



**INSTITUTO DE QUÍMICA  
DA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**



**UNICAMP**

**SÍNTESE E REAÇÕES DE ALGUNS COMPOSTOS  
CÍCLICOS DE TRES MEMBROS  
COM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

**LUIS ANTONIO ORTELLADO GÓMEZ ZELADA**

**TESE DE DOUTORAMENTO**

**Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt**

**CAMPINAS - SP**

**2004**

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	
	F/Unicamp
	ORGS
V	EX
TOMBO BC/	60821
PROC.	16-227-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,000
DATA	28-22-04
Nº CPD	

Bb1A 332432

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Or8s

Ortellado Gómez Zelada, Luis Antonio.

Síntese e reações de alguns compostos cíclicos de três membros com complexos de metais de transição / Luis Antonio Ortellado Gómez Zelada. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Compostos ciclopropânicos. 2. Complexos de metais de transição. 3. 3-ciclopropil-2H-azirina. 4. Ciclotrimerização. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

“Àqueles que me deram a vida e o seu carinho, aos quais devo minha educação e formação, desde o berço até o presente momento. Em memória de um deles”.

“À minha amada esposa e companheira de luta, de quem, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre teve o seu apoio, compreensão e carinho”.

“A meus amados filhos, que nos trouxeram, com a luz de suas vidas, a alegria de suas presenças”.

## AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade e facilidades concedidas para a realização do presente trabalho.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal através de seu Programa de Incentivo à Capacitação Docente (Capes-PICD), pelas bolsas de doutoramento concedidas.

- À Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida para a realização parcial do presente trabalho.

- À Fundação Volkswagen (RFA), pelo auxílio e facilidades de viagem.

- Ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt, pelo convite para desenvolver o presente trabalho, pela orientação e apoio durante a realização do mesmo.

- Ao Prof. Dr. Armin de Meijere, pela orientação e apoio durante a parte experimental desenvolvida parcialmente em seu laboratório, no Instituto de Química Orgânica e Bioquímica da Universidade de Hamburgo (RFA).

- Aos Drs. Thomas H. Liese e Dieter Kaufmann, e demais colegas de trabalho do Instituto de Química Orgânica e Bioquímica da Universidade de Hamburgo (RFA), pela sua valiosa colaboração e amizade.

- Aos Profs. Drs. Fred Y. Fujiwara e Anita J. Marsaioli, e aos técnicos Sonia, Carlos e Paula, pelos espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

- Ao Prof. Dr. Marco-Aurelio de Paoli e à técnica Luisa, pelas facilidades e espectros de Infravermelho.

- Aos Profs. Drs. Regina Buffon e Carlos Roque, pela leitura crítica deste trabalho e pelas valiosas sugestões.

- Ao Cidão e ao Larry Nielsen, pelos Espectros de Massa.

- Às técnicas Célia R. Jörg, Márcia e Ivete e aos demais técnicos do Instituto de Química da UNICAMP, que colaboraram com a execução experimental do presente trabalho.

- À Frau Renate Pöels e aos demais técnicos do Instituto de Química Orgânica e Bioquímica da Universidade de Hamburgo (RFA), pelo apoio e dedicação.

- A meus caros colegas e amigos de Pós-graduação, Roní F. F. Mori, Francisco S. Dias, e em especial, ao inefável Geovan da Silva Souza, pela prestimosa colaboração e grande amizade.

- A meus colaboradores Claudia e Guerreiro pela ajuda e auxilio no laboratório.

- Em especial, ao Wilson Sueoka (Janjão), pela sua rara amizade e inestimável ajuda durante os momentos difíceis no laboratório.

- Aos técnicos da Oficina de Vidraria, Carlos Feliciano, André Breda, Arlindo Furquim, Luis Fontana e Cláudio Roque, e aos demais técnicos e funcionários do IQ-UNICAMP, pela amizade e apoio.

- Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pelas simulações dos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons empregando o programa simulador Gaussian-94.

# SÚMULA CURRICULAR

## 1. Lista de Publicações

1. Ulf Schuchardt e Luis A. Ortellado G. Z., "Phase-transfer-catalysed Synthesis of Imino-aziridines and Preparation of their Palladium Dichloride Complexes", *J. Chem. Research (S)*, 270-271 (1983).
2. P. F. dos Santos Filho, Luis A. Ortellado G. Z. e Ulf Schuchardt, "New Palladium(II) Complexes of 3-dialkylamine-2H-azirines", *Química Nova*, **6**, 69-70 (1983).

## 2. Participações em Congressos

1. *3-ciclopropil-2H-azirina: um novo "synthon" para a síntese de heterociclos nitrogenados*, Ulf Schuchardt, Luis A. Ortellado G. Z. e Th. H. Liese, 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba-PR, 1986. Anais da SBPC, 1986, vol. 01, nº 01.
2. *3-cyclopropyl-2H-azirine: a new Synthon for the Synthesis of Nitrogenated Heterocycles*, Ulf Schuchardt e Luis A. Ortellado G. Z., IV IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, Vancouver, Canada, 1987; Abstract PS2-11.
3. *Cobalt Catalyzed Cyclotrimerization and Cotrimerization of Substituted Cyclopropylacetylenes*, Ulf Schuchardt, Luis A. Ortellado G. Z. e Armin de Meijere, V IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, Firenze, Italia, 1989; Abstract PS2-01.

**Phase-transfer-catalysed Synthesis of Iminoaziridines and  
Preparation of their Palladium Dichloride Complexes†**

ULF SCHUCHARDT\* and LUIS A. ORTELLADO G. ZELADA

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13100, Campinas,  
SP, Brasil*

**Reprinted from**

**JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH (S)**

**1983**

## Phase-transfer-catalysed Synthesis of Iminoaziridines and Preparation of their Palladium Dichloride Complexes†

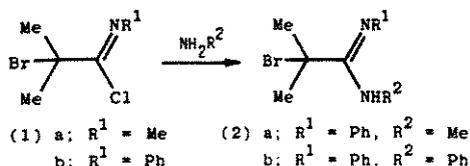
*J. Chem. Research (S)*,  
1983, 270–271†

ULF SCHUCHARDT\* and LUIS A. ORTELLADO G. ZELADA

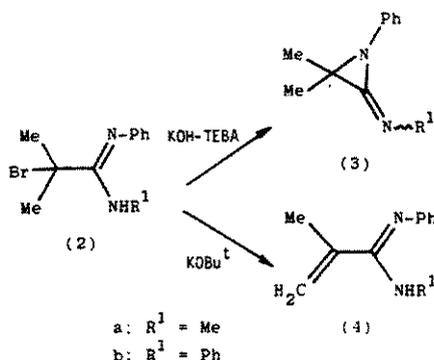
*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13100, Campinas, SP, Brasil*

We report that 2-methylimino- and 2-phenylimino-3,3-dimethyl-1-phenylaziridine, prepared by dehydrohalogenation of the corresponding  $\alpha$ -bromoamidines with potassium hydroxide in the presence of a phase-transfer catalyst, form stable palladium dichloride complexes in which the iminoaziridines are co-ordinated to the palladium by their imino nitrogen atoms.

Iminoaziridines (3), first reported by Quast and Schmitt in 1970,<sup>1</sup> have attracted little interest<sup>2</sup> although they offer both stereo- and regio-selectivity problems.<sup>1,2</sup> Their thermal reorganization<sup>3</sup> and the X-ray structure of a spiro[adamantane-aziridine]imine<sup>4</sup> have been investigated. We now report an easy method of ring closure of  $\alpha$ -bromoamidines (2) to afford the imines (3) using potassium hydroxide under phase-transfer-catalysis conditions, along with the first preparation of transition metal complexes of (3).



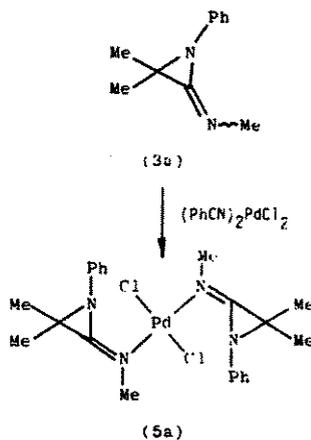
The  $\alpha$ -bromoamidines (2a and b) were prepared by reaction of the  $\alpha$ -bromoisobutyrimidoyl chlorides (1a and b) with methylamine or aniline in the usual way.<sup>5</sup> The  $\alpha$ -bromoamidines (2a) was the only product, formed in high yield, from the reactions of either (1a) with aniline or of (1b) with methylamine, as can be seen from the doublet for the methyl group in the <sup>1</sup>H n.m.r. spectrum. This shows the preference of the phenyl group for the imino nitrogen.



\*To receive any correspondence.

†This is a Short Paper as defined in the Instructions for Authors [*J. Chem. Research (S)*, 1983, Issue 1, p. iv]; there is therefore no corresponding material in *J. Chem. Research (M)*.

We did not succeed in preparing the imines (3a and b) by ring closure of (2a and b) with triethylamine or potassium *t*-butoxide, as previously described for *N,N'*-dialkyl- $\alpha$ -bromoamidines.<sup>1,3</sup> With triethylamine at room temperature, no reaction was observed, while with potassium *t*-butoxide the methacrylamidines (4a and b) were formed. With potassium hydroxide in the presence of 15 mol% triethylbenzylammonium chloride (TEBA), (2a and b) could be cyclized in dry diethyl ether at  $-60^\circ\text{C}$ . The imines (3a and b) were obtained as colourless liquids in 50 and 62% yields respectively. Compound (3a) was formed with 100% regioselectivity and with high stereoselectivity, giving the *E*-isomer in 85% yield (n.m.r.). This isomer, in agreement with the findings of Quast and Schmitt,<sup>1</sup> was the thermodynamically more stable. The stereoselectivity in the formation of (3b) was not determined, as the phenyl n.m.r. signals were very complex.



On reaction of (3a) with bis(benzonitrile)palladium dichloride or with norbornadienepalladium dichloride in benzene at room temperature, a stable 2:1 complex (5a) was isolated in 95% yield. This complex was identified (i.r. and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>14</sup>N n.m.r. spectra) as being the *trans*-bis-(3,3-dimethyl-2-methylimino-1-phenylaziridine)palladium dichloride complex, in which the iminoaziridines are co-ordinated to the palladium by their imino nitrogen atoms. This is proved by the disappearance of the *E-Z* isomerism of the methylimino group in (5a), which on reaction with an excess of tri-*n*-butylphosphane liberates (3a) in the original isomer ratio. Compound (3b) formed the corresponding *trans*-palladium dichloride complex (5b), the phenylimino *ortho*-protons of which are strongly deshielded.

The co-ordination of the imines (3a and b) to palladium dichloride by their imino nitrogens is somewhat surprising, as 3-dialkylamino-2*H*-azirines co-ordinate to palladium dichloride *via* their ring nitrogens.<sup>6</sup> On the other hand, this might be expected as the ring nitrogens in (3a and b) are sterically much more hindered. To the best of our knowledge, (5a and b) are the first transition-metal complexes of iminoaziridines to be reported.

### Experimental

All reactions were carried out under dry argon. I.r. spectra were measured as films or as KBr pellets with a Perkin-Elmer 337 spectrometer.  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra were recorded in deuteriochloroform using Varian T60 and XL100 instruments, while the  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  n.m.r. spectra were run on a Bruker WP200 spectrometer. C,H,N analyses were performed on a Perkin-Elmer 240 elemental analyser.

**3,3-Dimethyl-2-methylimino-1-phenylaziridine (3a).** - To a solution of 2-bromo-2-methyl- $N^1,N^2$ -diphenylpropanamidine (2a) (6.27 g, 24.6 mmol) in dry diethyl ether (100 ml) at  $-60^\circ\text{C}$  were added potassium hydroxide (5 g, 89.1 mmol) and triethylbenzylammonium chloride (0.84 g, 3.7 mmol). The mixture was stirred at  $-60^\circ\text{C}$  for 2 h, then filtered and the solvent removed *in vacuo* at  $0^\circ\text{C}$ . The iminoaziridine (3a) was purified by recrystallization from light petroleum (b.p.  $30-60^\circ\text{C}$ ) at  $-60^\circ\text{C}$  and obtained as a colourless liquid (2.12 g, 50%), b.p.  $37^\circ\text{C}$  at 0.1 mmHg with decomposition;  $\nu_{\text{max}}$  (film)  $1788\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.41 (6 H, s), 3.21 [3 H (85%), s], 3.29 [3 H (15%), s], and 6.8-7.4 (5 H, m);  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 20.6 (q), 40.2 (q), 50.2 (s), 120.0 (d), 123.1 (d), 128.6 (d), 142.0 (s), and 154.0 (s);  $\delta_{\text{N}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) -210 and -260.

**3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenyliminoaziridine (3b).** - To a solution of 2-bromo-2-methyl- $N^1,N^2$ -diphenylpropanamidine (2b) (0.52 g, 1.64 mmol) in dry diethyl ether (15 ml) at  $25^\circ\text{C}$  were added potassium hydroxide (1.5 g, 26.7 mmol) and triethylbenzylammonium chloride (0.31 g, 1.37 mmol). The mixture was stirred for 4 h at  $25^\circ\text{C}$ , filtered and the solvent removed *in vacuo*. The product (3b) was recrystallized from toluene-*n*-hexane at low temperature and obtained as a colourless viscous oil (0.24 g, 63%);  $\nu_{\text{max}}$  (film)  $1763\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.52 (6 H, s) and 6.9-7.8 (10 H, m).

**trans-Bis-(3,3-dimethyl-2-methylimino-1-phenylaziridine)-palladium Dichloride (5a).** - Bis(benzonitrile)palladium dichloride (0.574 g, 1.5 mmol) and 3,3-dimethyl-2-methylimino-1-phenylaziridine (3a) (0.538 g, 3 mmol) in dry benzene (30 ml) were stirred at  $25^\circ\text{C}$  for 24 h. Precipitation with light petroleum (b.p.  $30-60^\circ\text{C}$ ) and recrystallization from

benzene-light petroleum gave the yellow complex (5a) (0.75 g, 95%), m.p.  $> 300^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $1792\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.50 (6 H, s), 3.40 (3 H, s), and 7.1-7.6 (5 H, m);  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 20.3 (q), 43.9 (q), 52.0 (s), 122.5 (d), 125.2 (d), 129.2 (d), 138.8 (s), and 159.0 (s);  $\delta_{\text{N}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) -225 and -255 (Found: C, 50.0; H, 5.5; N, 10.4.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$  requires C, 50.25; H, 5.37; N, 10.65%).

**trans-Bis-(3,3-dimethyl-1-phenyl-2-phenyliminoaziridine)-palladium Dichloride (5b).** - 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenyliminoaziridine (3b) (0.226 g, 0.96 mmol) was stirred with bis(benzonitrile)palladium dichloride (0.182 g, 0.48 mmol) in dry benzene (10 ml) at  $25^\circ\text{C}$  for 8 h. Precipitation with light petroleum (b.p.  $30-60^\circ\text{C}$ ) and recrystallization from benzene-light petroleum gave the light brown complex (0.205 g, 66%), m.p.  $190-196^\circ\text{C}$  (decomp.);  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $1736\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.63 (6 H, s) and 7.2-8.1 (10 H, m) (Found: C, 58.8; H, 5.0; N, 8.3.  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$  requires C, 59.14; H, 4.96; N, 8.62%).

Financial support of this work by the Stiftung Volkswagenwerk and FAPESP as well as fellowships from CNPq are gratefully acknowledged. The authors thank Dr. Bernd Wrackmeyer, Ludwig-Maximilians-University of Munich, for the  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  n.m.r. spectra.

Paper: E/110/83

Received: 21st June 1983

### References

- <sup>1</sup>H. Quast and E. Schmitt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, 9, 381.
- <sup>2</sup>H. Quast, *Heterocycles*, 1980, 14, 1677.
- <sup>3</sup>H. Quast and P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1057.
- <sup>4</sup>H. Quast, P. Schäfer, K. Peters, and H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.*, 1980, 113, 1921.
- <sup>5</sup>A. C. Hontz and E. C. Wagner, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 1963, 4, 383.
- <sup>6</sup>P. Faria dos Santos Filho, L. A. Ortellado G. Zelada, and U. Schuchardt, *Quim. Nova*, 1983, 6, 69.

NEW PALLADIUM(II) COMPLEXES OF 3-DIALKYLAMINE-2H-AZIRINES

Pedro Faria dos Santos Filho, Luis A. Ortelia do Zelada e Ulf Schuchardt  
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, CEP 13100-Campinas-SP-Brasil

**Abstract.** 3-dialkylamine-2,2-dimethyl-2H-azirines form crystalline palladium dichloride complexes in a 2:1 ratio, independent of the ratios of the starting materials. With palladium acetate, however, a new type of 1:1 complex is formed whose structure is discussed.

Complexos de 2H-azirinas com dicloreto de paládio são conhecidos desde 1977<sup>1,2</sup>. No início de 1978 Hassner e colaboradores publicaram a estrutura de raio X de um complexo deste tipo provando que são quadrado planares com configuração *trans*<sup>3</sup>. No mesmo artigo mostraram também que na reação de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina, 1a, com dicloreto de paládio forma-se o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina), 2a, que é o primeiro complexo de uma 3-amino-2H-azirina com dicloreto de paládio. Em 2a a azirina encontra-se coordenada ao metal através do nitrogênio anelar, mostrando assim a sua maior basicidade. Posteriormente, Heimgartner e colaboradores<sup>4</sup> publicaram a preparação de dibrometo de zinco-bis(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina) 3a, no qual a azirina também encontra-se ligada ao metal através do nitrogênio anelar. Por outro lado, a basicidade de 3-amino-2H-azirinas é inferior à de amidinas não cíclicas devido ao elevado caráter  $\pi$  do par de elétrons livre do nitrogênio do anel<sup>5</sup>; este elevado caráter  $\pi$  é uma consequência da tensão que se faz presente no anel.

Em vista da diminuição da basicidade do nitrogênio anelar de 3-amino-2H-azirinas, preparamos outros complexos destes heterociclos com compostos de paládio(II) com a finalidade

de estudar a possibilidade do grupo dialquilamino ligar-se ao metal, formando complexos amidínicos bidentados. Reagimos 3-dietilamino-2,2-dimetil-2H-azirina, 1b, com dicloreto de paladiobis(benzonitrila) ou dicloreto de paladiobis(2-norbornadieno) na proporção de 2:1, em benzeno seco, à temperatura ambiente, e obtivemos o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-dietil-amino-2,2-dimetil-2H-azirina), 2b, sob a forma de cristais de coloração amarela e pureza analítica, com rendimento de 76 e 80%, respectivamente. Estes rendimentos são bem superiores àquele observado na preparação de 2a (44%)<sup>3</sup>. Quando 1b reage com os mesmos complexos de dicloreto de paládio, na proporção de 1:1, forma-se também 2b, sendo que 50% do dicloreto de paládio não reage.

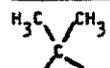
Na reação de diacetato de paládio com 1a, em acetona à temperatura ambiente, tanto na proporção de 1:2 como 1:1, forma-se o complexo diacetato de paládio(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina), 4a, sob a forma de cristais amarelos, com pureza analítica e rendimento de 92%. Para a determinação da estrutura de 4a, que apresenta uma relação paládio: 1a de 1:1, comparamos as absorções na região do infravermelho (Tabela 1) e os sinais de RMP (Tabela 2) com os de outros complexos já descritos e com os compostos de partida.

O aumento no número de ondas da ligação dupla C=N observado após a complexação é da mesma ordem para todos os complexos, mostrando que a azirina se encontra ligada ao paládio

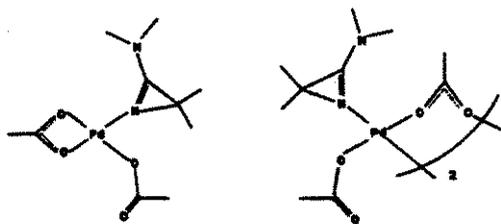
Tabela 1. Comparação entre os valores de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  para os ligantes livres e respectivos complexos de paládio(II).

C=N	1a	2a	3a	4a	1b	2b
$\nu(\text{cm}^{-1})$	1771	1813	1804	1809	1768	1813
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		42	33	38	--	45

Tabela 2. Comparação entre os valores de deslocamento químico para os ligantes livres e respectivos complexos de paládio(II).

