove estados de agregação mais baixos. Não se estabelece se os cupratos são monoméricos ou diméricos em THF. Sugere-se a possibilidade de um dímero cíclico linear (os dois grupos nitrilas requerem planaridade). Os íons  $\text{Li}^+$  poderiam estar solvatados pelo THF, ou associados ao diânion cobre em meios etéricos relativamente não polares.

O reagente disililcianocuprato (59) é efetivamente uma espécie sílício nucleofílica. Inicialmente foi utilizado nas reações com acetatos alílicos terciários, visando a obtenção de alilsilanos, contudo é ainda empregado na síntese de vinilsilanos, alilsilanos e  $\beta$ -sililcetonas, através de métodos diversos divulgados posteriormente. Entre estas reações deve-se citar:

1) a adição seletiva a acetilenos terminais dando intermediários vinilcobres, os quais reagem com eletrófilos dando vinilsilanos 2,2-disubstituídos<sup>18</sup>.

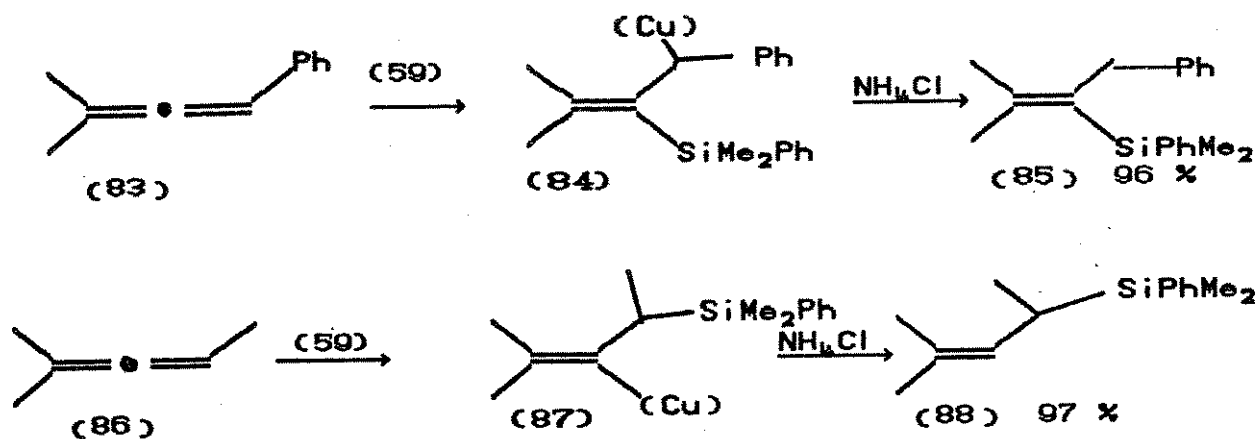
### ESQUEMA 35



A importância destas reações reside principalmente no fato de que tornam disponíveis vinilsilanos 2,2-dissubstituídos, os quais são comparativamente inacessíveis<sup>9</sup>;

ii) a reação com alenos por uma adição *syn* dos grupos siliil e cobre através de uma das duplas ligações do aleno<sup>19</sup>. O aleno e fenilalenos dão vinilsilanos, e os alquilalenos dão alilsilanos. Ambas adições marcadamente seletivas portanto.

### ESQUEMA 36

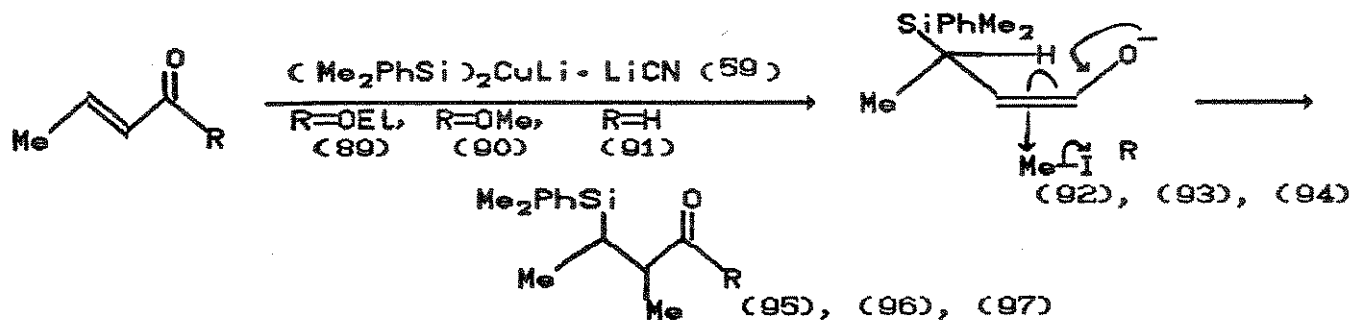


iii) a adição a ésteres, cetonas e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>20,25</sup>.

Esta é uma adição do tipo Michael onde a espécie siliil liga-se ao término mais substituído do fragmento alílico. Ocorre uma adição conjugada do grupo dimetilfenilsiliil, com a formação dos enolatos (92), (93) e (94). Estes enolatos podem ser usados para outros passos sintéticos como uma alquilação, sem interferência do grupo siliil.



ESQUEMA 37



Esta reação é altamente diastereoseletiva favorecendo o produto de configuração *anti*<sup>24</sup>. Isso é devido a uma preferência conformacional dos enolatos (mais baixa energia). O hidrogênio alílico posiciona-se no plano da dupla ligação deixando os grupos maiores na conformação de estrela. O iodeto de metila ataca na posição *anti* ao grupo siliil por razões estéricas e/ou eletrônicas<sup>22</sup>.

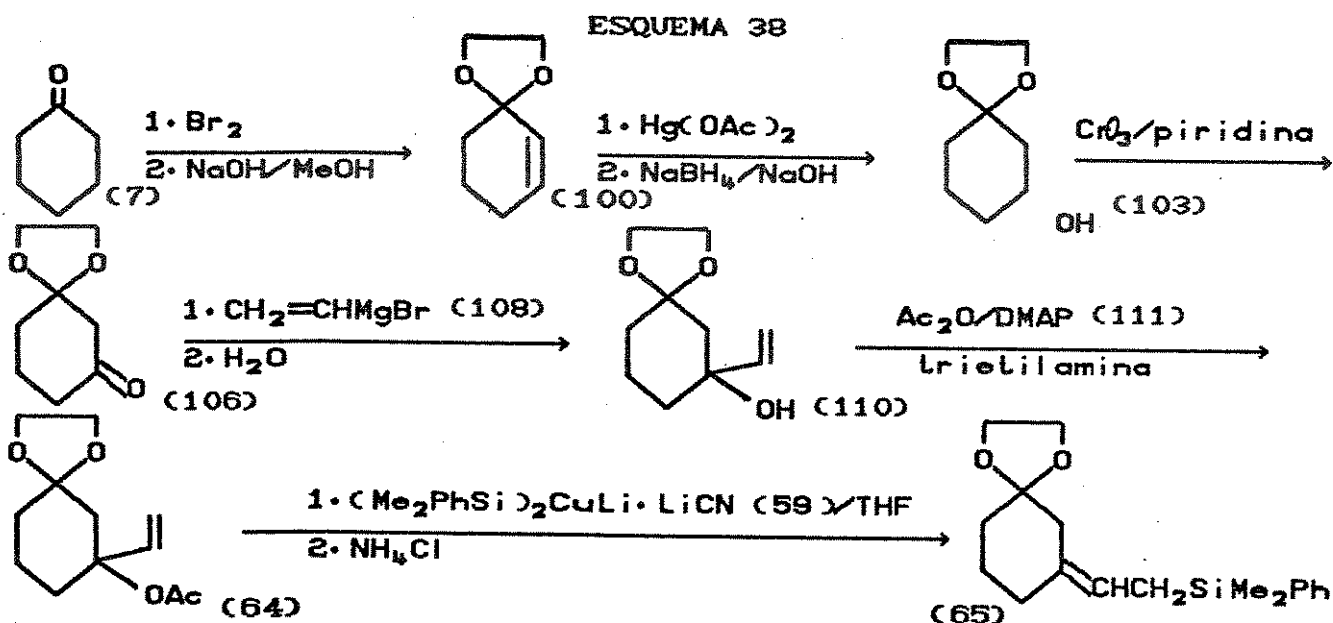
A adição do grupo siliil a enonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas também pode ser feita usando-se o organolítio  $\text{Me}_2\text{PhSiLi}$ <sup>78</sup>. Porém as temperaturas devem ser mais baixas ( $-78^\circ\text{C}$ ), e em alguns casos não ocorre reação, ou os rendimentos são menores.

Contudo, no nosso trabalho o único enfoque é dado à reação do disililcianocuprato (59) com acetatos alílicos terciários, na tentativa de obtenção de alilsilanos.

## 2. ROTA DE SÍNTESE DE DIHETILFENIL-[2-(3,3-ETILENODIÓXI-CICLOHEXILIDENIL)ETIL]SILANO (65)

Na preparação do alilsilano (65) partiu-se de ciclohexanona (7) que foi transformada no acetal (100), sofrendo este uma reação de oxi-

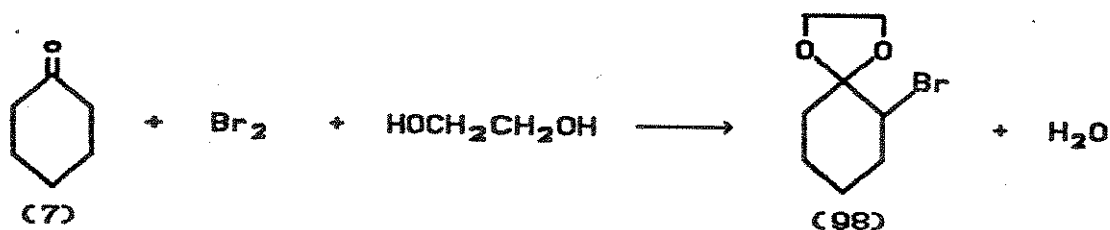
mercuriação seguida de desmercuriação obtendo-se o hidroxiacetal (103). O hidroxiacetal (103) foi oxidado formando o cetoacetal (106) que reagiu com brometo de vinil magnésio formando o composto (110). Acilou-se o composto (110) obtendo-se (64). O disililcianocuprato (59) reagiu com (64) formando o alilsilano (65).



## 2.1 SÍNTESE DE 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DEC-6-ENO (100)<sup>27</sup>

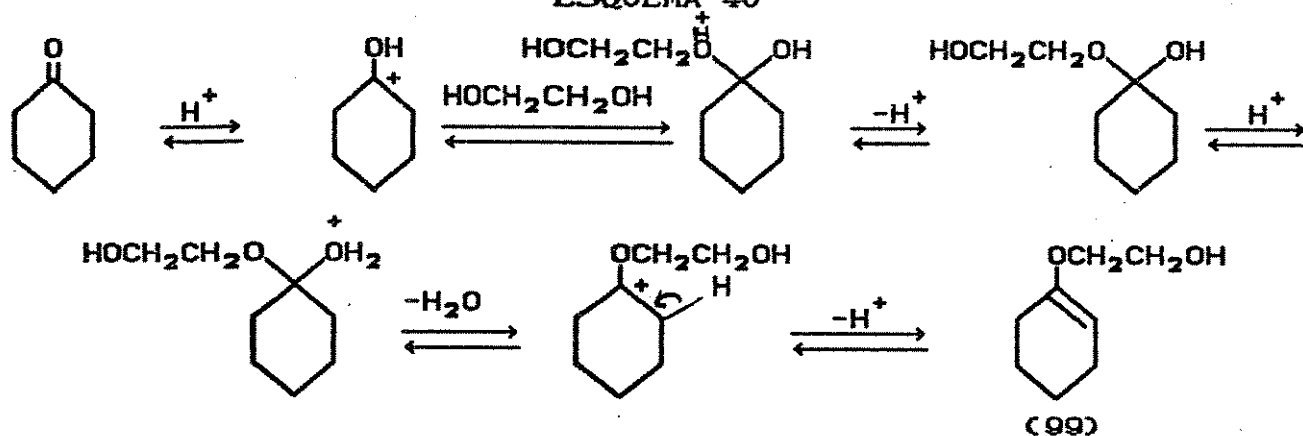
O procedimento utilizado foi o mesmo indicado na referência 27. Adicionou-se bromo a uma solução de ciclohexanona (7) em etilenoglicol a 35 °C, a uma velocidade em que se manteve uma leve coloração de bromo. O produto formado foi um monobromoacetal. Este é um procedimento que favorece a bromação do carbono alfa menos substituído<sup>33</sup>, sugerindo que a formação do intermediário éter enólico menos substituído é cineticamente favorecida.

ESQUEMA 39



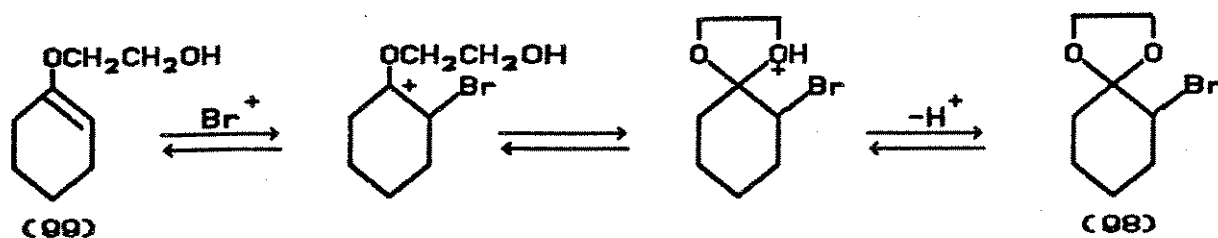
Ciclohexanona (7) reagiu com etilenoglicol formando o éter enólico (99) correspondente. A reação foi feita sem adição de ácido, porém traços de ácido eventualmente originados com a adição de bromo foram suficientes para catalisar a reação. A formação do éter enólico (99) é ocasionada pela presença de hidrogênio na posição alfa<sup>32</sup>.

ESQUEMA 40

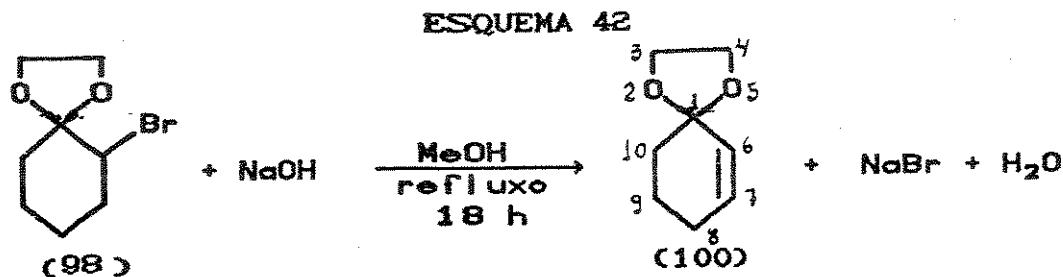


O éter enólico (99) foi bromado originando o monobromoacetal (98):

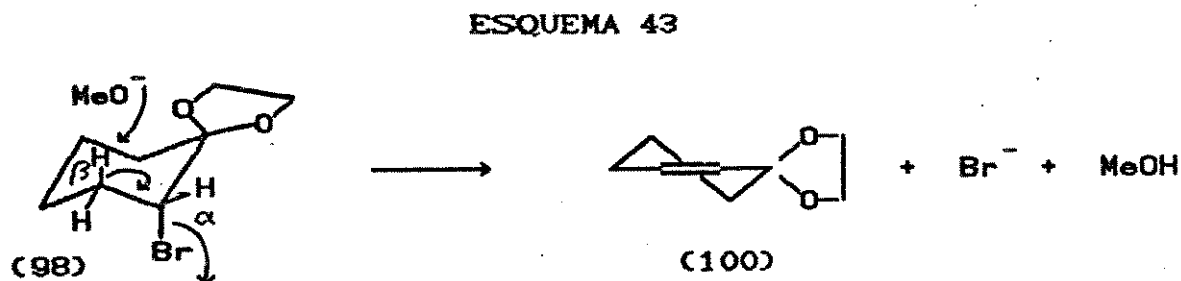
ESQUEMA 41



O monobromoacetal (98) sofreu uma desidrobromação ocorrendo formação de insaturação no anel. Utilizou-se o sistema NaOH/MeOH em refluxo durante 18 horas. Formou-se o acetal (100).



O mecanismo desta reação é a eliminação bimolecular E2. O próton e o íon Br<sup>-</sup> saem simultaneamente, com o próton sendo puxado pela base MeO<sup>-</sup>. Este é um mecanismo que ocorre em um passo e é de segunda ordem: primeira ordem no substrato e primeira ordem na base.



O rendimento desta reação foi de 84 % (literatura<sup>27</sup> 75 %), depois de feita uma destilação entre 100 e 105 °C (23 mmHg).

Os deslocamentos químicos (ppm) no espectro de RMP comprovam a obtenção de (100):

1,50-2,00: multiplete correspondente a quatro prótons metilênicos do anel de seis carbonos;

3,85: singlete correspondente a quatro prótons metilênicos do grupo acetal;

5,30-5,55: duplete correspondente ao próton olefínico do carbono 6;

5,65-6,00: multiplete correspondente ao próton olefínico do carbono 7.

As frequências (1/cm) de absorção na região do infravermelho são atribuídas assim:

3020: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2850: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> (m);

2820: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> do grupo acetal (éteres cíclicos) (f);

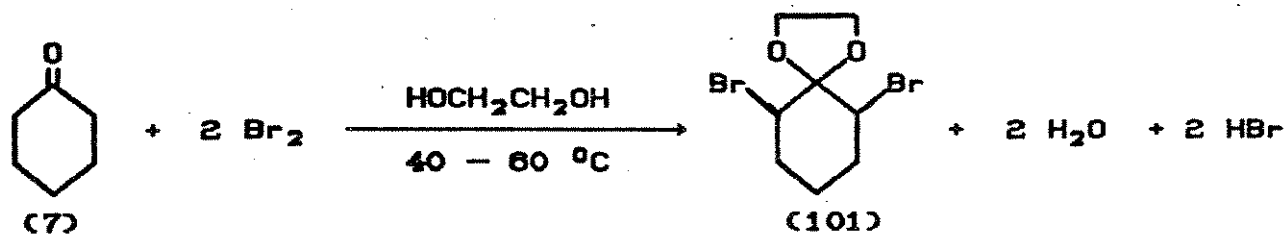
1690: estiramento da dupla ligação C=C (f);

1150: estiramento simétrico da ligação C-O do grupo acetal (éteres cíclicos) (F);

940: estiramento assimétrico da ligação C-O do grupo acetal (éteres cíclicos) (F).

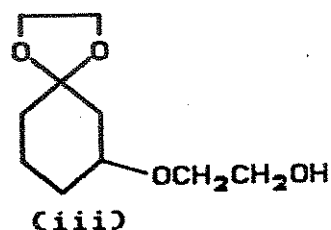
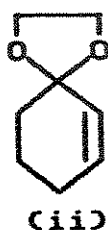
Depois que um equivalente de bromo reagiu, posterior reação com bromo é muito mais lenta. A reação continua se a temperatura for elevada à cerca de 40-60 °C. O produto formado neste caso é o α,α'-di-bromoacetal.

#### ESQUEMA 44



A desidrobromação do monobromocetal pode ser feita mais rapidamente (3 horas) refluxando-se uma solução de t-butóxido de potássio-dimetilsulfóxido.

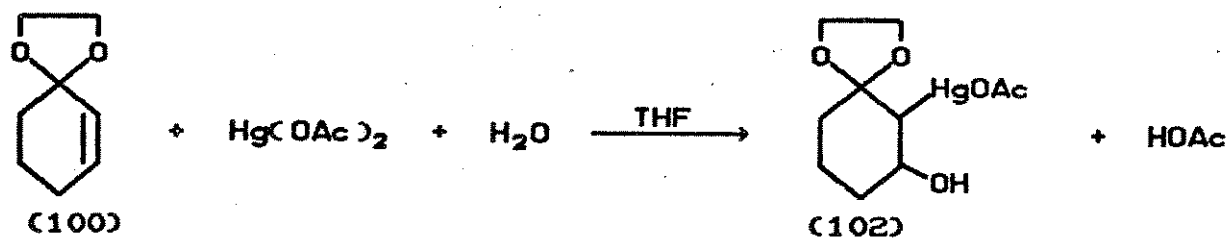
Não foi feita a cetalização da 2-ciclohexen-1-ona porque, sob condições normais (etilenoglicol, TsOH, refluxo), obtém-se uma mistura dos cetais regioisoméricos (i) e (ii) na proporção de 85:15 com quantidades variadas de (iii)<sup>28,29,30</sup>.



## 2.2 SÍNTESE DE 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECAN-7-OL (103)<sup>31</sup>

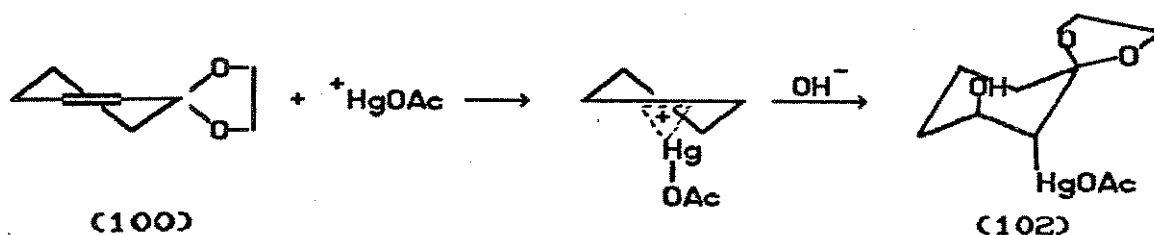
Seguiu-se idêntico procedimento da referência 31 na síntese do composto (103). O acetal (100) foi adicionado a 30 °C a uma suspensão de acetato mercúrico em água-THF (1:1). Ocorreu uma oximercuriação.

ESQUEMA 45



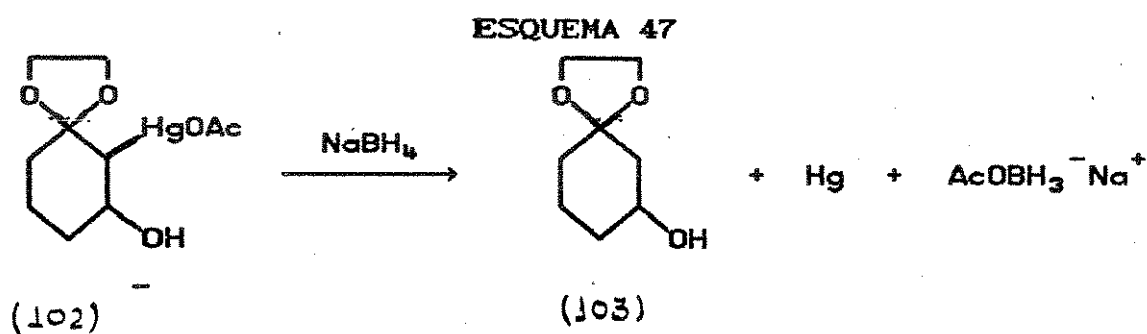
Esta oximercuriação envolveu uma reação de adição eletrofílica onde o íon  $^+HgOAc$  atuou como eletrófilo. Primeiramente formou-se um complexo  $\pi$  com a olefina (íon mercurínio cíclico), que em seguida sofreu um ataque nucleofílico dando um oximercurial.

#### ESQUEMA 46



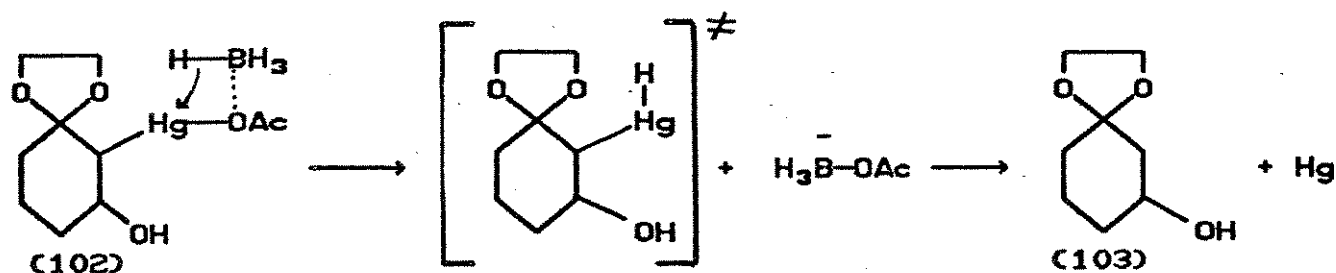
A complexação pode resultar da introdução do orbital híbrido  $6sp$  do mercúrio com os orbitais  $2p$  da olefina, originando um sistema de três orbitais triangular em que cada orbital se sobrepõe aos outros dois. O ataque da água se dá por trás de tal forma que a adição seja **anti**. Este é um ataque do tipo  $S_N2$ . Porém como o nucleófilo se liga ao carbono mais substituído (verificação feita com outros substratos<sup>35</sup>) fica evidenciado que quando o anel reage o estado de transição possui muito caráter  $S_N1$ . A orientação depende de fatores polares e não de impedimento estérico.

O procedimento seguinte, a desmercúriação, não é um procedimento estereoespecífico de um modo geral, porém rearranjos são raros. A redução do intermediário oximercurial (102) por boroidreto de sódio foi realizada *in situ*. Adicionou-se à mistura reacional a 0 °C uma solução 3 M de NaOH, seguida de uma solução 0,5 M de boroidreto de sódio em uma solução 3 M de NaOH.



Esta reação foi instantânea e o mercúrio foi recuperado sob a forma de Hg<sup>0</sup>. O mecanismo proposto segundo Bordwell<sup>36</sup> é apresentado abaixo.

ESQUEMA 48





Este método de desmercuriação é muito utilizado porque é bastante rápido e não leva à desoximercuriação, como ocorre com o uso de hidrazina. Há também exemplos de redução por amálgama de sódio em água e por hidreto de lítio e alumínio.

O rendimento global (oximercuriação e desmercuriação) foi de 80 % (literatura<sup>34</sup> 76 %).

Os deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) de (103) são atribuídos da seguinte forma:

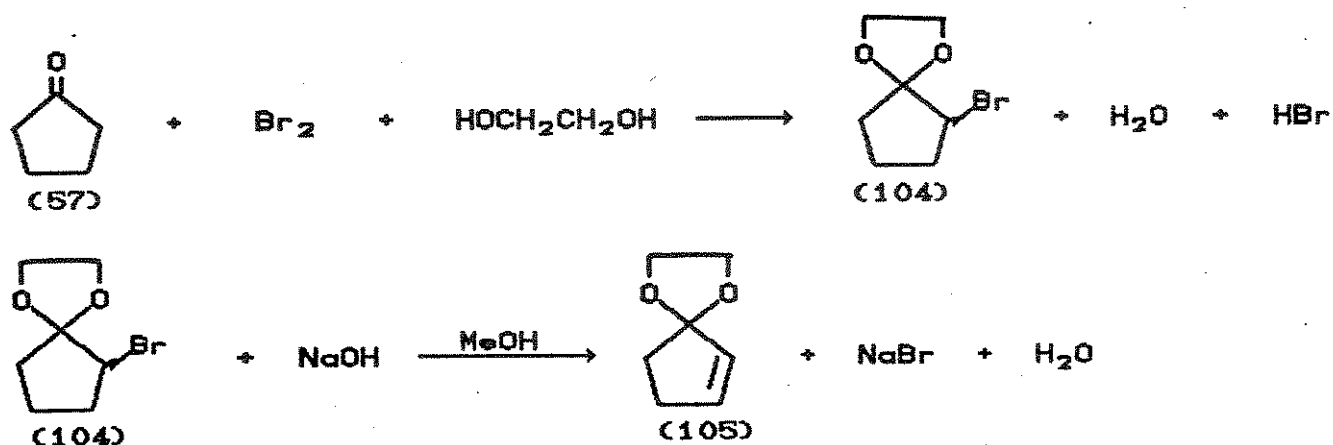
- 1,20-2,00: multiplete correspondente a oito prótons metilênicos;
- 2,65-3,00: um próton hidroxílico (sinal largo);
- 3,90: singlete correspondente a quatro prótons do grupo acetal e multiplete correspondente a um próton carbinólico do anel de seis carbonos;

As frequências ( $1/\text{cm}$ ) observadas na região do infravermelho são:

- 3400: estiramento da ligação O-H (F, largo);
- 3000-2800: estiramento da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e CH (F);
- 1500-1200: deformação no plano da ligação O-H (m);
- 1100-1000: estiramento da ligação C-O (C-OH) equatorial (m);
- 1060: estiramento da ligação C-O do grupo acetal (éteres cíclicos) (F).

Foi tentada uma oximercuriação-desmercuriação de 1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-eno (105). Este foi preparado de forma semelhante a 1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-eno (100), através da bromação de ciclopentanona (57), e desidrobromação do monobromoacetal (104) formado com  $\text{NaOH}/\text{MeOH}$ .

ESQUEMA 49



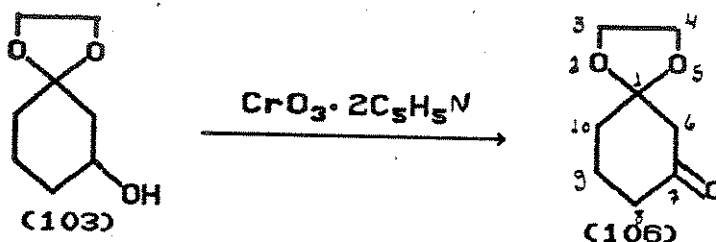
O procedimento da tentativa de oximercuriação-desmercuriação do composto (105) foi idêntico ao do composto (100). Não se obteve o hidroxiacetal desejado, mas sim, um produto não identificado. Este produto foi isolado por cromatografia de camada delgada, usando-se éter etílico-hexano (1:1), aparecendo em uma mancha com  $R_F=0,58$ . Parece tratar-se de um dímero pois o seu espectro de massa apresenta sinal em 288. O espectro de infravermelho não apresenta absorções características de hidroxila, e o espectro de RMP mostra a presença do grupo acetal, assim como o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ . Apesar desses dados, as integrações do espectro de RMP não confirmaram as estruturas propostas.

Este resultado negativo não nos surpreendeu visto que o composto (105) não sofreu uma epoxidação com ácido m-cloroperbenzóico<sup>37</sup>; reação que ocorreu com os acetais correspondentes de seis membros e de sete membros.

### 2.3. SÍNTESE DE 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECAN-7-ONA (106)<sup>37</sup>

Oxidou-se o hidroxiacetal (103) utilizando-se o procedimento da referência 37 sem modificações. O agente oxidante usado foi o complexo trióxido de crômio-dipiridina gerado *in situ* em diclorometano seco. A uma solução de piridina em diclorometano adicionou-se trióxido de crômio a 15 °C. O composto (103), em diclorometano, foi adicionado ao complexo a temperatura ambiente. A mistura reacional tornou-se negra devido à formação de um produto polimérico crômio reduzido-piridina<sup>38</sup>.

#### ESQUEMA 50



O produto polimérico foi decantado e o líquido sobrenadante, diluído em éter, foi filtrado em uma coluna curta empacotada com celite e sílica gel.

Após purificação em coluna cromatográfica, eluindo-se com éter etílico, obteve-se o cetoacetal (106) com 80 % de rendimento (literatura<sup>37</sup> 90 %).

Atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ):

1,80: quatro prótons metilênicos (C9 e C10) do anel de seis carbonos (sinal largo);

2,20: dois prótons metilênicos (C8) do anel de seis carbonos, mais desprotegidos por causa da carbonila, e desdobrados pelos prótons do carbono vizinho (sinal largo);

2,40: singlete correspondente a dois prótons metilênicos (C6), desprotegidos pela vizinhança da carbonila e do acetal;

3,90: singlete correspondente a quatro prótons metilênicos do grupo acetal.

Atribuições das frequências (1/cm) observadas na região do infravermelho:

3000-2800: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> (m);

1720: estiramento da ligação C=O (F);

1090: estiramento da ligação C-O do grupo acetal (éteres cíclicos) (F).

Deve-se tomar a precaução de não adicionar piridina a trióxido de crômio. Trióxido de crômio deve ser adicionado a piridina para evitar chamas<sup>40</sup>. Outra precaução é não deixar a temperatura exceder 20 °C na adição de trióxido de crômio. Porém a preparação do complexo *in situ* em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, como foi realizada por nós, é mais segura<sup>41</sup>. O diclorometano utilizado foi seco através da passagem em uma coluna de alumina.

Os reagentes oxocrômio (VI) são amplamente usados como agentes oxidantes de moléculas orgânicas. A escolha do complexo trióxido de crômio-dipiridina deu-se pelo fato da presença do grupo acetal, o qual é sensível a ácidos. Para compostos que apresentam este tipo de sensibilidade geralmente usa-se o complexo trióxido de crômio-dipiridina ou trióxido de crômio em HMPT<sup>39</sup>. Optou-se pelo primeiro método porque a referência 37 descreve a oxidação do hidroxiacetal (103) com bom rendimento, usando-se o complexo trióxido de crômio-dipiridina.

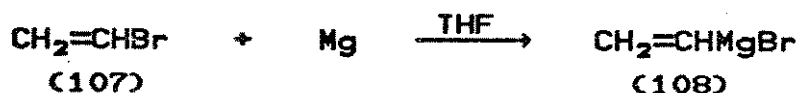
## 2.4 SÍNTESE DE 7-VINIL-1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECAN-7-OL (110)

O composto (110), não descrito na literatura, foi sintetizado através de uma reação de Grignard entre brometo de vinil magnésio (108) e o cetoacetal (106), conforme é descrito a seguir.

O primeiro passo na preparação de (110) foi a secagem de THF. Este foi seco com sódio metálico, e refluxado por 4 horas com hidreto de lítio e alumínio, sob argônio.

Adicionou-se algumas gotas de brometo de vinila (107) a aparas de magnésio cobertas com THF, sob nitrogênio. Aqueceu-se para iniciar a reação, e adicionou-se uma pequena quantidade de iodo para limpar a superfície do magnésio e facilitar a reação com brometo de vinila. Após o início da reação, adicionou-se o restante de brometo de vinila em THF gota a gota. Refluxou-se a solução de Grignard durante 30 minutos adicionais para completar a reação<sup>42</sup>.

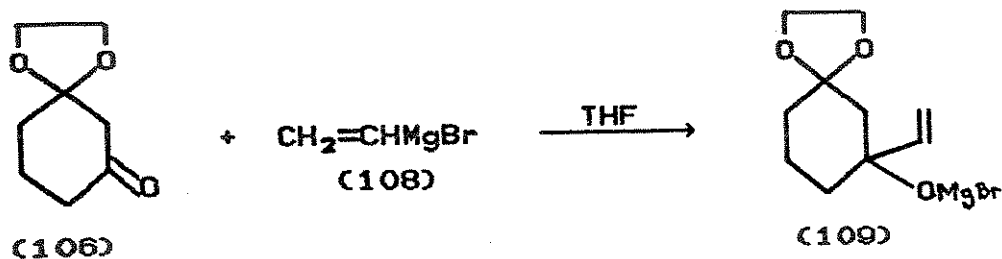
### ESQUEMA 51



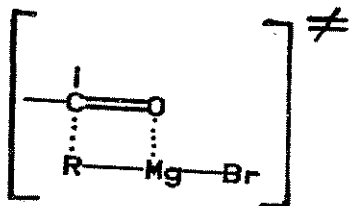
Poder-se-ia ter usado cloreto de vinila em vez de brometo de vinila, mas a volatilidade do cloreto de vinila (ponto de ebulição -13,4 °C) tornaria o trabalho muito difícil. Como o ponto de ebulição do brometo de vinila (107) também não é alto (15,8 °C), usou-se um condensador de gelo seco-acetona acoplado ao sistema.

A solução de Grignard, a temperatura ambiente, adicionou-se uma solução do cetoacetal (106) em THF. Formou-se o intermediário (109).

ESQUEMA 52

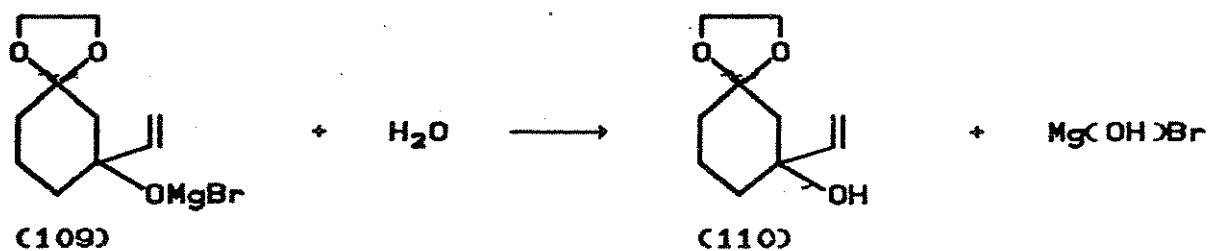


Um estado de transição de quatro centros<sup>43</sup> é sugerido para a reação de Grignard:



A hidrólise do intermediário (109) foi feita adicionando-se água gota a gota à mistura reacional, a qual tinha sido agitada durante a noite.

ESQUEMA 53



O produto (110) puro foi isolado através de cromatografia em coluna empacotada com sílica gel, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:2). O rendimento foi de 36 %.

Os deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) comprovam a obtenção do composto (110):

1,00-2,40: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel de seis carbonos (C8, C9 e C10);

1,60: dois prótons metilênicos do carbono 6 que aparece como singlete por não acoplar com outros prótons;

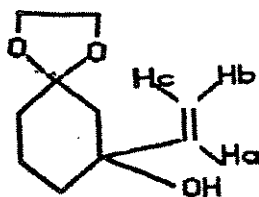
3,60: singlete correspondente ao próton hidroxílico;

3,90: singlete correspondente a quatro prótons metilênicos do grupo acetal;

4,90: duplo duplete correspondente ao próton olefínico (b), por possuir acoplamento cis ( $J=9,5$  Hz) e gem ( $J=1,8$  Hz);

5,18: duplo duplete correspondente ao próton olefínico (c), por possuir acoplamento trans ( $J=17,8$  Hz) e gem ( $J=1,8$  Hz);

5,75: duplo duplete correspondente ao próton olefínico (a), por possuir acoplamento trans ( $J=17,8$  Hz) e cis ( $J=9,5$  Hz).



Atribuições das frequências ( $1/\text{cm}$ ) na região do infravermelho:

3500: estiramento da ligação O-H (F, largo);

3040: estiramento da ligação C-H (CHR) de  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  (f);

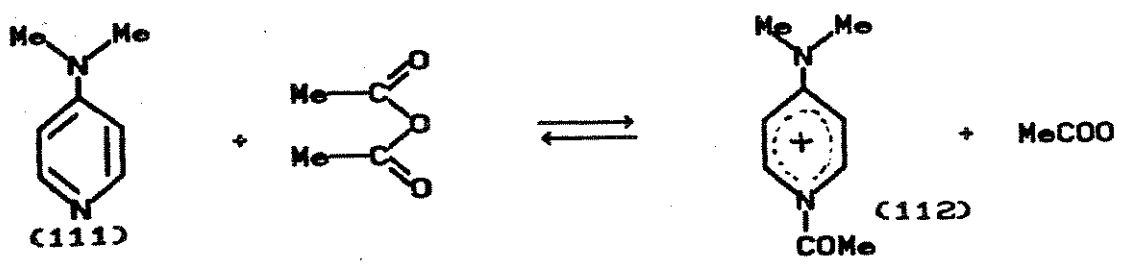
- 3020-2800: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e =CH<sub>2</sub> (F);
- 1660: estiramento da ligação C=C (m);
- 1470-1300: deformação no plano daa ligação O-H (m);
- 980: deformação fora do plano da ligação C-H de RHC=CH<sub>2</sub> (m);
- 915: deformação fora do plano de CH<sub>2</sub> de RHC=CH<sub>2</sub> (m).

O espectro de massa apresentou sinal do íon molecular, 184, com intensidade de 7 %, e sinal correspondente à perda de água, 166, característico de álcoois, com intensidade de 17 %.

### 2.5 SÍNTESE DE 7-ACETOXI-7-VINIL-1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECANO (64)

Álcoois terciários estericamente impedidos, como é o caso de todos os álcoois apresentados neste trabalho, são de difícil acilação sendo necessário o uso de N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) (111) como catalisador<sup>23</sup>. O DMAP funciona como catalisador "hipernucleofílico" (é 10<sup>4</sup> vezes mais reativo que a piridina em reações de acilação). Essa nucleofilicidade é devida ao aumento da densidade eletrônica no nitrogênio do anel, o que faz com que a molécula fique muito polarizada. Primeiramente forma-se o íon N-acilpiridínio (112) o qual transfere o grupo acil eletrofílico ao álcool nucleofílico.

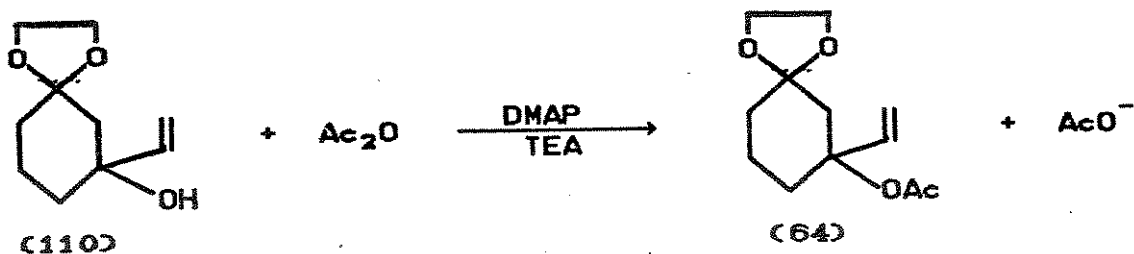
ESQUEMA 54





O composto (110) sofreu uma acilação usando-se anidrido acético em trietilamina (TEA). A reação foi catalisada por N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) (111).

ESQUEMA 55



A presença da trietilamina evita que o DMAP seja protonado e perca, assim, sua ação de catalisação hipernucleofílica.

Devido à dificuldade de acilação de álcoois terciários, foram realizadas várias modificações nos procedimentos encontrados na literatura, com vistas ao aumento de rendimento. Estas modificações estão apresentadas na Tabela 5 (página 65). Os melhores resultados estão resumidos na Tabela 4.

TABELA 4. Melhores condições de acilação de álcoois terciários.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	SOLV.	QUANT. MOL. REL. DOS REAGENTES			
			ÁLCOOL	DMAP	Ac <sub>2</sub> O	TEA
ambiente	24	--	1,0	0,3	2,0	2,4

O rendimento da acilação de (110) foi de 73 % (determinado por RMP).

Os deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) do acetato (64) são atribuídos assim:

1,20-2,15: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel de seis carbonos (C8, C9 e C10);

1,90: três prótons metílicos do grupo acetóxi. Estão desprotegidos e não acoplam com nenhum outro próton, aparecendo como singlete;

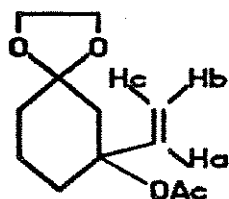
2,30: dois prótons metilênicos do carbono 6, pois não acoplam com nenhum outro próton, aparecendo como singlete;

3,90: duplete correspondente a quatro prótons do grupo acetal;

5,10: multiplete correspondente ao próton olefínico (b);

5,70: multiplete correspondente ao próton olefínico (c);

6,10: multiplete correspondente ao próton olefínico (a).



Atribuições das frequências (1/cm) do espectro de infravermelho:

3040: estiramento da ligação C-H (CHR) de  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  (f);

3010-2800: estiramento da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $=\text{CH}_2$  (F);

1735: estiramento da ligação C=O (acetatos) (F);

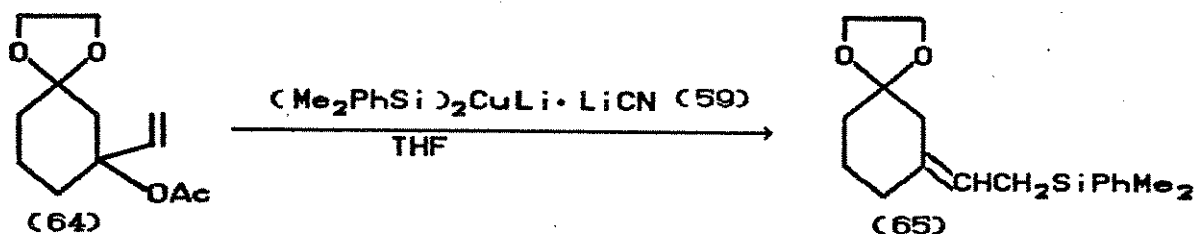
980: deformação fora do plano da ligação C-H de  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  (m).

## 2.6 SÍNTESE DE DIMETILFENIL-[2-(3,3-ETILENODIÓXI-CICLOHEXILIDENIL)E-TIL]SILANO (65)

O alilsilano (65), não descrito na literatura, foi sintetizado usando-se o método de Fleming e Marchi<sup>15</sup>. Este é o primeiro alilsilano funcionalizado obtido por este método.

O acetato (64) em THF seco (com sódio e hidreto de lítio e alumínio) foi adicionado a uma solução do disililcianocuprato (59) em THF seco, a 0 °C, e agitado durante três horas. Após esse tempo, a mistura reacional foi deixada aquecer até a temperatura ambiente, e agitada assim durante a noite.

### ESQUEMA 56



Após o processo de extração, o óleo resultante foi purificado por cromatografia em camada delgada, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:1). O alilsilano (65) apareceu em uma mancha com  $R_F=0,56$ . O rendimento foi de 80 %.

A obtenção do alilsilano (65) é comprovada pelos seguintes dados espectrométricos: 1) deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ),

0,25: singlete correspondente a seis prótons metílicos ligados ao silício (protegidos);

1,30-1,70: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel de seis carbonos (C4, C5 e C6);

2,09: dois prótons metilênicos do anel de seis carbonos (C2), não desdobrados por nenhum próton, aparecendo como singlete;

3,82: duplete correspondente a quatro prótons do grupo acetal;

5,10: multiplete correspondente ao próton olefínico;

7,10-7,40: multiplete correspondente a cinco prótons do grupo fenil ligado ao silício.

ii) frequências (1/cm) na região do infravermelho,

3030: estiramento da ligação C-H de =CH (alcenos do tipo  $R_1R_2C=CHR_3$ ) (f);

3000-2810: estiramento da ligação C-H de  $CH_2$  e  $CH_3$  (F);

1250: deformação da ligação Si-C (SiMe) (F);

1085: deformação da ligação Si-C (SiPh) (F);

840: deformação da ligação Si-C com uma componente de estiramento (F).

iii) o espectro de massa apresenta sinal do íon molecular, 302, com intensidade de 7 %, e sinal do fragmento  $Me_2PhSi$ , 135, com intensidade de 79 %.

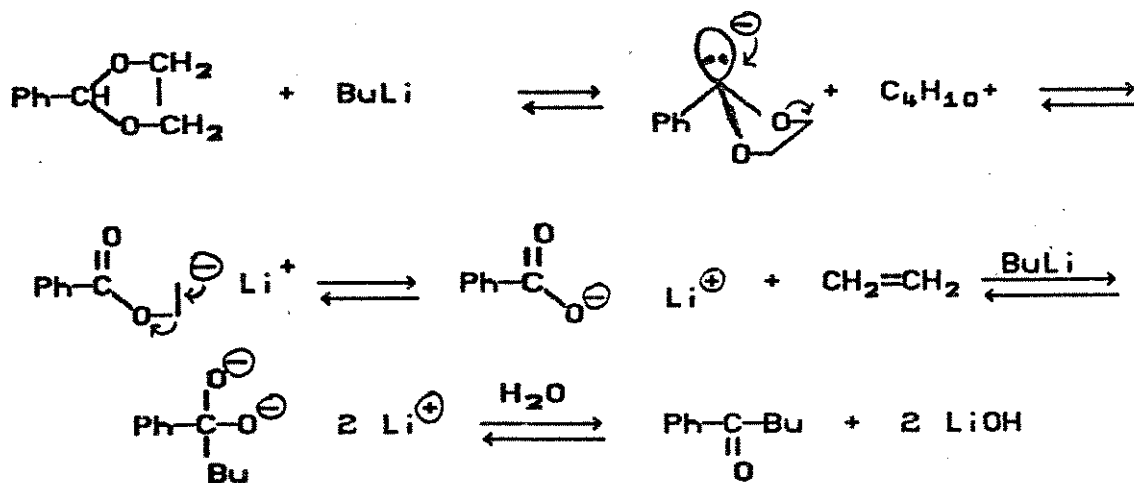
O grupo acetal não participou de reação com o disililcianocuprato (59) indicando que carbonilas protegidas dessa forma podem fazer parte de estruturas de alilsilanos obtidos pelo nosso método. Assim, é ampliado o número de possibilidades de síntese de compostos onde se usa um alilsilano como intermediário. Sabe-se que acetais reagem com reagentes de Grignard dando éteres:

ESQUEMA 57



e reagem com organolítios dando cetonas<sup>14</sup>:

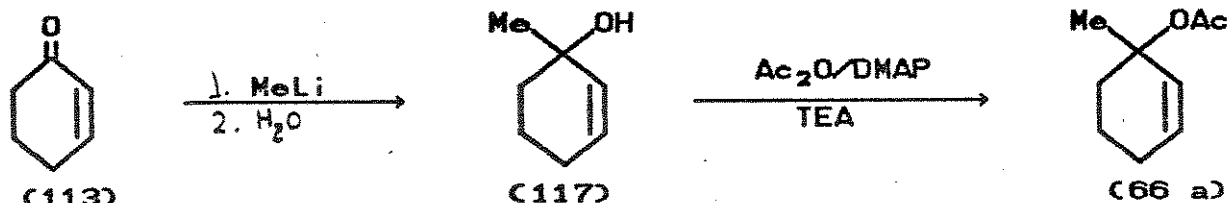
ESQUEMA 58



### 3. ROTA DE SÍNTESE DE 1-ACETOXI-1-METIL-2-CICLOHEXENO (66 a)

2-Ciclohexen-1-ona (113) foi tratada com metil-lítio fornecendo 1-metil-2-ciclohexen-1-ol (117). Este produto sofreu uma acilação usando-se o sistema anidrido acético/DMAP em trietilamina, formando o acetato (66 a).

ESQUEMA 59

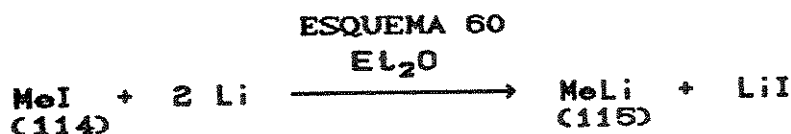


O acetato (66 a) foi preparado visando uma posterior reação com o disililcianocuprato (59) na preparação de um alilsilano.

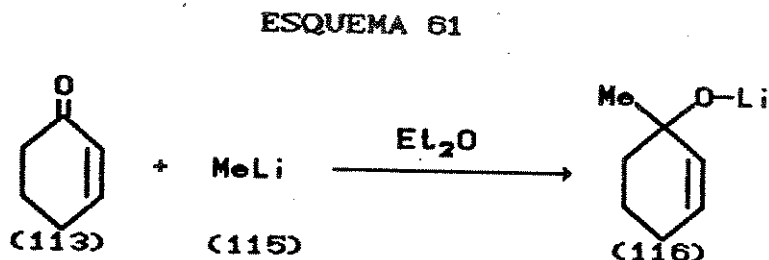
#### 3.1 SÍNTESE DE 1-METIL-2-CICLOHEXEN-1-OL (117)<sup>45</sup>

1-Metil-2-ciclohexen-1-ol (117) foi obtido através de uma reação entre metil-lítio (115) e 2-ciclohexen-1-ona (113). Metil-lítio (115) foi preparado usando-se iodeto de metila (114) e lítio metálico. Adicionou-se um pouco iodeto de metila a pequenos pedaços de lítio em éter seco, sob argônio. O éter etílico tinha sido previamente seco com sódio metálico até ficar azul com a adição de benzofenona. A reação iniciou-se depois que a mistura foi aquecida. O restante do iodeto de metila, em éter seco, foi adicionado lentamente à mistura reacional a temperatura ambiente. Uma alíquota da solução final de metil-lítio foi colocada em um erlenmeyer com um pouco de água, e esta solução aquosa foi titulada com HCl 0,1 M usando-se fenolftaleína como indica-

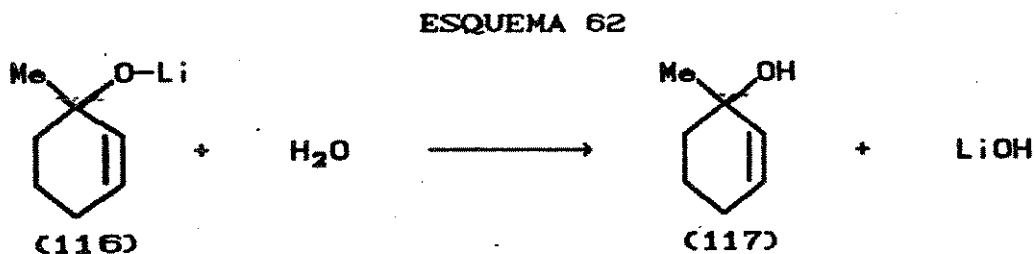
dor para determinar a quantidade total de base na solução<sup>46</sup>. A média das concentrações encontradas, em várias preparações, foi 1,6 M.



Com a adição de metil-lítio a uma solução da cetona (113) em éter seco, a -78 °C, houve formação do intermediário (116). A mistura reacional apresentou no final da reação uma coloração verde que escureceu com o tempo.



O intermediário (116) foi hidrolisado adicionando-se água lentamente, depois que a mistura reacional permaneceu por 4 horas a -78 °C, e 1 hora a temperatura ambiente.



O álcool (117) foi isolado através de cromatografia de camada delgada, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:1,5) ( $R_F=0,59$ ). O rendimento foi de 89 % (a referência 45 não menciona o rendimento).

Atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) do álcool (117):

1,22: singlete correspondente a três prótons metílicos;

1,35-2,60: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel e um próton hidroxílico;

5,54: singlete correspondente a dois prótons olefínicos.

Atribuições das frequências ( $1/\text{cm}$ ) do espectro de infravermelho:

3400: estiramento da ligação O-H (F, largo);

3010: estiramento da ligação C-H de =CH (m, agudo);

3000-2810: estiramento da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (F);

1700: estiramento da ligação C=C (m);

1470-1310: deformação no plano da ligação O-H (m);

1120: estiramento da ligação C-O equatorial de COH (m);

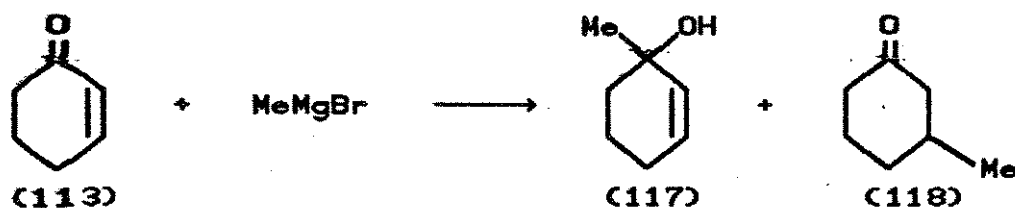
910: estiramento da ligação C-O axial de COH (m);

850: deformação da ligação C-C do anel (m);

740: estiramento no plano do anel (m).

A preparação de 2-ciclohexen-1-ol (117) não foi feita com brometo de metil magnésio porque a reação desse reagente de Grignard com 2-ciclohexen-1-ona (113) fornece uma mistura do produto de adição 1,2 e do produto de adição 1,4<sup>47</sup>.

ESQUEMA 63

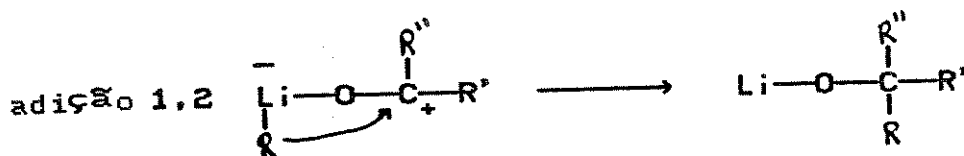
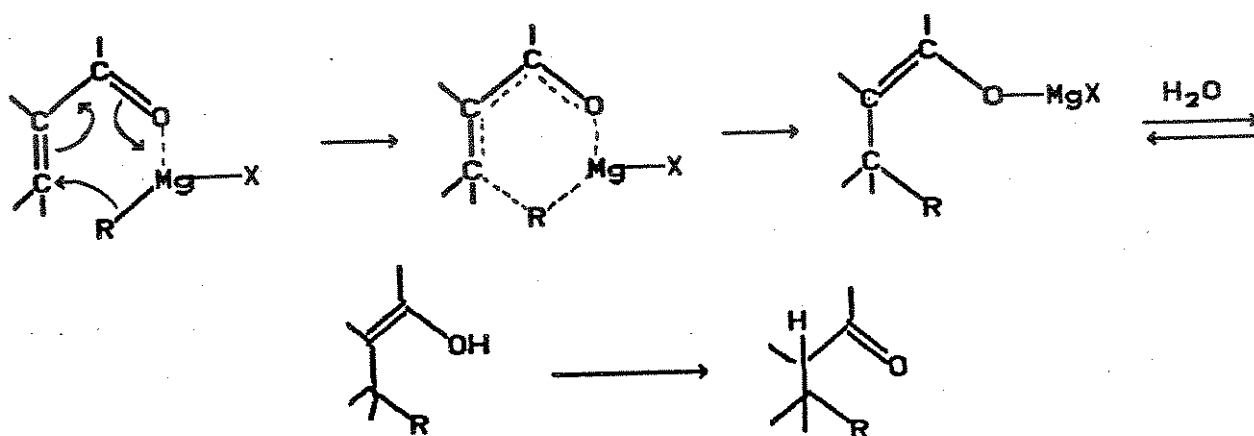




O mecanismo da adição 1,4 de reagentes de Grignard a cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas sugerido por Lutz e Revely<sup>48</sup>, o qual envolve a formação inicial de um enol, é diferente do mecanismo proposto por Swain e Kent<sup>49</sup> da adição 1,2 de reagentes organolítios. Estes reagentes organolítios coordenam com o oxigênio carbonílico assim como formam complexos com éter etílico.

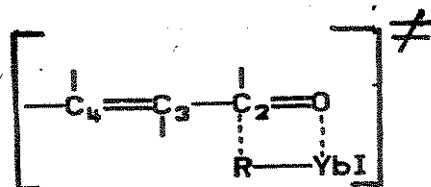
ESQUEMA 64

adição 1,4



A reação de complexos- $\delta$  organolantanóides como  $\text{MeYbI}$ , preparado a partir de itérbio e iodeto de metila em THF<sup>50</sup>, com cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas, é altamente regioseletiva dando exclusivamente os produtos de adição 1,2<sup>51</sup>.  $\text{MeYbI}$  reage com 2-ciclohexen-1-ona (113) fornecendo 1-metil-2-ciclohexen-1-ol (117) com 39 % de rendimento, e nenhum produto de adição 1,4, em contraste com a reação com  $\text{MeMgBr}$ . De acordo com a teoria de ácidos e bases duros e moles<sup>52</sup>,  $\text{MeYbI}$  é mais duro que o organometálico  $\text{MeMgI}$ , e no sistema conjugado o carbono 2 é mais duro que o carbono 4. Dessa forma, o ataque é favorecido no sítio

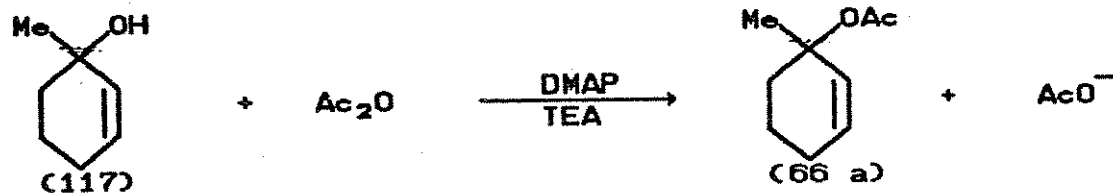
mais duro, ou seja, no carbono 2.



### 3.2 SÍNTESE DE 1-ACETOXI-1-METIL-2-CICLOHEXENO (66 a)

O álcool (117) foi adicionado a uma mistura de anidrido acético, DMAP e trietilamina na proporção indicada anteriormente. A mistura reacional aqueceu-se imediatamente, e foi agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. Após esse tempo, foi diluída em éter etílico e neutralizada com HCl 0,1 M. Extraiu-se com éter etílico.

ESQUEMA 65



O rendimento dessa reação foi de 70 % (determinado por RMP).

Os deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) do acetato (66 a) foram atribuídos da seguinte forma:

1,50: singlete correspondente a três prótons metílicos do grupo metila ligado ao carbono 1;

1,40-2,40: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel;

1,90: singlete correspondente a três prótons metílicos do grupo acetóxi (desprotegidos);

5,70: próton olefínico do carbono 3, pois aparece como duplete de tri-

plete;

6,05: próton olefínico do carbono 2, pois aparece como duplete.

O espectro de infravermelho confirmou a obtenção do acetato (66 a) pelas seguintes frequências (1/cm):

3020: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2810: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (F);

1730: estiramento da ligação C=O (acetatos) (F);

1650: estiramento da ligação C=C (f);

1250: estiramento da ligação C-O (acetatos) (F).

Foi tentada a purificação do acetato (66 a) por cromatografia de camada delgada, eluindo-se com éter etílico-tetracloro de carbono (1:4). O acetato apareceu em uma mancha com R<sub>F</sub> igual a 0,65. Porém notou-se sinais no espectro de RMP com deslocamentos químicos (ppm) entre 5,00 e 5,50 que não pertencem ao acetato. Pertencem a um possível produto de decomposição do acetato, não identificado. Pelos deslocamentos químicos citados, e devido ao fato da literatura<sup>54</sup> apresentar um acetato terciário que eliminou ácido acético e produziu uma olefina, quando foi cromatografado, provavelmente este possível produto de decomposição é uma olefina.