$\delta$ (ppm)	1a	2a	3a	4a	1b	2b
-NR <sub>2</sub>	3,06	3,00	3,15	3,10	3,30	3,31
		3,30	3,30	3,20		3,81
					1,21	1,31
	1,36	1,40	1,52	1,36	1,26	1,40

dio através do nitrogênio anelar. Este aumento é consistente com o descrito para outras bases de Schiff após a complexação<sup>6</sup>. Os espectros de RMP de todos os complexos mostram o desdobramento do sinal dos grupos alquila ligados ao nitrogênio, em dois sinais de mesma intensidade, sendo um deles deslocado para campo mais baixo. O sinal dos grupos metila ligados ao anel se apresenta basicamente inalterado. O desdobramento do sinal do grupo dialquilamina é explicado pela rotação parcialmente impedida deste grupo, mostrando um certo caráter de dupla na ligação deste grupo ao anel<sup>4</sup>. Estes dados espectroscópicos mostram que no complexo 4a o ligante 1a está ligado ao diacetato de paládio da mesma maneira que nos outros complexos, sendo assim monodentado e não bidentado como sugeriu a relação 1:1. Por outro lado, observamos em 4a um desdobramento do sinal do grupo acetato em dois sinais de mesma intensidade sendo que um deles sofre um deslocamento de 1,7 ppm para campo mais baixo. Estes dados podem ser relacionados com as possíveis estruturas I e II.



De acordo com a literatura, o grupo acetato ligado ao paládio, tanto na forma terminal como sob a forma de ponte entre dois átomos de paládio não sofre deslocamento<sup>7</sup>. Portanto, achamos que a estrutura I, com um acetato ligado sob a forma bidentada ao mesmo átomo de paládio, seja mais provável, embora não tenhamos encontrado deslocamento químico semelhante na literatura. Desta maneira, não podemos afirmar com certeza que esta seja a estrutura do complexo.

Nossos resultados mostram que não conseguimos ligar a 3-amino-2H-azirina ao paládio, sob a forma bidentada. Por outro lado, isolamos o complexo 4a, que apresenta a relação paládio:azirina de 1:1, com um grupo acetato ligado ao metal de uma forma não bem conhecida. Tentaremos esclarecer essa estrutura através da reação de 4a com outros ligantes para substituir o acetato e também através da determinação de raio X. Estudaremos as reações de 4a com metanol e com ácido acético em metanol com a finalidade de observar uma possível abertura do sistema anelar do heterociclo ligado ao metal.

Agradecimentos. Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP e do CNPq para a realização deste trabalho.

#### Referências Bibliográficas.

1. P. Faria dos Santos Filho, FAPESP processo 76/0738, relatório nº 4 (1977).
2. K. Isomura, K. Uto e H. Taniguchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 664.
3. A. Hassner, C.A. Bunnell e K. Hattiwanger, J. Org. Chem., **43**, 57 (1978).
4. K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller e H. Heimgartner, Chimia, **32**, 164 (1978).
5. S. Grabley, Dissertação de Doutorado, Universidade de Hamburgo, Alemanha (1979).
6. V.A. Kogan, N.N. Kharabaev e O.A. Osipov, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), **45**,

# 38a. REUNIÃO ANUAL

## SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA

Curitiba, Paraná - 9 a 6 de julho de 1986

### FORMULÁRIO PARA A REPRODUÇÃO DE RESUMO DE TRABALHO

Informar que equipamento audiovisual irá necessitar

- Projetor de slides  
 Retroprojetor  
 .....

Informar se o trabalho será apresentado durante a Reunião Anual

- sim  
 provavelmente  
 não

Informar se o trabalho será apresentado em Sessão de

- Painéis  
 Comunicação Oral  
 Comunicações Coordenada

(para uso da Secretaria)

IMPORTANTE Leia todas as INSTRUÇÕES antes de datilografar o RESUMO.

3-CICLOPROPIL-2H-AZIRINA: UM NOVO "SYNTHON" PARA A SÍNTESE DE HETEROCICLOS NITROGENA DOS. Ulf Schuchardt, Luis A. Ortellado G. Z. e Thomas H. Liese (Instituto de Química - UNICAMP).

As 2H-azirinas mostram uma elevada reatividade em função da tensão anelar do sistema heterocíclico insaturado de três membros, que permite a síntese de compostos heterocíclicos nitrogenados de difícil preparação e com atividade farmacológica. Estudamos a preparação da 3-ciclopropil-2H-azirina, na qual esta reatividade é aumentada por um grupo ciclopropílico que tem comportamento semelhante a uma ligação dupla. Preparamos o  $\alpha$ -azidovinilciclopropano com 64% de rendimento, reagindo vinilciclopropano com azoteto de iodo e posteriormente com hidróxido de sódio em DMSO. A sua desnitração para a 3-ciclopropil-2H-azirina, efetuada termicamente em dioxano ou fotoquimicamente em pentano, resulta na polimerização parcial do produto, mas também fornece o composto desejado, com 30 a 60% de rendimento. O seu isolamento por destilação sob vácuo é difícil, visto que a 2H-azirina dimeriza-se facilmente para a 2,5-diciclopropilpirazina. Por outro lado, ela pode ser estabilizada por complexação com dicloreto de paládio, diretamente na solução em que foi preparada. Pretendemos utilizar esta azirina para a síntese de diferentes heterociclos com o grupo ciclopropil em conjugação com uma ligação dupla, o que permite a obtenção de compostos di- e tricíclicos anelados através do rearranjo vinilciclopropano-ciclopenteno. (Fundação Volkswagen Werk e Alexander-von-Humboldt, FAPESP, CNPq).

#### COMPROVANTE DE RECEBIMENTO DE RESUMO

D. 2.3

Indique letra e número da Seção (consulte instruções)

Ulf Schuchardt, Luis Antonio Ortellado, Gómez...  
 Autor(es) - nome por extenso  
 Zelada e Thomas Harry Liese.....

TÍTULO DO TRABALHO. 3-Ciclopropil-2H-azirina: Um novo "SYNTHON" para a Síntese de Heterociclos Nitrogenados.....

Comissão Executiva Central  
 38a. Reunião Anual  
 Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência

#### COMPROVANTE DE RECEBIMENTO DE RESUMO

D. 2.3

Indique letra e número da Seção (consulte instruções)

Ulf Schuchardt, Luis Antonio Ortellado, Gómez...  
 Autor(es) - nome por extenso  
 Zelada e Thomas Harry Liese.....

TÍTULO DO TRABALHO. 3-Ciclopropil-2H-azirina: Um novo "SYNTHON" para Síntese de Heterociclos Nitrogenados.....

Comissão Executiva Central  
 38a. Reunião Anual  
 Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência

### 3-CYCLOPROPYL-2H-AZIRINE: A NEW SYNTHON FOR THE SYNTHESIS OF NITROGENATED HETEROCYCLES

Ulf Schuchardt and Luis A. Ortellado G. Zelada

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", C. Postal 6154, 13081 - Campinas-SP, Brazil

The 2H-azirines show elevated reactivity, due to the unsaturated 3-membered ring, which permits the synthesis of a variety of nitrogenated heterocycles that are sometimes difficult to obtain by other means. We have studied the preparation of 3-cyclopropyl-2H-azirine (1), whose reactivity is increased by a cyclopropyl group in conjugation to the C=N double bond. The  $\alpha$ -azidovinylcyclopropane can be obtained with 87% yield by reacting vinylcyclopropane first with iodine azide in acetonitrile and then with potassium hydroxide in DMSO. Its cyclisation to 1, thermally in toluene or photochemically in dichloromethane with a medium-pressure mercury lamp, is possible but results in a partial polymerization of the product. In solution 1 can be obtained with 30 to 70% yield but on attempts to purify it by distillation it is mostly polymerized. When passed over a column of neutral aluminium oxide of activity grade one, it is dimerized to 2,5-dicyclopropylpyrazine. 1 is best isolated by complexation with palladium dichloride. The light yellow trans-bis(3-cyclopropyl-2H-azirine)palladium dichloride is obtained in quantitative yield and perfectly stable at room temperature under argon. Its reaction with two equivalents of triphenylphosphine in benzene regenerates quantitatively 1. On the other hand, the azirine rings of the complex are opened in methanol to form trans-bis-( $\beta$ -cyclopropyl- $\beta$ -dimethoxyethylamine)-palladium dichloride.

Presently we are investigating the possibility of synthesizing nitrogenated heterocycles from 1 which have the cyclopropyl group linked to a heterocyclic double bond. A posterior vinylcyclopropane-cyclopentene rearrangement would then allow the preparation of new types of bi- and tricyclic compounds.

This work is financed by Volkswagen Foundation and by the Brazilian governmental agencies FAPESP and CNPq.



## Síntese e reações de alguns compostos cíclicos de três membros com complexos de metais de transição

Autor: Luis Antonio Ortellado Gómez Zelada

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas, SP

### Resumo

Com o objetivo de estudar a reatividade de alguns compostos ciclopropânicos frente a determinados complexos de metais de transição do grupo  $d^8$ , sintetizaram-se os  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropilideno)acetatos de metila **1a** e **1b**, os alquinilciclopropanos **2a-i** e a 3-ciclopropil-2H-azirina **3a**. Foram estudadas reações destes compostos ciclopropânicos com complexos organometálicos da família do níquel, onde os complexos foram empregados tanto como reagentes quanto como catalisadores.

Observou-se nestas reações, que os metilenciclopropanos **1a** e **1b** não apresentavam boa reatividade frente aos complexos empregados. Uma exceção foi o  $Ni(cod)_2$  com o qual formou produtos insolúveis que decompunham sem fundir, dificultando sua análise. A baixa reatividade deste tipo de compostos ciclopropânicos foi atribuída à presença de grupos retiradores de elétrons ligados à ligação dupla  $C=C$ , bem como ao impedimento estérico.

Os alquinilciclopropanos mostraram-se muito reativos com o complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32**, tanto em reações com quantidades catalíticas como estequiométricas, levando à formação de complexos intermediários de reação catalítica bem como de produtos da ciclotrimerização e ciclocotrimerização catalítica, neste último caso, em presença de benzonitrila. Estes produtos consistiram em compostos benzênicos e piridínicos polissubstituídos, bem como em alguns complexos estáveis do tipo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^4$ -ciclobutadienotetrasubstituído)cobalto(I).

Constatou-se nestas reações, que o rendimento dos produtos formados diminuía com o aumento do tamanho dos grupos substituintes nos acetilenos **2a-i** empregados, o que aponta para a existência de impedimento estérico por parte destes grupos na aproximação desses ligantes ao metal do catalisador.

A reação da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** com o dicloreto de paládiobis(benzonitrila) **23** levou à formação do complexo **57a**, que teve a abertura anelar da azirina complexada estudada em diferentes condições, ocorrendo a formação de diferentes complexos e da pirazina **63a**. Esta pirazina teve um de seus anéis ciclopropânicos aberto somente quando tratado com o ácido trifluormetanossulfônico a refluxo em tolueno. Em nenhuma outra reação estudada foi observada a abertura do anel ciclopropânico.

Quando reagida com o acetilnodimetildicarboxilato frente ao dicloreto de cobalto hexaidratado, a azirina **3a** formou o ciclocotrímero **68a** e a pirazina **63a** bem como produtos poliméricos. Frente a complexos de molibdênio e níquel, observou-se a ciclocodimerização e formação de pirróis polissubstituídos.

## Syntheses and reactivity of some three member cyclic compounds with transition metal complexes

Author: Luis Antonio Ortellado Gómez Zelada

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Scuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas, SP

### Summary

With the aim of studying the reactivity of some cyclopropane derivatives with respect to certain transition metal complexes of the  $d^8$  group, the  $\alpha$ -chlorine- $\alpha$ -(cyclopropiliden)-methyl acetates **1a** and **1b**, the alquinilcyclopropanes **2a-i** and the 3-cyclopropyl-2H-azirine **3a** were synthesized. Reactions of these cyclopropanes with organometallic complexes of the nickel family, where the complexes were used both as reagents and catalysts, were studied.

In these reactions, the metylenecyclopropanes **1a** and **1b** didn't show good reactivity with respect to the complexes investigated. An exception is  $Ni(cod)_2$  which formed rather insoluble and non-melting products, difficult to analyze. The low reactivity of this type of cyclopropanes was attributed to the presence of electron withdrawing groups linked to the C=C double bond, as well as to steric hindrance.

It was shown that alquinylcyclopropanes react well with the  $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{bis}(\text{ethylene})\text{cobalt(I)}$  **32**, both in catalytic or in stoichiometric amounts, leading to the formation of intermediate complexes as well as of products of the catalytic cyclotrimerization and cyclocotrimerization, the later in the presence of benzonitrile. These products consisted of polysubstituted benzenic and piridinic compounds, as well as some stable complexes of  $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetrasubstituted cyclobutadiene})\text{cobalt(I)}$  type.

It was verified, that the yield of the products decreased with increasing the size of the substituent groups at the acetylenes **2a-i**, which supports that steric hindrance difficults the approach of those ligands to the metal of the catalyst.

The reaction of 3-cyclopropyl-2H-azirine **3a** with paladiumbis(benzonitrile) dichloride **23** leads to the formation of the corresponding complex **57a**. The opening of the complexed azirine, studied under different conditions, lead to the formation of different complexes and of the pirazine **63a**. This pirazine has one of its cyclopropane rings opened only when refluxed with trifluoromethanesulfonic acid in toluene. Cyclopropane ring opening was not observed in the other reactions investigated.

When reacted with acetylenedimetyldicarboxylate in the presence of hexahydrated cobalt dichloride, azirine **3a** formed the cyclocotrimer **68a** and the pirazine **63a** as well as polymeric products. In the presence of molybdenum and nickel complexes, cyclocodimerization and formation of polysubstituted pyrrols was observed.

# ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS .....	XXXIII
RELAÇÃO DE TABELAS .....	XXXIX
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XLI
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	
1.1 Introdução .....	1
1.2 Objetivos do presente trabalho .....	6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	8
<b>CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO DE LIGANTES CICLOPROPÂNICOS</b>	
2.1 Introdução .....	13
2.2 Síntese de compostos ciclopropânicos .....	14
2.2.1 Obtenção do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano <u>6</u> .....	15
2.2.2 Obtenção dos $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila <u>1a</u> e <u>1b</u> .....	18
2.2.2.1 $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila <u>1a</u> .....	19
2.2.2.2 $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila <u>1b</u> .....	19
2.2.2.3 Tentativa de obtenção dos $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila <u>1c</u> e <u>1d</u> .....	20
2.2.3 Preparação de (alquin-1'-il)ciclopropanos-1-substituídos <u>2d-j</u> .....	20
2.2.3.1 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos <u>2e-2h</u> .....	21
2.2.3.2 Preparação de 1-metil-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos <u>2i</u> e <u>2j</u> .....	22
1-metil-1-(propin-1'-il)ciclopropano <u>2i</u> .....	22
1-metil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <u>2j</u> .....	23
2.2.3.3 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <u>2d</u> .....	24
2.2.4 Preparação dos (alquin-1-il)ciclopropanos <u>2a-c</u> .....	24
Obtenção do (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano <u>10</u> .....	25
Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano <u>2b</u> .....	25
Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano <u>2c</u> .....	26
Obtenção do <i>p</i> -toluenossulfonilidrazona da ciclopropilmetilcetona <u>14</u> .....	27
Obtenção do vinilciclopropano <u>12</u> .....	28
Obtenção do (1,2-dibromoet-1-il)ciclopropano <u>15</u> .....	28
Obtenção do etinilciclopropano <u>2a</u> .....	28
Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano <u>2c</u> .....	29
Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano <u>2b</u> .....	29
2.2.5 Tentativa de síntese do 1,1-dicloro-2-etinilciclopropano <u>2m</u> .....	30
Preparação do 1,1-dicloro-2-vinilciclopropano <u>17</u> .....	30
Bromação do 1,1-dicloro-2-vinilciclopropano <u>17</u> .....	30
Tentativa de preparação do 1,1-dicloro-2-etinilciclopropano <u>2m</u> .....	31
2.2.6 Preparação da 3-ciclopropil-2H-azirina <u>3a</u> .....	31
(1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano <u>20</u> .....	32
1-azido-1-ciclopropileno <u>21</u> .....	32

	Pág.
<b>3-ciclopropil-2H-azirina 3a</b> .....	33
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	35
Procedimentos e métodos .....	35
Equipamento empregado .....	36
2.1.1 Preparação do pentaclorociclopropano <b>4</b> .....	37
2.1.2 Preparação do tetraclorociclopropeno <b>5</b> .....	38
2.1.3 Preparação do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano <b>6</b> .....	38
2.2.1 Obtenção do $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila <b>1a</b> .....	39
2.2.2 Obtenção $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila <b>1b</b> .....	39
2.2.3 Tentativa de obtenção do $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila <b>1c</b> ..	40
2.2.4 Tentativa de obtenção do $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila <b>1d</b> ..	40
2.3.1.1 Obtenção do 1-cloro-1-etinilciclopropano <b>2e</b> .....	40
2.3.1.2 Obtenção do 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano <b>2f</b> .....	41
2.3.1.3 Obtenção do 1-cloro-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2g</b> .....	41
2.3.2.1 Obtenção do 1-metil-1-(propin-1'-il)ciclopropano <b>2i</b> .....	42
2.3.2.2 Obtenção do 1-metil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2j</b> .....	43
2.3.3 Obtenção do 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2d</b> .....	43
2.4.1 Obtenção do (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano <b>10</b> .....	44
2.4.2 Tentativa de obtenção do (propin-1-il)ciclopropano <b>2b</b> .....	45
2.4.4.1 Obtenção da <i>p</i> -toluenossulfonilidrazona da ciclopropilmetilcetona <b>14</b> .....	45
2.4.4.2 Obtenção do vinilciclopropano <b>12</b> .....	46
2.4.5 Bromação do vinilciclopropano <b>12</b> .....	46
2.4.6 Obtenção do etinilciclopropano <b>2a</b> .....	47
2.4.7 Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano <b>2b</b> .....	47
2.4.8 Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2c</b> .....	48
2.5.1 Obtenção do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano <b>17</b> .....	48
2.5.2 Bromação do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano <b>17</b> .....	49
2.5.3 Tentativa de preparação do 1,1-dicloro-2-(etinil)ciclopropano <b>2m</b> .....	49
2.6.1 Obtenção do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano <b>20</b> .....	50
2.6.2 Obtenção do 1-azido-1-ciclopropileno <b>21</b> .....	50
2.6.3 Obtenção da 3-ciclopropil-2H-azirina <b>3a</b> .....	51
MÉTODO A: Reação fotoquímica .....	51
MÉTODO B: Reação termolítica .....	52
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	53
<b>CAPÍTULO 3 - REATIVIDADE DOS <math>\alpha</math>-CLORO-<math>\alpha</math>-CICLOPROPILIDENACETATOS DE METILA</b>	
<b>3.1</b> <b>Introdução</b> .....	57
<b>3.2</b> <b>Reatividade dos <math>\alpha</math>-cloro-<math>\alpha</math>-(ciclopropiliden)ortoacetatos de metila <b>1a</b> e <b>1b</b> ...</b>	75
<b>3.3</b> <b>Análise final</b> .....	80
<b>3.4</b> <b>Conclusões</b> .....	81
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	82
Procedimentos e métodos .....	82
3.1   Tentativa de reação de <b>1a</b> com o complexo de paládio <b>26</b> .....	82