#### 4. TENTATIVA DE REAÇÃO DO DISILILCIANOCUPRATO (59) COM 1-ACETOXI-1-METIL-2-CICLOHEXENO (66 a)

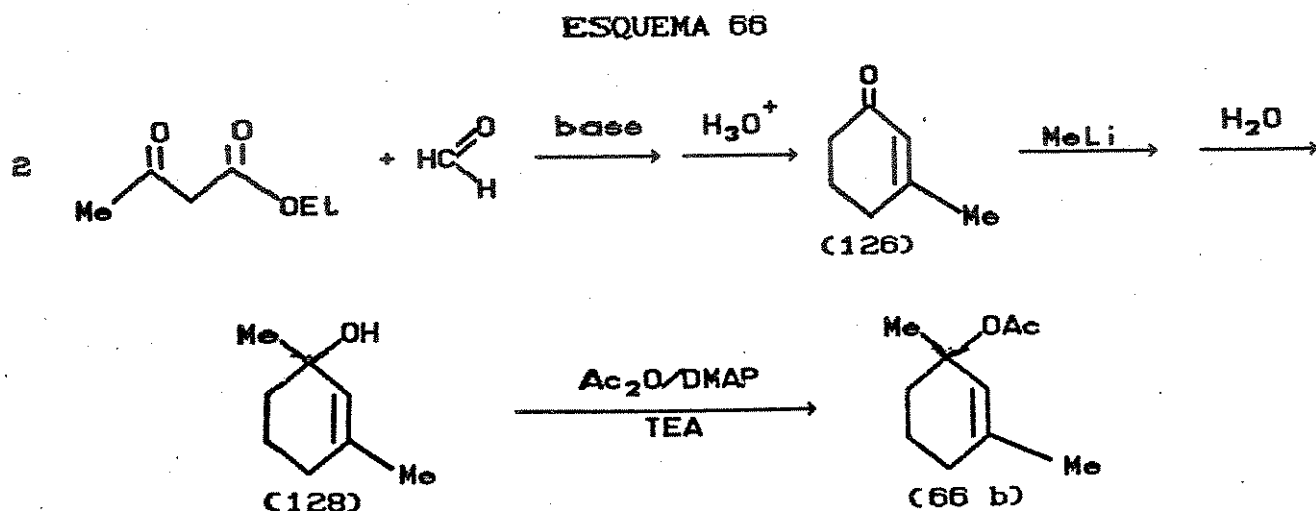
O acetato (66 a), em THF seco, foi adicionado ao disililcianocuprato (59) a -5 °C em duas tentativas de obtenção de alilsilanos. Na primeira tentativa o tempo de agitação foi de 41 horas, e na segunda

tentativa o tempo foi de 50 horas. Após o período a baixa temperatura, a mistura reacional foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e deixada assim durante a noite. O acetato foi quase totalmente recuperado no procedimento de extração. Foi separado (juntamente com o produto da sua decomposição) através de cromatografia de camada delgada, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:9), aparecendo em uma mancha com  $R_f$  igual a 0,56. O produto de hidrólise do disililcianocuprato (59), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-difenil disiloxano, apareceu com  $R_f$  igual a 0,38. Também foi feita cromatografia em coluna, eluindo-se com éter etílico-éter de petróleo, onde se chegou aos mesmos resultados.

Além dessas duas tentativas de reação do disililcianocuprato (59) com o acetato (66 a), foi feita mais uma tentativa com mudança de solvente. O disililcianocuprato foi preparado a partir de dimetilfenilsilil-lítio (73), em THF, e cianeto cuproso, mas com a adição de éter etílico-hexano (1:1). Após 20 minutos a 0 °C, uma solução do acetato (66 a) em éter etílico foi adicionado à mistura e mantido a -5 °C durante 41 horas. O resultado foi igual ao dos anteriores: não se verificou nenhuma reação, sendo o acetato (66 a) recuperado após o procedimento de extração. Essa mudança de solvente foi feita porque desse modo foram obtidos alilsilanos com boa regioseletividade, a partir de acetatos alílicos secundários assimétricos<sup>55</sup>. Os acetatos alílicos secundários não reagem com o disililcianocuprato (59) nas condições usuais (em THF). A influência da mudança de solvente deve ser devida à mudança da estrutura do disililcianocuprato, quando em meio de menor basicidade, comentada anteriormente.

## 5. ROTA DE SÍNTESE DE 1-ACETOXI-1,3-DIMETIL-2-CICLOHEXENO (66 b)

Preparou-se inicialmente a cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (126). Através de redução com metil-lítio, a cetona (126) foi convertida no álcool 1,3-dimetil-2-ciclohexen-1-ol (128). Acilação de (128), catalisada por DMAP, deu o acetato (66 b).

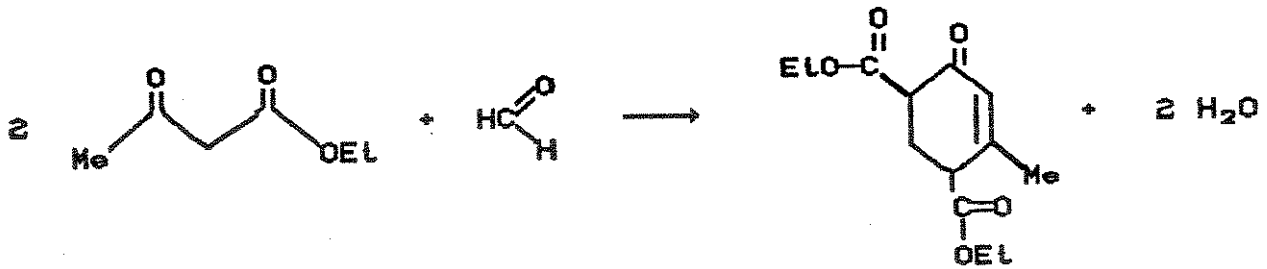


O objetivo da preparação do acetato (66b) é uma posterior reação com o disililcianocuprato (59) na preparação de um aliilsilano.

### 5.1 SÍNTESE DE 3-METIL-2-CICLOHEXEN-1-ONA (126)<sup>90</sup>

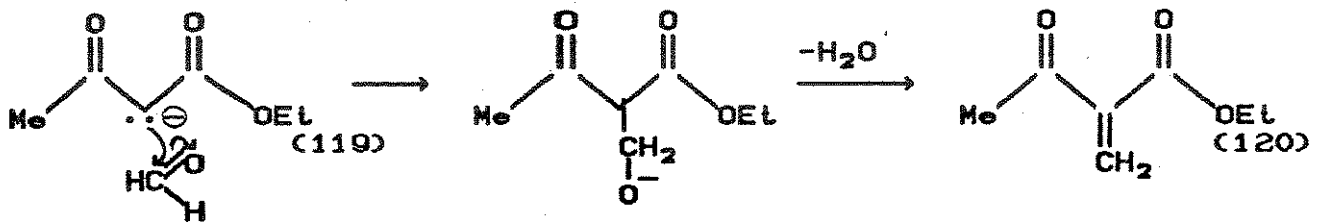
A cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (126) foi sintetizada a partir da condensação de formaldeído com acetoacetato de etila na presença de piperidina. Colocou-se dois equivalentes de acetoacetato de etila e um equivalente de formaldeído, juntamente com uma quantidade catalítica de piperidina em um balão e aqueceu-se. O produto da reação foi 4,6-dietoxicarbonil-3-metil-2-ciclohexen-1-ona (125)

ESQUEMA 67



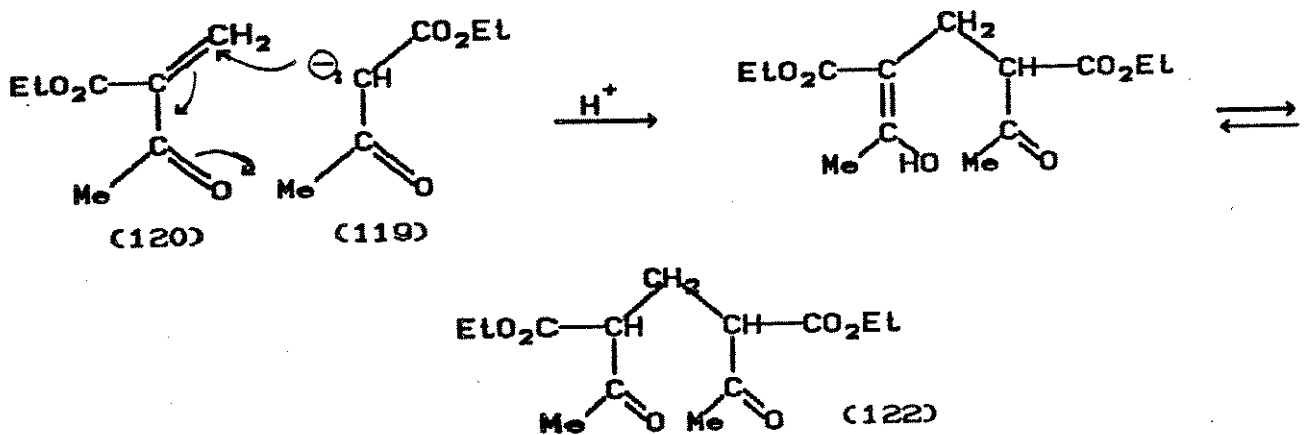
Acetoacetato de etila na presença de piperidina formou o carbânion (119) que ataca o carbono carbonílico do aldeído.

ESQUEMA 68



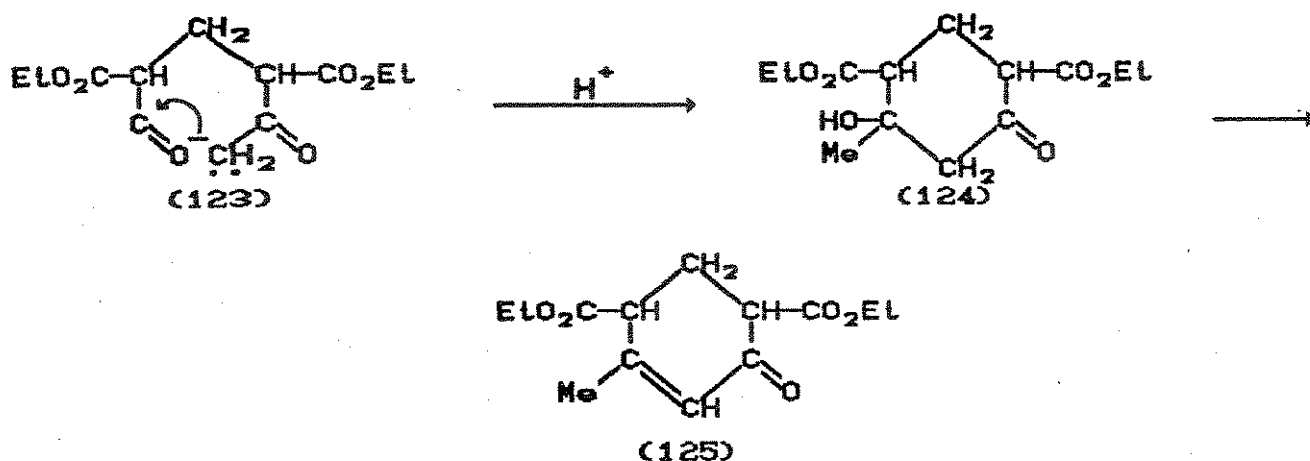
Após a eliminação de água, o composto (120) foi atacado pelo carbânion (119), proveniente de outra molécula de acetoacetato de etila.

ESQUEMA 69



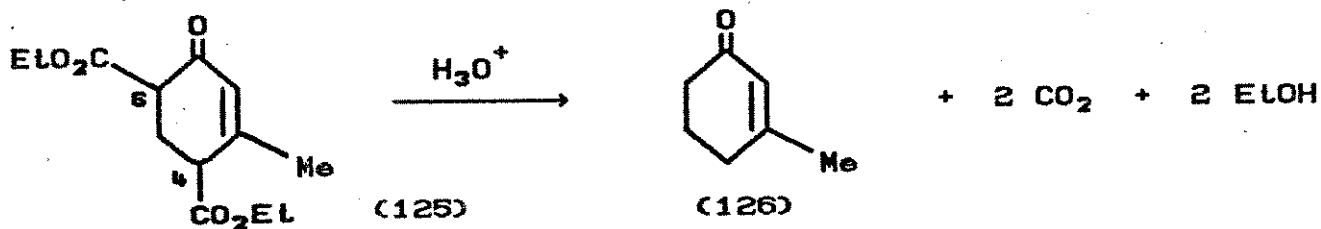
O metilenobisacetoacetato (122) sofreu uma condensação intramolecular dando (124). Este produto foi, em seguida, desidratado fornecendo (125).

ESQUEMA 70



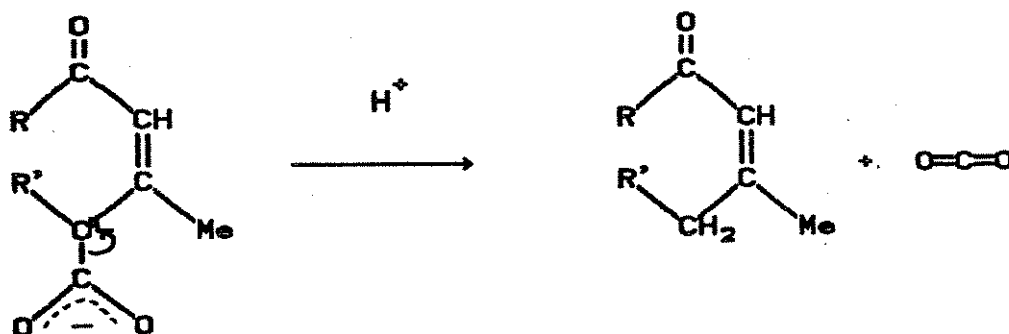
Os grupos etoxicarbonil foram removidos aquecendo-se com uma solução aquosa de ácido acético glacial e ácido sulfúrico (10:1).

ESQUEMA 71



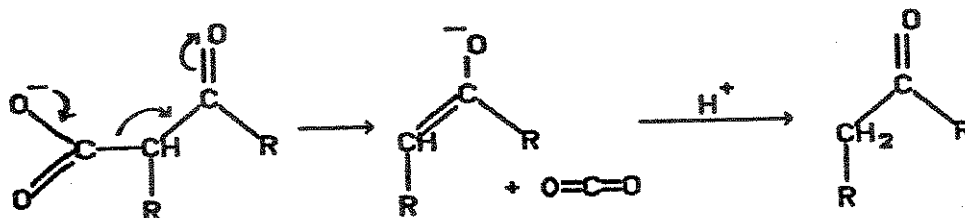
O mecanismo de saída do grupo etoxicarbonil ligado ao carbono 4 é o seguinte:

ESQUEMA 72



O mecanismo de saída do grupo etoxicarbonil ligado ao carbono 6, envolve a formação de um enolato.

ESQUEMA 73



O rendimento desta reação, depois de destilação (95 °C/25 mmHg), foi de 39 % (literatura<sup>90</sup> 44 %).

Os deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) do composto (126) foram atribuídos da seguinte forma:

1,95: singlete correspondente a três prótons metílicos;

1,80-2,50: multiplete correspondente a seis prótons metilênicos do anel;

5,70: singlete correspondente a um próton olefínico.

As frequências (1/cm) absorvidas na região do infravermelho confirmam a obtenção da cetona (126):

3010: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2800: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (m);

1660: estiramento da ligação C=O (cetonas α,β-insaturadas) (F);

1430: deformação da ligação C-C de -CH<sub>2</sub>-CO- (m).

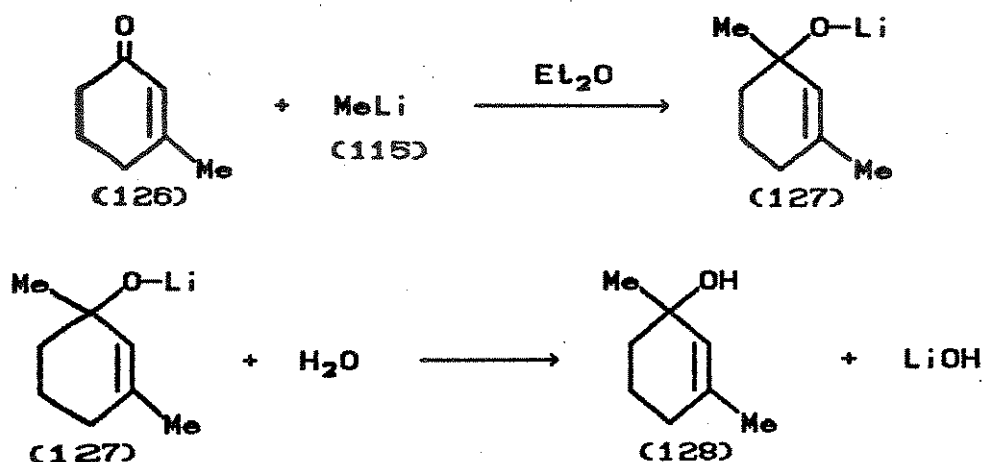
O rendimento da reação não é alto porque aproximadamente 15 % do produto é perdido a cada destilação, devido a polimerização<sup>94</sup>. O produto também é sensível a luz, devendo ser mantido no escuro.

## 5.2 SÍNTESE DE 1,3-DINETIL-2-CICLOHEXEN-1-OL (128)



O álcool (128) foi obtido de forma semelhante a 1-metil-2-ciclohexen-1-ol (117). Uma solução de metil-lítio em éter seco foi adicionada a uma solução etérea da cetona (126), a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Após 5 horas a essa temperatura, a mistura reacional foi deixada aquecer, e agitada durante uma hora a temperatura ambiente. O intermediário (127) foi decomposto adicionando-se água gota a gota.

ESQUEMA 74



O composto (128) foi isolado por cromatografia de camada delgada, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:1,5), aparecendo em uma mancha com  $R_F$  igual a 0,59. O rendimento foi de 86 % (literatura<sup>92</sup> 78%, com uso de MeMgI).

Atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) do álcool (128):

1,20: singlete correspondente a três prótons metílicos do carbono ligado ao carbono carbinólico;

1,40-2,00: seis prótons metilênicos do anel (multiplete);

1,65: três prótons metílicos do carbono vinílico (singlete);

2,15: um próton hidroxílico (singlete);

5,29: um próton olefínico (singlete).

Atribuições das frequências (1/cm) absorvidas no infravermelho:

3325: estiramento da ligação O-H (F, largo);

3015: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2800: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (F);

1665: estiramento da ligação C=C (m);

1470-1310: deformação no plano da ligação O-H (m, largo);

1105: estiramento da ligação C-O equatorial de COH (F, agudo);

905: estiramento da ligação C-O axial de COH (F, agudo);

835: deformação da ligação C-C do anel (m);

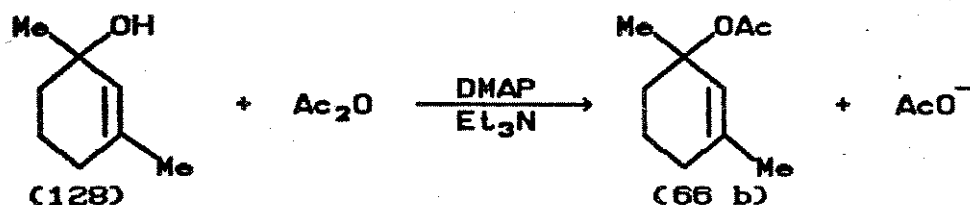
730: deformação no plano do anel (f).

Não foi encontrada na literatura a síntese do álcool (128) usando-se metil-lítio. No lugar de metil-lítio Eilbracht<sup>92</sup> usou iodeto de metil magnésio. Neste caso o rendimento foi menor devido à formação de produto de adição 1,4.

### 5.3 SÍNTESE DE 1-ACETOXI-1,3-DIMETIL-2-CICLOHEXENO (66 b)

O acetato (66 b), não descrito na literatura, foi obtido usando-se idêntico procedimento de obtenção do acetato (66 a). A acilação foi feita pelo anidrido acético, catalisada por DMAP em meio básico (TEA).

ESQUEMA 75



O rendimento (determinado por RMP) foi de 70 %.

Os dados espectrométricos do acetato (66 b) comprovam a sua obtenção. Deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ):

1,45: três prótons metílicos do carbono ligado ao carbono 1 (singleto);

1,65: três prótons metílicos do carbono vinílico (singleto);

1,82: três prótons metílicos do grupo acetóxi (singleto);

1,40-2,00: seis prótons metilênicos do anel (multiplete);

5,78: um próton olefínico (singleto).

O espectro de infravermelho confirmou a obtenção do acetato (66b) pelas seguintes frequências ( $1/\text{cm}$ ):

3020: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2810: estiramento da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (m);

1730: estiramento da ligação C=O (acetatos) (F);

1650: estiramento da ligação C=C (f);

1250: estiramento da ligação C-O (acetatos) (F).

A destilação a pressão reduzida (1 mmHg) do acetato (66 b) impuro levou à sua decomposição. Este fato encontra similar na literatura<sup>54</sup>, onde um acetato terciário também se decompôs numa tentativa de destilação.

A Tabela 5 mostra as variações de condições realizadas com a finalidade de melhorar o rendimento do acetato (66 b).

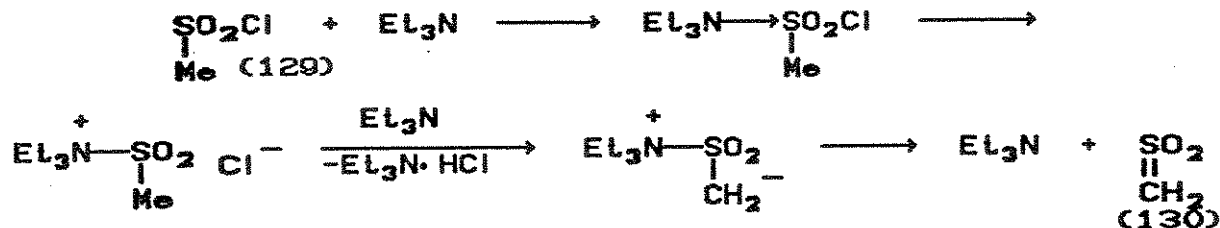
**TABELA 5** . Rendimentos da acilação de 1,3-dimetil-2-ciclohexen-1-ol em várias condições.

TEMPO (h)	OBSERVAÇÕES	DMAP <sub>a</sub>	Ac <sub>2</sub> O <sub>a</sub>	TEA <sub>a</sub>	REND. DET. POR RMP
1 1,5	b,g	0,2	1,2	1,5	20
2 5	c,g	0,2	1,2	1,5	36
3 216	d,c,g	0,2	1,2	1,5	0
4 192	d,c,g,f	0,2	1,2	1,5	0
5 24	c,g	0,2	1,5	1,5	47
6 23	c,g	0,25	2,0	2,4	60
7 24	c,g	0,3	1,9	2,3	60
8 23	c,g	0,37	2,3	2,7	60
9 24	b,e	0,33	2,0	2,4	70

a) quantidade molar por mol de álcool; b) não se usou solvente; c) usou-se diclorometano como solvente; d) houve formação de produtos não identificados; e) adiciona-se o álcool por último; f) refluxou-se durante 24 horas inicialmente; g) adiciona-se anidrido acético por último.

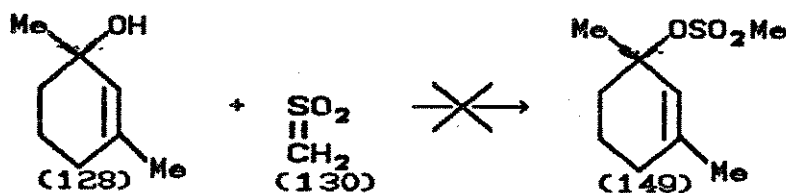
Com a finalidade de testar-se outro grupo de saída, foi tentada a mesilação de 1,3-dimetil-2-ciclohexen-1-ol (128). Seguiu-se um método usado na obtenção de mesilatos terciários, que são extremamente instáveis, decompondo-se rapidamente<sup>93</sup> (o mesmo acontecendo com tosila-<sup>94</sup>). Este método caracteriza-se pela adição de álcool ao sulfeno (130), preparado a partir de cloreto de mesila (129), através de uma eliminação E2 de cloreto de hidrogênio.

ESQUEMA 76



Não se obteve o mesilato desejado, ou ele se decompôs muito rapidamente, sem ter sido caracterizado.

ESQUEMA 77



6. TENTATIVA DE REAÇÃO DO DISILILCIANOCUPRATO (59) COM O ACETATO (66b)

O acetato (66 b), em THF seco, foi adicionado ao disililcianocuprato (59), a várias temperaturas como mostra a Tabela 6. Após o período a baixa temperatura, a mistura reacional foi deixada aquecer até a temperatura ambiente, e deixada assim durante a noite. O acetato foi recuperado no produto extraído, não se observando qualquer reação.

Realizou-se cromatografia de camada delgada com o produto extraído, eluindo-se com éter etílico-hexano (1:9). O acetato (66 b) (junto com o produto de sua decomposição) apareceu em uma mancha com  $R_F$  igual a 0,53. O produto de hidrólise do disililcianocuprato, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-difenil disiloxano, apareceu em uma mancha com  $R_F$  igual a

0,35.

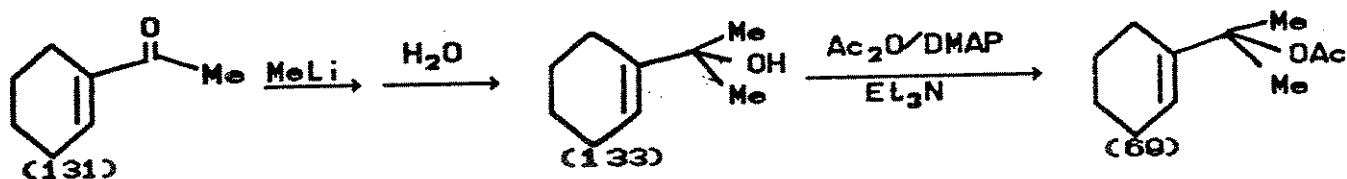
TABELA 6. Temperaturas e tempos de agitação da mistura reacional di-sililcianocuprato (59) e acetato (66 b).

	TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)
1	3	-68
2	4	-68
3	3	-50
4	24	-5
5	38	-5
6	40	-5
7	72	-5

### 7. ROTA DE SÍNTESE DE 2-ACETOXI-2-(1-CICLOHEXENIL) PROPANO (69)

Preparou-se o álcool (133) através da reação de metil-lítio e 1-acetilciclohexeno (131). A seguir, este álcool foi acilado, usando-se o sistema anidrido acético/DMAP, em trietilamina, fornecendo o acetato (69).

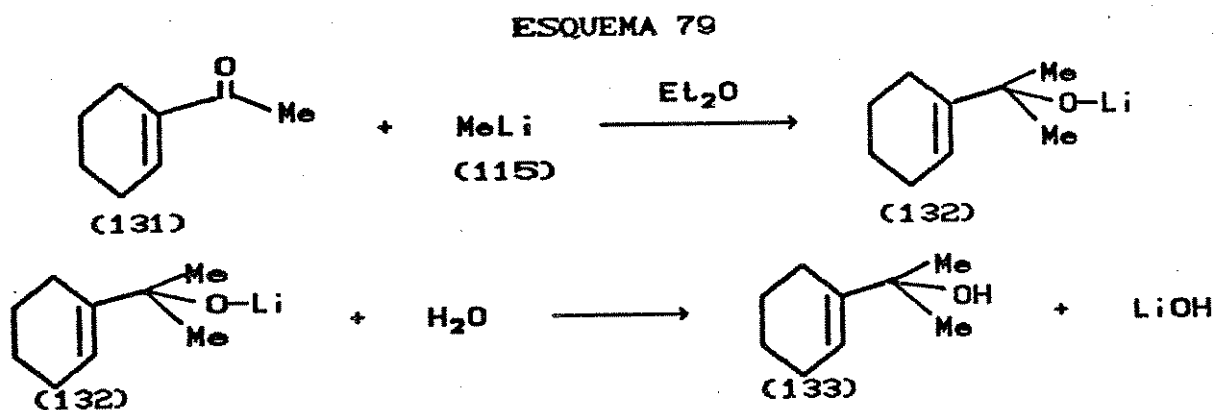
ESQUEMA 78



O acetato (69) foi preparado para ser usado na reação com o dissilcianocuprato (59) na síntese de um aliilsilano.

### 7.1 SÍNTESE DE 2-(1-CICLOHEXENIL)-2-PROPANOL (133)<sup>95</sup>

O álcool (133) foi obtido de forma semelhante a 1,3-dimetil-2-ciclohexen-1-ol (128). Adicionou-se metil-lítio a uma solução de 1-acetilciclohexeno (131) em éter etílico, a -76 °C. Após a adição, deixou-se a temperatura elevar-se até a temperatura ambiente, e agitou-se por mais três horas. A hidrólise do intermediário (132) foi feita adicionando-se água gota a gota à mistura reacional.



O rendimento desta reação foi de 90 % (literatura<sup>95</sup> 82 %).

As atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) do composto (133) são:

1,22: seis prótons metílicos dos carbonos ligados ao carbono carbinólico (singlete);

1,20-2,20: oito prótons metilênicos do anel e 1 próton hidroxílico

(multiplete);

5,60: um próton olefínico (multiplete).

As frequências (1/cm) absorvidas no infravermelho são:

3400: estiramento da ligação O-H (F, largo);

3020: estiramento da ligação C-H de =CH (f);

3000-2800: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (F);

1670: estiramento da ligação C=C (f);

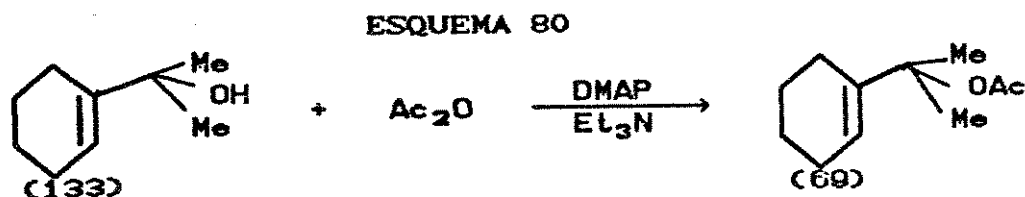
1470-1330: deformação da ligação O-H (m, largo);

1150: estiramento da ligação C-O de COH (m);

920: deformação de CH<sub>2</sub> do anel (m).

## 7.2 SÍNTESE DE 2-ACETOXI-2-(1-CICLOHEXENIL) PROPANO (69)

O álcool (133) sofreu uma acilação usando-se anidrido acético em trietilamina. Esta reação também foi catalisada por DMAP. O produto foi o acetato (69), não descrito na literatura.



O rendimento desta reação foi de 75 % (determinado por RMP).

A purificação do acetato (69) foi feita com cromatografia de camada delgada, eluindo-se com diclorometano-hexano (1:2,3). O R<sub>F</sub> encontrado foi 0,6.

Os deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) do acetato (69) foram atribuídos assim:



1,20-2,30: oito prótons metilênicos do anel (multiplete);  
1,45: seis prótons metílicos dos carbonos ligados ao carbono ligado ao grupo acetóxi;  
1,90: três prótons metílicos do grupo acetóxi (singlete);  
5,55: um próton olefínico (multiplete).

Atribuições das frequências (1/cm) do espectro de infravermelho:

3025: estiramento da ligação C-H de =CH (f);  
3010-2810: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (m);  
1740: estiramento da ligação C=O (acetatos) (F);  
1670: estiramento da ligação C=C (f);  
1250: estiramento da ligação C-O (acetatos) (F).