	Pág.
3.2	Tentativa de reação de <b>1a</b> com o complexo de paládio <b>26</b> e trifenilfosfina ..... 83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 84
<b>CAPÍTULO 4 - REAÇÕES DOS ALQUINILCICLOPROPANOS COM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO</b>	
4.1	Introdução ..... 89
4.2	Reações do 1-cloro-1-etinilciclopropano <b>2e</b> ..... 90
4.3	Reações do propinilciclopropano <b>2b</b> ..... 94
4.3.1	Reações de <b>2b</b> com o complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <b>32</b> ..... 94
	DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS <b>47a</b> E <b>47b</b> ..... 95
	Análise por espectrometria de massa ..... 95
	Análise por espectrometria de $^1\text{H}$ -RMN ..... 99
	Mecanismo de formação dos derivados benzênicos <b>47a</b> e <b>47b</b> ..... 99
4.3.2	Reação de <b>2b</b> com benzonitrila em presença do ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <b>32</b> ..... 104
	Mecanismo de formação dos derivados piridínicos <b>49a</b> , <b>49b</b> e <b>49c</b> ..... 106
4.4	Reações do 1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2c</b> ..... 108
4.4.1	Reação de <b>2c</b> com o ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <b>32</b> ..... 108
4.4.2	Reação de <b>2c</b> com benzonitrila em presença do complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <b>32</b> ..... 115
4.5	Reações do 1-(trimetilsilil)-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2d</b> ..... 117
4.6	Análise final ..... 118
	Complexos paramagnéticos ..... 118
	Derivados benzênicos ..... 118
	Derivados piridínicos ..... 120
	Complexos diamagnéticos ..... 121
4.7	Conclusões ..... 121
	PARTE EXPERIMENTAL ..... 123
	Introdução ..... 123
4.1.1	Tentativa de reação de <b>2e</b> com o complexo de paládio <b>26</b> ..... 123
4.1.2	Tentativa de reação de <b>2e</b> com o complexo de paládio <b>26</b> e trifenilfosfina ..... 123
4.1.3	Tentativa de reação de <b>2e</b> com o complexo de cobalto <b>31</b> em benzeno ..... 124
4.1.4	Reação de <b>2e</b> com o complexo <b>31</b> em tetraidrofurano ..... 124
4.1.5	Reação de <b>2e</b> com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <b>32</b> ..... 124
4.1.6	Reação de <b>2e</b> com o complexo de cobalto <b>32</b> e trifenilfosfina ..... 125
4.2.1	Reação de <b>2b</b> com o complexo de cobalto <b>32</b> ..... 126
4.2.2	Reação de <b>2b</b> com quantidades catalíticas de complexo do cobalto <b>32</b> ..... 127
4.2.3	Reação de <b>2b</b> com benzonitrila e quantidades catalíticas do complexo de cobalto <b>32</b> ..... 127
4.3.1	Reação de <b>2c</b> com o complexo de cobalto <b>32</b> ..... 128
4.3.2	Reação de <b>2c</b> com benzonitrila e quantidades catalíticas do complexo de cobalto <b>32</b> ..... 129
4.4.1	Reação de <b>2d</b> com o complexo de cobalto <b>32</b> ..... 130
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 132

**CAPÍTULO 5 - REAÇÕES DA 3-CICLOPROPIL-2H-AZIRINA 3a COM ALGUNS COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

<b>5.1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>137</b>
<b>5.2</b>	<b>Reações de <u>3a</u> complexada ao paládio</b> .....	<b>139</b>
<b>5.3</b>	<b>Reações de <u>3a</u> em presença de outros metais de transição</b> .....	<b>154</b>
<b>5.4</b>	<b>Abertura dos anéis ciclopropânicos da pirazina <u>63a</u></b> .....	<b>178</b>
<b>5.5</b>	<b>Análise final</b> .....	<b>186</b>
<b>5.6</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>187</b>
	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>189</b>
	Procedimentos e métodos .....	189
5.1	Preparação do dicloreto de paládiodis- <i>trans</i> -(3-ciclopropil-2H-azirina) <u>57a</u> .....	189
5.2	Reação do complexo <u>57a</u> com metanol à temperatura ambiente .....	190
5.3	Reação do complexo <u>57a</u> com metanol a quente .....	190
5.4	Reação do complexo <u>57a</u> com fenol à temperatura ambiente .....	191
5.5	Reação do complexo <u>57a</u> com fenol a quente .....	191
5.6	Abertura dos anéis de azirina do complexo <u>57a</u> .....	192
5.7	Reação do 1-azido-1-ciclopropileno <u>21</u> com o dicloreto de paládiodis(benzonitrila) <u>23</u> .....	193
5.8	Reação do complexo <u>57a</u> com acetilodimetildicarboxilato <u>65</u> .....	193
5.9	Reação de <u>3a</u> com acetilodimetildicarboxilato <u>65</u> em presença de dicloreto de hexaaquocobalto(II) em etanol .....	194
5.10	Reação de <u>3a</u> com acetilodimetildicarboxilato <u>65</u> em presença de dicloreto de hexaaquocobalto(II) em metanol .....	195
5.11	Preparação da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina <u>63a</u> .....	195
5.12	Reação do 1-azido-1-ciclopropileno <u>21</u> com acetilodimetildicarboxilato <u>65</u> em presença de dicloreto de hexaaquocobalto(II) .....	196
5.13	Reação da azirina <u>3a</u> com acetilodimetildicarboxilato <u>65</u> e com hexacarbonylníquel(0) .....	196
5.14.1	Reação da azirina <u>3a</u> com acetilacetona em presença de acetilacetato de níquel(II) .....	197
5.14.2	Reação da azirina <u>3a</u> com dimedona em presença de acetilacetato de níquel(II) .....	197
5.14.3	Reação da azirina <u>3a</u> com benzilacetona em presença de acetilacetato de níquel(II) .....	198
5.14.4	Reação da azirina <u>3a</u> com acetilacetato de etila em presença de acetilacetato de níquel(II) .....	199
5.15	Reação da pirazina <u>63a</u> com o ácido trifluorometanossulfônico em benzeno .....	200
5.16	Reação da pirazina <u>63a</u> com o ácido trifluorometanossulfônico em diclorometano à temperatura ambiente .....	200
5.17	Reação da pirazina <u>63a</u> com o ácido trifluorometanossulfônico em tolueno a refluxo .....	201
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>203</b>
	<b>ANEXO I - PREPARAÇÃO DE ALGUNS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO</b>	
<b>A.1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>209</b>

	Pág.
A.2	Síntese de alguns complexos organometálicos de metais de transição ..... 210
A.2.1	Bis( $\eta^3$ -alil)di- $\mu$ -clorodipaládio(II) <u>25</u> ..... 210
A.2.2	( $\eta^3$ -alil) ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) <u>26</u> ..... 211
A.2.3	Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) <u>27</u> ..... 211
A.2.4	(trifenilfosfina)paládio(0) <u>28</u> ..... 212
A.2.5	Preparação do ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <u>32</u> ..... 212
A.2.5.1	Cloreto de hexamincobalto(II) <u>29</u> ..... 212
A.2.5.2	Bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) <u>30</u> ..... 212
A.2.5.3	( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <u>32</u> ..... 213
A.2.6	Preparação do bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)platina(0) <u>34</u> ..... 213
A.2.6.1	Dicloro(1,5-ciclooctadieno)platina(II) <u>33</u> ..... 213
A.2.6.2	Bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)platina(0) <u>34</u> ..... 214
	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> ..... 215
	Procedimentos e métodos ..... 215
A.1.1	Dicloreto de paládibis(benzonitrila) <u>23</u> ..... 216
A.1.2	Bis(dibenzilidenacetona)paládio(0) <u>24</u> ..... 216
A.1.3.1	Bis ( $\eta^3$ -alil)di- $\mu$ -clorobispaládio(II) <u>25</u> ..... 216
A.1.3.2	( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) <u>26</u> ..... 217
A.1.4	Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) <u>27</u> ..... 217
A.1.5	Complexo trifenilfosfinapaládio(0) <u>28</u> ..... 218
A.1.6.1	Cloreto de hexamincobalto(II) <u>29</u> ..... 219
A.1.6.2	Bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto(II) <u>30</u> ..... 219
A.1.6.3	( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) <u>32</u> ..... 220
A.1.7.1	Dicloro(1,5-ciclooctadieno)platina(II) <u>33</u> ..... 220
A.1.7.2	Bis(1,5-ciclooctadieno)platina(0) <u>34</u> ..... 221
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> ..... 223
<b>ANEXO II: RELAÇÃO DE ESTRUTURAS DE MOLÉCULAS EMPREGADAS</b>	
	<b>NESTE TRABALHO</b> ..... 225
<b>ANEXO III: ESPECTROS DE ALGUNS COMPOSTOS PREPARADOS NESTE</b>	
	<b>TRABALHO</b> ..... 231
	Espectros de Infravermelho ..... 232
	Espectros de massa ..... 249
	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ..... 256

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
<u>FIGURA 4.1</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do derivado benzênico <b>47a</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	96
<u>FIGURA 4.2</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do derivado benzênico <b>47b</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	98
<u>FIGURA 4.3</u>	Mecanismo para a formação dos derivados benzênicos <b>47a</b> e <b>47b</b> por ciclotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto <b>32</b> .....	101
<u>FIGURA 4.4</u>	Ciclo catalítico para a formação dos derivados benzênicos <b>47a</b> e <b>47b</b> catalisada pelo complexo de cobalto <b>32</b> .....	102
<u>FIGURA 4.5</u>	Mecanismo para a formação dos derivados piridínicos <b>49a-49c</b> por ciclotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto <b>32</b> .....	106
<u>FIGURA 4.6</u>	Ciclo catalítico para a formação de derivados piridínicos <b>49a-49c</b> por ciclotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto <b>32</b> .....	107
<u>FIGURA 4.7</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo <b>52a</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	111
<u>FIGURA 4.8</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo <b>52b</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	112
<u>FIGURA 4.9</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo <b>53</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	115
<u>FIGURA 5.1</u>	Distribuição dos prótons na estrutura da molécula do composto <b>68a</b> ...	155
<u>FIGURA 5.2</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 400 MHz do composto bicíclico <b>68a</b> e pequena quantidade de produtos de decomposição, em CCl <sub>4</sub> .....	156
<u>FIGURA 5.3</u>	Simulação do espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 400 MHz do composto bicíclico <b>68a</b> .....	157
<u>FIGURA 5.4</u>	Distribuição dos prótons na estrutura da molécula do composto <b>68e</b> ....	160
<u>FIGURA 5.5</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN (a 80 MHz) de <b>68e</b> junto com pequena quantidade de produtos de decomposição, em CCl <sub>4</sub> .....	162
<u>FIGURA 5.6</u>	Simulação do espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 80 MHz do composto bicíclico <b>68e</b> .....	163
<u>FIGURA 5.7</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo <b>68e</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	164
<u>FIGURA 5.8</u>	Proposta de mecanismo de fragmentação parcial da molécula do complexo <b>68a</b> sob o impacto de elétrons no espectro de massa .....	165

<u>FIGURA 5.9</u>	Simulação do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons do isômero <i>cis</i> -1,4-diazacicloexano <b>92a</b> .....	180
<u>FIGURA 5.10</u>	Simulação do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons do isômero <i>trans</i> -1,4-diazacicloexano <b>92a</b> .....	181
<u>FIGURA 5.11</u>	Protonação do anel ciclopropânico .....	184
<u>FIGURA 5.12</u>	Distribuição dos prótons na estrutura da molécula do composto <b>94a</b> ...	184
<u>FIGURA 5.13</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (a 80 MHz) da pirazina <b>94a</b> junto com pequena quantidade de outros produtos de abertura anelar em $\text{CDCl}_3$ .....	185
<u>FIGURA 5.14</u>	Simulação do espectro de $^1\text{H}$ -RMN (a 80 MHz) da pirazina <b>94a</b> .....	186
<u>FIGURA A.1</u>	Espectro de IV do $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila <b>1a</b>	233
<u>FIGURA A.2</u>	Espectro de IV do $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila <b>1b</b> .....	233
<u>FIGURA A.3</u>	Espectro de IV do (propin-1-il)ciclopropano <b>2b</b> .....	234
<u>FIGURA A.4</u>	Espectro de IV do 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano <b>2d</b> ..	234
<u>FIGURA A.5</u>	Espectro de IV do 1-cloro-1-etinilciclopropano <b>2e</b> .....	235
<u>FIGURA A.6</u>	Espectro de IV do 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano <b>2f</b> .....	235
<u>FIGURA A.7</u>	Espectro de IV da 3-ciclopropil-2H-azirina <b>3a</b> .....	236
<u>FIGURA A.8</u>	Espectro de IV do (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano <b>10</b> .....	236
<u>FIGURA A.9</u>	Espectro de IV do vinilciclopropano <b>12</b> .....	237
<u>FIGURA A.10</u>	Espectro de IV da <i>p</i> -toluenossulfonilidrazona do acetilciclopropano <b>14</b>	237
<u>FIGURA A.11</u>	Espectro de IV do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano <b>17</b> .....	238
<u>FIGURA A.12</u>	Espectro de IV da mistura de compostos dibromados <b>18</b> e <b>19</b> .....	238
<u>FIGURA A.13</u>	Espectro de IV do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano <b>20</b> .....	239
<u>FIGURA A.14</u>	Espectro de IV do 1-azido-1-ciclopropileno <b>21</b> .....	239
<u>FIGURA A.15</u>	Espectro de IV do complexo <b>44</b> .....	240
<u>FIGURA A.16</u>	Espectro de IV do complexo <b>45</b> .....	240
<u>FIGURA A.17</u>	Espectro de IV da mistura de compostos benzênicos <b>47a</b> e <b>47b</b> .....	241
<u>FIGURA A.18</u>	Espectro de IV do composto benzênico <b>51a</b> .....	241
<u>FIGURA A.19</u>	Espectro de IV do polímero do complexo <b>62a'</b> (região de baixos números de ondas) .....	242
<u>FIGURA A.20</u>	Espectro de IV do etinilciclopropano <b>2a</b> .....	243
<u>FIGURA A.21</u>	Espectro de IV do dicloreto de paládibis- <i>trans</i> -(3-ciclopropil-2H-azirina) <b>57a</b> .....	243

	Pág.
<u>FIGURA A.22</u>	Espectro de IV do polímero do complexo <b>62a'</b> ..... 244
<u>FIGURA A.23</u>	Espectro de IV da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina <b>63a</b> ..... 244
<u>FIGURA A.24</u>	Espectro de IV do 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropilpirrol <b>66a</b> ..... 245
<u>FIGURA A.25</u>	Espectro de IV do composto bicíclico <b>68a</b> ..... 245
<u>FIGURA A.26</u>	Espectro de IV do composto bicíclico <b>68e</b> ..... 246
<u>FIGURA A.27</u>	Espectro de IV do 2-metil-3-acetil-4-ciclopropilpirrol <b>84a</b> ..... 246
<u>FIGURA A.28</u>	Espectro de IV do pirrol <b>85a</b> ..... 247
<u>FIGURA A.29</u>	Espectro de IV do 2-metil-3-benzoil-4-ciclopropilpirrol <b>87a</b> ..... 247
<u>FIGURA A.30:</u>	Espectro de IV do pirrol <b>88a</b> ..... 248
<u>FIGURA A.31:</u>	Espectro de IV da pirazina <b>94a</b> ..... 248
<u>FIGURA B.1</u>	Espectro de massa do 1,2,5-trimetil-3,4,6-tris(ciclopropil)benzeno <b>47a</b> 250
<u>FIGURA B.2</u>	Espectro de massa do 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(ciclopropil)benzeno <b>47b</b> 250
<u>FIGURA B.3</u>	Espectro de massa do derivado benzênico <b>51b</b> ..... 251
<u>FIGURA B.4</u>	Espectro de massa do complexo de cobalto <b>52a</b> ..... 251
<u>FIGURA B.5</u>	Espectro de massa do complexo cobalto <b>52b</b> ..... 252
<u>FIGURA B.6</u>	Espectro de massa do complexo de cobalto <b>53</b> ..... 252
<u>FIGURA B.7</u>	Espectro de massa da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina <b>63a</b> ..... 253
<u>FIGURA B.8</u>	Espectro de massa do pirrol <b>66a</b> ..... 253
<u>FIGURA B.9</u>	Espectro de massa do composto bicíclico <b>68e</b> ..... 254
<u>FIGURA B.10</u>	Espectro de massa do pirrol <b>84a</b> ..... 254
<u>FIGURA B.11</u>	Espectro de massa do pirrol <b>85a</b> ..... 255
<u>FIGURA B.12</u>	Espectro de massa da pirrol <b>87a</b> ..... 255
<u>FIGURA C.1</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>1a</b> , em CDCl <sub>3</sub> ..... 257
<u>FIGURA C.2</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>1b</b> , em CDCl <sub>3</sub> ..... 257
<u>FIGURA C.3</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 60 MHz do etinilciclopropano <b>2a</b> , em CCl <sub>4</sub> ... 258
<u>FIGURA C.4</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico <b>2b</b> , em CCl <sub>4</sub> ..... 258
<u>FIGURA C.5</u>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico <b>2c</b> , em CCl <sub>4</sub> ..... 259

	Pág.
<u>FIGURA C.6</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico <b>2d</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	259
<u>FIGURA C.7</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>2f</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	260
<u>FIGURA C.8</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>2g</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	260
<u>FIGURA C.9</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz da 3-ciclopropil-2H-azirina <b>3a</b> , em $\text{CDCl}_3$ .....	261
<u>FIGURA C.10</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>9</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	261
<u>FIGURA C.11</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>10</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	262
<u>FIGURA C.12</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do vinilciclopropano <b>12</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	262
<u>FIGURA C.13</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>14</b> , em $\text{CDCl}_3$ .....	263
<u>FIGURA C.14</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz da mistura de compostos <b>15</b> e <b>16</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	263
<u>FIGURA C.15</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>17</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	264
<u>FIGURA C.16</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz da mistura de compostos <b>18</b> e <b>19</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	264
<u>FIGURA C.17</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico <b>20</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	265
<u>FIGURA C.18</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico <b>21</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	265
<u>FIGURA C.19</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do complexo <b>32</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	266
<u>FIGURA C.20</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura de <b>47a</b> e <b>47b</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ ....	266
<u>FIGURA C.21</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura de pirróis <b>49a-c</b> , em $\text{CCl}_4$	267
<u>FIGURA C.22</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do derivado benzênico <b>51a</b> , em $\text{CCl}_4$	267
<u>FIGURA C.23</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do derivado benzênico <b>51b</b> , em $\text{CCl}_4$ .	268
<u>FIGURA C.24</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do complexo de cobalto <b>52a</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$	268
<u>FIGURA C.25</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura de complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	269
<u>FIGURA C.26</u> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 270 MHz da mistura de complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	269

	Pág.
<u>FIGURA C.27</u>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN a 25 MHz desacoplado de prótons da mistura de complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ ..... 270
<u>FIGURA C.28</u>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN a 25 MHz acoplado de prótons da mistura de complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> , em $\text{C}_6\text{D}_6$ ..... 270
<u>FIGURA C.29</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura da piridina <b>54</b> e do complexo <b>52a</b> , em $\text{CCl}_4$ ..... 271
<u>FIGURA C.30</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do composto benzênico <b>55</b> , em $\text{CCl}_4$ . 271
<u>FIGURA C.31</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do complexo <b>57a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 272
<u>FIGURA C.32</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 400 MHz do complexo <b>57a</b> , em $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ..... 272
<u>FIGURA C.33</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 300 MHz do complexo <b>61a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 273
<u>FIGURA C.34</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 400 MHz do complexo de paládio <b>62a'</b> , em $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ..... 273
<u>FIGURA C.35</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da pirazina <b>63a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 274
<u>FIGURA C.36</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>66a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 274
<u>FIGURA C.37</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do composto bicíclico <b>68a</b> , em $\text{CCl}_4$ . 275
<u>FIGURA C.38</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do composto bicíclico <b>68e</b> , em $\text{CCl}_4$ 275
<u>FIGURA C.39</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>80a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 276
<u>FIGURA C.40</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>84a</b> , em $\text{CCl}_4$ ..... 276
<u>FIGURA C.41</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>85a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 277
<u>FIGURA C.42</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>86a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 277
<u>FIGURA C.43</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>87a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 278
<u>FIGURA C.44</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol <b>88a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 278
<u>FIGURA C.45</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 100 MHz do 1,4-diazacicloexano <b>92a</b> , em $\text{CCl}_4$ 279
<u>FIGURA C.46</u>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons a 75 MHz do 1,4-diazacicloexano <b>92a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 279
<u>FIGURA C.47</u>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons fora da faixa a 75 MHz do 1,4-diazacicloexano <b>92a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 280
<u>FIGURA C.48</u>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN tipo DEPT a 75 MHz do 1,4-diazacicloexano <b>92a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 280
<u>FIGURA C.49</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do sal de pirazinio <b>93a</b> , em $\text{CDCl}_3$ .. 281
<u>FIGURA C.50</u>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da 1,4-pirazina <b>94a</b> , em $\text{CDCl}_3$ ..... 281

## RELAÇÃO DE TABELAS

		Pág.
<u>TABELA 4.1</u>	Dados selecionados do espectro de massa do composto benzênico <b>47a</b>	95
<u>TABELA 4.2</u>	Dados selecionados do espectro de massa do composto benzênico <b>47b</b>	97
<u>TABELA 4.3</u>	Dados de deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metila, dos compostos <b>47a</b> e <b>47b</b> e de compostos similares da literatura .....	99
<u>TABELA 4.4</u>	Comparação dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metila, das piridinas <b>49a</b> e <b>49b</b> , com compostos correlatos da literatura ....	105
<u>TABELA 4.5</u>	Dados selecionados do espectro de massa do complexo <b>52a</b> .....	110
<u>TABELA 4.6</u>	Dados selecionados do espectro de massa do complexo <b>52b</b> .....	111
<u>TABELA 4.7</u>	Comparação dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos trimetilsilila, dos complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> e de complexos similares da literatura .....	113
<u>TABELA 4.8</u>	Dados selecionados do espectro de massa do complexo <b>53</b> .....	114
<u>TABELA 4.9</u>	Deslocamentos químicos dos prótons dos grupos trimetilsilila, dos complexos <b>52a</b> e <b>52b</b> e dos derivados aromáticos <b>51a</b> , <b>51b</b> e <b>54</b> .....	116
<u>TABELA 5.1</u>	Absorções do anel ciclopropânico de diferentes compostos deste trabalho no <b>IV</b> .....	143
<u>TABELA 5.2</u>	Valores comparativos das absorções no <b>IV</b> das ligações Pd-Cl dos complexos <b>62a'</b> , <b>62b</b> e de outros complexos $\pi$ -alílicos de Pd .....	147
<u>TABELA 5.3</u>	Absorções de $^1\text{H-RMN}$ de complexos nos grupos $\pi^3$ -azaalílico de <b>62b</b> , $\mu^3$ -azaalílicos de <b>62a'</b> e de outros sistemas $\mu^3$ -alílicos correlatos da literatura .....	149
<u>TABELA 5.4</u>	Dados comparativos de deslocamentos químicos de $^1\text{H-RMN}$ dos compostos <b>68b</b> , <b>68a</b> e de seu espectro simulado .....	159
<u>TABELA 5.5</u>	Dados comparativos de deslocamentos químicos de $^1\text{H-RMN}$ do composto <b>68e</b> e de seu espectro simulado .....	161
<u>TABELA 5.6</u>	Dados selecionados do espectro de massa do composto bicíclico <b>68e</b> ...	164
<u>TABELA 5.7</u>	Dados comparativos de deslocamentos químicos de $^1\text{H-RMN}$ , ( $\delta$ em ppm) de alguns prótons dos pirróis <b>80a</b> e <b>66a</b> , em $\text{CCl}_4$ .....	175
<u>TABELA 5.8</u>	Dados comparativos de deslocamentos químicos de $^1\text{H-RMN}$ , dos prótons do composto <b>94a</b> em $\text{CDCl}_3$ e de seu espectro simulado .....	183

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

### A

- Å - unidade Angstrom ( $10^{-6}$  cm).  
Ab. rel. - abundância relativa.  
acac - ligante ânion acetilacetato.  
ACD - Advanced Chemistry Development Inc.

### B

- BTS - catalisador à base de óxido de cobre, usado na forma reduzida, para reter pequenas quantidades de oxigênio contido no gás argônio.  
bipy - ligante  $\alpha, \alpha'$ -bipiridila.

### C

- cat. - catalisador.  
cb - anel de ciclobutadieno complexado ao metal ou, pertencente a este anel.  
CCD - cromatografia em camada delgada preparativa.  
CCl<sub>4</sub> - tetracloreto de carbono.  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> - hexadeuterobenzeno.  
CDCl<sub>3</sub> - clorofórmio deuterado.  
C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H - pentadeuterobenzeno.  
CG - cromatografia gasosa.  
CG-EM - cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa.  
CHCl<sub>3</sub> - clorofórmio.  
CLC - cromatografia líquida em coluna.  
cm - centímetro.  
cm<sup>-1</sup> - inversa do centímetro, unidade de números de onda no IV.  
cod - ligante cicloocta-1,5-dieno.  
cp - grupo funcional ciclopentadienila ou, pertencente a este anel.  
cpr - grupo funcional ciclopropila ou, pertencente a este anel.  
<sup>13</sup>C-RMN - espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono 13.

### D

- $\Delta$  - aquecimento, numa reação térmica.  
 $\Delta\delta$  - diferença de deslocamento químico, na RMN.  
 $\delta$  - deslocamento químico na RMN, em partes por milhão.  
dba - ligante dibenzilidenacetona.  
d - dubleto, na RMN.  
D-3 - grau de porosidade 3, da placa sinterizada de um cadinho de filtração de vidro.  
dd - duplo dubleto, na RMN.  
d<sub>e</sub> - diâmetro externo.  
d<sub>i</sub> - diâmetro interno.

dec.	- decompõe (termicamente durante a determinação de ponto de fusão).
<i>dmsO</i>	- dimetilssulfóxido.
<i>dme</i>	- 1,2-dimetoxietano.
dppp	- ligante 1,3-bis(difenilfosfina)propano.
ds	- duplo singleto, na RMN.

## E

Ed.	- editora.
ed.	- edição
EM	- espectrometria de massa.
eV	- elétronvolt, energia do feixe de elétrons, na EM.

## F

<i>f</i>	- banda de intensidade fraca, no IV.
$\phi$	- grupo funcional fenila.
<i>ff</i>	- banda de intensidade muito fraca, no IV.
<i>F</i>	- banda de intensidade forte, no IV.
<i>FF</i>	- banda de intensidade muito forte, no IV.

## H

h	- hora, unidade de tempo.
$\eta$	- <i>hapto</i> , letra grega que denota o número de átomos de um determinado ligante que perfaz ligações com o metal do complexo organometálico.
h $\nu$	- radiação eletromagnética da região do UV, numa reação fotoquímica.
<sup>1</sup> H-RMN	- espectrometria de ressonância magnética nuclear de prótons.
Hz	- Hertz, frequência, em ciclos por segundo.

## G

g	- grama, unidade de massa.
---	----------------------------

## I

IV	- espectroscopia na região do infravermelho.
----	--

## J

<i>J</i>	- constante de acoplamento entre dois núcleos atômicos, na RMN.
----------	---

## K

KBr	- brometo de potássio.
-----	------------------------

## L

L	- litro, unidade de volume.
L	- ligante genérico.
Lit.	- literatura relacionada às constantes físicas.
Lock	- trava (palavra inglesa), usada na RMN, para indicar frequência de determinados prótons empregados como padrão interno de referência.

## M

$\mu^3$ -alílico	- ligante unido pelos três átomos aos metais do complexo, em ponte.
m	- multiplete, na RMN.
m	- banda de intensidade média, no IV.
M <sup>+</sup>	- íon molecular, na EM.
m/e	- razão massa/carga, na EM.
mF	- banda de intensidade média, no IV.
mg	- miligrama, unidade de massa.
MHz	- megahertz.
min.	- minuto, unidade de tempo.
mL	- mililitro, unidade de volume.
mmHg	- milímetros de mercúrio.
mmol	- milimol.

## N

v	- frequência de deformação axial, no IV.
Ni(cod) <sub>2</sub>	- bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0).

## O

Otf	- ligante ânion trifluormetanossulfônico.
-----	---

## P

$\pi^3$ -alílico	- ligante unido pelos três átomos aos metais do complexo, de forma terminal.
p.	- página.
pe	- ponto de ebulição.
pf	- ponto de fusão.
pp.	- páginas
ppm	- parte por milhão, na RMN.
PR <sub>3</sub>	- ligante trialkilfosfina.

## Q

q	- quarteto, na RMN.
---	---------------------

## R

R - grupo substituinte genérico.  
Refl. - refluxo, aquecimento sob.  
rend. - rendimento de uma reação.  
RMN - espectrometria de ressonância magnética nuclear.

## S

s - singleto, na RMN.  
sl - singleto largo, na RMN.  
salen - ânion ligante *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH)O<sup>-</sup>.

## T

t - tripleto, na RMN.  
t.a. - temperatura ambiente.  
teba - cloreto de trietilbenzilamônio.  
td - temperatura de decomposição.  
thf - tetraidrofurano.  
TMS - grupo trimetilsilila.  
TOPP - ligante trioxifenilfosfina.  
Tos - grupo tosila (paratoluenossulfonila).

## U

UV - radiação na região do ultravioleta.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 - Introdução

A fascinação dos químicos por compostos cíclicos tensionados com reduzido número de átomos no anel, vem já do século passado<sup>1,2</sup>, quando as ferramentas de estudo da química eram ainda muito limitadas. Apesar destes compostos terem chamado a atenção inicialmente, apenas pelo fato de encerrar tensão em sua estrutura<sup>3</sup>, seu potencial *heurístico*\* os tornaram uma fonte inspiradora quase inesgotável de pesquisa.

Um ressurgimento do interesse neste campo ocorreu como resposta à aplicação da teoria quântica ao estudo das ligações químicas, trazendo um novo enfoque para o conhecimento da estrutura destes compostos<sup>4</sup>. À luz destes novos conceitos estruturais, hoje já bem definidos<sup>5</sup>, e com a ajuda de modernas técnicas de análises<sup>6</sup>, pode-se observar a partir da década de 50, o redescobrimto da química dos compostos cíclicos tensionados, a julgar pelo grande número de trabalhos publicados desde então<sup>7</sup>.

O desenvolvimento e a especialização desta parte da química tem evoluído de tal modo que o anel ciclopropânico tem sido elevado ao *status* de grupo funcional<sup>8</sup>. Colaboraram para isso

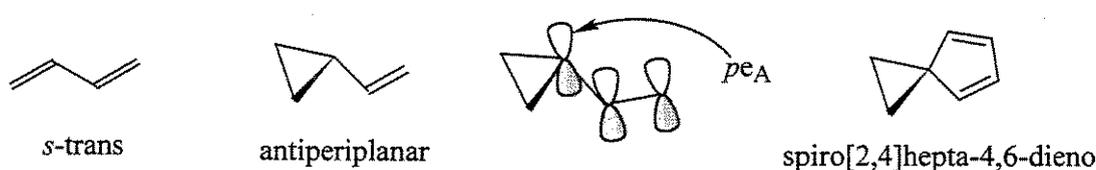
---

\* O termo *heurístico* é definido pelo dicionário inglês Webster, como “um assunto ou tema que leva a motivar ou ainda, a estimular, a investigação e a descoberta”, podendo também denotar “métodos demonstrativos que levam uma pessoa a posteriores demonstrações”.

as muitas semelhanças, tanto de reatividade quanto estruturais com a dupla  $C=C^{5,9}$ , ao ponto de, os derivados ciclopropânicos serem freqüentemente descritos como *homoolefinas* e os derivados tipo *trishomobenzeno*<sup>\*</sup>, apresentando evidências de aromaticidade, serem denominados de *homoaromáticos*. Embora menor, a interação conjugativa da densidade eletrônica contida no anel ciclopropânico com outras insaturações, bem como com espécies intermediárias de reações químicas, já foi demonstrada<sup>7a-c,13d</sup>. Entretanto, alguns autores<sup>7j-m</sup> afirmam que o anel ciclopropânico estabiliza o carbocátion vizinho melhor ainda que os grupos vinila ou fenila, podendo também estabilizar carbonos radicalares vizinhos<sup>7j</sup>.

Estas características peculiares dos derivados ciclopropânicos têm origem em sua estrutura eletrônica e se encontram hoje bem reconhecidas e estabelecidas. As interações de tipo conjugativo entre insaturações alternadas e anéis ciclopropânicos são mais intensas quando a insaturação contígua ao anel ciclopropânico se encontra na conformação antiperiplanar, que corresponde à *s-trans* do 1,3-butadieno<sup>7b</sup> (ESQUEMA 1.1). Este tipo de interação acontece também no spiro[2.4]hepta-4,6-dieno, onde a estrutura se encontra fixa nessa conformação em que foram observadas evidências espectroscópicas (<sup>1</sup>H-RMN) de deslocalização eletrônica<sup>7h</sup>. Tal tipo de interação conjugativa pode ser denominada, de acordo com as definições acima, de *homoconjugação*, podendo ser quase tão eficiente quanto o sistema conjugado do cátion alílico ou benzílico<sup>11,7m</sup>.

### ESQUEMA 1.1

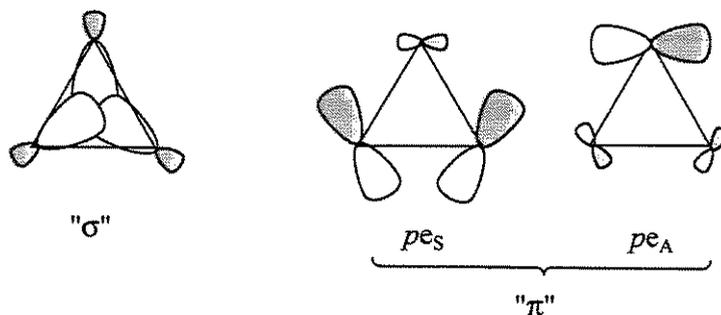


Neste tipo de conformação do *s-trans* do vinilciclopropano, por exemplo, ocorre um máximo de interação entre o orbital  $p$  vizinho ao ciclo da ligação  $\pi$  e o orbital  $pe_A$  da ligação “ $\pi$ ” do anel ciclopropânico (ESQUEMAS 1.1 e 1.3), de acordo com o modelo descrito por *Walsh*<sup>4a</sup>. Segundo este modelo, o sistema de ligações “ $\sigma$ ” do anel ciclopropânico é formado pela interação frontal e simultânea de três orbitais híbridos  $sp^2$  de cada um dos três átomos de carbono do ciclo

<sup>\*</sup> Por exemplo, o tetraciclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonano é denominado *trishomobenzeno* na literatura, indicando que no lugar de cada dupla  $C=C$  do anel benzênico se encontra um anel ciclopropânico<sup>9b,10</sup>.

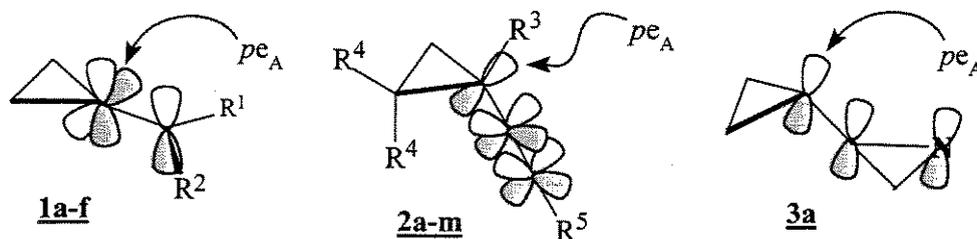
(ESQUEMA 1.2), e o sistema “ $\pi$ ”, pela interação semilateral entre os dois orbitais  $pe_S$  com o orbital  $pe_A^*$ .

ESQUEMA 1.2



Diferentemente dos sistemas ciclopropânicos conjugados mencionados acima, os derivados tipo metilenociclopropano podem ser considerados estruturalmente como *homoalenos* (ESQUEMA 1.3), e seu comportamento em reações deve por isso, em princípio, apresentar semelhança ao dos alenos.

ESQUEMA 1.3



A dupla exocíclica não pode, neste caso, fazer uma interação conjugativa com o orbital  $pe_A$  do anel ciclopropânico, já que os orbitais  $p$  que fazem parte da ligação  $\pi$  exocíclica se encontram ortogonalmente fixos ao anel. Porém, uma alteração na hibridação do carbono comum ao anel e à dupla exocíclica poderá, eventualmente, levar à abertura anelar durante uma reação. Este tipo de reatividade tem sido evidenciado, principalmente, em reações catalisadas por metais de transição, em que fora observado a formação de complexos intermediários tipo tri-

\* O modelo de *Forster*<sup>4b</sup>, aperfeiçoado posteriormente por *Coulson*<sup>4c</sup>, é o mais utilizado para representar os orbitais de ligação do anel ciclopropânico; entretanto, não permite uma boa visualização das interações entre este e uma dupla ligação C=C a ele ligada.

metilenometano<sup>16</sup>. Entretanto, os compostos tipo metilenociclopropano têm sido mais intensamente estudados em reações com metais de transição<sup>7j,14,15</sup> do que na ausência destes<sup>19</sup>.

Além do interesse teórico dos compostos ciclopropânicos, o estudo de sua reatividade tem sido alvo de grande atenção, inclusive sua utilização como *synthon*<sup>12,17</sup> em reações de síntese orgânica<sup>13</sup> ou em reações catalisadas por complexos de metais de transição<sup>14</sup>, área esta que se encontra em intensa evolução.

A preparação e uso de derivados de alquínilciclopropanos<sup>18</sup> é também um exemplo deste campo da síntese relativamente pouco explorado, bem como o estudo de sua reatividade frente a complexos de metais de transição.

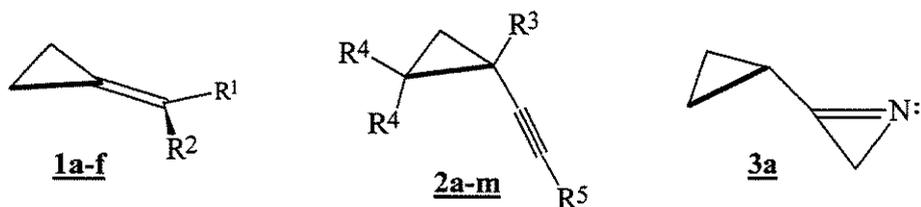
Considerando-se que a ligação tripla C≡C dos alquínilciclopropanos é mais reativa que o anel, espera-se que ela reaja com maior rapidez, podendo o anel sofrer reação posteriormente. Deste modo, os alquínilciclopropanos poderiam também ser utilizados como versáteis *synthons* bifuncionais, podendo quando reagidos seletivamente, fornecer uma variada gama de compostos. Este tipo de comportamento poderá também ocorrer com os derivados tipo metilenociclopropano sofrendo reação inicialmente na ligação dupla C=C.

Considerando este tipo de estratégia, foram preparados os derivados  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b**, os alquínilciclopropanos **2a-i** e a 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** (ESQUEMA 1.4), que apresentam diferentes grupos funcionais ligados ao anel ciclopropânico. Tais derivados ciclopropânicos foram preparados utilizando-se, ou ainda, adaptando-se métodos já descritos na literatura, que serão mostrados mais adiante.

Além da reatividade presente nas insaturações e os anéis tensionados de três membros, a bifuncionalidade representada pelo sistema insaturação-anel ciclopropânico, e por outro lado, a *homoconjugação* entre esses grupos funcionais, torna o estudo dos compostos acima muito interessante para diferentes finalidades.

Do ponto de vista da reatividade, a *homoconjugação* poderia, em princípio, influir no comportamento dos compostos ciclopropânicos **2a-m** e **3a** acima, através da alteração da densidade eletrônica nas insaturações às quais se encontra ligado o anel de três membros, podendo inclusive levar eventualmente, à formação de produtos derivados da abertura anelar do ciclopropano.

ESQUEMA 1.4



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b><u>1a</u></b>	Cl	C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b><u>2a</u></b>	H	H	H
<b><u>1b</u></b>	Cl	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b><u>2b</u></b>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b><u>1c</u></b>	CH <sub>3</sub>	C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b><u>2c</u></b>	H	H	TMS
<b><u>1d</u></b>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b><u>2d</u></b>	TMS	H	TMS
<b><u>1e</u></b>	H	C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b><u>2e</u></b>	Cl	H	H
<b><u>1f</u></b>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b><u>2f</u></b>	Cl	H	CH <sub>3</sub>
			<b><u>2g</u></b>	Cl	H	TMS
			<b><u>2h</u></b>	Cl	H	Cl
			<b><u>2i</u></b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
			<b><u>2j</u></b>	CH <sub>3</sub>	H	TMS
			<b><u>2k</u></b>	Cl	H	Li
			<b><u>2l</u></b>	H	H	Li
			<b><u>2m</u></b>	H	Cl	H

Do ponto de vista sintético, estes compostos ciclopropânicos apresentam um grande potencial para a preparação de outros compostos derivados ou intermediários<sup>14,19</sup>, em vista de suas características intrínsecas e da reatividade anteriormente mencionadas, a exemplo do grande interesse já suscitado pelo rearranjo do vinilciclopropano para ciclopenteno e reações correlatas<sup>7w,20</sup>.

Entretanto, o uso dos compostos ciclopropânicos como *synthons* para a preparação de diferentes tipos de estruturas orgânicas, inclusive de ciclos maiores com número ímpar de átomos, de difícil preparação por outras vias, só tem sido possível devido à recente disponibilidade de métodos sintéticos para a sua elaboração<sup>19</sup>.