## 8. TENTATIVA DE REAÇÃO DO DISILILCIANOCUPRATO (59) COM ACETATO (69)

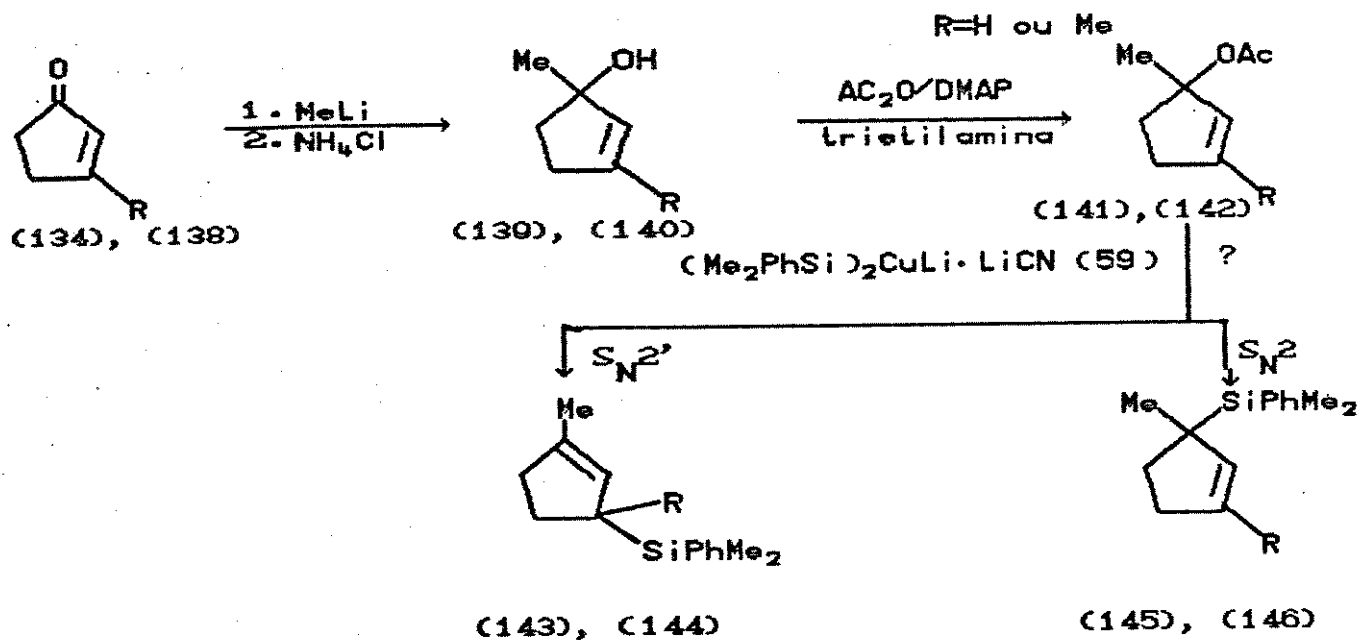
O acetato (69), em THF seco, foi adicionado ao disililcianocuprato (59), a -5 °C, em duas tentativas de obtenção de alilsilanos. Na primeira tentativa, o tempo de agitação foi de 64 horas, e na segunda tentativa, o tempo foi de 72 horas. Após o período a baixa temperatura, a mistura reacional foi deixada aquecer até a temperatura ambiente, e deixada assim durante a noite. Não se verificou nenhuma reação, sendo o acetato (69) recuperado ao final do processo de extração.

A mistura extraída foi separada através de cromatografia de camada delgada, usando-se éter etílico-hexano (1:9). O acetato (69) apareceu em uma mancha com R<sub>F</sub> igual a 0,6, e o produto de hidrólise do disililcianocuprato, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-difenil disiloxano, apareceu em uma mancha com R<sub>F</sub> igual a 0,35.

9. TENTATIVA DE SÍNTESE DE ALCOÓIS ALÍLICOS CÍCLICOS DE 5 MEMBROS COM A DUPLA LIGAÇÃO ENDOCÍCLICA

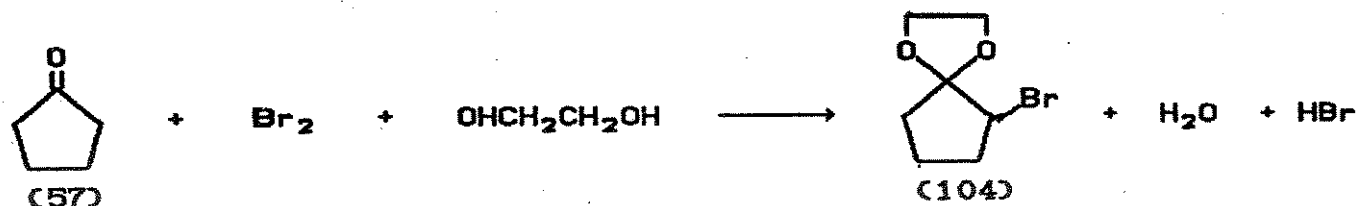
Seguindo-se o método de obtenção de acetatos cíclicos terciários com a dupla ligação endocíclica, tentou-se preparar dois álcoois cíclicos de cinco membros. Tinha-se em mente acilá-los, e tentar a reação dos acetatos correspondentes com o nosso disililcianocuprato (59).

ESQUEMA 81



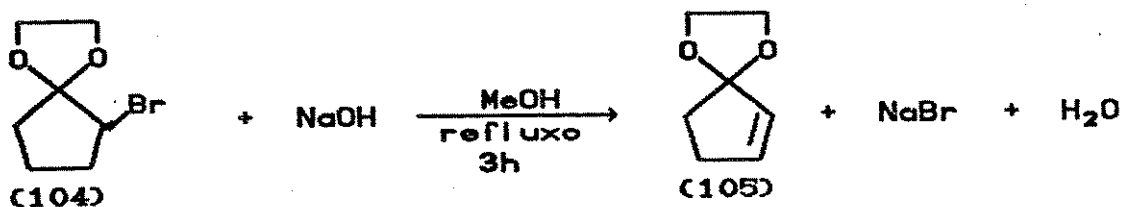
O primeiro passo tomado foi a síntese das duas cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas cíclicas de cinco membros. Uma delas foi 2-ciclopenten-1-ona (134). Inicialmente sintetizou-se 1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-eno (105) 27. Adicionou-se bromo a uma solução de ciclopentanona (57) em etilenoglicol, entre 15 e 20 °C. O produto formado foi o monobromoacetal (104).

ESQUEMA 82



A desidrobromação do composto (104) foi realizada através de refluxo com  $\text{NaOH}/\text{MeOH}$  durante três horas.

ESQUEMA 83



O produto da reação foi destilado (90 °C, 25 mmHg) rendendo 50 % do composto (105) (literatura<sup>27</sup> 58 %). Os deslocamentos químicos (ppm) ( $\text{CCl}_4$ ) confirmam a sua obtenção.

1,52-2,80: quatro prótons metilênicos do anel (multiplete);  
 3,83: quatro prótons metilênicos do grupo acetal (singlete);  
 5,56: um próton olefínico do carbono 6 (multiplete);  
 5,93: um próton olefínico do carbono 7 (multiplete).

As atribuições das frequências ( $1/\text{cm}$ ) do infravermelho são:

3025: estiramento da ligação C-H de  $=\text{CH}$  (f);

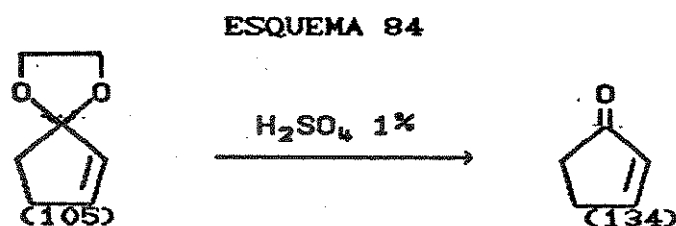
3010-2830: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> (f);

1715: estiramento da ligação C=C (f);

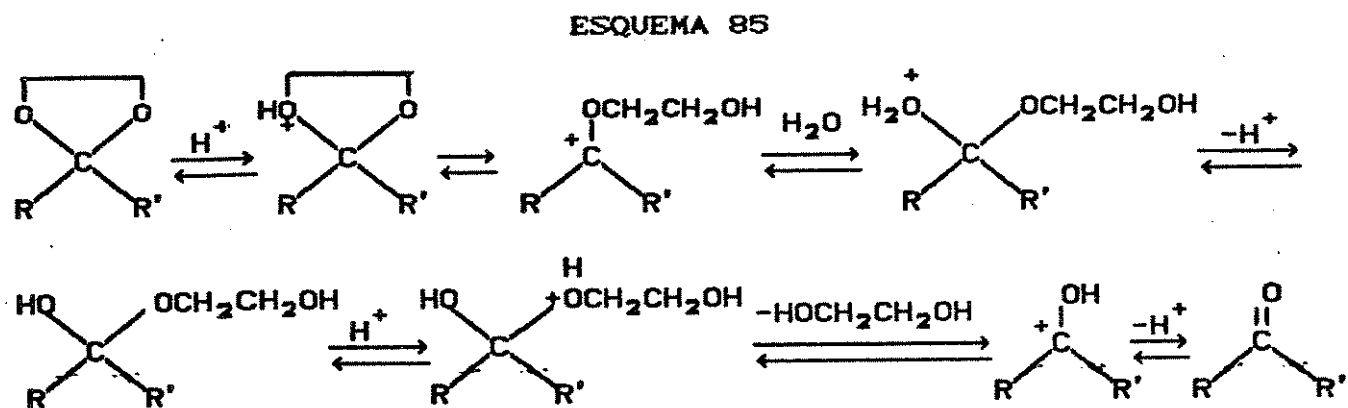
1160: estiramento simétrico da ligação C-O do grupo acetal (f);

950: estiramento assimétrico da ligação C-O do grupo acetal (f, agudo).

1,4-Dioxaspiro[4.4]non-6-eno (105) foi agitado com ácido sulfúrico 1 % (1/3 do volume do acetal), dando o produto de hidrólise 2-ciclopenten-1-ona (134).



O mecanismo S<sub>N</sub>1 da hidrólise de acetais é indicado da seguinte forma<sup>26</sup>:



O rendimento global bruto da síntese da cetona (134), a partir de ciclopentanona foi de 30 % (literatura<sup>27</sup> 37,7 % destilado).

As atribuições dos deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) do composto (134) são:

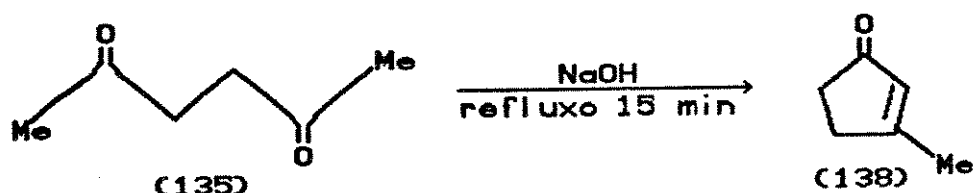
1,00-2,80: quatro prótons metilênicos do anel (multiplete);  
 6,05: um próton olefínico do carbono 2 (multiplete);  
 7,52: um próton olefínico do carbono 3 (mais desprotegido) (multiplete).

As atribuições das frequências (1/cm) na região do infravermelho são:

3000-2850: estiramento da ligação C-H de CH<sub>2</sub> (m);  
 1710: estiramento da ligação C=O (conjugada com C=C) (F);  
 1590: estiramento da ligação C=C (conjugada com C=O) (m, agudo);  
 760: deformação fora do plano da ligação C-H de =CH (R<sub>1</sub>HC=CHR<sub>2</sub>, cis) (m).

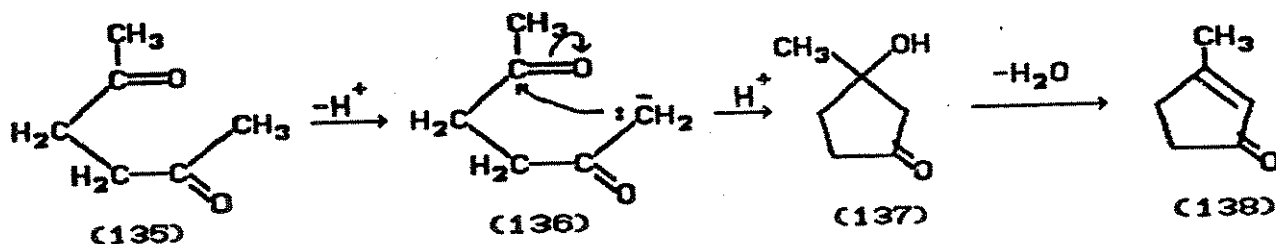
A outra cetona cíclica de cinco membros sintetizada foi 3-metil-2-ciclopenten-1-ona (138). Acetonilacetona (135) foi adicionada rapidamente a uma solução em ebulição de hidróxido de sódio em água. Após refluxo de 15 minutos, a solução foi rapidamente resfriada, saturada e extraída com éter.

ESQUEMA 86



Esta ciclização de uma 1,4-dicetona é uma condensação aldólica intramolecular:

ESQUEMA 87



A destilação do produto extraído (74-76 °C, 16 mmHg) deu 15 % da cetona (138) (literatura<sup>97</sup> 42 %).

Os deslocamentos químicos (ppm) (CCl<sub>4</sub>) confirmam a obtenção do composto (138):

2,10-2,70: quatro prótons metilênicos do anel (multiplete);

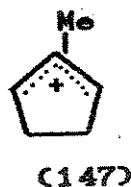
2,15: três prótons metílicos (singlete);

5,81: um próton olefínico (singlete).

As soluções das cetonas em éter etílico seco foram adicionadas a metil-lítio em éter, a 0 °C, conforme é feito na referência 98. Após agitação durante uma hora, adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio. Não se obteve 1-metil-2-ciclopenten-1-ol (139). Obteve-se apenas 1,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ol (140) (detectado por RMP), porém com baixíssimo rendimento.

Esperava-se que ocorresse problemas com estes anéis de cinco membros, pois além das cetonas possuírem hidrogênios α acídicos, o ânion ciclopentadienil é aromático (grande estabilidade). De fato, 2-ciclopentenóis são descritos como álcoois instáveis que participam de reações de eliminação com formação de dienos termodinamicamente estáveis<sup>99</sup>. Isômeros de ciclopentadienos substituídos estão em equilíbrio termodinâmico, e neste processo, ânions ciclopentadienil são provavelmente estados de transição<sup>83</sup>. Schwarz<sup>70</sup> e colaboradores

indicam que um dos precursores do cátion metilciclopentênio (147) é 1-metil-2-ciclopenten-1-ol (139). 3-Metil-2-ciclopenten-1-ona (138) tratada com iodeto de metil magnésio formou um dieno precursor do cátion 1,3-dimetilciclopentênio (148)<sup>74</sup>.



Não se prosseguiu o trabalho com anéis de cinco membros devido a estes problemas encontrados.

## 10. CONCLUSÕES

No início da nossa pesquisa, tentou-se a acilação de álcoois terciários repetindo-se procedimentos encontrados na literatura. As quantidades molares relativas dos reagentes, por nós utilizada, até então, assim como tempos de reação, refletiam estes procedimentos. Os rendimentos assim obtidos eram muito baixos. As modificações nestas variáveis (conforme Tabela 5) levaram a altos valores de conversão de álcoois em acetatos.

Verificou-se que alguns acetatos sintetizados são muito sensíveis ao calor, decompondo-se com aquecimento. Este fato foi verificado quando refluxou-se a mistura reacional, e quando foi tentada uma destilação a pressão reduzida. Decomposições parciais foram verificadas com o uso de cromatografia. Estes fatos são confirmados na literatura<sup>54</sup>.

Os acetatos alílicos terciários cíclicos com a dupla ligação endocíclica não reagiram com o nosso disililcianocuprato. Não se estabeleceu as causas deste comportamento, haja visto o ténue conhecimento da estrutura do disililcianocuprato. A resposta a tal problema pode envolver a interação da molécula do acetato com o cobre na formação de um intermediário complexo metal de transição. Af também estaria envolvida a reação química com um ligante coordenado (espécie silil), e a posterior descomplexação. A literatura contém exemplos de compostos coordenados carbonílicos de Cu(I), onde o metal absorve CO<sup>72</sup>, além de citar a coordenação de Ag(I) (também do grupo IB) com o íon acetato<sup>73</sup>. No entanto, os compostos de coordenação olefina-Cu(I) são



facilmente formados, e mais lábeis que a maioria dos compostos de coordenação conhecidos para outros metais<sup>74</sup>. Outros fatores que influenciariam a reação  $S_N2'$  do disililcianocuprato com os acetatos alílicos cíclicos terciários com a dupla ligação endocíclica seriam fatores eletrônicos e estéricos.

Os grupos acetais não interferem na reação  $S_N2'$  do disililcianocuprato (59) com acetatos alílicos cíclicos terciários com a dupla ligação exocíclica, como foi verificado com a síntese do alilsilano (65). Por conseguinte, abre-se a possibilidade de síntese de alilsilanos com grupos carbonílicos, através de um método simples e estereoespecífico.

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### APARELHOS UTILIZADOS

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMP) foram obtidos em espectrômetro Varian modelo T-60, Varian modelo XL-100 ou Bruker Aw-80. Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetro Varian modelo XL-100 acoplado a um computador Varian de transformada de Fourier 620/L. Utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os deslocamentos químicos foram registrados em unidades de ppm e as constantes de acoplamento em Hz.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin-Elmer 399-B usando-se filmes sobre placas de NaCl. A absorção em  $1601\ 1/\text{cm}$  do poliestireno foi utilizada como referência.

Os espectros de massa foram realizados em um espectrômetro Varian modelo MAT 311-A.

#### SOLVENTES

O éter etílico usado em extrações foi primeiramente lavado com água, e depois com solução de sulfato ferroso 10 % com um pouco de sulfito de potássio. Agita-se então com sal grosso, deixa-se com  $\text{CaCl}_2$

e destila-se em uma coluna fracionada.

O éter etílico usado em reações foi seco com sódio metálico, depois do tratamento acima, e destilado sob argônio.

O THF (p.a.) foi seco com sódio metálico e depois refluxado por pelo menos quatro horas com hidreto de lítio e alumínio.

Hexano, éter de petróleo, diclorometano e clorofórmio foram destilados com coluna fracionada sem tratamento prévio.

## SÍLICA GEL

Para separações cromatográficas em coluna foi utilizada sílica gel 70-230 mesh ASTM (Carlo Erba ou Merck). As cromatografias em camada delgada foram realizadas com sílica gel segundo Stahl (tipo 60 / Merck), distribuída sobre placas de vidro de 20x20 cm e reveladas com lâmpada ultravioleta (254 nm).

## BROMETO DE FENIL MAGNÉSIO

A 0,89 g (37 mmol) de magnésio em 2 ml de éter seco, sob argônio, adiciona-se algumas gotas de bromo benzeno para iniciar a reação. Após o início adiciona-se mais 2 ml de éter. Adiciona-se o restante dos 3,9 ml (37 mmol) iniciais de bromobenzeno dissolvido em 16 ml de éter gota a gota. Refluxa-se por mais meia hora para completar a reação.

#### **DIMETILFENILCLOSILANO (73)<sup>24</sup>**

O brometo de fenil magnésio descrito acima é adicionado lentamente a uma solução em ebulição de dimetildiclorosilano (72) recentemente destilado (4,4 g; 33 mmol; 4,2 ml) em éter seco (3,3 ml) e aquecido sob refluxo por 18 horas. A solução é decantada, concentrada sob pressão reduzida e destilada (90-95 °C/50 mmHg).

#### **DIMETILFENILSILIL-LÍTIO (74)<sup>25</sup>**

1,02 g (0,34 ml; 6 mmol) de dimetilfenilclorosilano (73) é adicionado a lítio (0,21 g; 30 mmol) em THF seco (12 ml) sob argônio e agitado por 5 horas a 0 °C.

#### **TITULAÇÃO DE DIMETILFENILSILIL-LÍTIO<sup>26</sup>**

Uma seringa hipodérmica de 1 ml com graduação de 0,01 ml é usada para transferir 1 ml do reagente de lítio a cerca de 10 ml de água em um erlenmeyer de 50 ml. A solução aquosa é tratada com ácido clorídrico 0,1 N, usando-se fenolftaleína como indicador para determinar a quantidade total de base na solução. O resultado fica em torno de 0,6 N.

#### **DISILILCIANOCUPRATO (59)<sup>1245</sup>**

Dimetilfenilsilil-lítio (74) (3,25 mmol) em THF (7,6 ml) é adicio-

nado a uma suspensão de cianeto cuproso (144 mg; 1,6 mmol) em THF seco (5,3 ml) sob argônio a 0 °. Agita-se por 15 minutos e utiliza-se *in situ* na reação com os acetatos.

#### 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DEC-6-ENO (100)<sup>27</sup>

A uma solução de 0,1 mol de ciclohexanona em 125 ml de etilenoglicol, a temperatura ambiente, é adicionada uma pequena porção de bromo. Aquece-se a solução até que a reação é iniciada. O restante dos 16 g iniciais de bromo é adicionado entre 35 e 40 °C a uma taxa em que se mantém uma leve coloração de bromo. A mistura reacional é colocada em uma mistura de 25 g de carbonato de sódio anidro e 100 ml de hexano. Depois de continuar a agitação por vários minutos, aproximadamente 125 ml de água é adicionada, a fase orgânica separada e seca, e o hexano é evaporado a pressão reduzida.

O produto de reação bruto é refluxado com 500 ml de metanol e 122,5 g de NaOH por 18 horas. A mistura reacional é colocada em 100 ml de água saturada com NaCl e o produto é extraído com duas porções de hexano. Os extratos são combinados e secos, e o hexano é evaporado a pressão reduzida. O resíduo é destilado a 23 mmHg recolhendo-se a fração de 86-90 °C. Rendimento: 84 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,50-2,20 (m, 6H); 3,85 (s, 4H); 5,30-5,55 (d, 1H); 5,65-6,00 (m, 1H). E 01.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3020; 3000-2850; 1690; 1150; 940. E 02.

### 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECAN-7-OL (103)<sup>34</sup>

A uma suspensão de acetato mercúrico (4,76 g; 15 mmol) em THF-água (1:1, 15 ml) é adicionado o composto (100) e agitado por 3 horas a 30 °C. A mistura resultante mantida a 0 °C, é adicionada solução de hidróxido de sódio 10 % (15 ml), seguida de uma solução de boroidreto de sódio (0,285 g; 7,5 mmol) em uma solução de hidróxido de sódio 10 % (15 ml). Depois de agitar por uma hora, a mistura reacional é saturada com NaCl e agitada por 0,25 h com acetato de etila (6 x 30 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura e secas com MgSO<sub>4</sub>. Evapora-se o solvente e o óleo resultante é usado na próxima etapa sem purificação. Rendimento 80 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,20-2,00 (m, 9 H); 2,65-3,00 (m, 1H); 3,90 (s, 4H). E 03.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3400; 3000-2800; 1500-1200; 1100-1000; 1060. E 04.

### 1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECAN-7-ONA (106)<sup>37</sup>

Uma solução de piridina seca (19,3 ml) em 150 ml de diclorometano é tratada com trióxido de crômio (8 g) e celite (8 g) a 10-15 °C. A mistura é então agitada por 20 minutos, a temperatura ambiente, seguida da adição do composto (103) em 5 ml de diclorometano seco. A mistura reacional torna-se negra imediatamente e é agitada por 20 minutos

adicionais. Diluição da mistura reacional com éter etílico (100 ml), filtração através de celite, sulfato de magnésio e sílica gel (ccd) é então feita. A sílica é lavada completamente com éter e o filtrado combinado concentrado sob vácuo a 60 °C para remoção da piridina. Obtém-se um óleo denso cuja purificação em uma coluna (sílica gel, éter etílico) rende 1420 mg (80 %) de produto puro.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quim. (ppm): 1,80 (m, largo, 4H); 2,20 (m, largo 2H); 2,40 (s, 2H); 3,90 (s, 4H). E 05.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3000-2800; 1720; 1090. E 06.

#### BROMETO DE VINIL MAGNÉSIO (108)\*2

Em um balão de 50 ml de 2 bocas, equipado com condensador de gelo seco-acetona e um funil de adição, é colocado 275 mg de aparas de Mg. Bastante THF para cobrir o magnésio é adicionado, e brometo de vinila (2 ml) dissolvido em 5 ml de THF é adicionado a uma taxa necessária para manter um refluxo moderado. Depois que a adição foi completada, a solução é refluxada por 30 minutos. A solução de Grignard é resfriada à temperatura ambiente.

#### 7-VINIL-1,4-DIOXASPIRO[[4.5]DECAN-7-OL (110)

Adiciona-se uma solução de 643 mg do composto (106) em 3 ml de THF seco à solução de brometo de vinil magnésio descrita acima e deixa-se

agitando durante a noite. A solução é então decomposta com água, a fase etérea separada, extrai-se a fase aquosa várias vezes com éter etílico, seca-se os extratos combinados ( $\text{MgSO}_4$ ) e evapora-se o solvente. O produto puro é isolado após ser feita uma coluna com sílica gel eluindo-se com éter etílico-hexano (1:2). Rendimento: 36 %.

RMP ( $\text{CCl}_4$ ), desl. quím. (ppm): 1,00-2,40 (m, 6 H); 1,60 (s, 2H); 3,60 (s, 1H); 3,90 (s, 4H); 4,90 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}}=1,8$  Hz,  $J_{\text{cis}}=9,5$  Hz); 5,18 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}}=1,8$  Hz,  $J_{\text{trans}}=17,8$  Hz); 5,75 (dd, 1H,  $J_{\text{cis}}=9,5$  Hz,  $J_{\text{trans}}=17,8$  Hz). E 07.

IV (filme), freq. máx. ( $1/\text{cm}$ ): 3500; 3040; 3020-2800; 1660; 1470-1300; 980. E 08.

M/z 184 (7 %,  $\text{M}^+$ ), 166 (17 %,  $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 7-ACETOXI-7-VINIL-1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECANO (64)

A uma mistura de 334 mg (3,34 mmol) de trietilamina, 55 mg (0,46 mmol) de DMAP e 282 mg (2,77 mmol) de anidrido acético, adiciona-se 256 mg (1,39 mmol) do álcool descrito acima. Depois de 24 horas de agitação sob argônio, adiciona-se éter etílico e neutraliza-se com HCl 0,1 M. Extrai-se a fase aquosa com éter, e neutraliza-se com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . Seca-se ( $\text{MgSO}_4$ ) e evapora-se o éter. Purifica-se com cromatografia de camada delgada usando-se éter etílico-hexano (1:2,  $R_f=0,6$ ). Rendimento: 73,8 %.



RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,20-2,15 (m, 6H); 1,90 (s, 3H); 2,30 (s, 2H); 3,90 (d, 4H); 5,10 (m, 1H); 5,70 (m, 1H); 6,10 (m, 1H). E 09

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3040; 3010-2800; 1735; 980. E 10.

#### DIMETILFENIL-[2-(3,3-ETILENODIOXI-CICLOHEXILIDENIL)ETIL]SILANO (65)

A solução do disililcianocuprato (59) (1,3 mmol) a 0 °C é adicionado o acetato descrito acima (100 mg; 0,44 mmol) em 1 ml de THF seco gota a gota. Depois de 3 horas agitando-se a 0 °C deixa-se agitar mais 13 horas a temperatura ambiente. Despeja-se a mistura reacional numa solução saturada de cloreto de amônio e extrai-se com hexano (2 x volume da solução), lava-se com solução saturada de cloreto de amônio (mesmo volume da solução), neutraliza-se com solução saturada de bicarbonato de sódio (1/2 volume da solução), lava-se com água (1/2 volume da solução), seca-se com sulfato de magnésio e evapora-se o solvente. Purifica-se com cromatografia de camada delgada (éter etílico-hexano, 1:1, R<sub>F</sub>=0,56). Rendimento 80 %.

RMP (CCL<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 0,25 (s, 6H); 1,30-1,70 (m, 6H); 1,70-2,00 (m, 2H); 2,09 (s, 2H); 3,82 (d, 4H); 5,10 (m, 1H); 7,10-7,40 (m, 5H). E 11.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3030; 3000-2810; 1250; 1085; 840. E 12.

## **METIL-LÍTIO (115)**

Em um balão de duas bocas equipado com funil de adição e condensador, sob argônio, coloca-se 0,78 g (111 mmol) de lítio em pedaços pequenos e 5 ml de éter etílico anidro. Adiciona-se alguma gotas de iodeto de metila para iniciar a reação. Aquece-se. Após o início da reação, adiciona-se mais 10 ml de éter. O restante dos 3,2 ml iniciais de iodeto de metila (51 mmol), em 15 ml de éter seco, é adicionado gota a gota. Esta quantidade de metil-lítio é preparada para 31 mmol das cetonas utilizadas neste trabalho.

## **1-METIL-2-CICLOHEXEN-1-OL (117)<sup>45</sup>**

Adiciona-se a solução de MeLi descrita acima a uma solução de 3 g (31,2 mmol) de 2-ciclohexen-1-ona (113) (Aldrich) em 40 ml de éter anidro a - 78 °C gota a gota. Depois de 4 horas deixa-se a temperatura subir e agita-se durante uma hora a temperatura ambiente. Adiciona-se 20 ml de água gota a gota. As fases são separadas e a fase aquosa é extraída com duas porções de 20 ml de éter. As fases orgânicas combinadas são lavadas com 2 porções de 20 ml de água e secas com sulfato de magnésio. O solvente é evaporado a pressão reduzida. Rendimento: 89,2 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,22 (s, 3H); 1,30-2,10 (m, 6H); 2,40 (m, 1H); 5,58 (s, 2H). E 13.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3400; 3010; 3000-2810; 1700; 1470-1310; 1120; 910; 850; 740. E 14.

### 1-ACETÓXI-1-METIL-2-CICLOHEXENO (66 a)

Em um balão de 500 ml sob argônio coloca-se 1,2 g (9,8 mmol) de DMAP, 7,25 g (72,5 mmol) de trietilamina e 6,1 g (60 mmol) de anidrido acético. Adiciona-se a esta mistura 2,8 g (25 mmol) do álcool descrito acima e agita-se por 24 horas. Após esse tempo adiciona-se éter etílico seguido de HCl 0,1 M até a neutralização. Extrai-se a fase aquosa com éter e lava-se o extrato com solução saturada de bicarbonato de sódio e água. Seca-se a fase orgânica (sulfato de magnésio) e evapora-se a vácuo. Rendimento: 70 %.

RMP ( $\text{CCl}_4$ ), desl. quím. (ppm): 1,50 (s, 3H); 1,40-2,40 (m, 6H); 1,90 (s, 3H); 5,70 (dt, 1H); 6,05 (d, 1H). E 15.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3020; 3000-2810; 1730; 1650; 1250. E 16

### 3-METIL-2-CICLOHEXEN-1-ONA (126)''

Coloca-se 130 g (0,1 mol) de acetoacetato de etila, 15 g (0,5 mol) de paraformaldeído em pó e 5 g (5,8 ml) de piperidina em um balão de 500 ml. Permite-se a reação iniciar a temperatura ambiente. Depois de 5 minutos o balão começa a aquecer-se e o paraformaldeído começa a dissolver-se. Depois que a mistura está homogênea aquece-se em um ba-

nho de água por uma hora . Dissolve-se o produto em uma mistura de 300 ml de ácido acético glacial, 30 ml de ácido sulfúrico concentrado e 200 ml de água e aquece-se a solução sob refluxo por 6 horas. Adiciona-se uma solução de 254 g de hidróxido de sódio em 700 ml de água cuidadosamente com resfriamento da mistura. Extrai-se com três porções de 150 ml de éter, seca-se e evapora-se a vácuo. Destila-se a 25 mmHg e coleta-se fração de 95 °C. Rendimento: 39 %.