A reação destes compostos ciclopropânicos com diferentes complexos de metais de transição poderia levar à formação de novos complexos dos quais estes fazem parte, ou ainda, a formar produtos de oligomerização ou ciclooligomerização, bem como de cooligomerização, quando em presença de outras moléculas apropriadas. Estes modos de reação poderão estar inter-relacionados num sistema catalítico, podendo inclusive levar à formação de novos compostos de interesse sintético, ou de aplicação potencial na preparação de derivados com atividade biológica.

A utilização de moléculas orgânicas contendo anéis ciclopropânicos encontra aplicação prática nos compostos denominados de *piretroides*, como inseticidas que apresentam baixa toxicidade aos mamíferos<sup>21</sup>, mas de ação inseticida muito mais elevada que os organoclorados, além de ser muito mais biodegradáveis que estes últimos. Tais compostos são, essencialmente, ésteres do ácido ciclopropanocarboxílico com grupos alquenilciclopentenonas, quando de origem natural, ou grupos aromáticos variados, quando de origem sintética.

## **1.2 - Objetivos do presente trabalho**

Sintetizar os compostos ciclopropânicos descritos anteriormente, com a finalidade de estudar o comportamento dos mesmos em reações com complexos organometálicos de metais de transição.

Preparar complexos organometálicos de metais de transição da família do níquel, de preferência, com metais em baixo estado de oxidação, para serem empregados como eventuais catalisadores em reações com os derivados ciclopropânicos.

Realizar reações entre os derivados ciclopropânicos e os complexos organometálicos em proporções estequiométricas e à temperatura ambiente ou próximo dela, na tentativa de se observar a formação de outros complexos organometálicos dos quais os ligantes ciclopropânicos fizessem parte, bem como de produtos orgânicos provenientes da transformação destes. Estes novos complexos assim formados poderiam então ser intermediários de processos catalíticos conduzindo à formação de tais produtos orgânicos.

Realizar reações dos derivados ciclopropânicos com os complexos organometálicos de metais de transição supra em proporções catalíticas, *ic est*, com os complexos em concentrações

iguais ou menores a 10 mol% com relação aos demais reagentes, para constatar eventual atividade catalítica dos mesmos, observando-se possíveis produtos de oligomerização.

Repetir tais reações, porém, na presença de outras moléculas relativamente simples, com a finalidade de observar-se a formação catalítica de produtos de co-oligomerização.

Constatar a eventual abertura do anel ciclopropânico durante a possível formação de oligômeros e co-oligômeros. Caso isto não ocorresse, o anel ciclopropânico poderia ser aberto posteriormente através de reações já bem conhecidas, de modo a expandir-se o leque de utilidades e aplicações destes derivados.

Quando possível, sugerir um provável mecanismo para as reações efetuadas, com base em dados experimentais e naqueles encontrados na literatura, de modo a tentar explicar a natureza das reações efetuadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V. Meyer, *Justus Liebigs Ann. der Chem.*, **180**, 192 (1876).
2. A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, 2278 (1885).
3. a) J. F. Liebman e A. G. Greenberg, *Chem. Rev.*, **76**, 311 (1976).  
b) E. Vogel, *Angew. Chem.*, **72**, 4 (1960).
4. a) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).  
b) Th. Forster, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **B43**, 58 (1939).  
c) C. A. Coulson e W. E. Moffit, *J. Chem. Phys.*, **15**, 151 (1947).  
d) C. E. Hudson, C. S. Giam e D. J. McAdoo, *J. Org. Chem.*, **58**, 2017 (1993).
5. A. de Meijere, *Chem. in uns. Zeit*, **16**, 13 (1982).
6. M. D. Newton, *Strained Organic Molecules*, em H. F. Schaefer III, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Publ., New York, 1977, pp. 223-275.
7. a) H. Hart e J. M. Saundri, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 320 (1959).  
b) H. Hart e P. A. Law, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1957 (1964).  
c) L. L. Muller e J. Hamer, *1,2-Cicloaddition Reactions: The Formation of Three-and Four-Membered Heterocycles*, Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York, 1967 e literatura ali citada.  
d) L. N. Ferguson, *J. Chem. Ed.*, **47**, 46 (1970).  
e) H. G. Richey Jr., "Cyclopropylcarbonium ions" in *Carbonium ions*; Wiley, New York; 1972, vol. 3, p. 1201.  
f) K. C. Bishop III, *Chem. Rev.*, **76**, 461 (1976).  
g) P. Binger e U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 249 (1977).

- h) A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 809 (1979).
- i) P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer e U. Schuchardt, *Fundamentals Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Ed. M. Tsutsui, Plenum Pub., New York, 1979, pp. 271-284.
- j) A. de Meijere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 241 (1984).
- k) K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 312 (1986).
- l) W. R. Dolbier e C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, **55**, 989 (1990).
- m) P. K. Freeman, S. E. Wuerch e G. E. Clapp, *J. Org. Chem.*, **55**, 2587 (1990).
- n) M. M.-Vilà, N. Hanafi, J. M. Jiménez, A. A.-Larena, J. F. Piniellà, V. Branchadell, A. Oli-  
va e R. M. Ortuño, *J. Org. Chem.*, **63**, 3581 (1998).
- o) A. Ogawa, I. Ogawa, R. Obayashi, K. Umezumi, M. Doi e T. Hirao, *J. Org. Chem.*, **64**, 86  
(1999).
- p) T. Kitagawa, T. Tanaka, H. Murakita e K. Takeuchi, *J. Org. Chem.*, **64**, 2 (1999).
- q) F. Clerici, M. L. Gelmi e D. Pocar, *J. Org. Chem.*, **64**, 726 (1999).
- r) H. M. L. Davies e R. J. Townsend, *J. Org. Chem.*, **66**, 6595 (2001).
- s) S. Ye, Y. Tang e L.-X. Dai, *J. Org. Chem.*, **66**, 5717 (2001).
- t) X. Creary e M. A. Butchko, *J. Org. Chem.*, **66**, 1115 (2001).
- u) V. Capriati, S. Florio, R. Luisi e M. T. Rochetti, *J. Org. Chem.*, **67**, 759 (2002).
- v) S. Kozhushkov, T. Späth, T. Fiebig, B. Galland, M.-F. Ruasse, P. Xavier, Y. Apeloig e A.  
de Meijere, *J. Org. Chem.*, **67**, 4100 (2002).
8. H. -U. Reissig, em *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Cap. 8, Z. Rappoport, Ed., J.  
Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 375-436.
9. a) S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6524 (1959).
- b) A. de Meijere, D. Kaufmann e O. Schallner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 417 (1971).
10. a) W. R. Roth, P. Goebel, R. L. Sass, R. B. Turner e A. P. Yü, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3178  
(1964).
- b) P. Bischof, R. Gleiter e E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1425 (1970).

- c) P. Binger, G. Schroth e J. McMeeking, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 465 (1974).  
d) P. Binger e U. Schuchardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 706 (1975).  
e) F. Stahl, P. von R. Schleyer, H. Jiao, H. F. Scheafer III, K.-H. Chen e N. I. Allinger, *J. Org. Chem.*, **67**, 6599 (2002).
11. a) G. A. Olah e R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1539 (1975).  
b) D. M. Pawar e E.A. Noe, *J. Org. Chem.*, **63**, 2850 (1998).
12. a) E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.*, **14**, 19 (1967).  
b) N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, O. V. Eremenko, O. V. Kokoreva, G. Zatonky e B. I. Ugrak, *J. Org. Chem.*, **59**, 4087 (1994).
13. a) B. M. Trost, *Strain and Reactivity: Partners for Selective Synthesis*, Topics in Current Chemistry, Vol. 133, Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, pp. 3-82.  
b) A. de Meijere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 241 (1984).  
c) J. K. Crandall e T. Schuster, *J. Org. Chem.*, **55**, 1973 (1990).  
d) P. A. Wender e D. Sperandio, *J. Org. Chem.*, **63**, 41664 (1998).  
e) O. Kitagawa, Y. Yamada, H. Fujiwara e T. Taguchi, *J. Org. Chem.*, **67**, 922 (2002).  
f) J. D. Ha, J. Lee, S. C. Blackstock e J. K. Cha, *J. Org. Chem.*, **63**, 8510 (1998).
14. a) P. Binger e H. M. Buch, *Cyclopropenes and Methylene-cyclopropanes as Multifunctional Reagents in Transition Metal Catalyzed Reactions*, Topics in Current Chemistry, Vol. 135, Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, pp. 77-151.  
b) P. Binger e U. Schuchardt, *Chem. Ber.*, **113**, 1063 (1980); *ibid*, **113**, 3334 (1980); *ibid*, **114**, 3313 (1981).  
c) M. Murakami, K. Itami, M. Ubukata, I. Tsuji e Y. Ito, *J. Org. Chem.*, **63**, 4 (1998).  
d) B. L. Flynn e A. de Meijere, *J. Org. Chem.*, **64**, 400 (1999).
15. a) F. D. Mango, *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 109 (1975).  
b) R. P. Hughes, D. E. Hunton e K. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **169**, C37 (1979).

16. a) M. R. Churchill e K. Gold, *Inorg. Chem.*, **8**, 401 (1969).  
b) A. Almenningen, A. Haaland e K. Wahl, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1145 (1969).  
c) K. Ehrlich e G. F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2464 (1972).  
d) B. M. Trost e T. A. Grese, *J. Org. Chem.*, **57**, 686 (1992).  
e) S. Ogoshi, T. Morimoto, K. Nishio, K. Ohe e S. Murai, *J. Org. Chem.*, **58**, 9 (1993).  
f) K. Ohe, H. Matsuda, T. Ishihara, S. Ogoshi, N. Chatani e S. Murai, *J. Org. Chem.*, **58**, 1173 (1993).  
g) G. Paul, J. J. Gajewsky, P. A. Kestyn, S. Khorasanizadeh e P. M. Lathi, *J. Org. Chem.*, **62**, 7189 (1997).
17. R. V. Stevens, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 193 (1977).
18. a) L. Vo-Quang e P. Cadiot, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1518 (1965).  
b) Th. Liese e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 65 (1982).  
c) A. de Meijere, *Chem. in Britain*, 865 (1987).  
d) Z. Wang, S. Campagna, K. Yang, G. Xu, M. E. Pierce, J. M. Fortunak P. N. Canfalone, *J. Org. Chem.*, **65**, 1889 (2000).
19. a) Th. Liese, G. Splettstößer e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 790 (1982).  
b) A. Lechevallier, F. Huet e J. M. Conia, *Tetrahedron*, **39**, 3307 (1983).  
c) A. Lechevallier, F. Huet e J. M. Conia, *Tetrahedron*, **39**, 3317 (1983).  
d) F. Seyed-Mahdavi, S. Teichmann e A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6185 (1986).  
e) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth e N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.*, **58**, 502 (1993).  
f) T. Morikawa, H. Sasaki, R. Hanay, A. Shibuya e T. Taguchi, *J. Org. Chem.*, **59**, 97 (1994).  
g) M. Journet e M. Malacria, *J. Org. Chem.*, **59**, 718 (1994).  
h) S.-H. Wu, W.-Z. Liu e X.-K. Jiang, *J. Org. Chem.*, **59**, 854 (1994).  
i) J. E. Baldwin e K. A. Villarrica, *J. Org. Chem.*, **60**, 186 (1995).  
j) A. B. Charette e A. Giroux, *J. Org. Chem.*, **61**, 8718 (1996).

- k) C. R. Theberge, C. A. Verbicky e C. K. Zercher, *J. Org. Chem.*, **61**, 8792 (1996).
- l) S. Norsikian, I. Marek, J.-F. Poisson e J. F. Normant, *J. Org. Chem.*, **62**, 4898 (1997).
- m) J. Cossy, N. Blanchard e C. Meyer, *J. Org. Chem.*, **63**, 5728 (1998).
- n) M. W. Nötzel, M. Tamm, Th. Labahn, M. Noltemeyer, M. Es-Sayed e A. de Meijere, *J. Org. Chem.*, **65**, 3850 (2000).
20. a) T. Hudlicky, T. M. Kutchan e S. M. Naqvi, *Organic Reactions*, Vol. 33, Ed. A. S. Kende, J. Wiley & Sons, New York, 1985, pp. 247-335.
- b) J. E. Baldwin, S. Bonacorsi, R. G. Carlson e F. D. Graber, *J. Org. Chem.*, **58**, 981(1993).
- c) H. E. Zimmerman e D. W. Wilson, *J. Org. Chem.*, **60**, 692 (1995).
- d) M. Nendel, D. Sperling, O. Wiest e K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **65**, 3259 (2000).
- 21) a) L. Crombie e M. Elliot, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **19**, 120 (1961).
- b) M. Elliot, *Chem. Ind. (London)*, 776 (1969).
- c) M. Elliot *et al.*, *Nature*, **248**, 710 (1974).

## Capítulo 2

# PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS CICLOPROPÂNICOS

### 2.1 - Introdução

Os compostos ciclopropânicos, cuja preparação é descrita a seguir, foram sintetizados em forma seqüenciada, ao longo do desenvolvimento do estudo catalítico destes em presença de complexos de metais de transição, e de acordo com a disponibilidade de reagentes e condições de trabalho.

Os métodos de preparação de alguns destes compostos já se encontravam descritos na literatura, porém, em muitos casos foi necessário fazer adaptações para obter-se o composto específico desejado. Alguns destes, não apresentando boa reatividade frente aos diferentes complexos testados, precisaram eventualmente ser modificados, na tentativa de se melhorar sua reatividade, o que nem sempre foi possível.

Foram sintetizados, primeiramente, os  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b**, com os quais iniciou-se o estudo da reatividade dos derivados ciclopropânicos em reações catalíticas. Os derivados tipo alquilciclopropanos **2a-i** foram sintetizados na seqüência, sendo sua reatividade investigada inicialmente de um modo paralelo à dos  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b** acima.

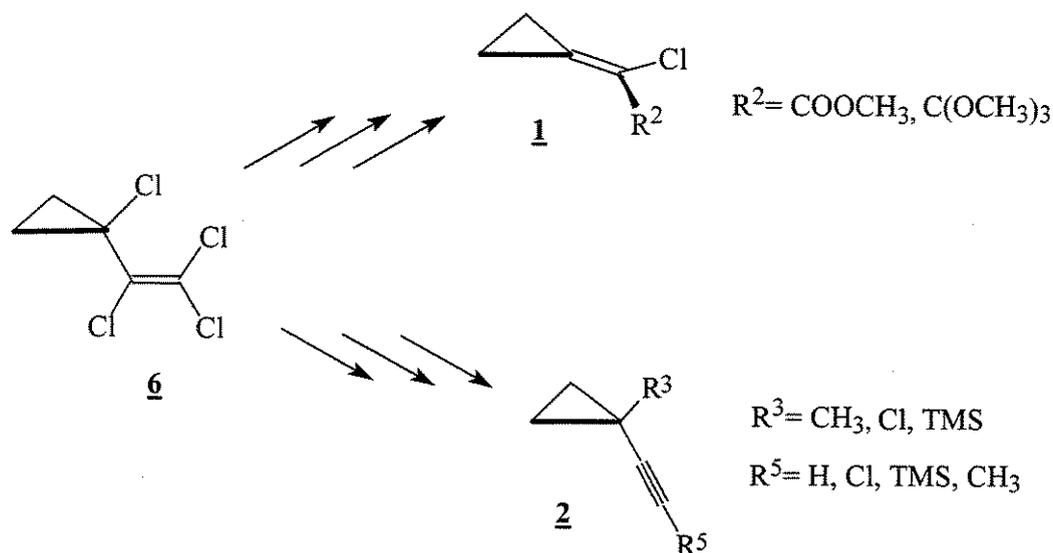
Tentou-se preparar os alquinilciclopropanos **2b** e **2c** empregando-se dois métodos diferentes, dos quais somente o segundo apresentou bons rendimentos. Porém, a tentativa de obtenção do alquinilciclopropano **2m** foi sem sucesso.

Finalmente, sintetizou-se também a 3-ciclorpopil-2H-azirina **3a**, cuja reatividade foi estudada separadamente na última etapa do presente trabalho.

## 2.2 - Síntese de compostos ciclopropânicos

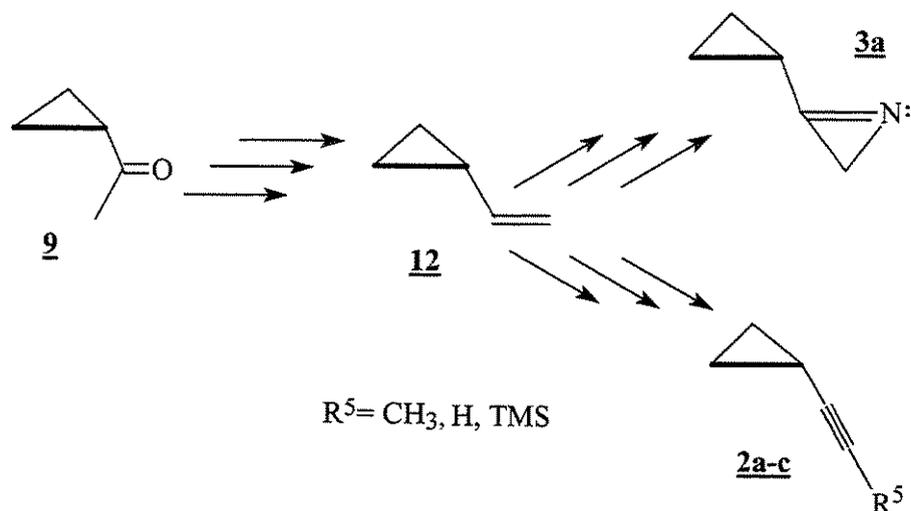
Para a preparação, tanto dos  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropilideno)acetatos de metila **1a** e **1b**, como dos 1-cloro-1-alquinilciclopropanos **2e-2h**, foi empregado um precursor comum, o 1-cloro-1-(tri-clorovinil)ciclopropano **6** (ESQUEMA 2.1), cuja versatilidade sintética já foi demonstrada por *de Meijere et al*<sup>1,2</sup> e *Th. Liese*<sup>3</sup>.

ESQUEMA 2.1



Por outro lado, a síntese da 3-ciclorpopil-2H-azirina **3a**, bem como a dos alquinilciclopropanos **2a-c** (ESQUEMA 2.2), foi realizada posteriormente, partindo-se do acetilciclopropano **9**, via vinilciclopropano **12**, sendo por isso descrita na seqüência.

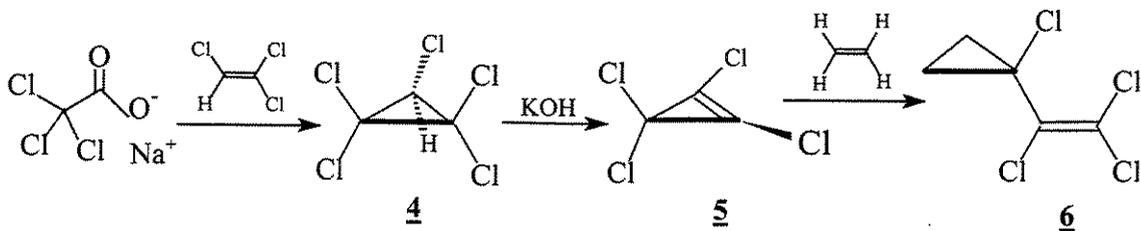
ESQUEMA 2.2



**2.2.1 - Obtenção do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano 6**

A síntese de 6 foi desenvolvida por *W. Weber*<sup>4</sup>, que partiu de reagentes simples e de fácil acesso, como o tricloroacetato de sódio e o tricloroetileno comerciais, permitindo a preparação deste produto com facilidade. A seqüência de reações abaixo (ESQUEMA 2.3), mostra as etapas da síntese a partir destes reagentes, via os intermediários pentaclorociclopropano 4 e tetracloro-ciclopropeno 5.

ESQUEMA 2.3

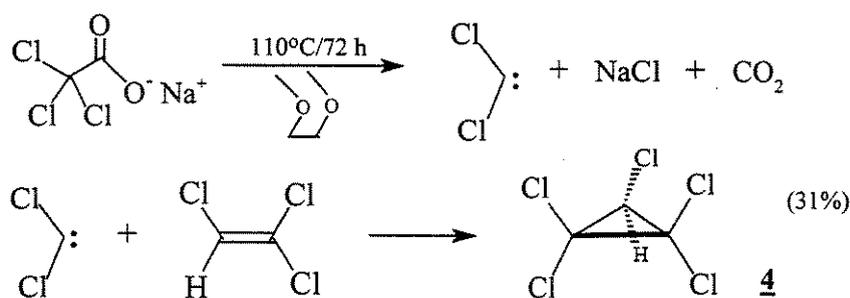


Estudados já na primeira década do século passado por *Nef et al*<sup>5</sup>, o uso de carbenos foi muito explorado a partir da década de 50<sup>6</sup>. A obtenção de dihalocarbenos é conhecida desde então<sup>7</sup>, e sua adição a ligações duplas tem merecido muita atenção, haja vista a grande facilidade de preparação de derivados ciclopropânicos por esta via<sup>5,8,9</sup>.

A adição de diclorocarbeno ao tricloroetileno, em 1,2-dimetoxietano seco, leva à fácil formação do pentaclorociclopropano **4**<sup>10</sup>. Partiu-se do tricloroacetato de sódio comercial, que foi secado por destilação azeotrópica com tricloroetileno durante 96 h.

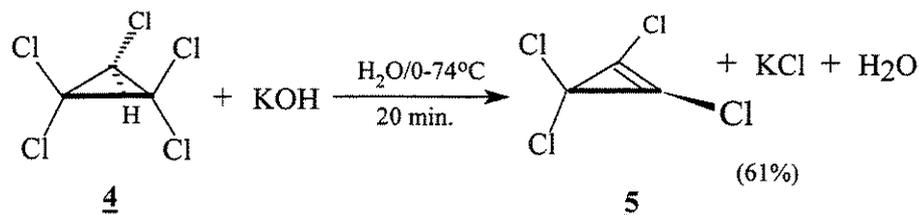
A termólise do tricloroacetato de sódio seco, a 110°C sob leve corrente de nitrogênio, em dimetoxietano, produziu diclorocarbeno<sup>11</sup> (ESQUEMA 2.4). Apesar de demorada (72 h) e do rendimento ser modesto (31%, lit.<sup>10</sup> 22%), o valor desta reação se deve à utilização de reagentes acessíveis e pouco dispendiosos.

ESQUEMA 2.4



A desidroalogenação de haletos de alquila em meio fortemente básico leva à formação de alcenos via mecanismo E<sub>2</sub>, genericamente conhecida como *eliminação-β*, sendo amplamente descrita na literatura<sup>12</sup>. A reação de desidrocloração de **4** em ausência de solvente orgânico, com solução aquosa concentrada de KOH, forneceu **5** (ESQUEMA 2.5) com rendimento de 61% (Lit.<sup>13</sup>, 85%). **5** mostrou-se termicamente instável, requerendo rapidez e bom controle da temperatura na sua preparação\*.

ESQUEMA 2.5

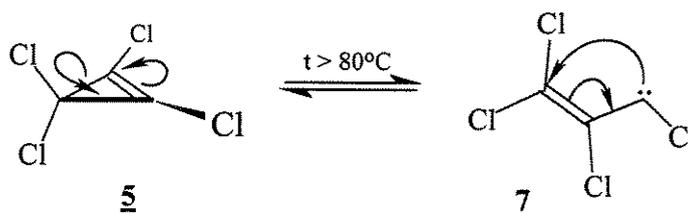


\* Quando a temperatura da reação ultrapassou os 74°C, observou-se o aparecimento de uma cor avermelhada no frasco da reação. Após a purificação do produto por destilação fracionada, foi encontrada, também, uma massa residual polimérica avermelhada no balão da destilação.

Apesar da grande maioria das eliminações  $\beta$  ocorrerem via conformação *anticoplanar* (ângulo diédrico de  $180^\circ$ ), nesta reação, a eliminação *sin* (ângulo diédrico de  $0^\circ$ ) deve ser o mecanismo mais provável, em função da estrutura rígida do anel ciclopropânico<sup>14</sup>.

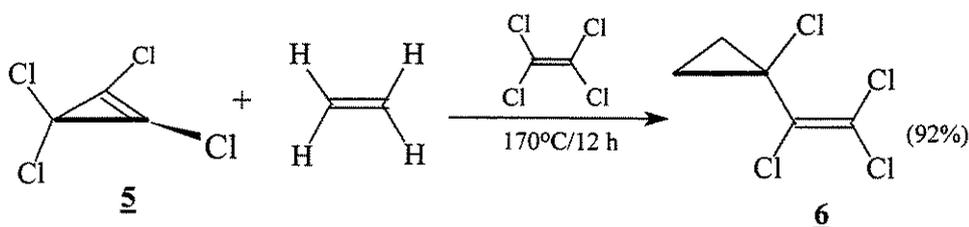
Assim como outros ciclopropenos<sup>15</sup>, o tetraclorociclopropeno **5**, sofre abertura anelar térmica, já a partir de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ <sup>4</sup> (ESQUEMA 2.6), formando o 1-cloro-1-(triclóro-vinil)carbeno **7** com o qual se encontra em equilíbrio, se puro<sup>2</sup>. A relativa estabilidade de **7**, é conferida em parte pelos grupos cloro eletroaceptores, o que torna este tipo de carbeno muito eficiente em reações de adição a duplas ligações, fornecendo os 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopropanos substituídos<sup>2</sup>.

ESQUEMA 2.6



A reação de **5** com etileno em tetracloroetileno levou à formação do 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopropano **6** (ESQUEMA 2.7), com rendimento de 92% (Lit.<sup>16</sup> 63%). Esta reação foi realizada a  $170^\circ\text{C}$  em um reator de liga metálica Monel de 500 mL, munido de uma válvula e ligado a um cilindro de etileno por um tubo de aço flexível em espiral.

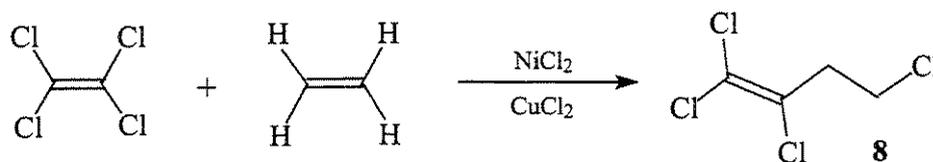
ESQUEMA 2.7



Em algumas reações de obtenção de **6**, observou-se a formação de grande quantidade de produtos secundários de difícil separação por destilação fracionada. O produto secundário principal foi o 1,1,2,4-tetracloro-1-buteno **8** (ESQUEMA 2.8), formado em proporção de 1:2 com

relação a **6** (CG-EM e <sup>1</sup>H-RMN). Este produto secundário formou-se provavelmente pela inserção do etileno na ligação C-Cl do tetracloroetileno, utilizado como solvente. Tal reação pode ter sido catalisada pela fina camada amarela de cloretos metálicos, observada ao final destas reações, nas paredes internas do reator\*.

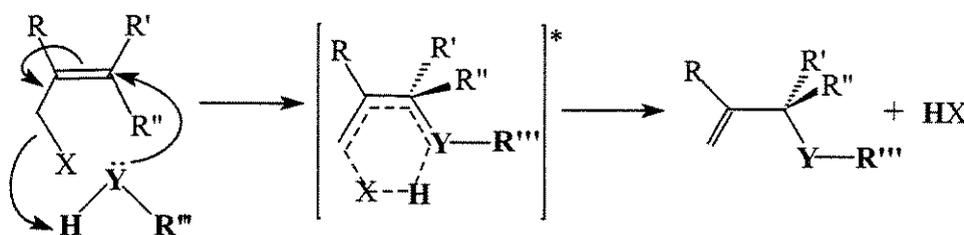
**ESQUEMA 2.8**



**2.2.2 - Obtenção dos α-cloro-α-(ciclorpopiliden)acetatos de metila 1a-b**

Reações de haletos de alila com nucleófilos do tipo R-YH (Y= O, S, Se), em condições nitidamente S<sub>N</sub>2, levam à substituição assistida do grupo abandonador pela própria molécula do nucleófilo R-YH (ESQUEMA 2.9), através dum mecanismo S<sub>N</sub>2, que passa por um estado de transição cíclico e migração da dupla C=C<sup>17</sup>.

**ESQUEMA 2.9**

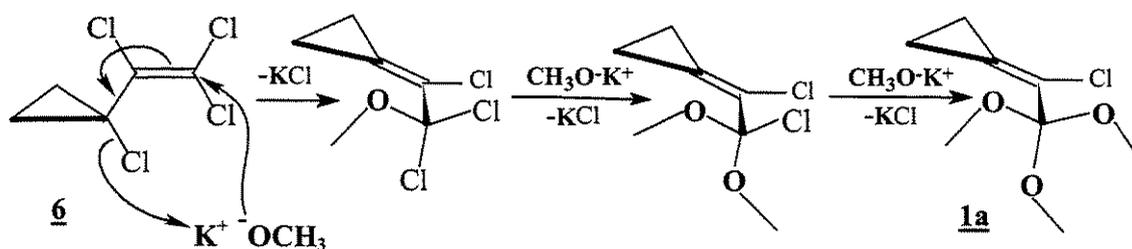


A estrutura molecular do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** que inclui um grupo-tipo cloreto de alila, deve perfazer também este tipo de mecanismo, nas mesmas condições, de acordo com *Th. Liese*<sup>3</sup>.

\* A fina camada, presumivelmente de cloretos de níquel e de cobre, deve ter sido formada pela reação do cloreto de hidrogênio com a superfície metálica do reator<sup>4</sup>. Este problema foi sanado lavando-se o reator com solução saturada de carbonato de potássio antes de cada reação.

Assim, esse tipo de mecanismo explica também a formação do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a** a partir do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** em meio metanólico fortemente básico<sup>3</sup>, através da substituição múltipla dos grupos cloro (ESQUEMA 2.10).

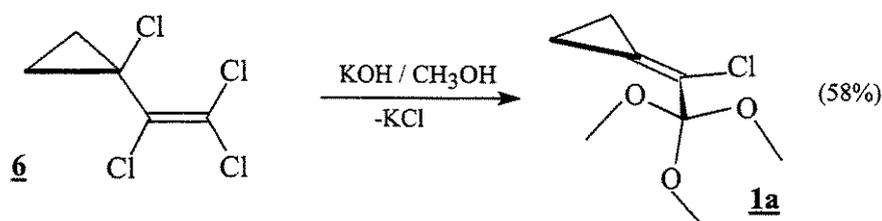
ESQUEMA 2.10



### 2.2.2.1 - $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a**

Reagiu-se então **6**, porém desta vez, com uma solução metanólica concentrada de KOH para fornecer, após sucessivas substituições de grupos cloro por  $-OCH_3$  (ESQUEMA 2.11), o  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a** com rendimento de 58%, semelhante ao da literatura (60%)<sup>3</sup>.

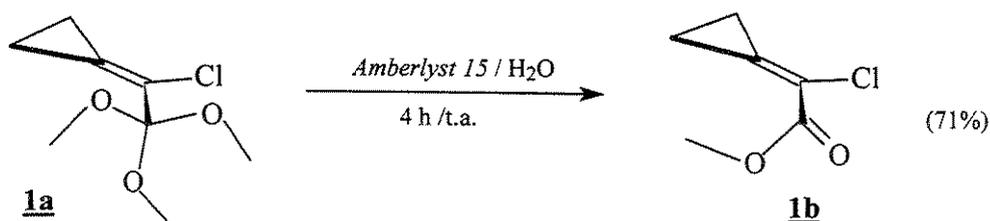
ESQUEMA 2.11



### 2.2.2.2 - $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b**

O  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a** foi hidrolisado em meio aquoso, na presença de ácidos minerais fortes, fornecendo o  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b** com bons rendimentos. Melhores rendimentos (71%) foram obtidos (ESQUEMA 2.12), utilizando-se resinas de troca catiônica fortemente ácidas do tipo *Amberlyst 15*, em meio aquoso<sup>3,18</sup>.

ESQUEMA 2.12



2.2.2.3 - Tentativa de obtenção dos  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1c** e **1d**

Na tentativa de substituir-se o grupo  $\alpha$ -cloro por um grupo metila, foi reagido **1a** com magnésio metálico em éter etílico seco<sup>19</sup> na presença de  $\text{CCl}_4$ . A adição de iodometano à suspensão cinzenta formada desenvolveu uma reação intensa, mas não levou à formação do produto desejado, o  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1c**. Em seu lugar, recuperou-se quantitativamente o reagente de partida **1a** da mistura reacional. Idêntico resultado foi obtido tentando-se reagir **1b** com magnésio metálico e iodeto de metila, quando também se recuperou quantitativamente o reagente de partida **1b**.

Os experimentos realizados até aqui com **1a** visavam alterar seus grupos funcionais, considerados desativantes, com o objetivo de melhorar a sua reatividade. O grupo cloro, por exemplo, poderia interferir, posteriormente, na etapa de estudos da interação destes compostos como ligantes em reações com complexos organometálicos de metais de transição, diminuindo a densidade eletrônica na dupla  $\text{C}=\text{C}$  à qual se encontra ligado, dificultando a coordenação da mesma ao metal. Grupos volumosos como o ortoéster, por outro lado, dificultariam a aproximação do ligante à esfera de coordenação do metal de transição, além de possuírem caráter retirador de elétrons.

2.2.3 - Preparação de (alquin-1'-il)ciclopropanos-1-substituídos **2d-j**

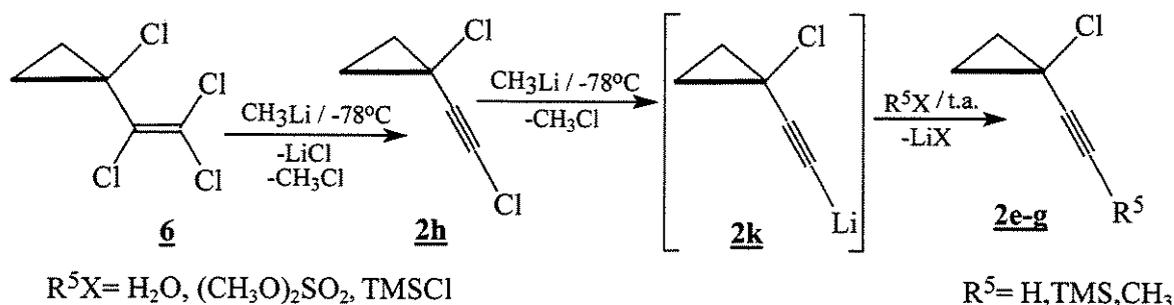
Estes alquinilciclopropanos foram obtidos de modo geral, preparando-se primeiramente os 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2e-h**, substituindo-se posteriormente o grupo 1-cloro

pe-los grupos funcionais desejados. Eventualmente, estas preparações foram realizadas em reações únicas de duas etapas.

### 2.2.3.1 - 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2e-h**

Os 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2e-h** foram preparados pela adição de metil-lítio ao 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6**, em proporção de 2:1<sup>3,16</sup> (ESQUEMA 2.13), formando-se o intermediário (1'-clorocicloprop-1'-il)acetileto de lítio **2k**, não isolado, via 1-cloro-1-(cloroetilil)ciclopropano **2h**. Este último foi isolado eventualmente em pequenas quantidades, em reações nas quais a concentração do reagente de alquil-lítio era baixa.

ESQUEMA 2.13



A adição subsequente de reagentes apropriados a **2k**, levou à substituição do lítio pelo grupo eletrófilo desejado para fornecer os 1-cloro-1-alkinilciclopropanos **2e-g**, com rendimentos iguais ou superiores aos da literatura.

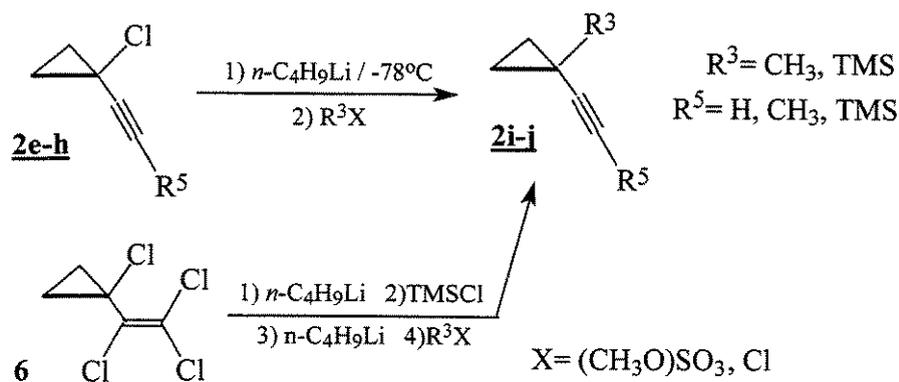
Reagindo-se **6**, primeiramente com metil-lítio em éter etílico a  $-78^\circ\text{C}$  por 2 h e depois, com água à temperatura ambiente por 2 h, foi obtido **2e** com rendimento de 69%, semelhante ao da literatura<sup>3</sup>.

Seguindo-se um procedimento modificado dessa reação, fez-se reagir **6** inicialmente com metil-lítio em éter etílico a  $-78^\circ\text{C}$ , durante 2 h e depois, com sulfato de dimetila à mesma temperatura, por 12 h. Obteve-se assim **2f** com rendimento de 71%. Empregando-se o método modificado descrito acima, reagiu-se **6** com metil-lítio em éter etílico primeiramente, e depois, com trimetilclorosilano, obtendo-se **2g** com rendimento de 56%, superior ao da literatura (46%)<sup>16</sup>.

2.2.3.2 - Preparação dos 1-metil-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2i** e **2j**

Para a preparação de **2i** e **2j** partiu-se, ou dos correspondentes 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2e** e **2h**, substituindo-se o grupo cloro (ESQUEMA 2.14), ou do 1-cloro-1-(triclovinil)ciclopropano **6**, por reação em duas etapas, sem isolamento do 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropano intermediário.

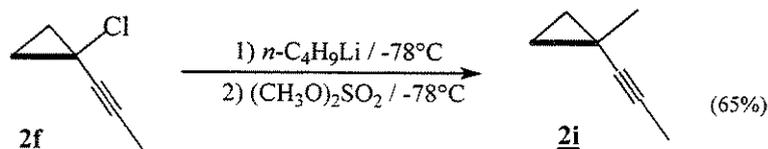
ESQUEMA 2.14



1-metil-1-(propin-1'-il)ciclopropano **2i**

Reagiu-se, inicialmente, o 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano **2f** com *n*-butil-lítio em he-xano, em proporção de 1:2 a -78°C por 2 h e posteriormente, com sulfato de dimetila também à mesma temperatura (ESQUEMA 2.15). O produto **2i** formado não pôde ser isolado, devido à proximidade dos pontos de ebulição deste com os do hexano e octano proveniente de reações laterais sofridas pelo *n*-butil-lítio. Porém, uma análise de CG-EM do destilado do produto mostrou a presença de **2i**, com rendimento estimado de 65%, com relação ao **2f** de partida.

ESQUEMA 2.15



A reação foi repetida diversas vezes utilizando-se *n*-butil-lítio preparado em éter etílico ou pentano, apresentando resultados semelhantes, com rendimentos estimados (CG-EM) da ordem de 43-56%. O produto não pôde, nestes casos, ser separado do *n*-octano, proveniente da reação de *Wurtz*<sup>20</sup>, que ocorre em pequena proporção durante a preparação do *n*-butil-lítio em quaisquer destes solventes.

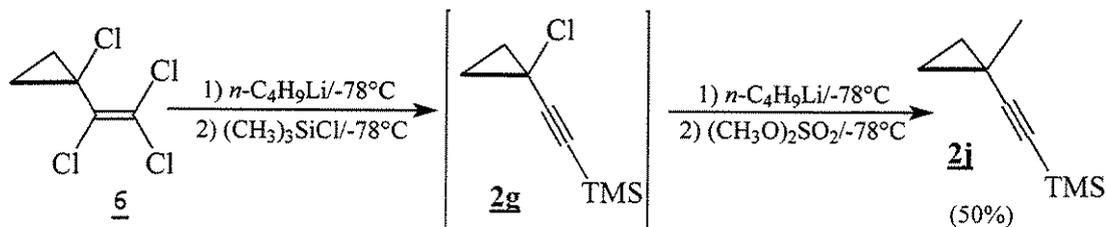
Testou-se também a substituição do sulfato de dimetila por iodeto de metila, na segunda etapa desta reação, com resultados semelhantes e rendimentos inferiores, da ordem de 35-47% (CG-EM).

Partiu-se, então, do 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopropano **6**, que foi reagido diretamente com metil-lítio em éter etílico, em proporção de 1:3 a -78°C e depois, com sulfato de dimetila à mesma temperatura, de modo a concluir a reação em uma única etapa. Nesta oportunidade, o controle da reação foi perdido e a mesma não pode ser concluída.