RMP (CCL<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,95 (s, 3H); 1,80-2,50 (m, 6H); 5,70 (s, 1H). E 17.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3010; 3000-2800; 1660; 1430. E 18.

### 1,3-DIMETIL-2-CICLOHEXEN-1-OL (128)

A 3,4 g (31,2 mmol) da cetona (126) em 40 ml de éter anidro a -78 °C é adicionada a solução de metil-lítio (34,3 mmol) descrita anteriormente, gota a gota. Depois de 4 horas deixa-se a mistura reacional aquecer até a temperatura ambiente e agita-se durante mais uma hora. Adiciona-se 20 ml de água gota a gota e extrai-se a fase aquosa com 2 porções de 20 ml de éter. As fases orgânicas combinadas são lavadas com duas porções de 20 ml de água e secas com sulfato de magnésio. O solvente é removido a pressão reduzida. Rendimento: 86 %.

RMP (CCL<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,20 (s, 3H); 1,40-2,00 (m, 6H); 1,65 (s, 3H); 2,15 (s, 1H); 5,28 (s, 1H). E 19.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3325; 3015; 3000-2800; 1665; 1470-1310; 1105; 905; 835; 730. E 20.

#### 1-ACETOXI-1,3-DIMETIL-2-CICLOHEXENO (66 b)

Em um balão sob argônio coloca-se 40 mg (0,328 mmol) de DMAP, 240 mg (2,4 mmol) de trietilamina e 203 mg (1,99 mmol) de anidrido acético a temperatura ambiente. Adiciona-se a esta mistura 126 mg (1 mmol) do álcool (128) e agita-se por 24 horas. Após esse tempo adiciona-se éter etílico seguido de HCl 0,1 M gota a gota. Extrai-se com éter e lava-se o extrato com solução saturada de bicarbonato de sódio e água. Seca-se e evapora-se a vácuo. Rendimento: 70 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,45 (s, 3H); 1,65 (s, 3H); 1,82 (s, 3H); 1,40-2,00 (m, 6H); 5,78 (s, 1H). E 21

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3020; 3000-2810; 1730; 1650; 1250. E 22

#### 2-(1-CICLOHEXENIL)-2-PROPANOL (133)<sup>95</sup>

A uma solução de 3,4 g (27,4 mmol) de 1-acetilciclohexeno em 160 ml de éter seco adiciona-se a solução de metil-lítio descrita anteriormente a -76 °C. Deixa-se a temperatura subir até a temperatura ambiente e agita-se mais 2,5 horas. Adiciona-se água gelada e extrai-se o produto com éter. Rendimento: 90 %.

RMP ( $\text{CCl}_4$ ), desl. qufm. (ppm): 1,22 (s, 6H); 1,20-2,20 (m, 9H); 5,60 (m, 1H). E 23.

IV (filme), freq. máx. ( $1/\text{cm}$ ): 3400; 3020; 3000-2800; 1670; 1470-1330; 1150; 920. E 24.

#### TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DE 1,3-DIMETIL-1-MESILÓXI-2-CICLOHEXENO (149)

A uma solução do álcool (128) (100 mg) em diclorometano (4 ml) contendo 121 mg de trietilamina, entre 0 e 10 °C, é adicionado cloreto de metanosulfonila (101 mg) durante aproximadamente 10 minutos. Agita-se por mais quinze minutos. A mistura reacional é transferida a um funil de separação com a ajuda de mais diclorometano. A mistura é primeiro extraída com água gelada, seguido por ácido clorídrico 10 % gelado, solução saturada de bicarbonato de sódio, e salmoura. Seca-se e evapora-se a vácuo.

#### 2-ACETÓXI-2-(1-CICLOHEXENIL) PROPANO (69)

Em um balão sob argônio coloca-se 0,5 g (4,1 mmol) de DMAP, 3,0 g (30 mmol) de trietilamina e 2,54 g (24,9 mmol) de anidridoacético a temperatura ambiente. Adiciona-se a esta mistura 1,75 g (12,5 mmol) do álcool (133) e agita-se por 24 horas. Após esse tempo, adiciona-se éter e neutraliza-se com HCl 0,1 M. Extrai-se com éter e lava-se o extrato com solução saturada de bicarbonato de sódio, e a seguir com água. Seca-se e evapora-se a vácuo. Rendimento: 75 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,20-2,30 (m, 8H); 1,45 (s, 6H); 1,90 (s, 3H); 5,55 (m, 1H). E 25.

IV (filme), freq. máx (1/cm): 3025; 3010-2810; 1740; 1670; 1250. E 26.

#### 1,4-DIOXASPIRO[4.4]NON-6-ENO (105)<sup>27</sup>

A uma solução de 0,1 mol de ciclopentanona em 125 ml de etileno-glicol, a temperatura ambiente, é adicionada uma pequena porção de bromo. Aquece-se a solução até que a reação é iniciada. O restante dos 16 g de bromo é adicionado entre 15 e 20 °C a uma taxa em que se mantém uma leve coloração de bromo. A mistura reacional é colocada em uma mistura de 25 g de carbonato de sódio anidro e 100 ml de hexano. Depois de continuar a agitação por vários minutos, aproximadamente 125 ml de água é adicionada, a fase orgânica separada e seca, e o hexano é evaporado a pressão reduzida.

O produto da reação bruto é refluxado com 500 ml de metanol e 12,5 g de NaOH por 3 horas. A mistura reacional é colocada em 100 ml de água saturada com NaCl e o produto é extraído com 2 porções de 100 ml de hexano. Os extratos são combinados e secos, e o hexano é evaporado sob pressão reduzida. O resíduo é destilado (90 °C, 25 mmHg). Rendimento: 50 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,52-2,80 (m, 4H); 3,83 (s, 4H); 5,56 (m, 1H); 5,93 (m, 1H). E 27.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3025; 3010-2830; 1715; 1160; 950. E 28.

### 2-CICLOPENTEN-1-ONA (134)<sup>27</sup>

O produto da reação anterior é agitado com um volume três vezes menor de uma solução de ácido sulfúrico 1 % por um minuto. O produto é extraído com várias porções de éter, os extratos são lavados com solução diluída de bicarbonato de sódio, secos, e o éter é evaporado. Rendimento: 30 %.

RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 1,00-2,80 (m, 4H); 6,05 (m, 1H); 7,52 (m, 1H). E 29.

IV (filme), freq. máx. (1/cm): 3000-2850; 1710; 1590; 760. E 30.

### 3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA (138)<sup>27</sup>

Acetonilacetona (6 g) é rapidamente adicionada a uma solução em ebulição de NaOH (0,5 g) em água (0,05 l). Depois de refluxar por quinze minutos a solução marrom escura é rapidamente resfriada à temperatura ambiente, saturada com sal, e extraída três vezes com éter etílico. Os extratos são lavados com água, secos e evaporados. Destila-se a 50 mmHg coletando-se a fração de 70-84 °C. Rendimento 15 %.



RMP (CCl<sub>4</sub>), desl. quím. (ppm): 2,15 (s, 3H); 2,10-2,70 (m, 4H); 5,81 (s, 1H). E 31.

### 1,3-DIETIL-2-CICLOPENTEN-1-OL (140)

A uma solução de metil-lítio (4,2 mmol) em éter etílico seco a 0 °C, é adicionada 3,8 mmol da cetona ( ). Agita-se por 0,5 hora e extingue-se com solução saturada de cloreto de amônio. A fase etérea é separada, extrai-se a fase aquosa com éter, seca-se (sulfato de magnésio) e evapora-se a vácuo.

## BIBLIOGRAFIA

1. C. Eaborn, 'Organosilicon Compounds', Butterworths, London, 1-166 (1960).
2. E. W. Colvin, 'Silicon in Organic Synthesis', Butterworths, London (1981).
3. C. Eaborn, R. W. Bott, 'Organometallic Compounds of the Group IV Elements', Ed. McDiarmid, A. G., 1, part 1, 105-536, Marcel Dekker, New York (1968).
4. T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis*, 761 (1979).
5. D. Seyferth, K. R. Wursthorn, R. E. Mammarella, *J. Org. Chem.*, **42**, 3104 (1977).
6. I. Ojima, M. Kumagai, Y. Miyzawa, *Tetrahedron Lett.*, 1385 (1977).
7. I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.*, **134**, C6 (1977).
8. R. Calas, J. Dunogues, *J. Organomet. Chem Rev.* **2**, 277 (1976).
9. J. Dunogues, R. Calas, J. Dédier, F. Pisciotto, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 51 (1976).
10. M. Laguerre, J. Dunogues, R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 57 (1978).
11. I. Fleming, A. Percival, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 681 (1976); 178 (1978).
12. I. Fleming, N. K. Terrett, *J. Organomet. Chem.*, **264**, 99 (1984).
13. J. Slutsky, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8678 (1973).
14. J. K. Rasmussen, *Synthesis*, 91 (1977).
15. I. Fleming, D. Marchi Jr., *Synthesis*, 560 (1981).
16. I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1805 (1984).

17. B. H. Lipshutz, *Synthesis*, 325 (1987).
18. I. Fleming, F. Roessler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 276 (1980).
19. I. Fleming, F. J. Pulido, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1010 (1986).
20. I. Fleming, D. J. Waterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, 1809 (1984).
21. W. Bernhard, I. Fleming, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 28 (1984).
22. M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7162 (1982).
23. G. Hofle, W. Steglich, H. Vorbruggen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 569 (1978).
24. K. A. Andrianov, N. V. Delazan, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **122**, 393 (1958).
25. D. J. Ager, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 177 (1978).
26. E. Hennege, N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.*, **12**, P5 (1968).
27. E. W. Garbisch Jr., *J. Org. Chem.*, **30**, 2118 (1965).
28. T. D. Johnson, W. T. Stolle, *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **21**, 237 (1984).
29. T. R. Hoye, M. J. Kurth, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4769 (1983).
30. R. L. Carney, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2549 (1974).
31. V. Bhushan, S. Chandrasekaran, *Synt. Commun.*, **14**, 339 (1984).
32. J. March, "Advanced Organic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, Third Ed., 790 (1985).
33. W. S. Johnson, J. D. Bass, K. L. Williamson, *Tetrahedron*, **19**, 861 (1963).

34. W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev.*, **3**, 61-134 (1968).
35. H. C. Brown, P. Geoghegan Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1522 (1967).
36. F. G. Bordwell, M. L. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 993 (1966).
37. Y. D. Vankar, N. C. Chaudhuri, C. T. Rao, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 551 (1987).
38. J. C. Collins, W. W. Hess, *Org. Synth.*, **52**, 5 (1972).
39. G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, *Synthesis*, 394 (1976).
40. G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 422 (1953).
41. D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2843 (1962).
42. D. Seyferth, *Org. Synth. (Coll.)*, **4**, 258 (1963).
43. H. O. House, D. D. Traficante, *J. Org. Chem.*, **28**, 204 (1963).
44. K. D. Berlin, B. S. Rathore, M. Peterson, *J. Org. Chem.*, **30**, 226 (1965).
45. L. M. Libbey, A. C. Oehlschlager, L. C. Ryker, *J. Chem. Ecol.*, **9**, 1533 (1983).
46. G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1386 (1971).
47. F. C. Whitmore, G. W. Pedlow Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 758 (1941).
48. R. E. Lutz, W. G. Revely, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3184 (1941).
49. C. G. Swain, L. Kent, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 518 (1950).
50. D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. D*, 244 (1970).
51. Z. Hou, Y. Fujiwara, T. Jintoku, N. Mine, R. Yokoo, H. Taniguchi,

- J. Org. Chem.**, **52**, 3524 (1987).
52. R. G. Pearson, **J. Am. Chem. Soc.**, **85**, 3533 (1963).
53. O. A. Oehlschlager, P. Mishra, S. Dhami, **Can. J. Chem.**, **62**, 796 (1984).
54. A. Hassner, L. Krespi, V. Alexanian, **Tetrahedron**, **34**, 2075 (1978).
55. I. Fleming, A. P. Thomas, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 411 (1985).
56. W. C. Still, **J. Org. Chem.**, **41**, 3063 (1976).
57. C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, **J. Chem. Soc. C**, 2118 (1967).
58. C. L. Agre, W. Hilling, **J. Am. Chem. Soc.**, **74**, 3899 (1952).
59. H. J. Bestmann, **Pure Appl. Chem.**, **52**, 771 (1980).
60. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, **J. Am. Chem. Soc.**, **68**, 481 (1946).
61. E. W. Abel, M. O. Dunster, A. W. Waters, **J. Organomet. Chem.**, **49**, 287 (1973).
62. N. M. Sergeev, G. I. Arramenko, Y. A. Ustynuk, **J. Organomet. Chem.**, **22**, 79 (1970).
63. M. Laguerre, J. Dunogues, R. Calas, N. Duffaut, **J. Organomet. Chem.**, **112**, 51 (1976).
64. J. Sauer, R. Sustmann, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **19**, 779 (1980).
65. Y. A. Titov, **Russ. Chem. Rev.**, **31**, 267 (1962).
66. G. Stork, M. Jung, E. Colvin, Y. Noel, **J. Am. Chem. Soc.**, **96**, 3684 (1974).
67. T. Mukaiyama, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **16**, 817 (1977).
68. J. E. Nordlander, W. G. Young, J. D. Roberts, **J. Am. Chem. Soc.**, **83**, 494 (1961).

69. C. S. Johnson, M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1306 (1961).
70. H. Schwarz, N. Heinrich, T. Gaumann, R. Houriet, D. Stahl, J. Tabet, *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 215 (1983).
71. J. C. Rees, D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 948 (1981).
72. M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, **44**, 209 (1972).
73. F. R. Hartley, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, 333 (1967).
74. G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, 'Organometallic Compounds', Chapman and Hall, London, **2**, 20, 25 (1968).
75. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 485 (1946).
76. A. W. P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A*, **6**, 153 (1970).
77. I. Fleming, D. Marchi Jr., S. K. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2518 (1981).
78. W. C. Still, *J. Org. Chem.*, **41**, 3063 (1976).
79. G. Deleris, J. P. Pillot, J. C. Rayez, *Tetrahedron*, **36**, 2215 (1980).
80. C. Eaborn, T. A. Emokpae, V. I. Siderov, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1454 (1974); W. Hanstein, H. J. Berwin, T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 829 (1970).
81. G. Simons, M. E. Zandler, E. R. Talaty, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7869 (1976).
82. B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron*, **40**, 5005 (1984).
83. V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron*, **19**, 1939 (1963).

84. G. M. Whitesides, E. R. Stetronsky, C. P. Casey, J. S. Fillipo, J. Am. Chem. Soc., 92, 1426 (1970).
85. H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, J. Org. Chem, 17, 1630 (1952)
86. R. G. Pearson, C. P. Gregory, J. Am. Chem. Soc., 98, 4098 (1976).
87. K. R. Stewart, J. R. Lever, M. H. Whangbo, J. Org. Chem., 47, 1472 (1982).
88. B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, J. Org. Chem., 49, 3943 (1984).
89. B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, J. Am. Chem. Soc. 107, 3197 (1985).
90. A. Vogel, 'Textbook of Practical Organic Chemistry', Longman, 4th Ed., London,, 856 (1978).
91. S. Natelson, S. P. Gottfried, J. Am. Chem. Soc., 61, 1002 (1939).
92. P. Eilbracht, R. Jellite, P. Trabold, Chem. Ber., 119, 174 (1986).
93. R. K. Crossland, K. L. Servis, J. Org. Chem., 35, 3195 (1970).
94. H. M. R. Hoffmann, J. Chem. Soc., 6748 (1965).
95. J. A. Marshall, A. F. Greene, Tetrahedron, 25, 4185 (1969).
96. M. M. Kreevoy, R. W. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 3146 (1955)
97. R. M. Acheson, R. Robinson, J. Chem. Soc, 1127 (1952).
98. I. Chlú, H. Kohn, J. Org. Chem., 48, 2857 (1983).
99. V. A. Mironov, A. A. Akhrem, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 22, 38 (1973); Chemical Abstracts, 78, 442: 124103r.

ESPECTROS



BRUKER AW-DB

DATE 07-29-88

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 10.0 DB

GAIN 11.7 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

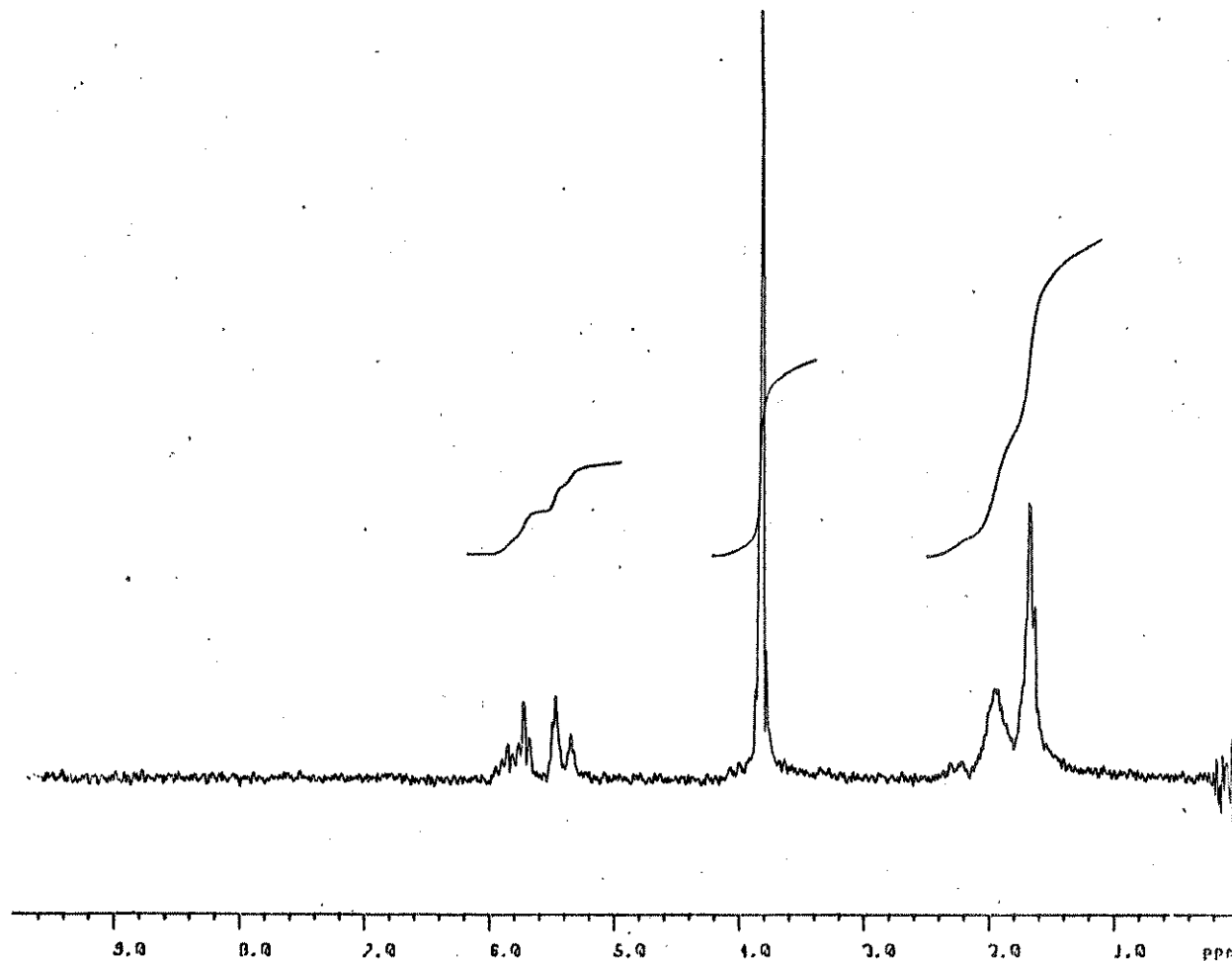
SCANS 1

LOCK:

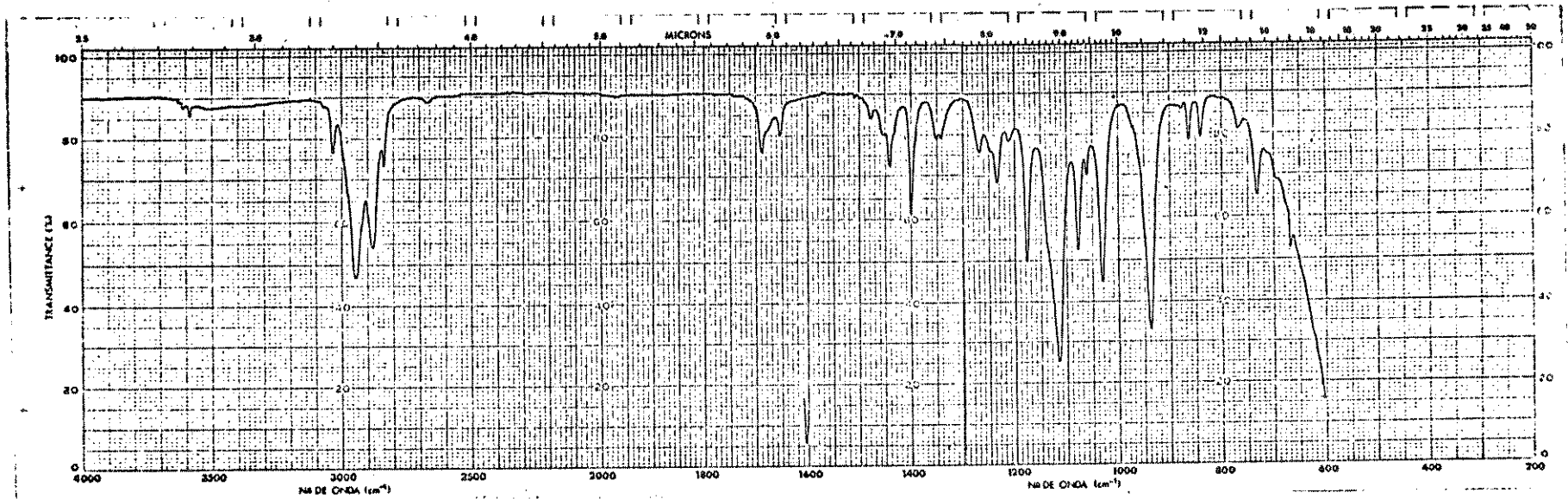
POWER 50.0 DB

GAIN 34.7 DB

10.00 HZ/CM



E 01 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (100)



E 02 IV (filme) Composto (100)

BRUKER AW-00

DATE 00-01-00

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 22.0 DB

GAIN 9.0 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

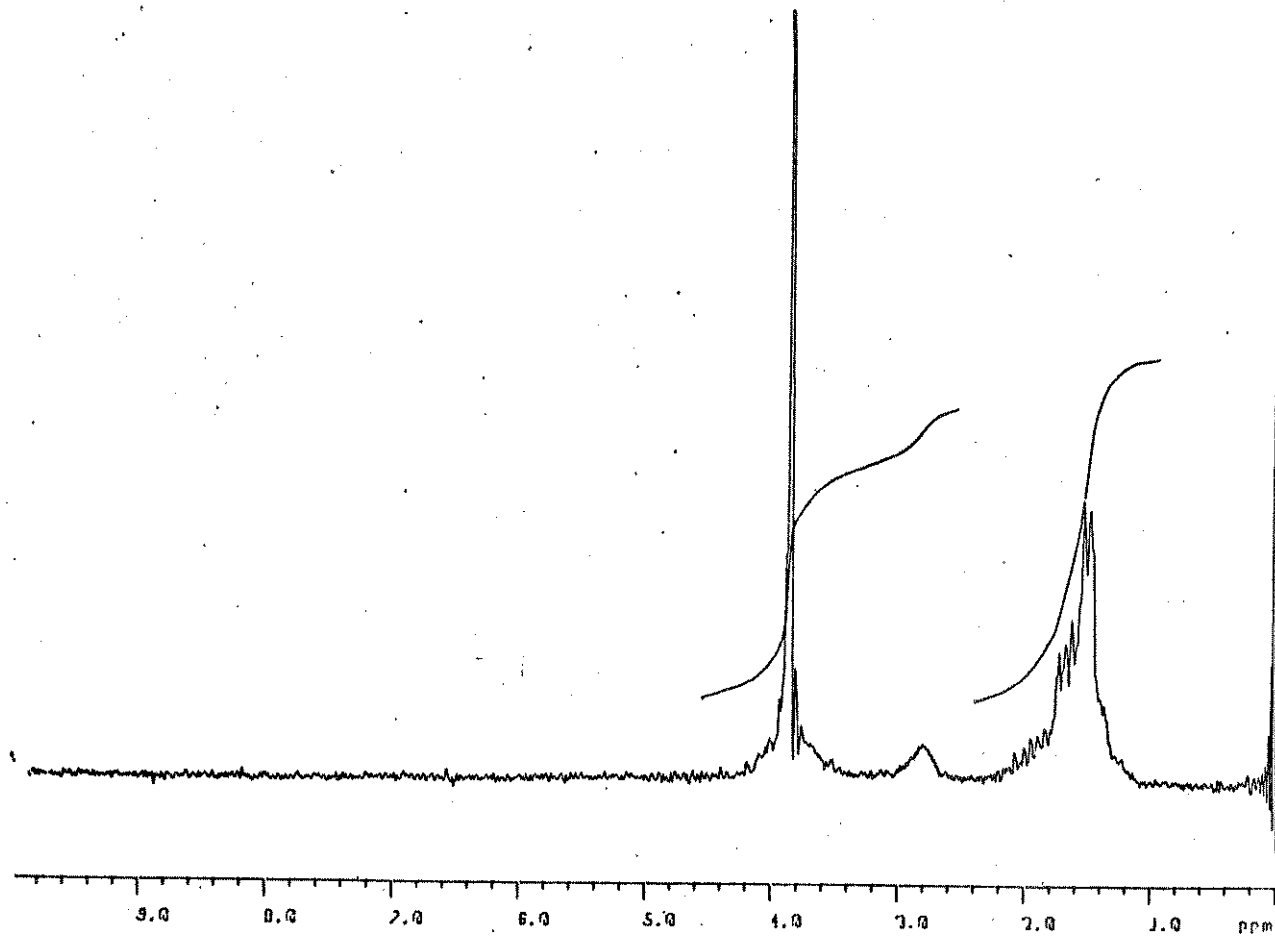
SCANS 1

LOCK:

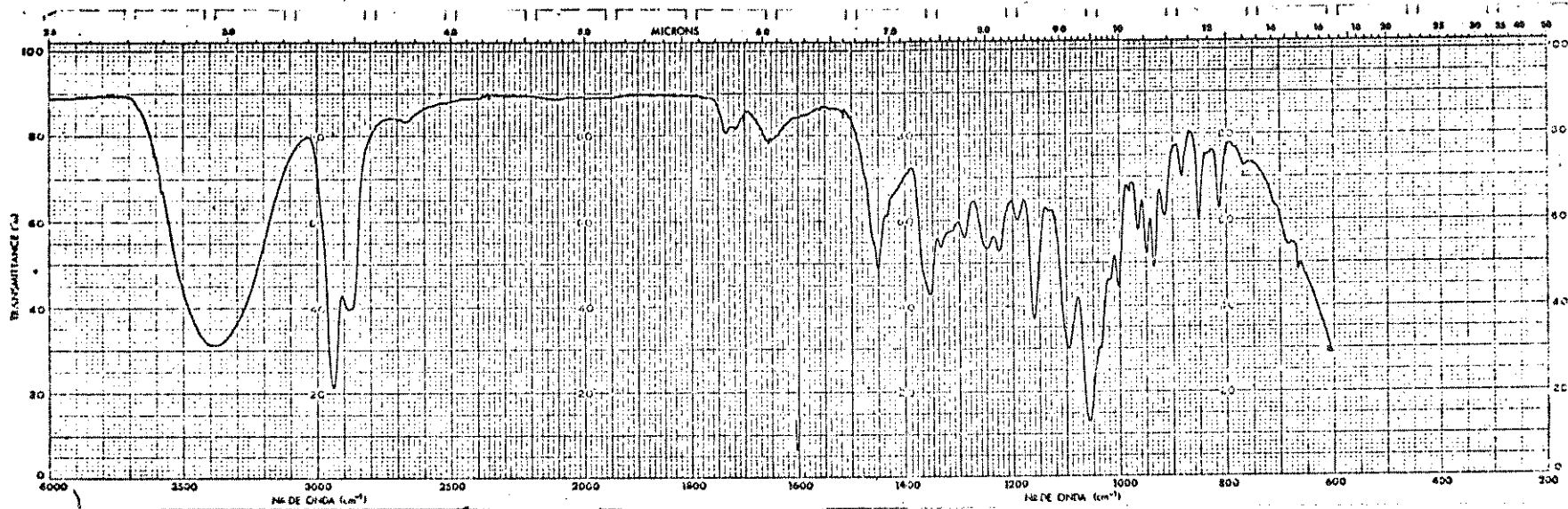
POWER 35.4 DB

GAIN 33.6 DB

40.00 HZ/CM



E 03 RMP (80 MHz, CCL<sub>4</sub>) Composto (103)



E 04 IV (filme) Composto (103)

BRUKER AW-88

DATE 88-05-08

SPECTRUM:

FINE 250.0 SEC

POWER 20.0 DB

GAIN 2.0 DB

LINE BROAD 0.3 HZ

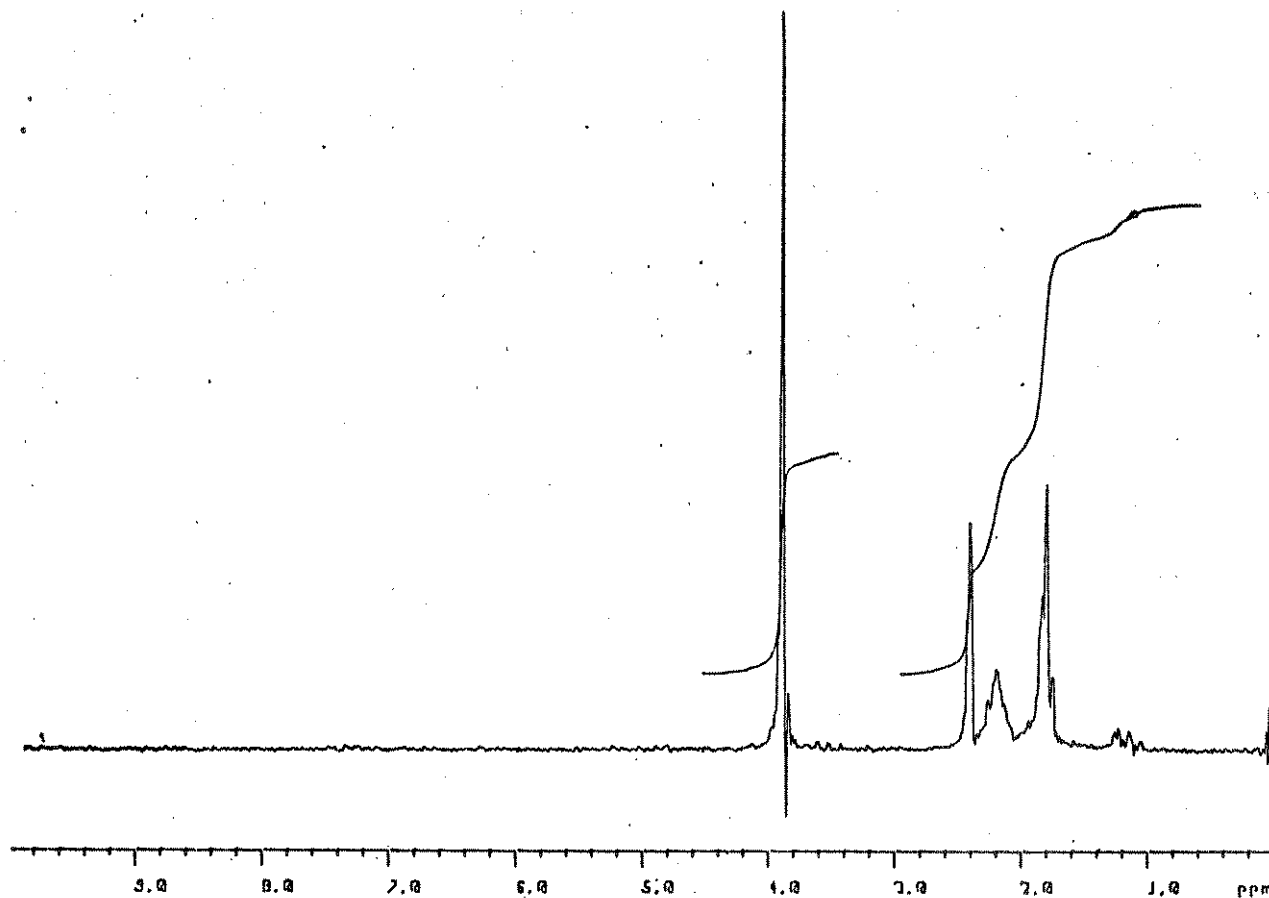
SCANS 1

LOCK:

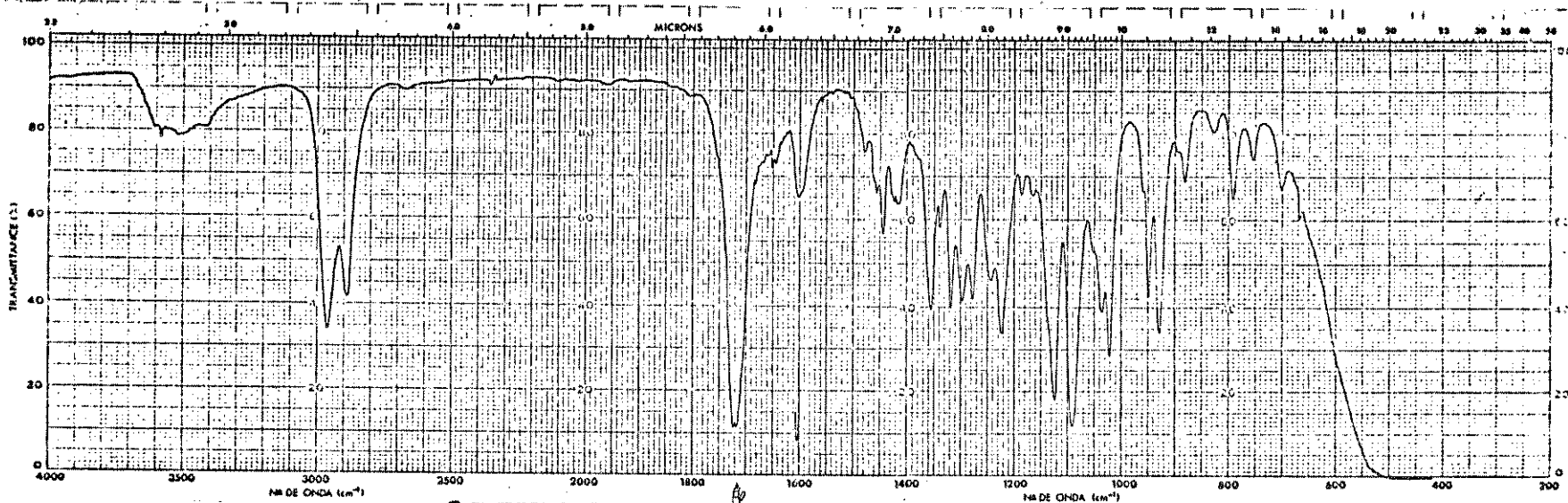
POWER 22.5 DB

GAIN 31.0 DB

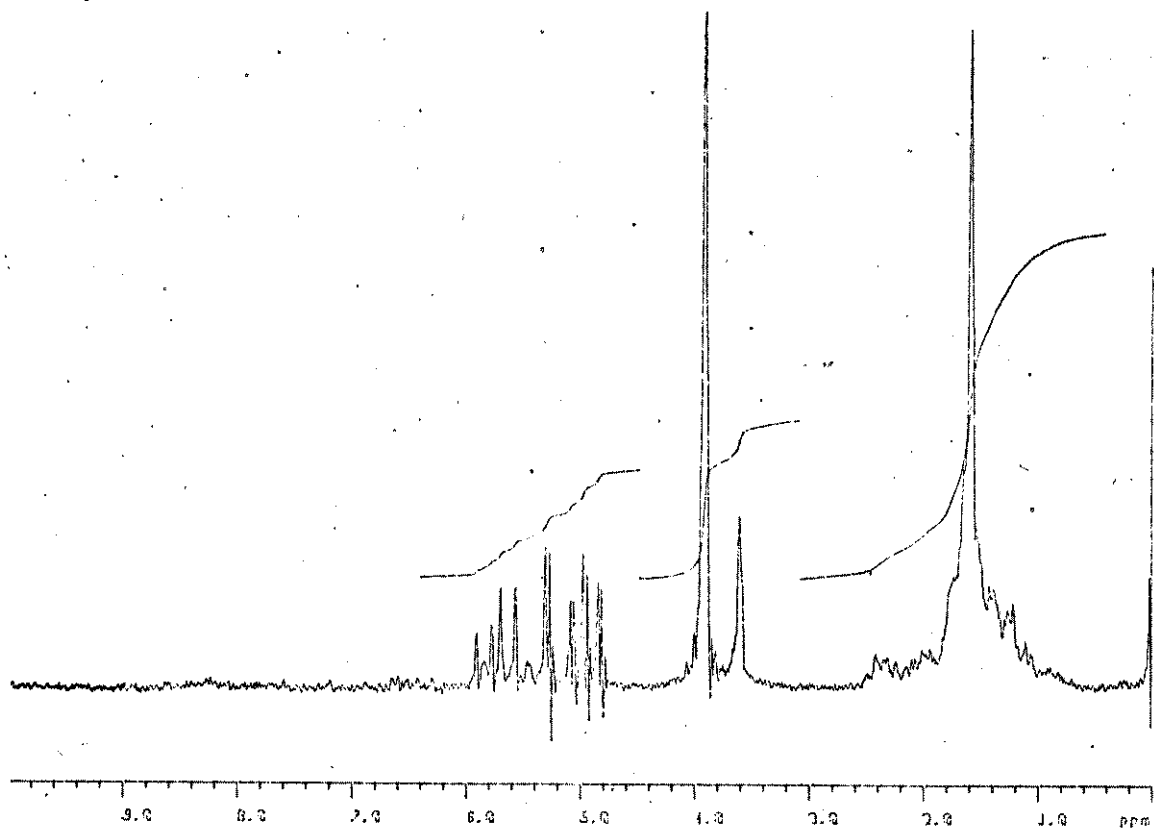
40.00 HZ/CM



E 05 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (106)



E 06 IV (filme) Composto (106)



BPUIP AW-02

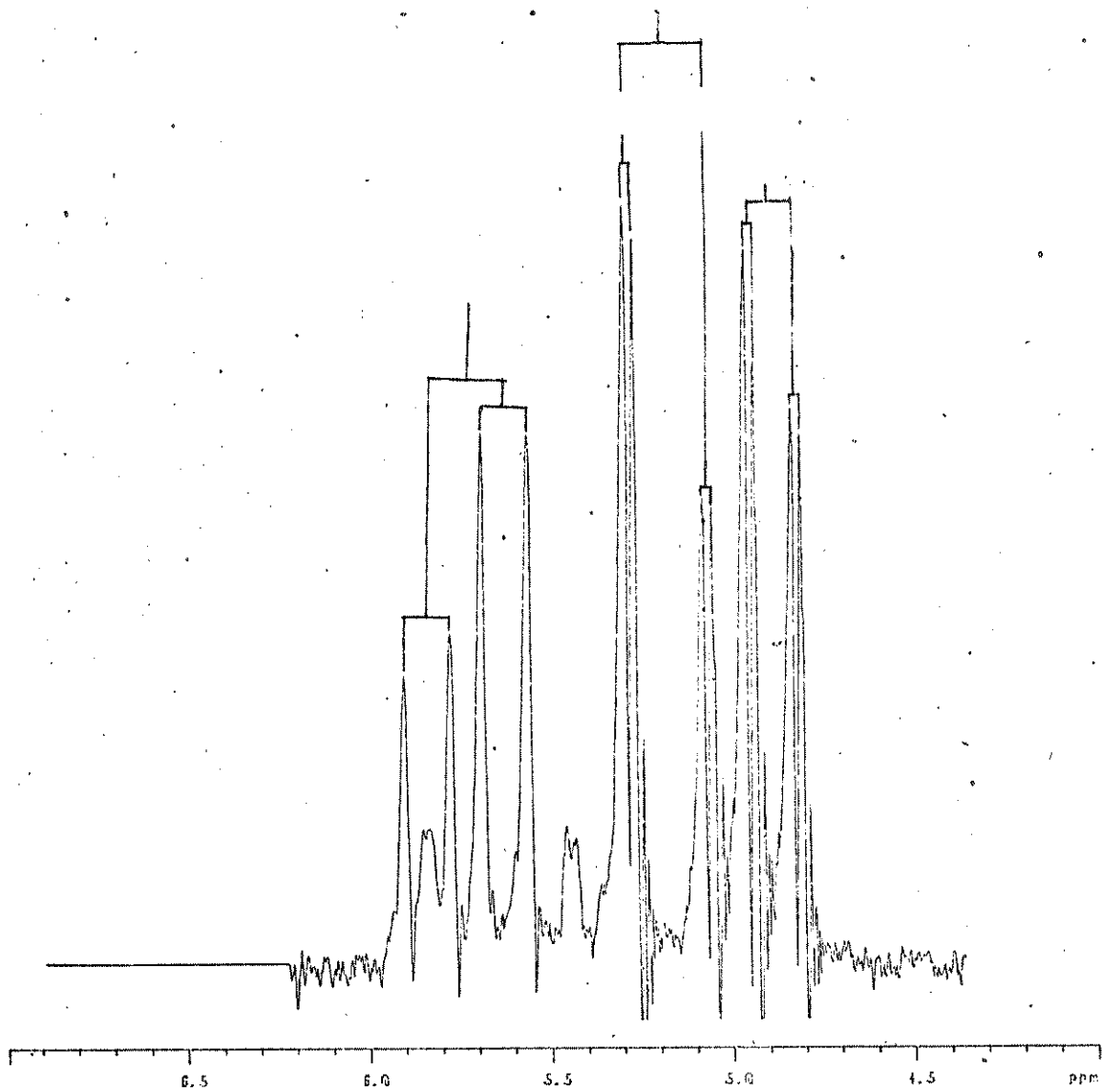
DATE 00-00-00

SPECTRUM:  
 TIME 251.0 SEC  
 POWER 32.0 DC  
 GAIN 12.0 DC  
 LINE BROAD 0.2 HZ  
 SCANS 2

LOCK:  
 POWER 38.0 DC  
 GAIN 100.1 DC

40.00 HZ/GH

E 07 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (110)



OPKIP 02-02

DATE 00-00-00

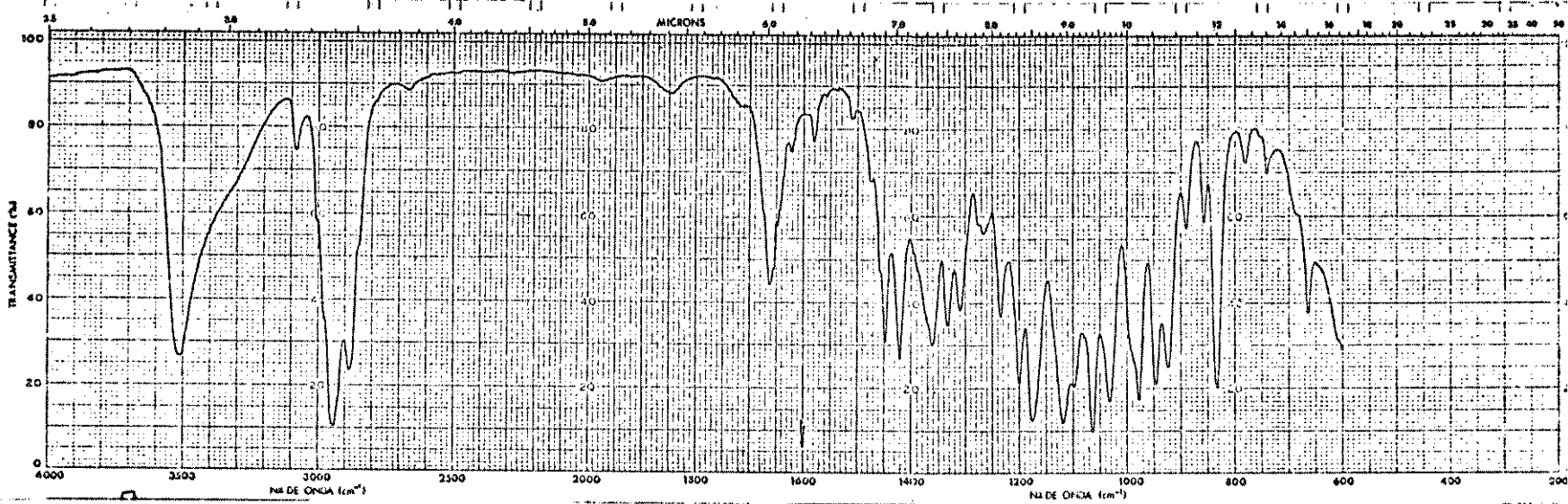
SPECTRUM:  
 TIME 051.0 SEC  
 POWER 32.3 DB  
 GAIN 12.3 DB  
 LINE BROAD 0.2 HZ  
 SCANS 2

LOCK:  
 POWER 34.9 DB  
 GAIN 32.4 DB

12.00 HZ/CM

E 07 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (110) (ampliação)





E 08 IV (filme) Composto (110)

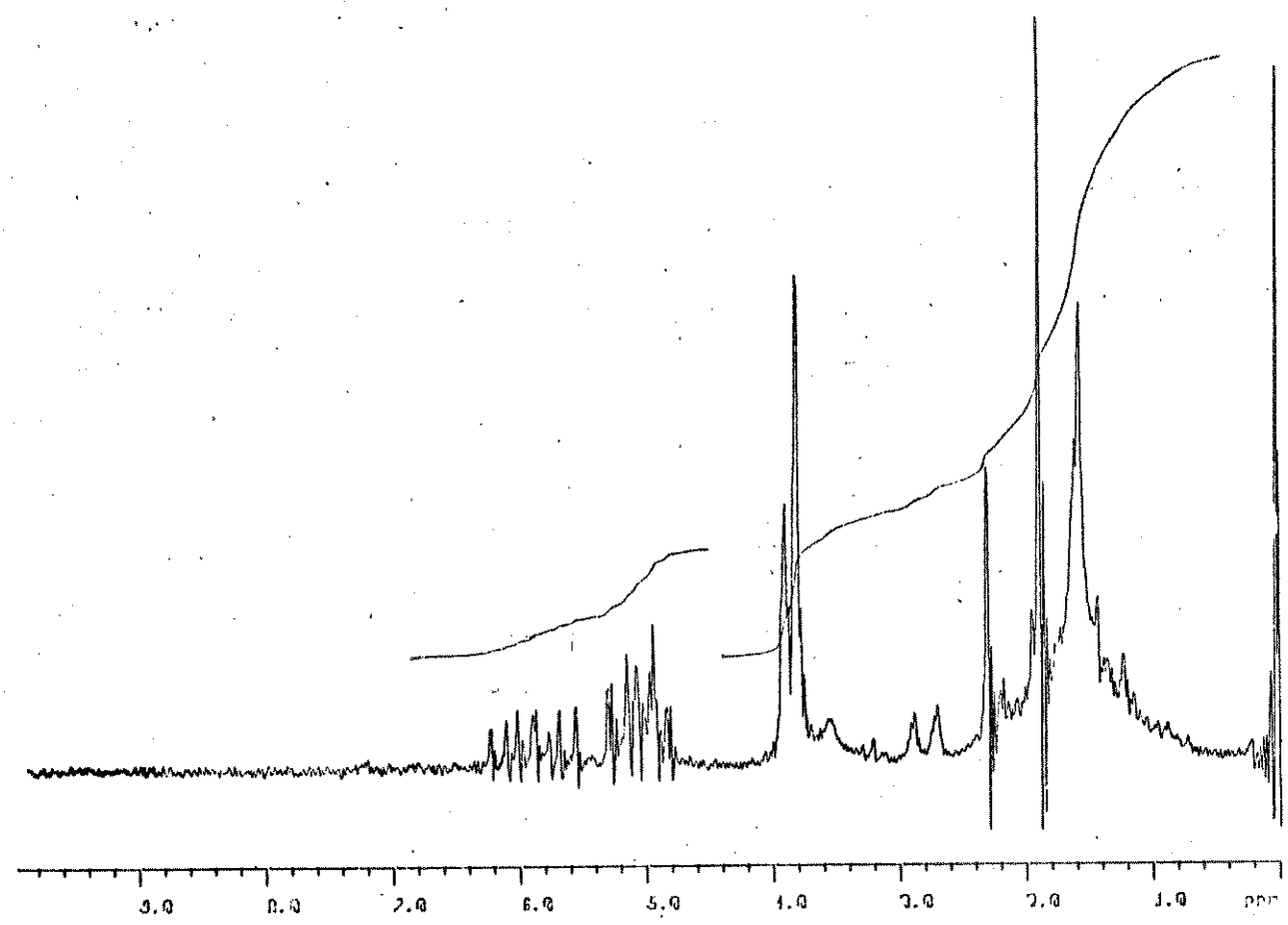
RESURFER 00-00

DATE 00-00-00

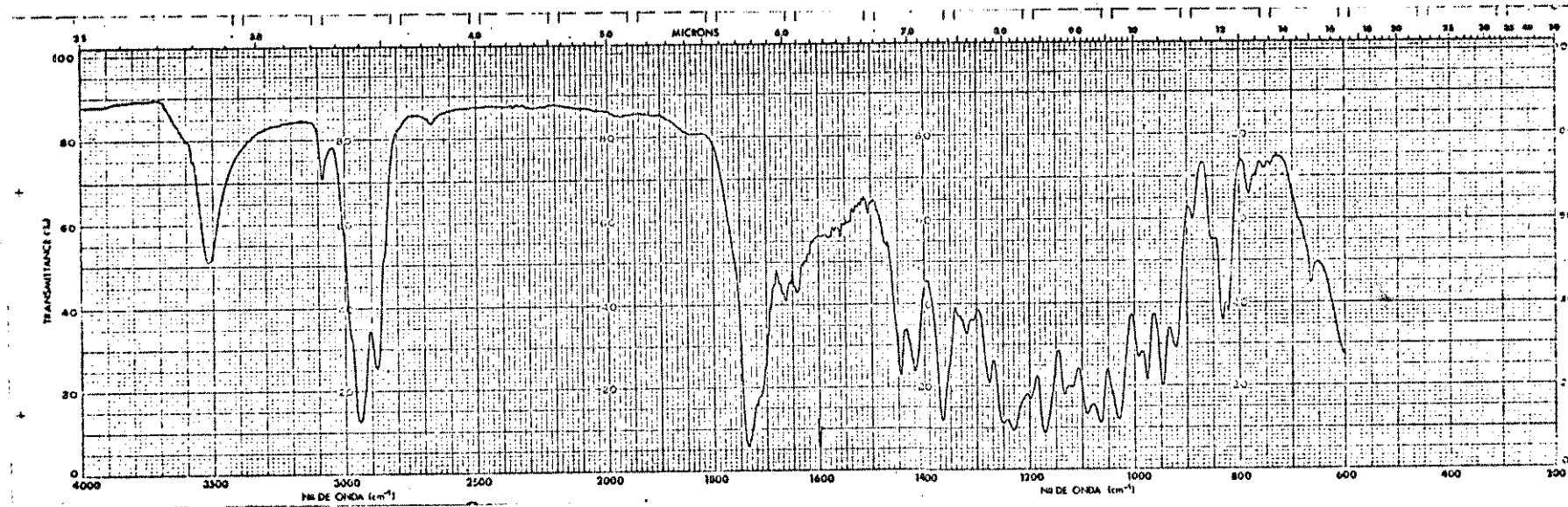
SPECTRUM:  
TIME 000.0 SEC  
POWER 00.0 DB  
GAIN 00.0 DB  
LINE BROAD 0.0 HZ  
SCANS 0

LOCK:  
POWER 00.0 DB  
GAIN 00.0 DB

10.00 HZ/CM



E 09 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (64)



E 10 IV (filme) Composto (64)

BRUKER AW-80

DATE 72-7J-88

SPECTRUM:

TIME 750.0 SEC

POWER 75.0 DB

GAIN 10.0 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

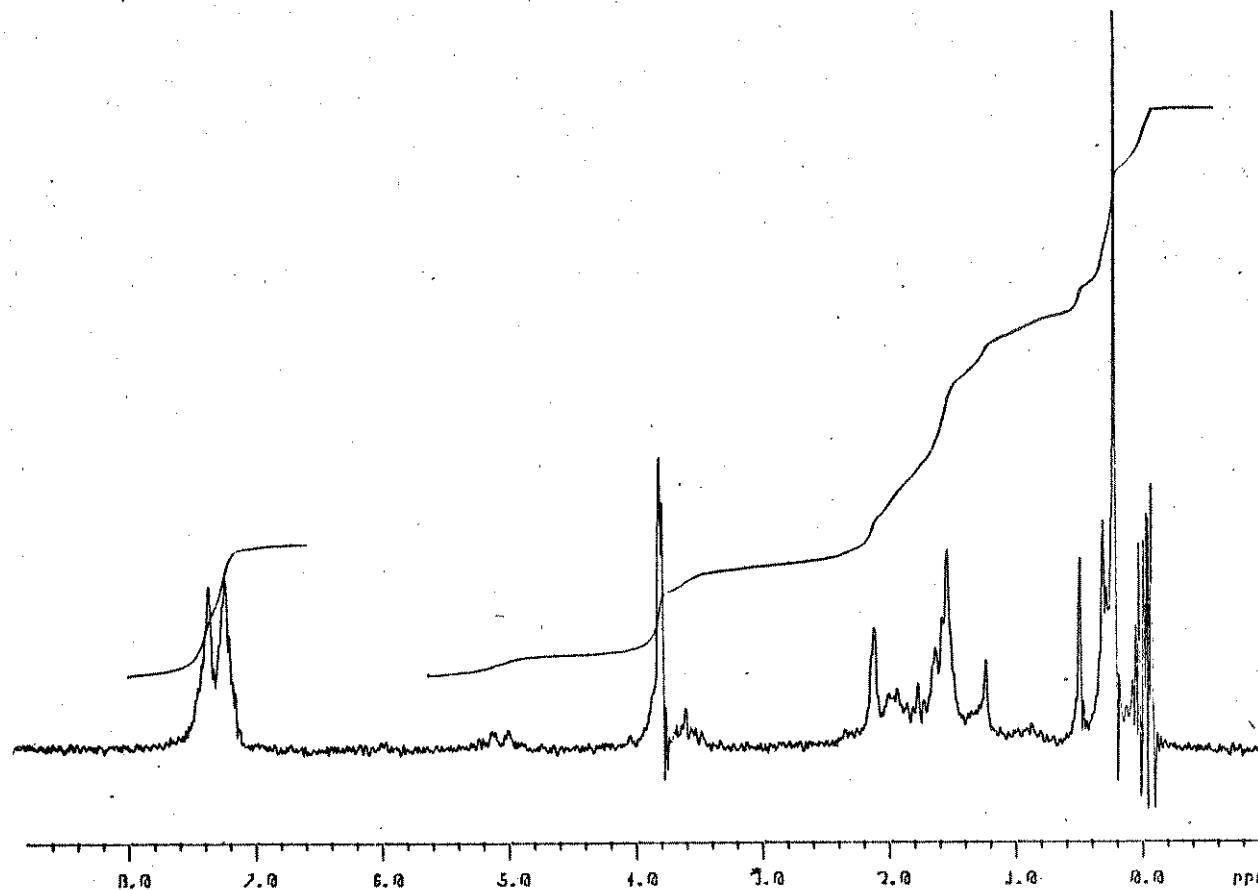
SCANS 1

LOCK:

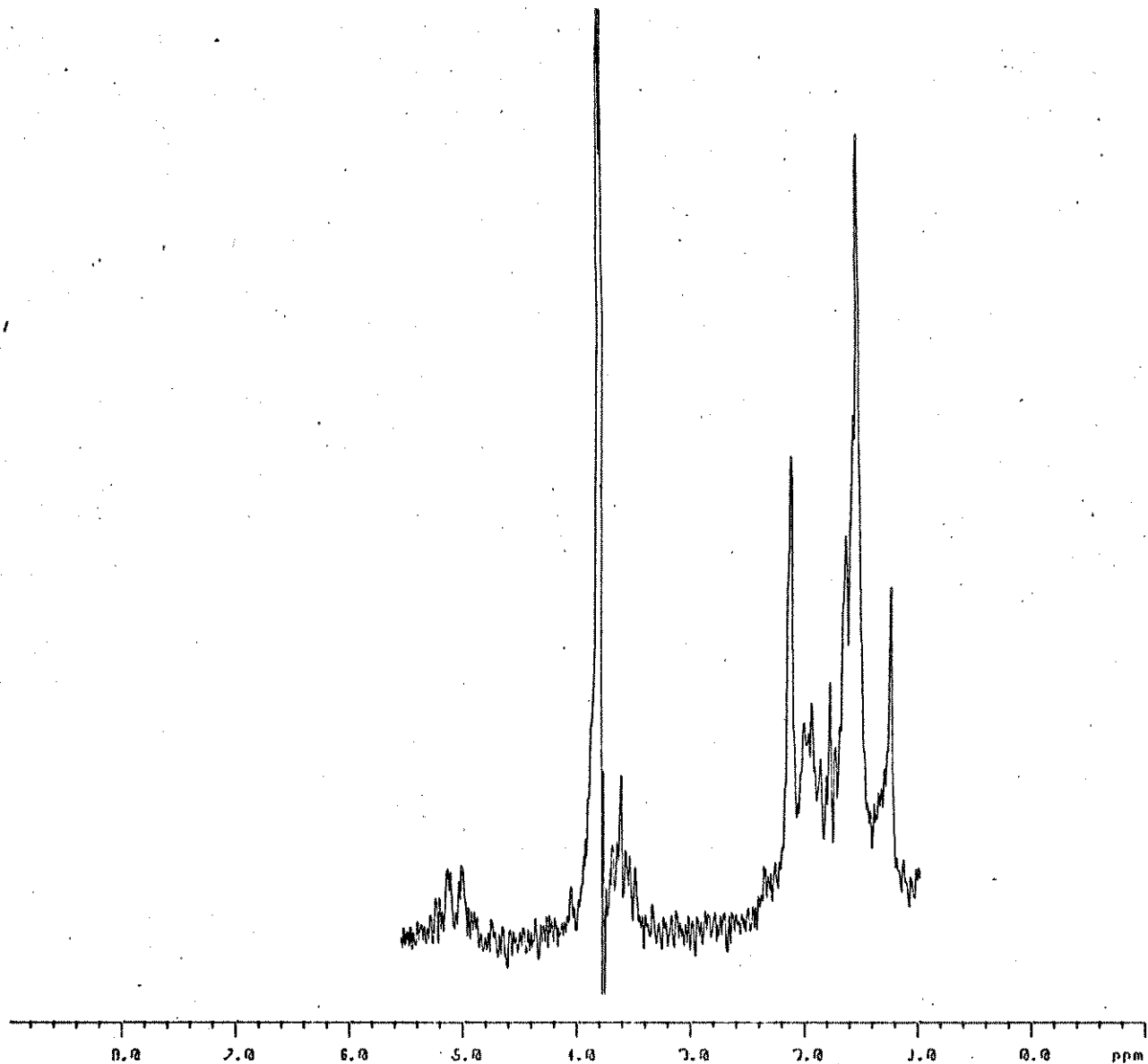
POWER 40.0 DB

GAIN 36.0 DB

40.00 HZ/CM



E 11 RMP (80 Mhz, CCl<sub>4</sub>) Composto (65)



BRUKER AW-80

DATE J2-21-88

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 25.0 DB

GAIN 10.0 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

SCANS 1

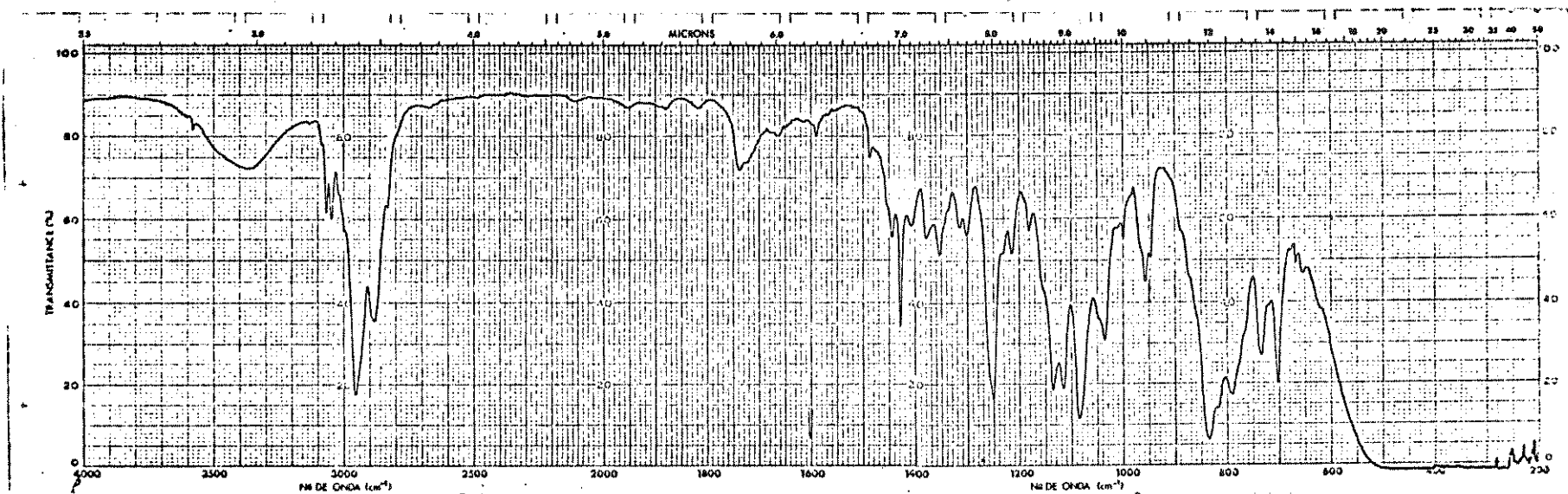
LOCK:

POWER 40.0 DB

GAIN 36.0 DB

40.00 HZ/CM

E 11 RMP (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) Composto (65) (ampliação)