### 1-metil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2j**

Na tentativa de se obter **2j**, reagiu-se **6** primeiramente com *n*-butil-lítio em hexano, em proporção de 1:2, a -78°C e depois, com quantidade equimolar de trimetilclorosilano à mesma temperatura, usando-se como solvente o éter etílico (ESQUEMA 2.16). Seguidamente, sem isolar o 1-cloro-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2g** do balão da reação, fez-se novamente a adição de *n*-butil-lítio em hexano, desta vez em quantidade equimolar. Reagiu-se então com sulfato de dimetila, nas mesmas condições da etapa inicial. Foram observados vários produtos não identificados, além do **2j**, com rendimento de aproximadamente 50% (CG-EM). A separação de **2j** dos outros produtos mostrou-se inviável, devido à semelhança entre os pontos de ebulição.

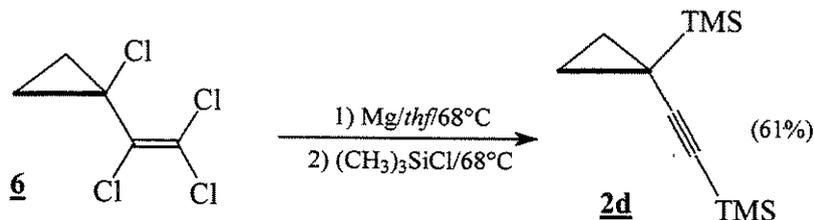
ESQUEMA 2.16



2.2.3.3 - 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropopano 2d

Reagindo-se o 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopropano **6** com excesso de magnésio metálico em *thf* sob refluxo (ESQUEMA 2.17) e posteriormente, com excesso de trimetilclorosilano nas mesmas condições, obteve-se **2d** com rendimento de 61%, semelhante ao da literatura (62%)<sup>3,16</sup>.

ESQUEMA 2.17



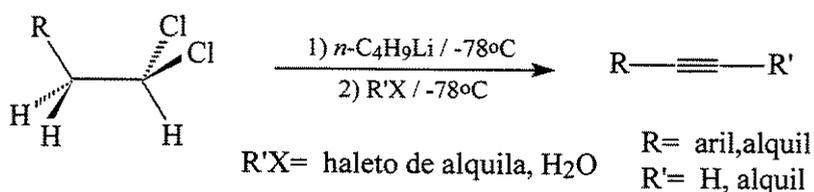
2.2.4 - Preparação dos (alquin-1-il)ciclopropanos 2a-c

Rota A: Via (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano 10

Tentou-se preparar os (alquin-1-il)ciclopropanos **2a-c** combinando-se dois métodos que envolvem dupla desidroalogenação em um único procedimento:

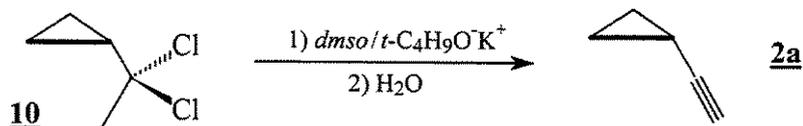
O primeiro, descrito por *Normant et al*<sup>21</sup>, consiste em reagir 1,1-dicloroalcanos primeiramente com *n*-butil-lítio, em proporção de 1:2 em *thf* a  $-78^{\circ}\text{C}$  e depois, ou com água, para obter-se os correspondentes 1-alcinos (ESQUEMA 2.18), ou com haletos de alquila, obtendo-se então os correspondentes alcinos não terminais.

ESQUEMA 2.18



O segundo método, descrito por *Schobert e Hanack*<sup>22</sup>, consiste em reagir o (1,1-dicloro-1-il)ciclopropano **10** com *tert*butóxido de potássio em *dmsO* (ESQUEMA 2.19), e depois com água, para obter-se o etinilciclopropano **2a**.

**ESQUEMA 2.19**

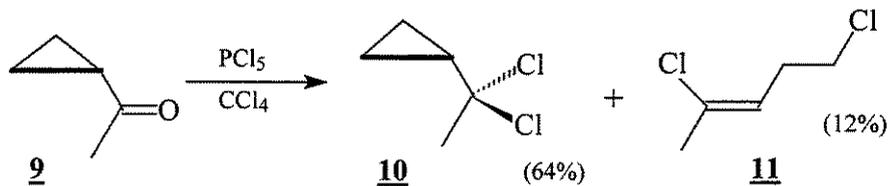


Esta adaptação consiste em reagir **10** com o reagente de alquil-lítio em proporção de 1:3, de modo a perfazer uma dupla desidroalogenação seguida da formação do ciclopropilacetileto de lítio intermediário **21**. A adição subsequente de um reagente eletrófilo que forneça o grupo substituinte apropriado, iria formar diretamente os alcinos não terminais enquanto que, se fosse empregada a água, obter-se-ia diretamente **2a**. Tal tipo de reação pode ser favorecido quando se empregam éteres como solventes<sup>23</sup>.

**Obtenção do (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano **10****

Preparou-se o (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano **10**, reagindo-se a ciclopropilmetilcetona **9** comercial com pentacloreto de fósforo isento de oxicloreto de fósforo, em diclorometano ou tetracloreto de carbono secos (ESQUEMA 2.20). O produto **10** foi obtido com rendimento de 64%, idêntico ao da literatura<sup>22</sup>, além de 12% de 2,5-dicloropent-2-eno **11**, proveniente da reação com abertura anelar e 19% do reagente de partida **9** inalterado.

**ESQUEMA 2.20**

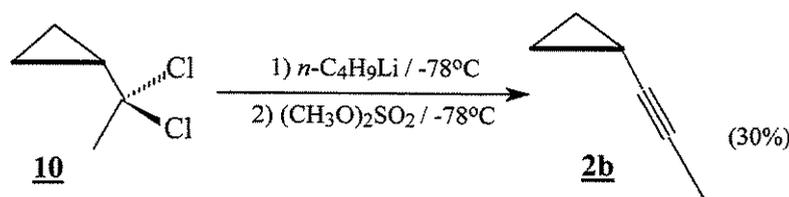


**Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano **2b****

Seguindo-se a adaptação acima descrita, reagiu-se o (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano **10** em éter etílico, primeiramente com *n*-butil-lítio em hexano, em proporção de 1:3 a  $-78^\circ C$  e de-

pois, com sulfato de dimetila à mesma temperatura<sup>21</sup> (ESQUEMA 2.21). Entretanto, não foi possível isolar o produto **2b** (30%) da mistura de hexano e outros doze subprodutos formados (CG-EM), cujos componentes não foram separados ou identificados, em função da proximidade de seus pontos de ebulição.

ESQUEMA 2.21

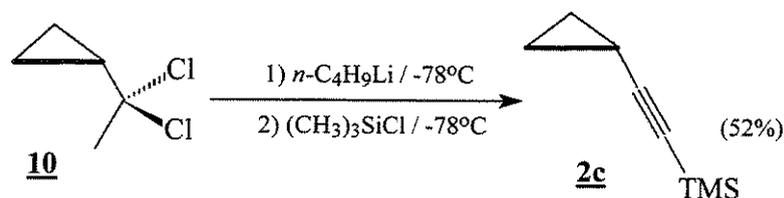


Esta reação foi repetida utilizando-se alternativamente iodometano ao sulfato de dimetila como agente metilante, bem como o *n*-butil-lítio em pentano, com resultados semelhantes, porém, a presença do *n*-octano proveniente do *n*-butil-lítio sempre acompanhou o produto da reação.

#### Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano **2c**

Seguindo-se o método descrito acima, reagiu-se **10** em éter etílico, inicialmente com *n*-butil-lítio em hexano, em proporção de 1:3 e depois com trimetilclorosilano<sup>21</sup> (ESQUEMA 2.22). O resultado obtido foi semelhante ao da preparação de **2b**, visto que se formaram dez produtos diferentes (CG-EM), um dos quais o produto **2c** (52%), que não foi isolado, devido à proximidade dos pontos de ebulição dos componentes da mistura.

ESQUEMA 2.22

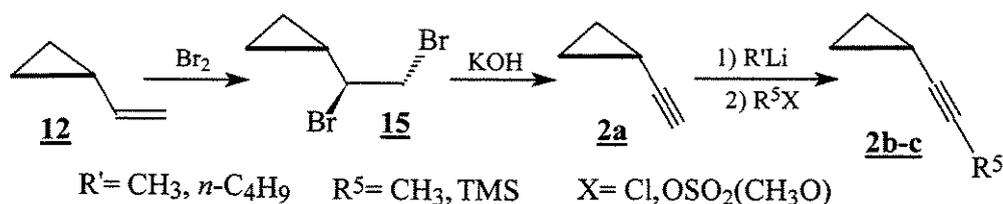


As dificuldades encontradas na separação dos produtos das reações acima levaram à opção de outro método para se obter os (alquin-1-il)ciclopropanos **2b-c**, sendo esta via, conseqüentemente, não mais utilizada.

**Rota B: Via vinilciclopropano 12**

Como alternativa para a síntese dos alquinilciclopropanos 2a-c, preparou-se o vinilciclopropano 12 seguindo-se o método descrito por *Kirmse et al*<sup>24</sup>, que inclui uma pirólise de *Shapiro*<sup>25</sup> de *p*-toluenossulfonilidrazonas em meio fortemente básico de solvente apolar aprótico, levando à formação de olefinas (ESQUEMA 2.23). A adição de bromo ao alceno formado e posterior reação de desidrobromação dupla, forneceu o etinilciclopropano 2a<sup>26</sup>. Uma posterior substituição do próton ligado à tripla C≡C de 2a por grupos metila ou trimetilsilila levou à obtenção dos alquinilciclopropanos 2b-c desejados.

ESQUEMA 2.23

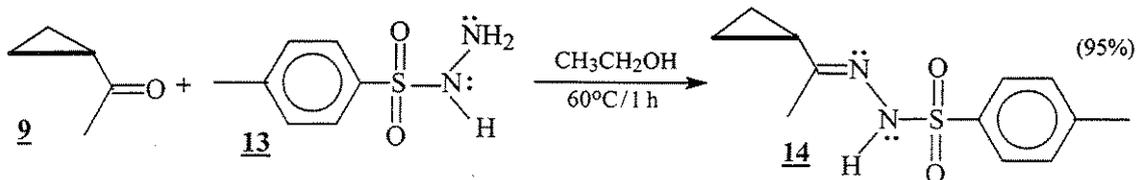


**Obtenção da *p*-toluenossulfonilidrazona da ciclopropilmetilcetona 14**

A reação de aldeídos e cetonas com fenilidrazinas substituídas ou não, para formar as correspondentes hidrazonas, já foi muito utilizada com a finalidade de analisar-se compostos orgânicos através da comparação dos pontos de fusão desses derivados com dados tabelados<sup>27</sup>. Mais recentemente, aplicou-se este tipo de reação como etapa intermediária para a preparação de alcenos através de um processo que envolve uma pirólise de *Shapiro*.

Assim, reagiu-se a ciclopropilmetilcetona 9 com a *p*-toluenossulfonilidrazida 13 aquecendo-se a 60°C em etanol (ESQUEMA 2.24), para obter-se a correspondente *p*-toluenossulfonilidrazona 14, com o mesmo rendimento (95%) da literatura<sup>24</sup>.

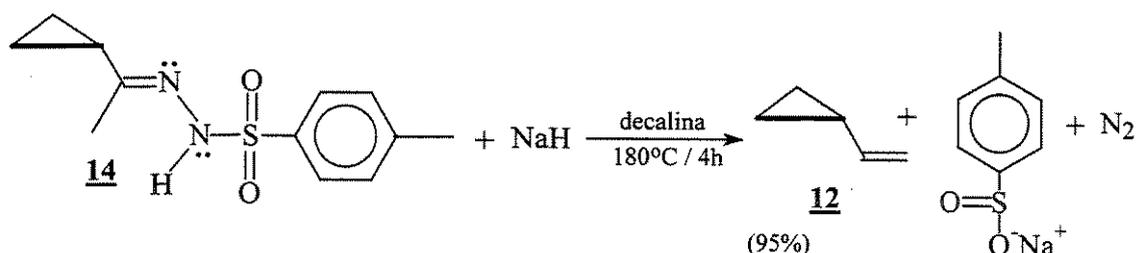
ESQUEMA 2.24



### Obtenção do vinilciclopropano **12**

A reação de pirólise da *p*-toluenossulfonilidrazida **14** com hidreto de sódio em decalina, a 180°C, durante 4 h e sob agitação mecânica intensa (ESQUEMA 2.25), levou à formação do vinilciclopropano **12** com rendimento de 95%, inferior ao da literatura (100%)<sup>24</sup>.

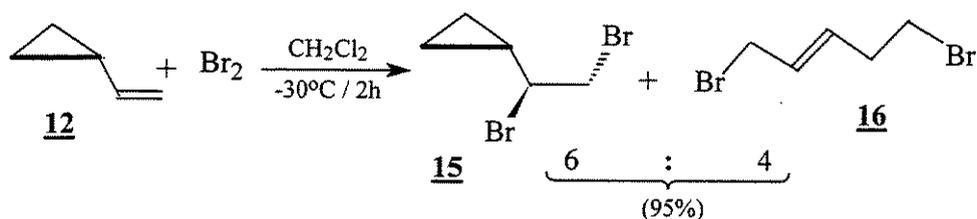
#### ESQUEMA 2.25



### Obtenção do (1,2-dibromoet-1-il)ciclopropano **15**

Adicionando-se bromo em quantidade equimolar a **12**, a -30°C (ESQUEMA 2.26), obtve-se uma mistura do produto de adição à dupla C=C esperado **15**, com o produto de adição conjugada e de abertura anelar, o 1,5-dibromopent-2-eno **16**, em proporção de 6:4 (<sup>1</sup>H-RMN, FIGURA C.14)<sup>29</sup>. O rendimento foi de 95%, igual ao da literatura (95%)<sup>26</sup> e a mistura de produtos bromados foi destilada para ser utilizada na seguinte etapa.

#### ESQUEMA 2.26

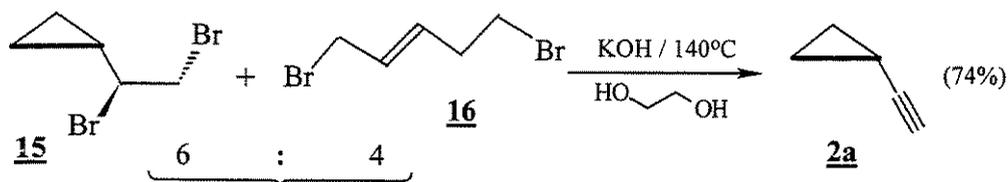


### Obtenção do etinilciclopropano **2a**

A reação da mistura de produtos dibromados **15** e **16**, com KOH em etilenoglicol a 140°C, levou à dupla desidrobromação dos mesmos (ESQUEMA 2.27), formando exclusivamente o etinilci-

clopropano **2a**<sup>29</sup>. Os vapores do composto **2a** foram destilados do meio reacional virtualmente puros, com rendimento de 74% (lit.<sup>26</sup> 63%).

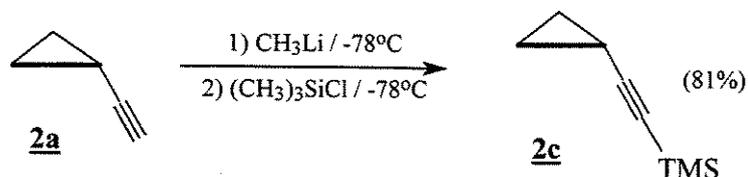
ESQUEMA 2.27



Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano **2c**

Reagindo **2a** inicialmente com quantidade equimolar de metil-lítio em éter etílico a -78°C, e depois, com trimetilclorosilano à mesma temperatura (ESQUEMA 2.28), foi preparado o produto **2c** com bom rendimento, idêntico ao da literatura (81%)<sup>3</sup>.

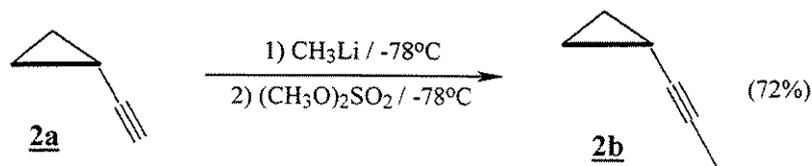
ESQUEMA 2.28



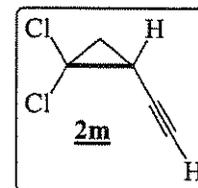
Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano **2b**

Adaptando-se o procedimento acima<sup>3</sup>, reagiu-se **2a** com metil-lítio em éter etílico, em proporção de 1:1, em éter etílico e depois, com sulfato de dimetila (ESQUEMA 2.29), para obter-se o (propin-1-il)ciclopropano **2b** com rendimento de 72%.

ESQUEMA 2.29



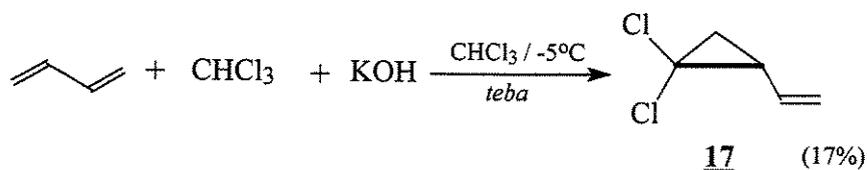
2.2.5 - Tentativa de síntese do 1,1-dicloro-2-etinilciclopropano 2m



Preparação do 1,1-dicloro-2-vinilciclopropano 17

A adição de diclorocarbeno a olefinas para obtenção de *gem*-diclorociclopropanos, via ca-tálise de transferência de fase, foi desenvolvida por *Makosza e Warzyniewicz*<sup>30</sup>. Adaptou-se este método para reagir-se a  $-5^{\circ}\text{C}$ , clorofórmio com hidróxido de potássio e grande excesso de butadieno (ESQUEMA 2.30), utilizando-se o cloreto de trietilbenzilamônio (*teba*) como catalisador de transferência de fase. Deste modo, obteve-se o 1,1-dicloro-2-vinilciclopropano 17 com rendimento de apenas 17%.

ESQUEMA 2.30

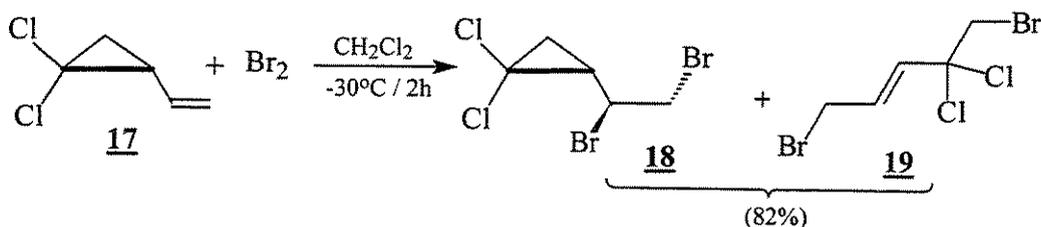


Embora o rendimento da reação seja relativamente baixo, o método é conveniente devido à sua simplicidade e ao baixo custo dos reagentes. O menor rendimento desta com relação à reações similares da literatura<sup>30</sup> deve estar relacionado com a baixa temperatura necessária para manter o butadieno no meio reacional. O butadieno não reagido pode ser recuperado por condensação no final da reação.

Bromação do 1,1-dicloro-2-vinilciclopropano 17

Adaptando-se a reação de obtenção de 15, adicionou-se bromo a 17 em quantidade equimolar, a  $-30^{\circ}\text{C}$ , obtendo-se a mistura de produtos de adição 1,2 18 e 1,5 19 (ESQUEMA 2.31), cujo rendimento global foi de 82%. Observou-se também a decomposição térmica de pequena quantidade dos produtos no balão da destilação.

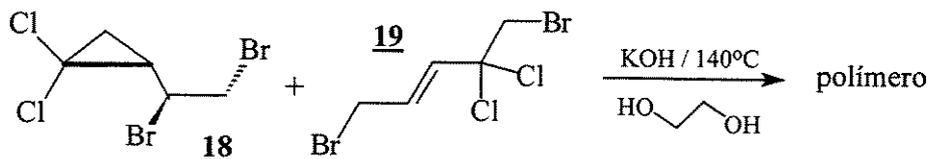
ESQUEMA 2.31



Tentativa de preparação do 1,1-dicloro-2-etilciclopropano **2m**

A reação da mistura de isômeros **18** e **19** com KOH dissolvido em etilenoglicol, a  $140^\circ\text{C}$ , utilizando-se o mesmo método empregado para a obtenção de **2a**, não levou à formação do 1,1-dicloro-2-etilciclopropano esperado **2m**, mas à polimerização dos reagentes (ESQUEMA 2.32), observando-se uma massa pegajosa marrom-avermelhada intratável, formada ao longo da reação nas paredes do balão.