E 12 IV (filme) Composto (65)

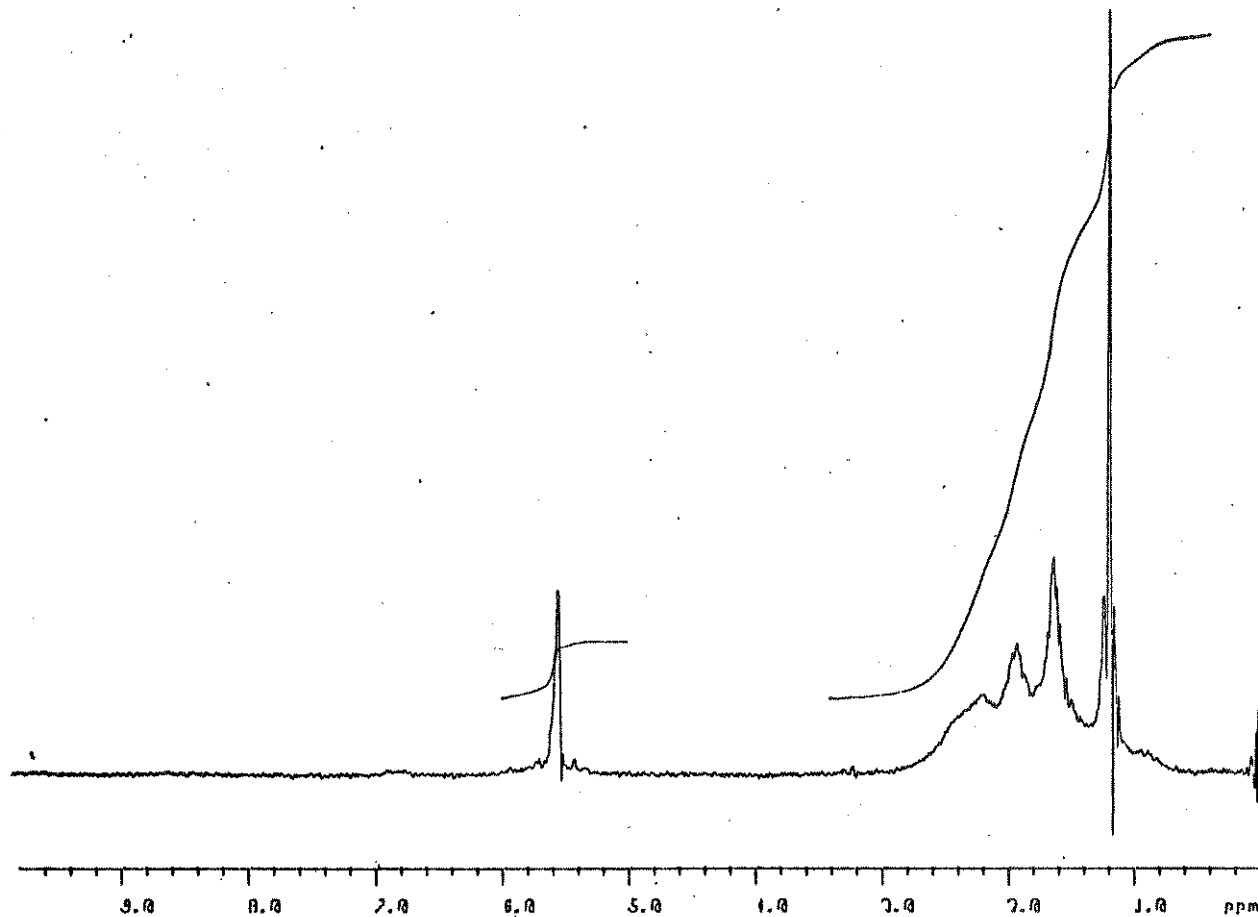
RUKER AW-00

DATE 12-27-00

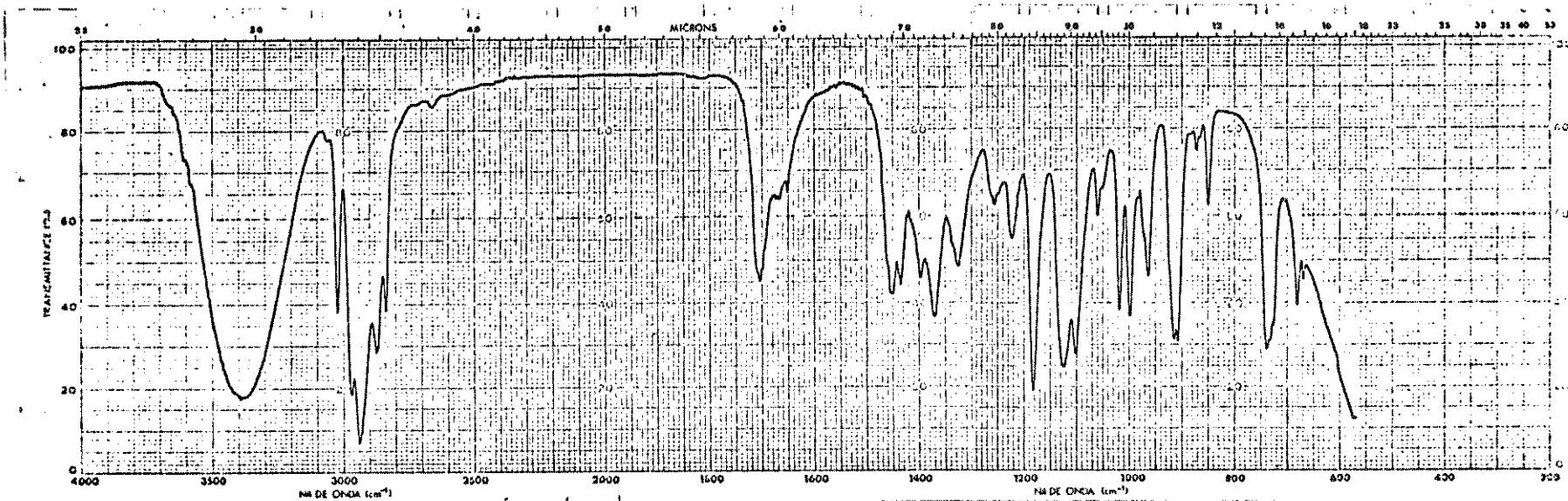
SPECTRUM:  
TIME 250.0 SEC  
POWER 25.0 DB  
GAIN 6.2 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK:  
POWER 40.5 DB  
GAIN 36.2 DB

40.00 HZ/CM

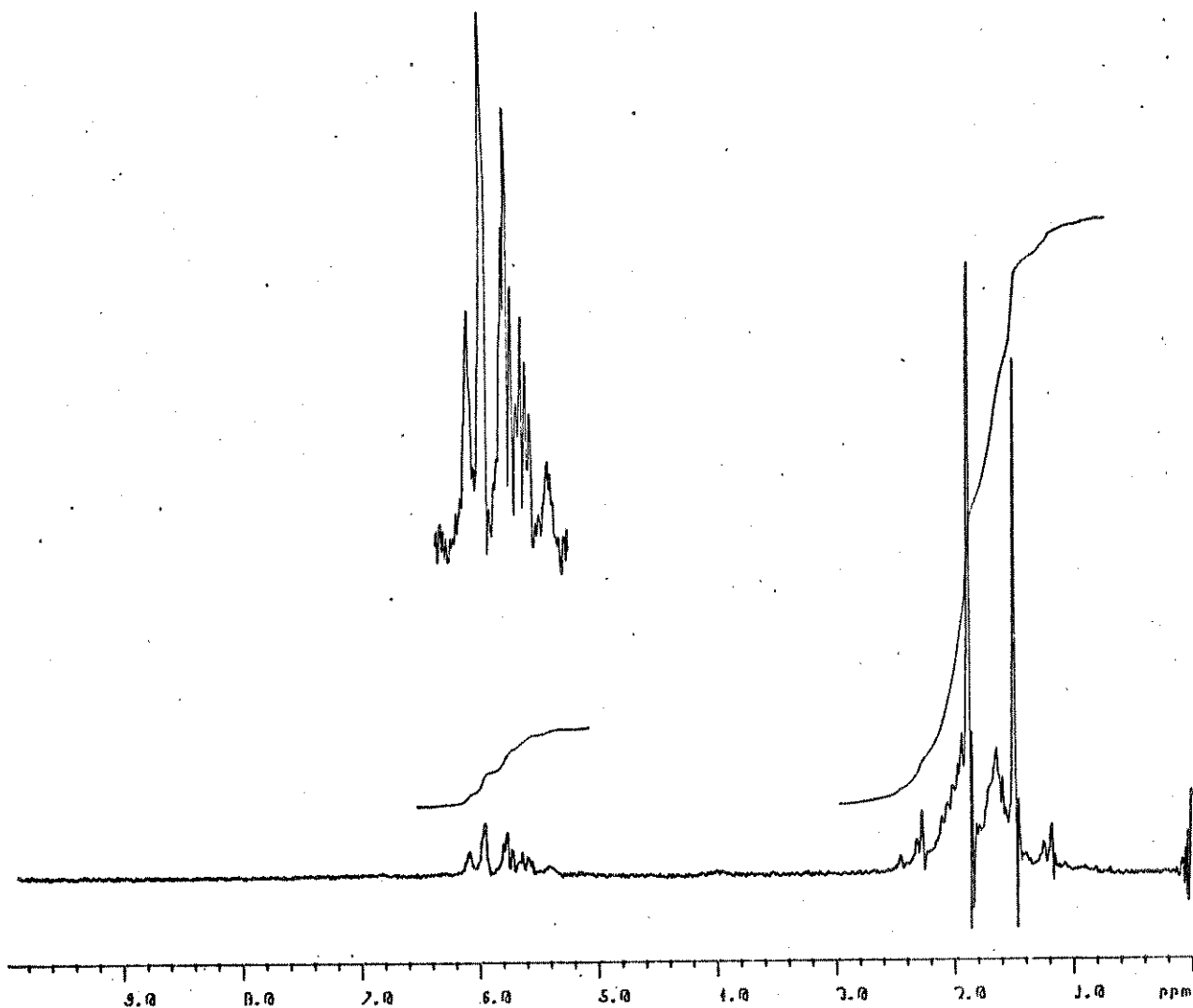


E 13 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (117)



E 14 IV (filme) Composto (117)





BRUKER AW-80

DATE 12-27-88

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 15.4 DB

GAIN 6.0 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

SCANS 1

LOCK:

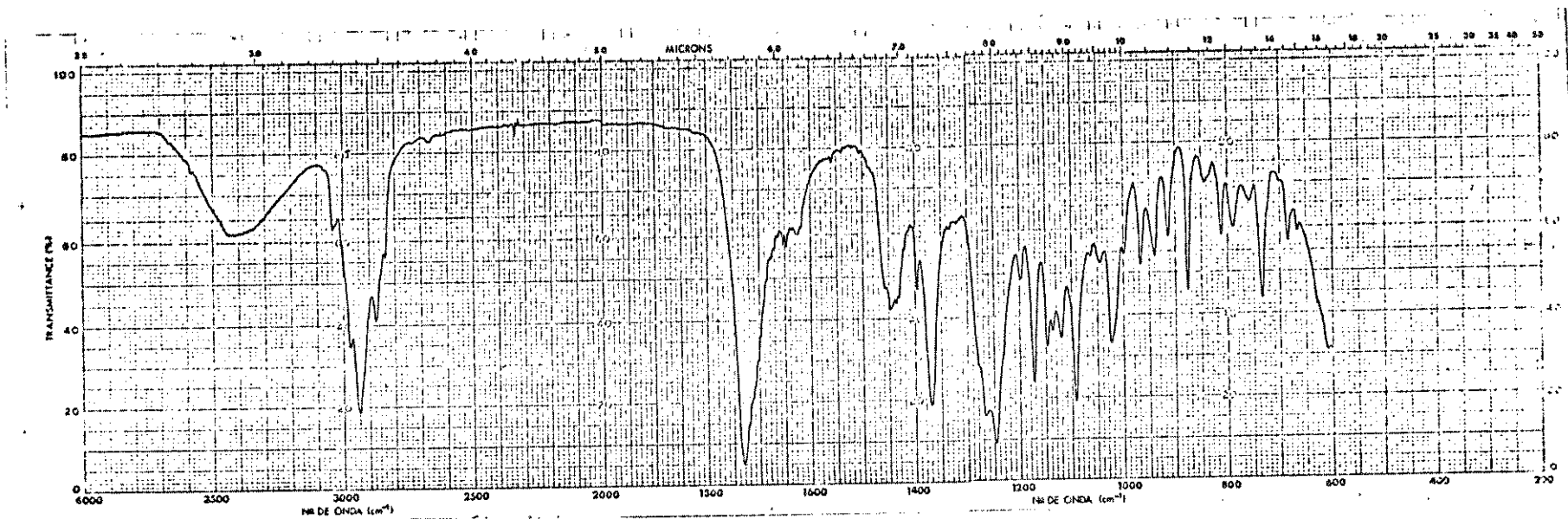
POWER 37.2 DB

GAIN 33.5 DB

40.00 HZ/CM

40.00 HZ/CM

E 15 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (66 a)



E 16 IV (filme) Composto (66 a)

BRUKER AW-80

DATE 08-10-88

SPECTRUM:

TIME 050.0 SEC

POWER 22.5 DB

GAIN 0.2 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

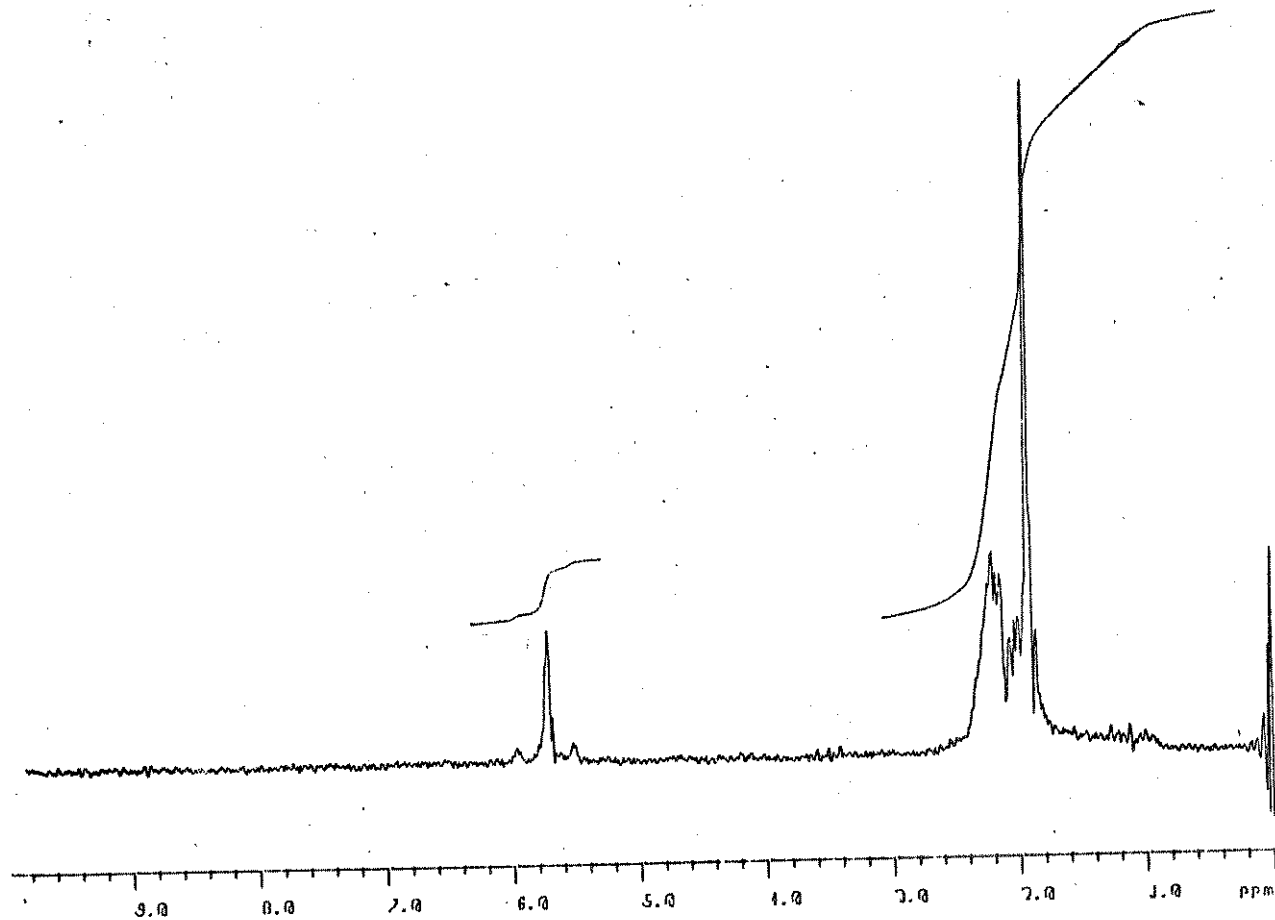
SCANS 1

LOCK:

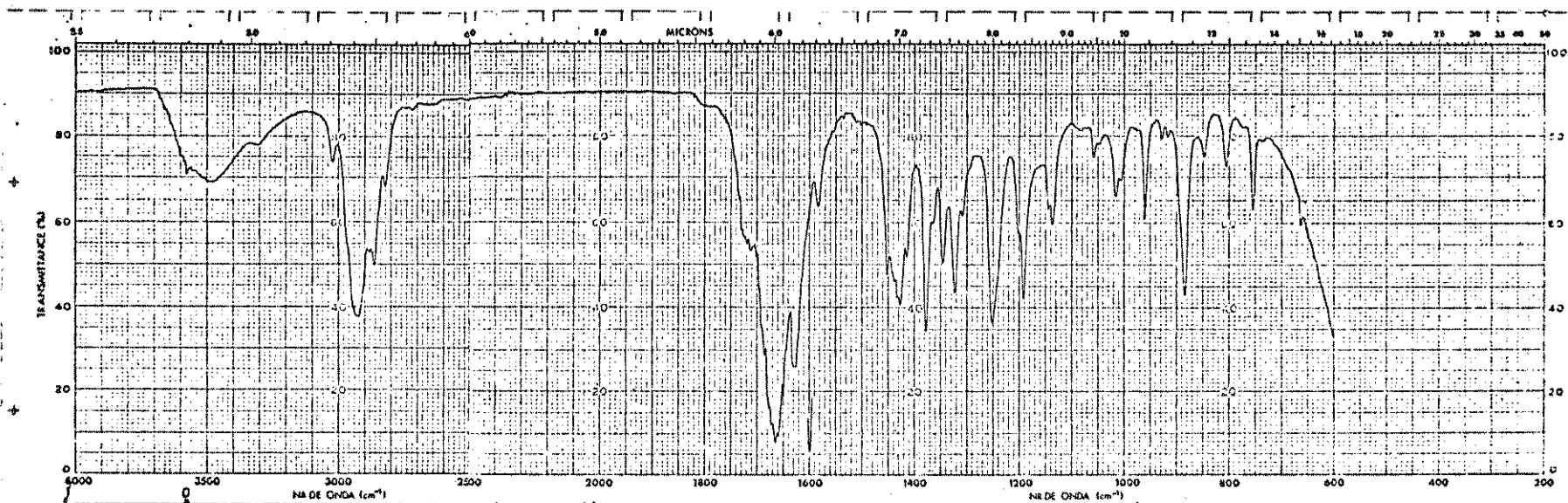
POWER 25.4 DB

GAIN 0.1 DB

10.00 HZ/C1



E 17 RMP (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) Composto (126)



E 18 IV (filme) Composto (126)

BRUKER AW-90

DATE 08-12-88

SPECTRUM:

TIME 250.0 SEC

POWER 19.0 DB

GAIN 2.4 DB

LINE BROAD 0.2 HZ

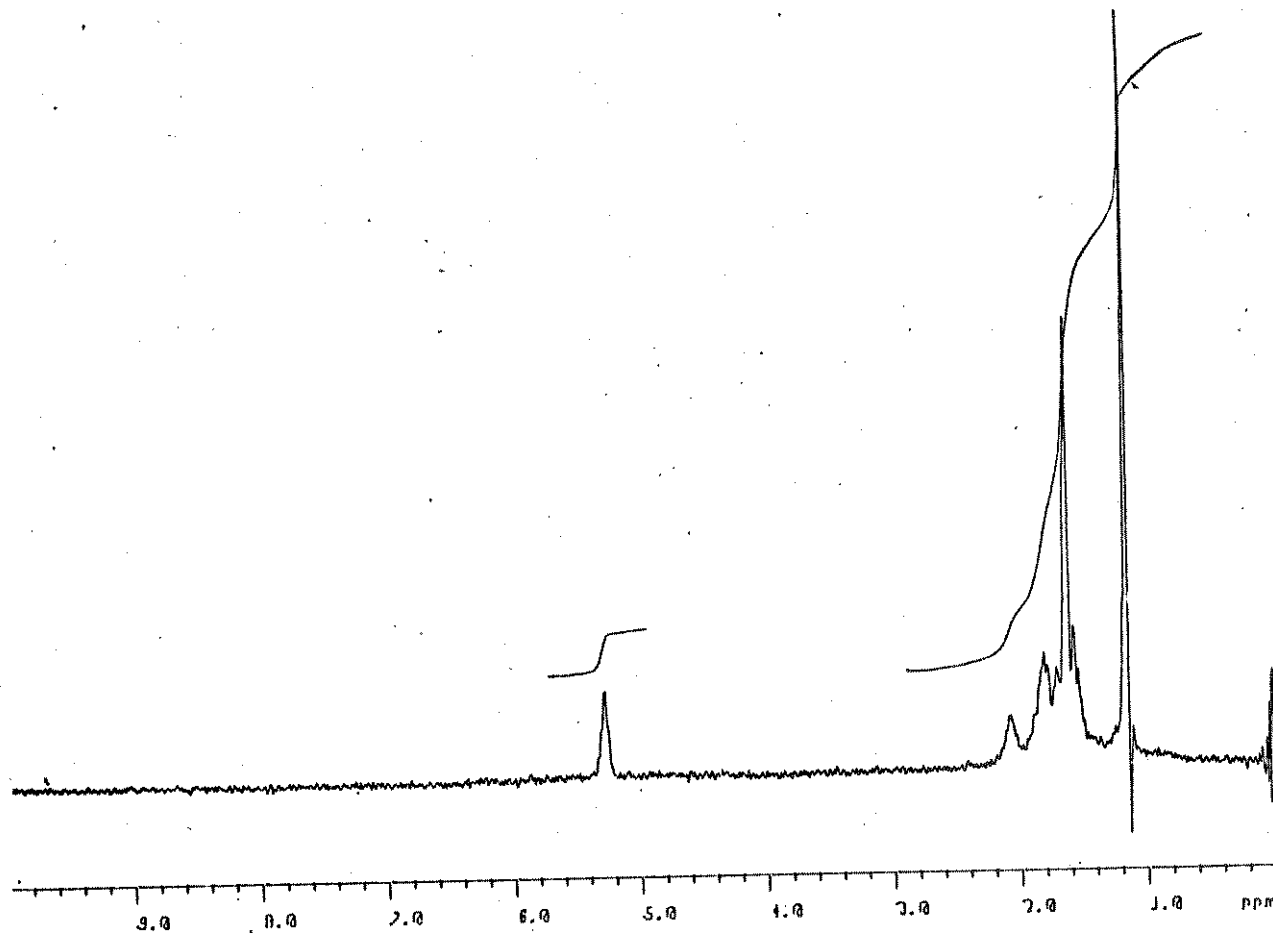
SCANS 1

LOCK:

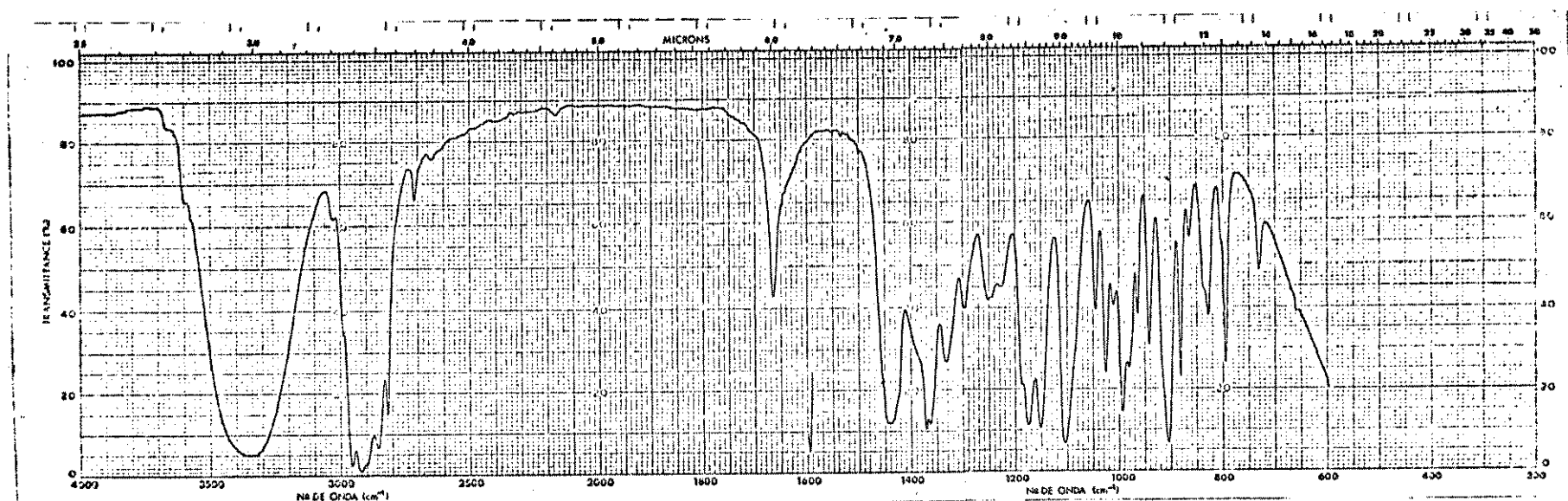
POWER 39.5 DB

GAIN 34.5 DB

40.00 HZ/CM



E 19 RMP (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) Composto (120)



E 20 IV (filme) Composto (128)

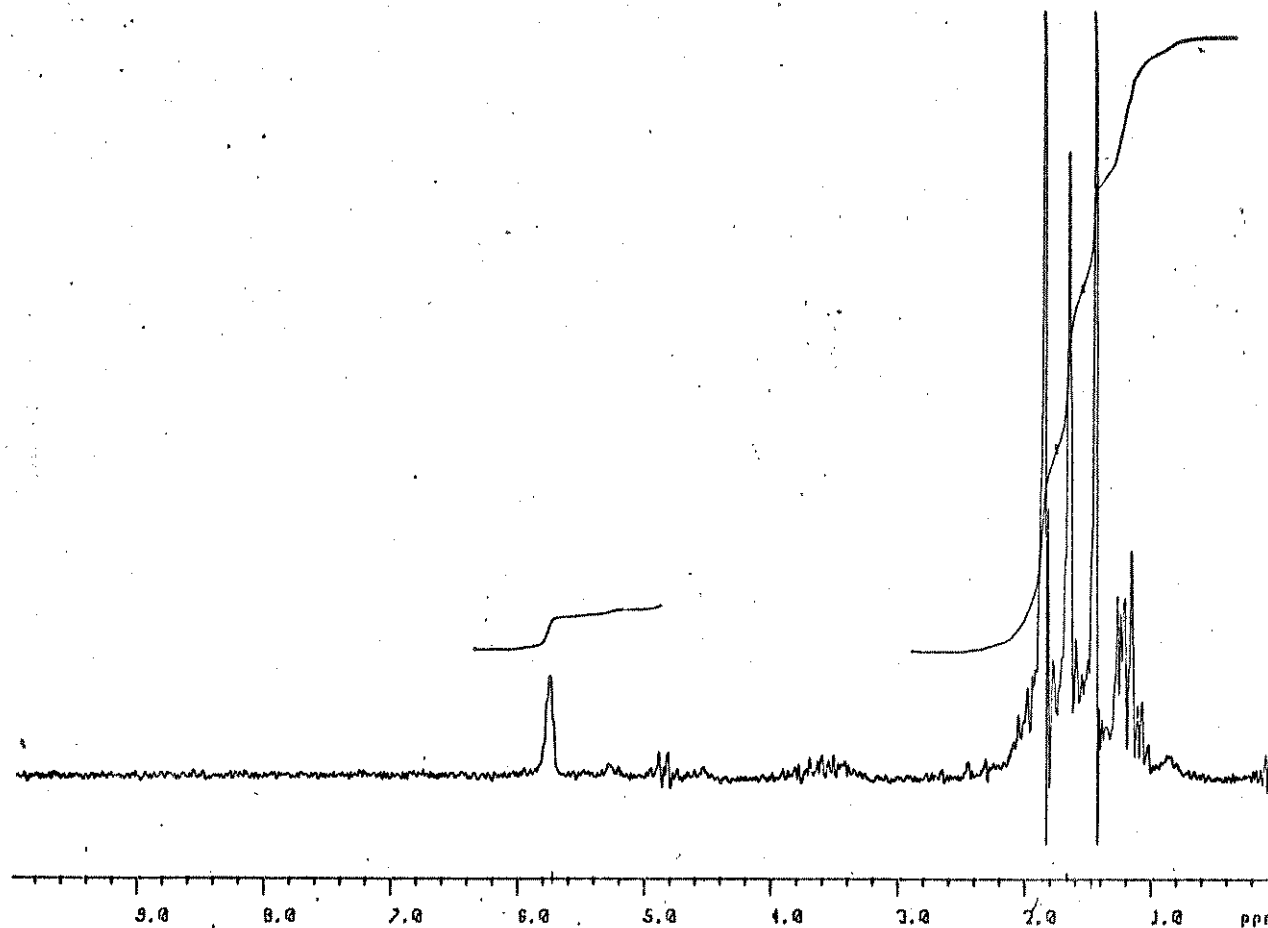
BRUKER AW-00

DATE 01-05-88

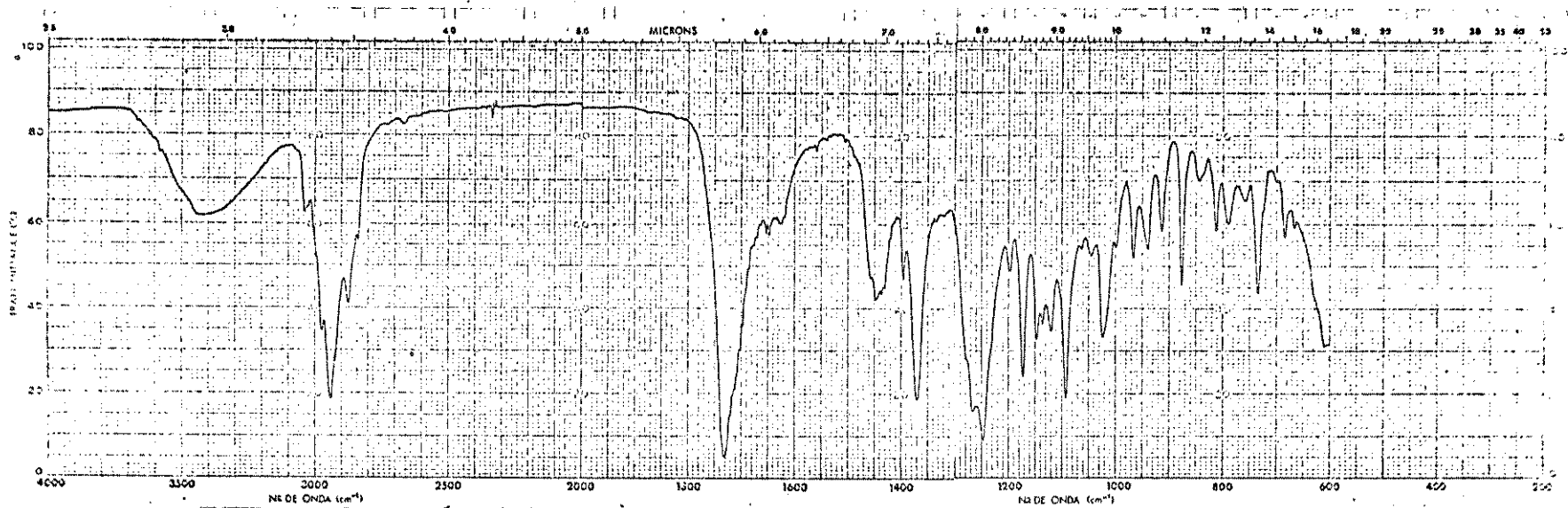
SPECTRUM:  
TIME 750.0 SEC  
POWER 10.0 DB  
GAIN 0.0 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK:  
POWER 37.1 DB  
GAIN 30.6 DB

40.00 HZ/CM  
40.00 HZ/CM



E 21 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (66 b)



E 22 IV (filme) Composto (66 b)



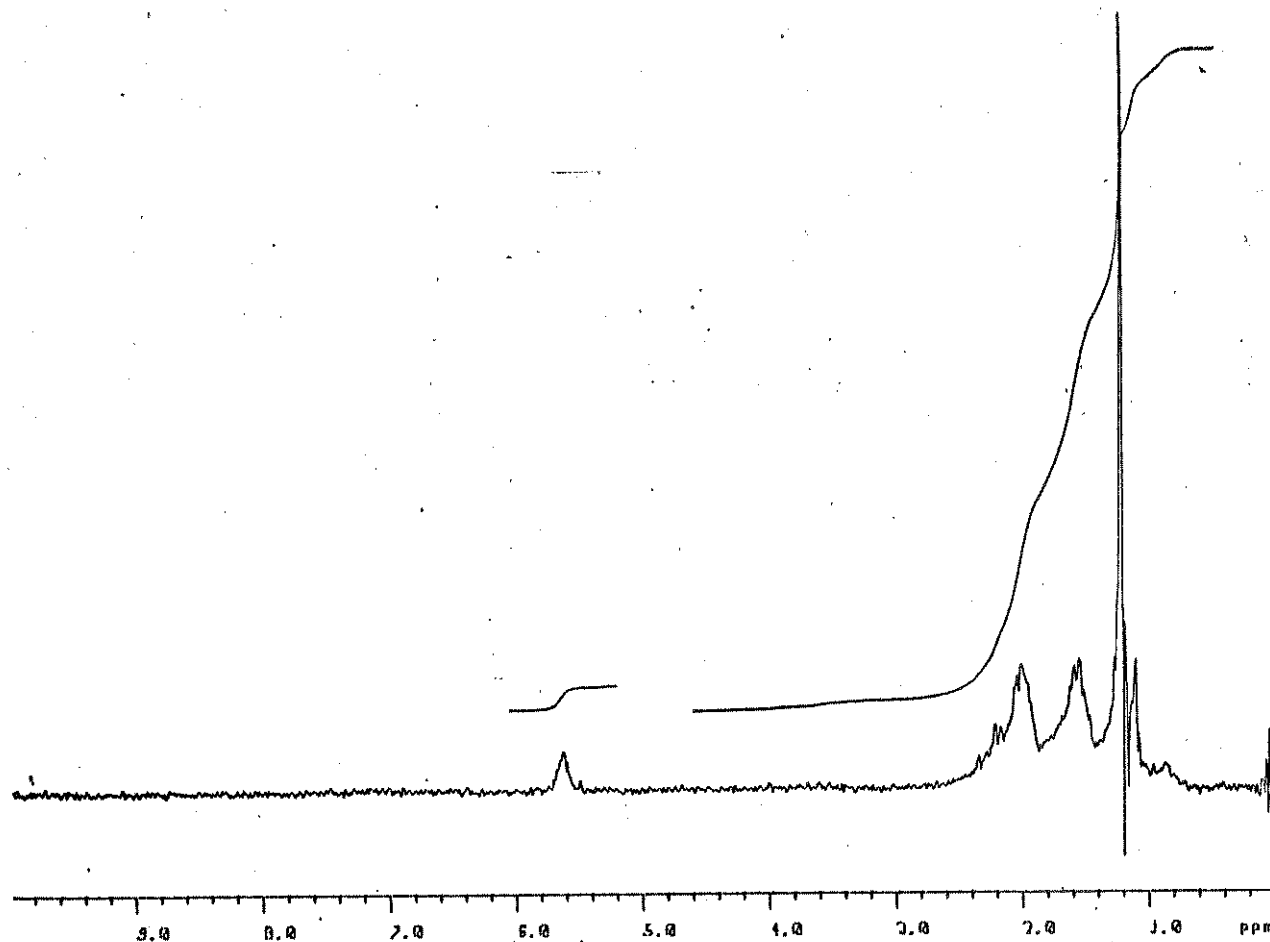
BRUKER AW-80

DATE 02-04-88

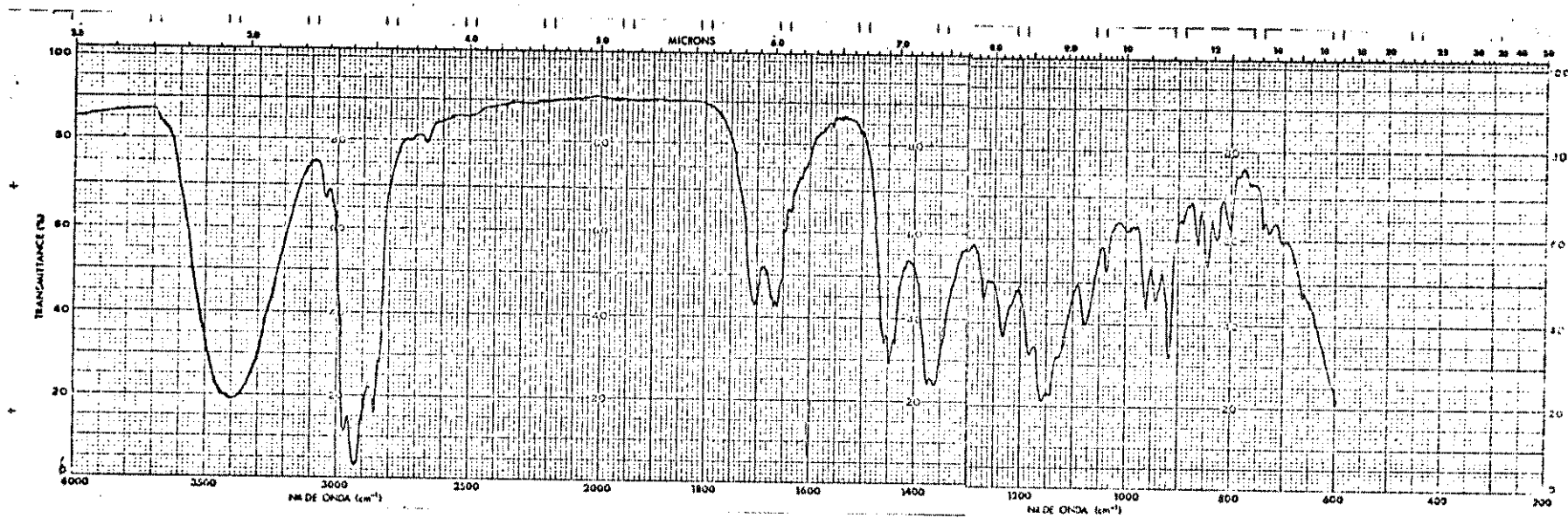
SPECTRUM:  
TIME 250.0 SEC  
POWER 16.9 DB  
GAIN 0.0 DB  
LINE BROAD 0.2 HZ  
SCANS 1

LOCK:  
POWER 30.1 DB  
GAIN 29.2 DB

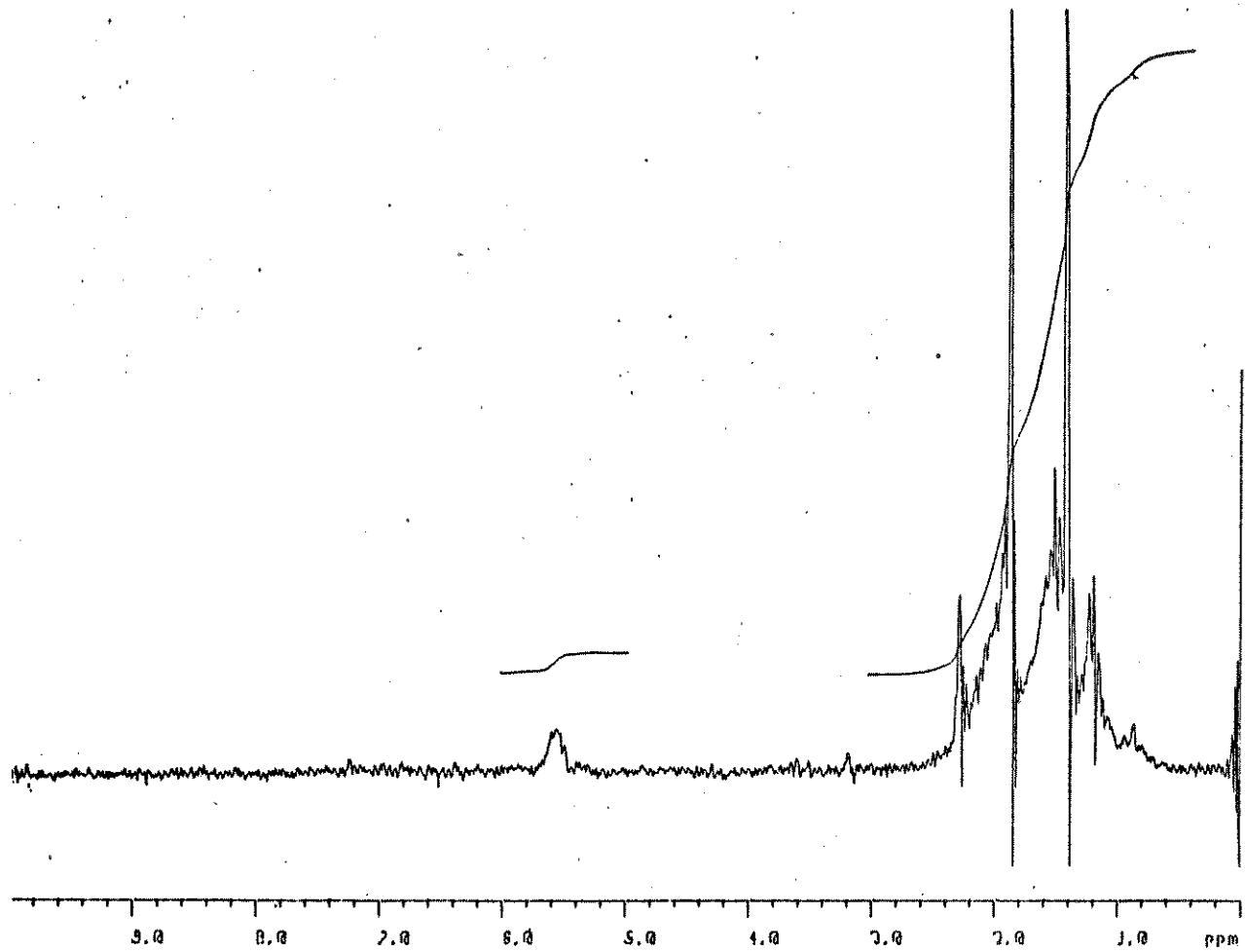
10.00 HZ/CM



E 23 RMP (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) Composto (133)



E 24 IV (filme) Composto (133)



BRUKER AW-60

DATE 07-04-68

SPECTRUM:

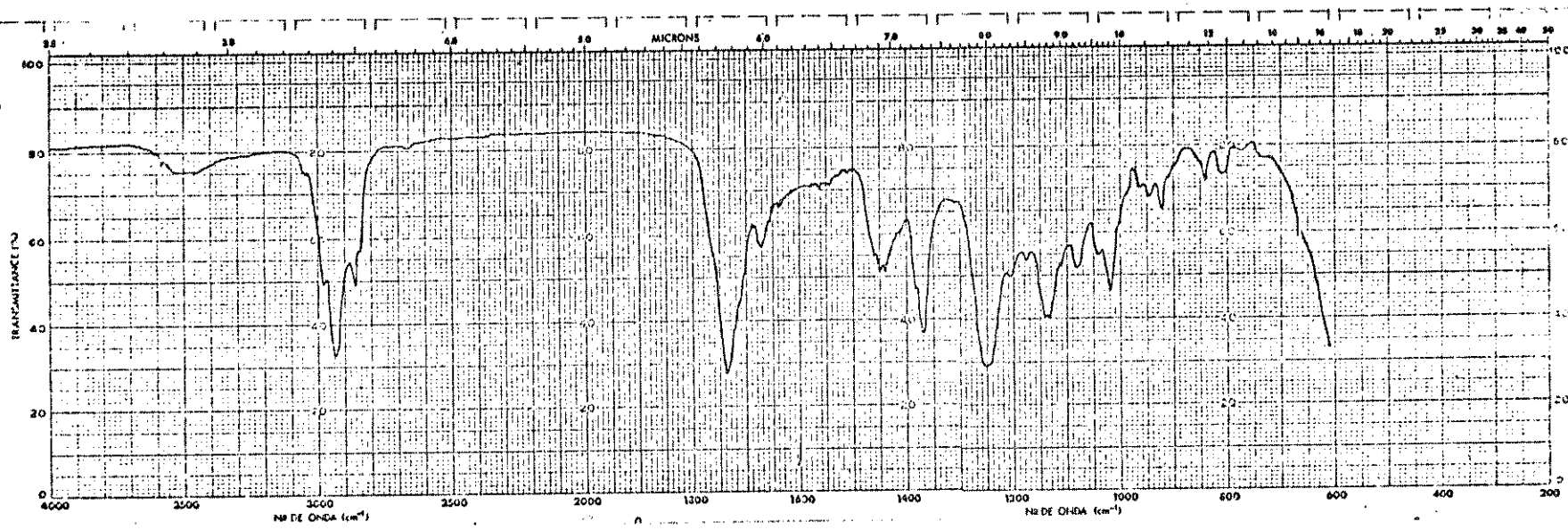
TIME 750.0 SEC  
 POWER 74.0 DB  
 GAIN 9.4 DB  
 LINE BROAD 0.2 HZ  
 SCANS 1

LOCK:

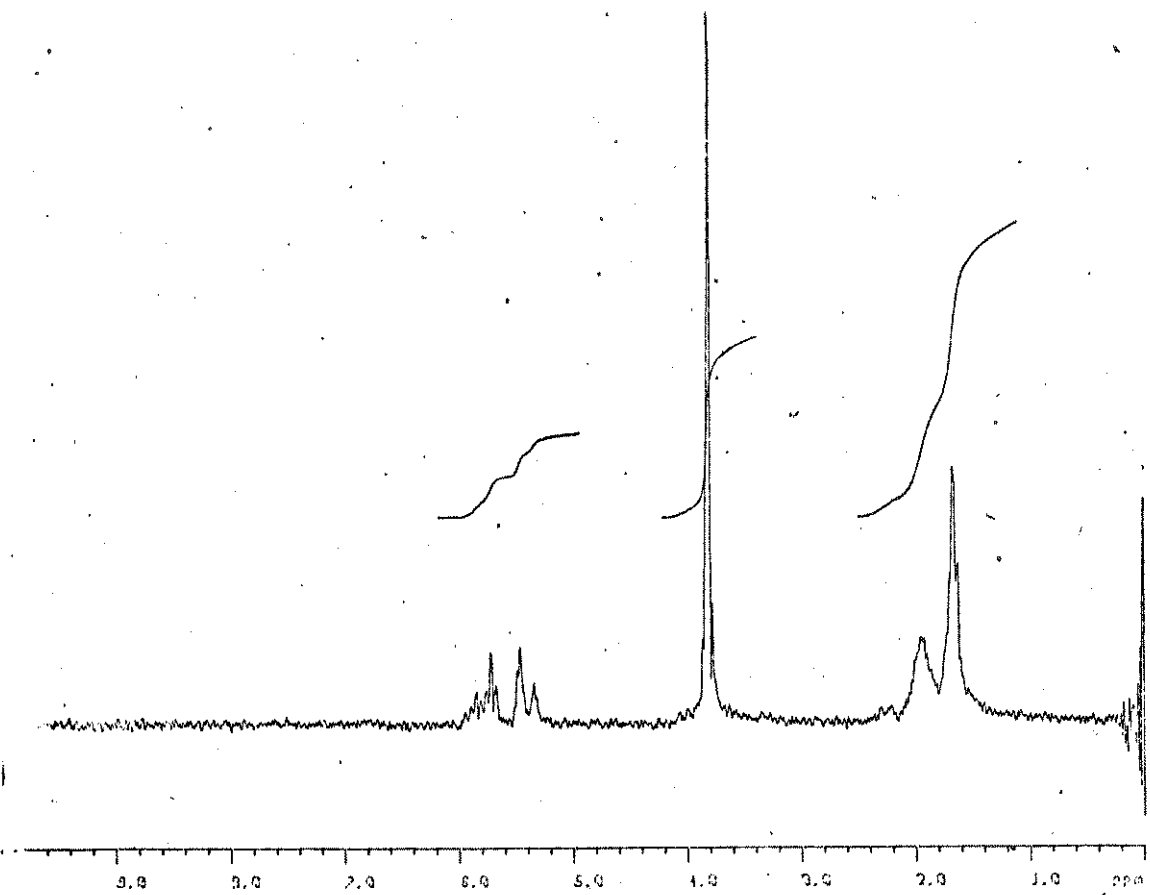
POWER 77.1 DB  
 GAIN 71.5 DB

10.00 HZ/CM

E 25 RMP (80 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (69)



E 26 IV (filme) Composto (69)



BRUKER AW-00

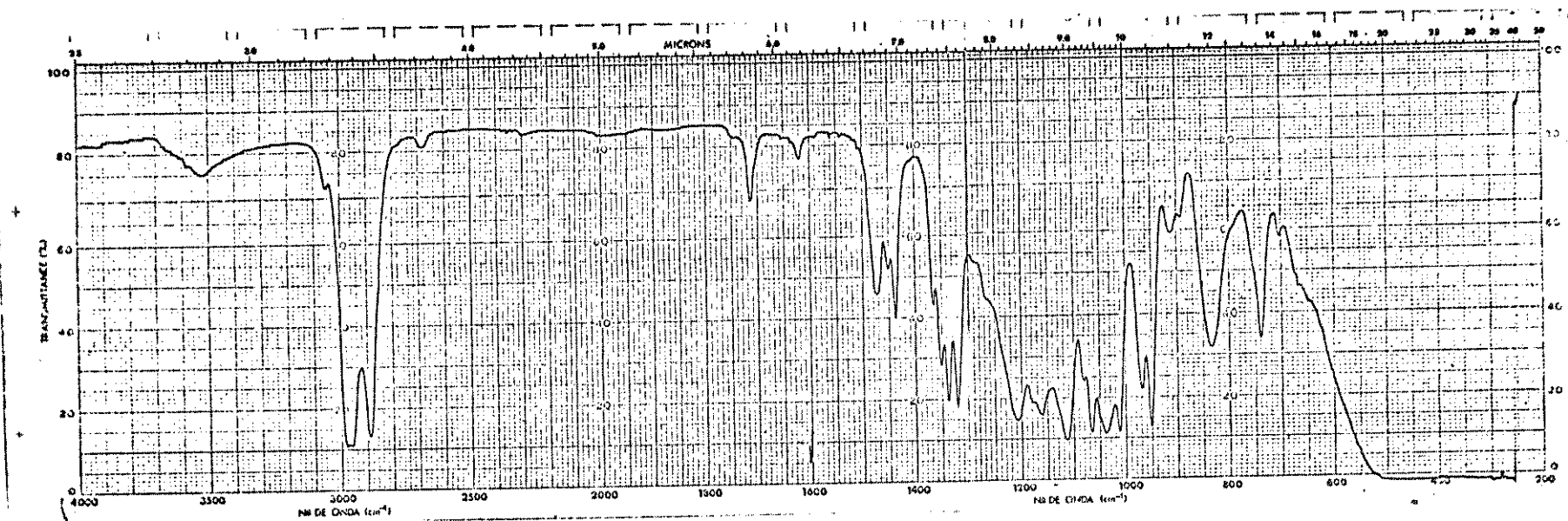
DATE 07-23-80

SPECTRUM:  
 TIME 250.0 SEC  
 POWER 10.0 DB  
 GAIN 11.7 DB  
 LINE BROAD 0.2 HZ  
 SCANS 1

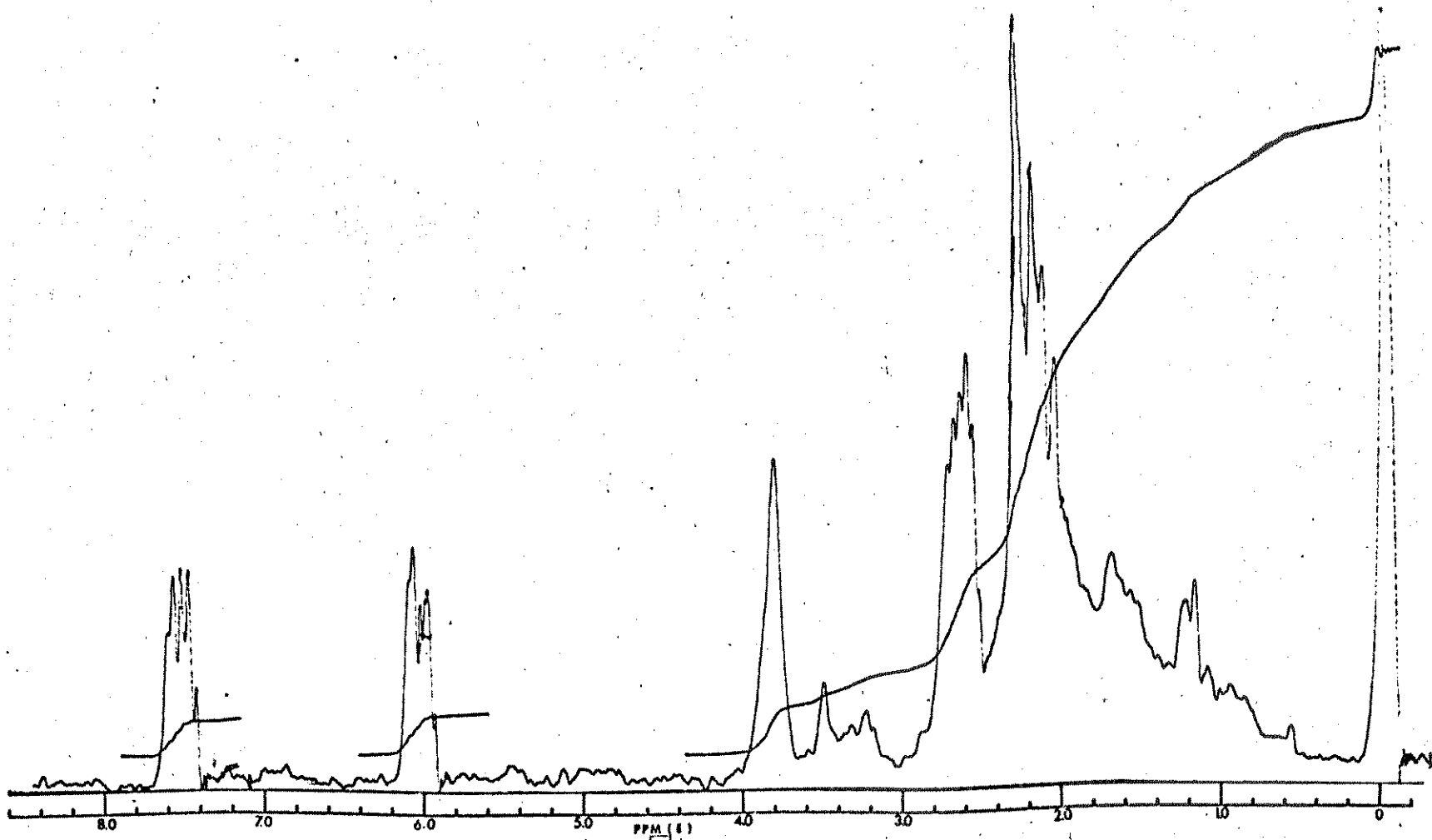
LOCK:  
 POWER 50.0 DB  
 GAIN 34.7 DB

43.00 HZ/CM

E 27 RMP (60 MHz, CCl<sub>4</sub>) Composto (105)

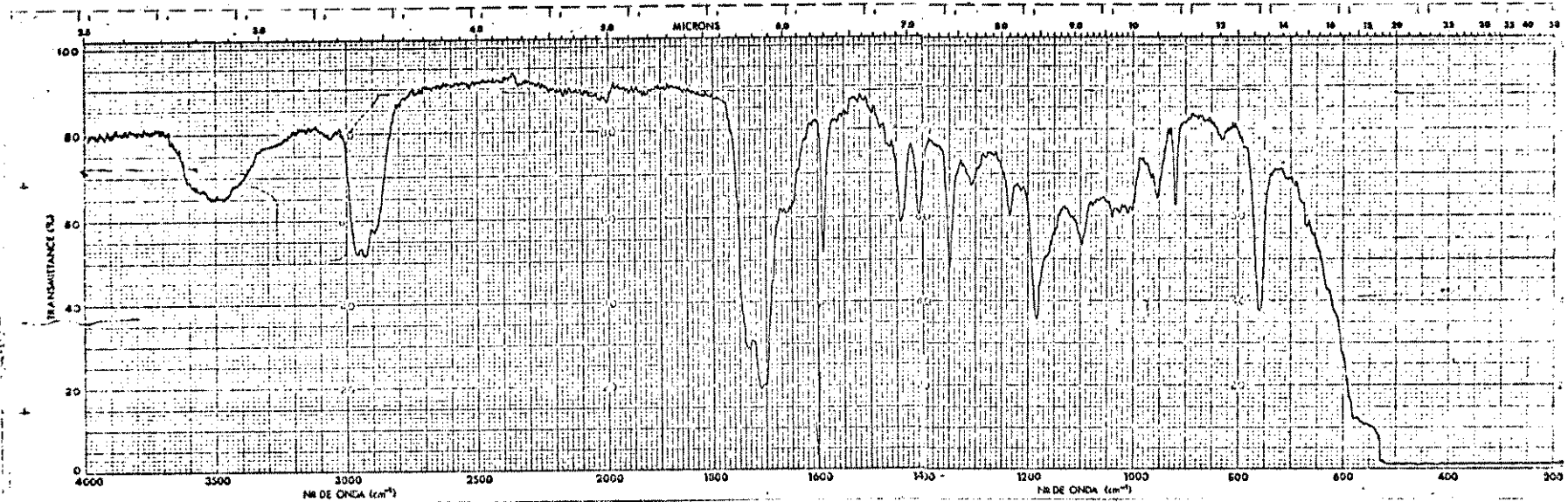


E 28 IV (filme) Composto (105)



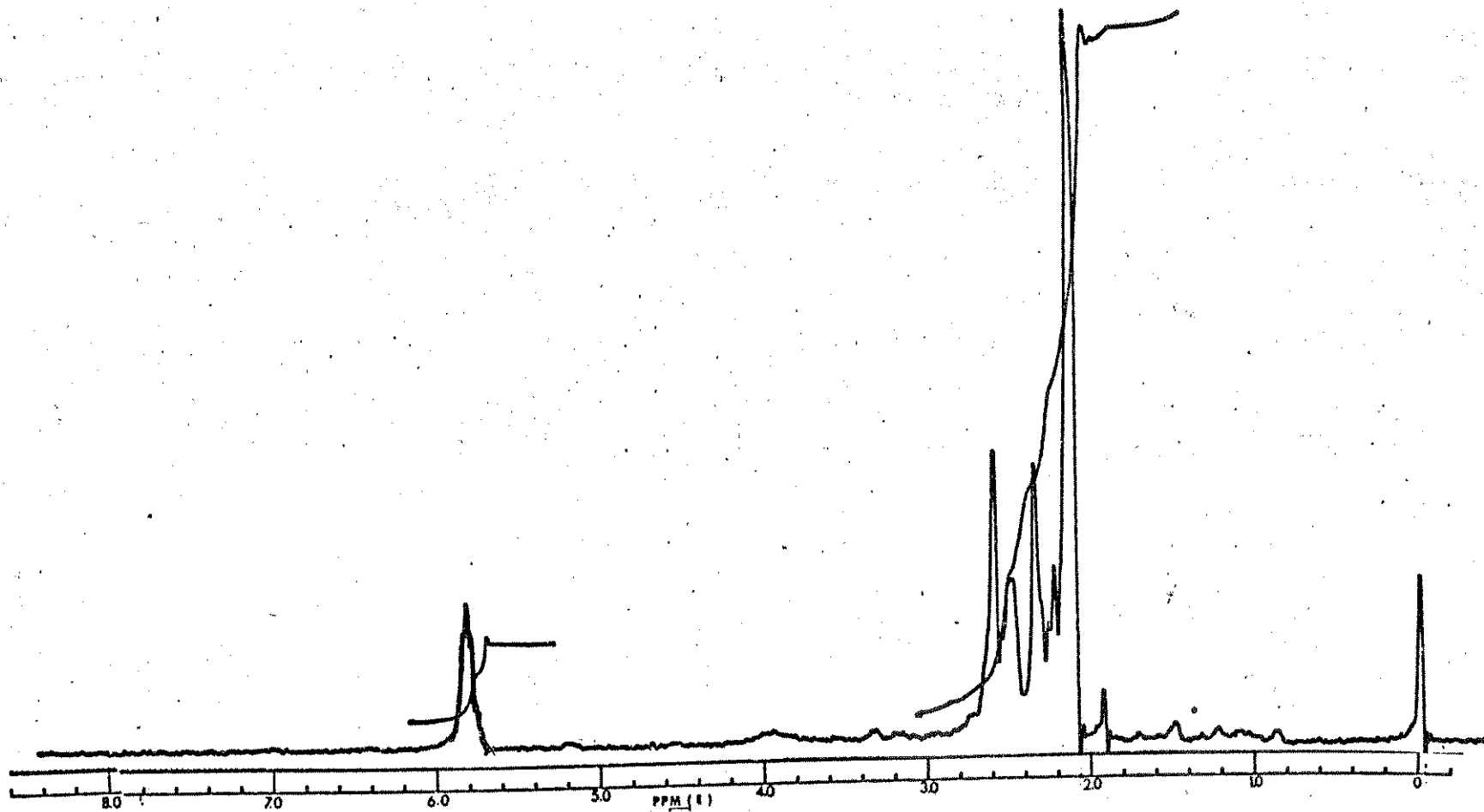
E 29 RMP (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ )

Composto (134)



E 30 IV (filme) Composto (134)





E 31 RMP (60 MHz, CCl<sub>4</sub>)      Composto (138)