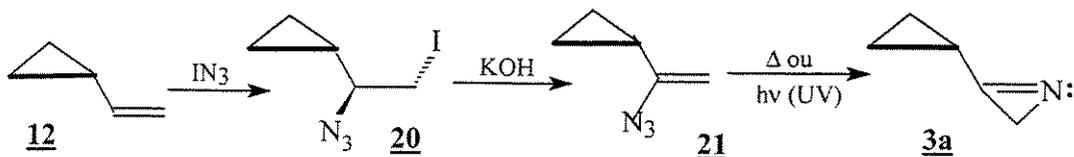
ESQUEMA 2.32



2.2.6 - Preparação da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a**

As primeiras tentativas de síntese da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** foram realizadas por *Th. Liese*<sup>31</sup> em 1984, que não conseguiu isolar esse produto do meio da reação em função da labilidade do mesmo. Seguindo-se a mesma rota de síntese, porém, com algumas variantes, foi possível também preparar a azirina **3a** (ESQUEMA 2.33), através da seqüência de reações a seguir.

ESQUEMA 2.33

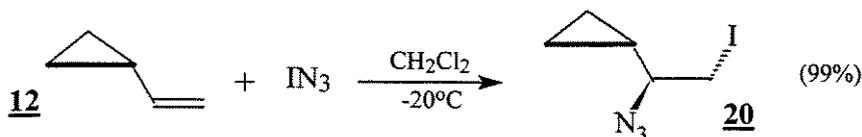


Esta rota de síntese foi descrita por *Hassner e Levy*<sup>33</sup> para outras azirinas, e permitiu obter o 1-azido-1-ciclopropileno **21** por meio da adição da olefina à azida de iodo preparada *in situ*<sup>32</sup> e posterior desidroiadação do produto **20**, em condições mais brandas do que pelo método descrito anteriormente por *Smolinsky*<sup>34\*</sup>. Neste caso, é necessário adicionar bromo e, posteriormente, efetuar a desidrobromação correspondente para obter-se o vinilazido.

### Obtenção do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano **20**

Adicionando-se a  $-20^{\circ}\text{C}$  o vinilciclopropano **12** em quantidade equimolar à azida de iodo, preparado *in situ* em diclorometano<sup>32</sup> (ESQUEMA 2.34), foi possível obter-se o produto **20** desejado<sup>33</sup>, com rendimento praticamente quantitativo. Nesta reação não foi observada (<sup>1</sup>H-RMN, FIGURA C.17) a formação do produto de adição-1,5 com abertura do anel ciclopropânico, como aconteceu na adição de bromo ao vinilciclopropano **12**.

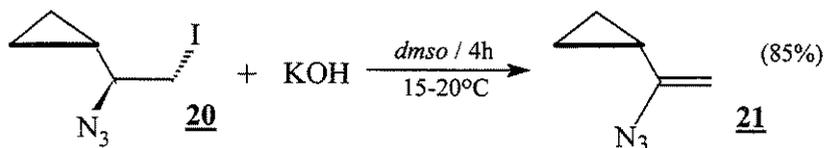
#### ESQUEMA 2.34



### Obtenção do 1-azido-1-ciclopropileno **21**

A adição lenta e cuidadosa de solução aquosa fria e concentrada de KOH ao (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano **20** em dimetilsulfóxido a  $17^{\circ}\text{C}$ <sup>35</sup> (ESQUEMA 2.35), levou à desidrobromação, formando a vinilazida **21** com rendimento de 85%.

#### ESQUEMA 2.35

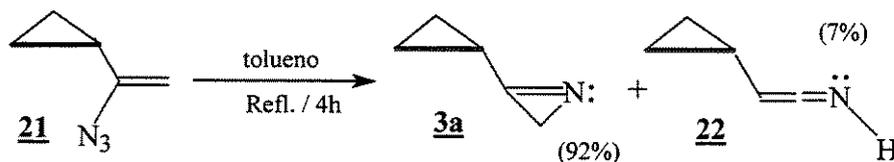


\* A reação com azoteto de bromo<sup>34</sup> não é recomendável neste caso, já que a preparação deste reagente requer o uso de HCl, que levaria à abertura do anel ciclopropânico do (1-azidovinil)ciclopropano **21**.

### 3-ciclopropil-2H-azirina 3a

A termólise do 1-azido-1-ciclopropileno **21** por refluxo em tolueno como descrito por *Smolinsky*<sup>34</sup>, levou efetivamente à formação de **3a** com rendimento de 92% (ESQUEMA 2.36), quando realizada em solução com concentração de 2-5% (m/v). Nestas condições, observou-se desprendimento quantitativo de N<sub>2</sub> e a quantidade de cetenimina **22** que se formou junto com **3a** foi da ordem de 7% (<sup>1</sup>H-RMN, FIGURA C.9). Entretanto, o isolamento do produto foi difícil, já que o ponto de ebulição deste era muito próximo daquele do solvente empregado.

#### ESQUEMA 2.36

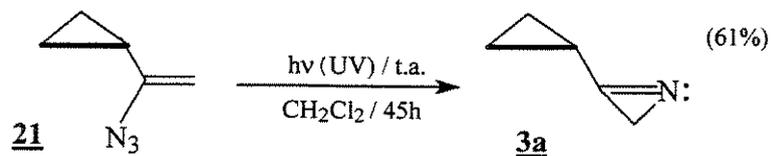


A termólise em benzeno, por outro lado, resultou somente na formação parcial de **3a**, mesmo depois de demorado refluxo (10-18 h). Além disso, a tentativa de eliminação de N<sub>2</sub> a partir de **21** para formar **3a**, por termólise em 1,4-dioxano, foi também realizada. Neste caso, observou-se a polimerização de **3a** na etapa de separação do produto por extração da fase aquosa. Uma outra tentativa de termólise de **21** em nujol sob vácuo e agitação intensa, levou igualmente à polimerização do produto desejado. Desta vez, nas paredes do balão da reação.

Tentou-se então a fotólise de **21** em *n*-pentano seco<sup>36</sup> sob atmosfera inerte à temperatura ambiente, empregando-se um frasco para fotólise apropriado<sup>37</sup> e usando-se uma lâmpada de mercúrio de média pressão, como descrito por *Harvey e Ratts*<sup>38</sup>. Não foi observado desprendimento de N<sub>2</sub> e o 1-azido-1-ciclopropileno **21** foi recuperado inalterado. Em outra tentativa, nas mesmas condições, porém usando-se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente (ESQUEMA 2.37), obteve-se o produto desejado **3a** com rendimento de 61%, após um período de indução de 25 h<sup>†</sup>.

<sup>†</sup> A reação fotolítica foi acompanhada fazendo-se espectros de infravermelho da solução da reação, de hora em hora, usando-se células de KBr para líquidos de 0,25 mm de espessura útil. A aparição da banda de 1765 cm<sup>-1</sup> da dupla C=N da azirina só teve início após 25 h de irradiação, com a simultânea diminuição da banda de 2085 cm<sup>-1</sup> correspondente ao grupo azoteto. 20 h depois, esta banda tinha praticamente desaparecido e a de 1765 cm<sup>-1</sup> tinha atingido seu máximo.

ESQUEMA 2.37



Entretanto, a tentativa de purificação do produto por destilação à pressão reduzida, levou uma vez mais, à polimerização da maior parte do produto, sendo isolados por destilação apenas 18% da azirina **3a** pura, quando recolhido a  $-10^\circ\text{C}$ . Porém, o produto destilado polimerizou-se rapidamente quando levado à temperatura ambiente. Após sua caracterização, **3a** não foi mais isolado, sendo empregada em solução proveniente da termólise de **21** em tolueno, sem qualquer purificação.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimentos e métodos

Foram empregados reagentes e solventes analiticamente puros, conforme descrição dos fabricantes, nos processos sintéticos descritos a seguir. Quando necessário, os solventes foram cuidadosamente purificados e secados sob hidreto de cálcio ou com fita de sódio metálico e benzofenona. Posteriormente, foram mantidos em frascos *Schlenk* sob atmosfera inerte e contendo peneira molecular de 4 Å, conforme procedimentos descritos na literatura<sup>40</sup>. Este último procedimento foi sempre observado quando complexos organometálicos ou sensíveis ao ar faziam parte da reação.

As reações descritas a seguir em que foram empregados estes reagentes e complexos organometálicos, tais como, metil-lítio ou *n*-butil-lítio, foram executadas sob atmosfera inerte de argônio seco, utilizando-se uma linha dupla de vácuo-gás inerte. A vidraria tipo *Schlenk* empregada nestas oportunidades foi rigorosamente secada por flambagem sob vácuo, seguindo-se procedimentos padronizados descritos na literatura<sup>39</sup>.

O argônio empregado como atmosfera inerte foi previamente tratado passando-se por uma coluna contendo catalisador BTS reduzido e depois, por tubos de absorção contendo hidróxido de potássio e peneira molecular de 4 Å previamente degasada a 300°C sob vácuo nominal de  $3 \times 10^{-3}$  mmHg.

As cromatografias de adsorção em camada delgada ou em camada espessa preparativa eram realizadas utilizando-se silicagel ou alumina neutra, conforme necessário. As separações cromatográficas em coluna foram realizadas utilizando-se colunas de tamanho variado e sílica-gel (Merck G-60 e H-60) de 70-230 mesh ou alumina neutra (Merck PF<sub>254</sub>) como fase estacionária, conforme necessário. Nos casos em que os produtos eram sensíveis ao ar, empregou-se uma coluna cromatográfica tipo *Schlenk* própria para trabalhar sob atmosfera inerte e a fase estacionária foi degasada por duas horas antes de seu uso.

Os procedimentos experimentais e resultados abaixo descritos se referem às reações que melhor rendimento apresentaram durante o trabalho em laboratório.

### **Equipamento empregado**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton foram obtidos com aparelhos Varian modelos T-60, EM-360 (a 60 MHz) e XL-100 (a 100MHz) além de um Varian Gemini-300 (a 300MHz), bem como com aparelhos da marca Bruker WP-80 (a 80 MHz), WH-270 (a 270 MHz) e WM-400 (a 400 MHz) do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e do Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg-RFA.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 foram obtidos com aparelhos Varian XL-100 (a 25,2 MHz) e Varian Gemini-300 (a 75,46 MHz) do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Os deslocamentos químicos foram fornecidos em partes por milhão (ppm) tanto para prótons como para carbono-13, referidos ao tetrametilsilano ( $\delta = 0$ ), e as constantes de acoplamentos em Hertz.

Quando grupos trimetilsilila se encontravam presentes na amostra, foram empregados como referência interna, a trava (lock) nos prótons do  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ou dioxano, contidos no solvente deuterado. As expansões de espectro necessárias para atribuição de sinais de ressonância nem sempre foram mostradas nos respectivos espectros.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com espectrofotômetros da marca Perkin Elmer modelos 399 e 297 do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e do Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg-RFA, respectivamente. As amostras líquidas puras foram aplicadas diretamente sobre janelas de NaCl ou de KBr na forma de filmes do líquido. Para as amostras em solução foram utilizadas celas para líquidos com janelas de NaCl. Os sólidos foram analisados na forma de pastilhas de KBr ou de emulsão em Nujol em janelas de polietileno, para observar ligações carbono-metal. Os valores das absorções foram expressos em números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando-se como referência a banda de  $1601 \text{ cm}^{-1}$  de um filme padrão de poliestireno.

Os espectros de massa foram obtidos a 70 eV utilizando-se espectrômetros da marca Finnigan 1015 S/L de baixa e Varian MAT 311-A de alta resolução, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, bem como um cromatógrafo da marca Varian modelo Aerograph 1400 com coluna capilar de vidro de 20 metros, contendo SE 54 como fase estacionária líquida, acoplado a espectrômetro de massa da marca Finnigan modelo MAT-112 do Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg-RFA.

As análises elementares foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Centro de Pesquisas da firma Rhodia, de Paulínia-SP e no Mikroanalytischen Laboratorium des Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg-RFA.

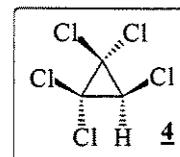
Os pontos de fusão foram determinados com um aparelho fabricado pela firma Mettler modelo FP-52 com registrador automático, acoplado a um microscópio com luz polarizada fabricado pela firma Carl Zeiss, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e os valores obtidos não foram corrigidos.

## 2 - Síntese de derivados ciclopropânicos

### 2.1 - Reações de obtenção do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano 6

#### 2.1.1 - Preparação do pentaclorociclopropano 4

Adaptou-se a um balão de três bocas com capacidade de 5 L, um agitador mecânico, uma entrada para gases e um condensador de refluxo com separador de água. Colocou-se no balão, 3 L (33,4 mol) de tricloroeteno e sob agitação constante, adicionou-se 1 kg (5,39 mol) de tricloroacetato de sódio comercial de uma só vez. Aqueceu-se em banho de óleo a 110°C sob leve corrente de N<sub>2</sub> durante quatro dias para eliminar a água contida no meio reacional. Adicionaram-se então 450 mL de dimetoxietano seco, agitando-se por mais 3 dias a 80°C sob leve fluxo de N<sub>2</sub>\*. Resfriou-se e filtrou-se em funil de Büchner, lavando-se os sólidos com 500 mL de éter etílico. Concentrou-se o filtrado em evaporador rotativo até 1500 mL e depois em destilador com coluna de Vigreux de 30 cm, até 500 mL. A destilação fracionada do concentrado rendeu 350 g (31%) de pentaclorociclopropano **4** (pe 61°C/9 mmHg) [Lit.<sup>10</sup> pe 75°C/20 mmHg; rend. 22%].



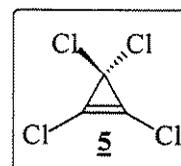
IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3085  $f$ ( $\nu$  C-H, cpr.), 753  $F$  ( $\nu$  C-Cl).

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$ (ppm) = 3,88 (s, 1H).

\* O fluxo de N<sub>2</sub> deve ser mantido nesta etapa da reação, com a finalidade de diluir e arrastar o cloroacetileno pirofórico que se forma como produto secundário.

### 2.1.2 - Preparação do tetraclorociclopropeno 5

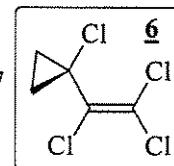
100 g (0,466 mol) de pentaclorociclopropano 4 foram adicionados lentamente (30 min) sob intensa agitação mecânica, a uma solução de 60 g de KOH (1,07 mol) em 80 mL de água, resfriando-se em banho de gelo. Após a adição, elevou-se lentamente a temperatura, mantendo-a em torno de 72-73°C por 20 min (nunca ultrapassando 75°C). Adicionaram-se 100 g de gelo picado sob agitação intensa e a fase orgânica foi imediatamente separada e secada com excesso de CaCl<sub>2</sub> anidro em escamas\*. A destilação do filtrado rendeu 50,85 g (61%) de tetraclorociclopropeno 5 (pe 65°C/61 mmHg) [Lit.<sup>13</sup> pe 130°C/745 mmHg; rend. 85%].



IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1634 *m*(v C=C), 762 *F* (v C-Cl).

### 2.1.3 - Preparação do 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano 6

Em um reator de metal Monel\* de 500 mL foram colocados 60 g (0,337 mol) de tetraclorociclopropeno 5 e 300 mL de tetraclorotileno. O reator foi ligado a um cilindro de etileno com pressão de 140 bar, por meio de um tubo flexível de aço em espiral. Aqueceu-se, nestas condições, por 12 h a 170°C, sob agitação mecânica constante. Deixou-se esfriar por 24 h até temperatura ambiente e os gases remanescentes no reator foram borbulhados em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A mistura reacional foi concentrada com uma coluna de Vigreux de 50 cm e destilada a vácuo, fornecendo 59,26 g (92%) de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano 6 (pe 92°C/22 mmHg) [Lit.<sup>16</sup> pe 92°C/22 mmHg].



IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3100 *f*(v C-H, cpr.), 1583 *F* (v C=C), 764 *FF* (v C-Cl).

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 1,34-1,64 (m, 4H).

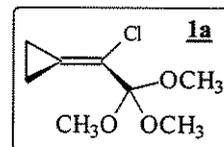
EM (70 eV):  $m/e$  = 173 (M<sup>+</sup> -Cl, 17%).

\* Estas etapas da reação devem ser executadas com grande rapidez para evitar-se a degradação progressiva do produto que acontece já a partir de sua formação.

\* Fabricado pela Indústria Hoke, Frankfurt, Alemanha.

## 2.2 - Obtenção de $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila 1

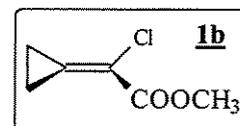
### 2.2.1 - $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila 1a



Em um balão de duas bocas com capacidade de 500 mL foram dissolvidos 73,4 g (1,31 mol) de KOH em 146 mL de metanol. Adicionou-se de uma vez à solução 22,0 g (0,107 mol) de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** sob agitação intensa, aquecendo-se por 3 h a 100°C. A seguir, resfriou-se até temperatura ambiente e diluiu-se com 700 mL de água fria. Extraíu-se com 3x200 mL de éter etílico e as frações combinadas da solução etérea foram lavadas com 3x100 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Secou-se a fase etérea com sulfato de magnésio monohidratado e concentrada, utilizando-se uma coluna de Vigreux de 30 cm. A destilação do concentrado forneceu 11,92 g (58%) do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a** (pe 107-109°C/20 mm Hg) [Lit.<sup>3</sup> pe 107-109°C/20 mmHg; rend. 60%].

IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3070 *ff*(vC-H, cpr.), 2820 *m* (vC-H, -OCH<sub>3</sub>), 1770 *f* (vC=C), 858 *m* (vC-Cl).  
<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 1,25-1,75 (m, 4H), 3,30 (s, 9H).

### 2.2.2 - $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila 1b

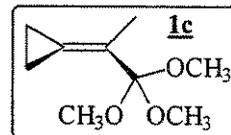


Em um balão de 100 mL, colocaram-se 3 g (15,6 mmol) de  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)-ortoacetato de metila **1a** e 60 mL de água. Sob agitação, adicionaram-se 6 g de resina de troca iônica *Amberlyst 15* e o meio reacional foi agitado por mais 24 h à temperatura ambiente. Filtraram-se os sólidos e o filtrado foi lavado com 3x10 mL de água. Extraíu-se a fase aquosa com 3x30 mL de éter etílico lavou-se a fase etérea com 3x30 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Secou-se com sulfato de magnésio monohidratado, filtrou-se e concentrou-se usando-se uma coluna de Vigreux de 20 cm. O concentrado foi destilado a 30°C/0,1mmHg, rendendo 1,62 g (71%) do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b**. Em uma outra reação, o produto foi recristalizado do éter etílico com pentano a frio, *pf*= 34°C [Lit.<sup>3</sup> *pe* 34°C; rend. 77%].

IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080 *ff* (vC-H, cpr.), 2860 *f* (vC-H, -OCH<sub>3</sub>), 1730 *FF*, larga (vC=C e vC=O do -COOCH<sub>3</sub>), 760 *F* (vC-Cl).

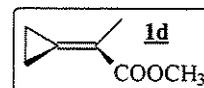
<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 1,22-1,98 (m, 4H), 3,88 (s, 3H).

**2.2.3 - Tentativa de obtenção do  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1c****



Em um balão Schlenk de 100 mL degasado, colocaram-se 0,8 g (33 mmol) de magnésio metálico em limalhas e secou-se sob vácuo por 2 h. Introduziu-se argônio e adaptou-se um funil de adição munido de válvula de óleo. Colocaram-se no balão 20 mL de éter etílico seco e 2,3 g (12 mmol) de  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a**. Agitou-se por 2 h à temperatura ambiente, não sendo observada nenhuma alteração. Adicionaram-se 3 gotas de  $\text{CCl}_4$  e refluxou-se durante 20 h, observando-se a formação de uma suspensão cinza. Resfriou-se até temperatura ambiente e gotejaram-se 4,61 g (0,033 mmol) de iodeto de metila em 20 mL de éter etílico, observando-se uma reação exotérmica. Refluxou-se por 2 h e esfriou-se até temperatura ambiente. Adicionaram-se 30 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 50% para dissolver os precipitados e extraiu-se com 3x30 mL de éter etílico. Os extratos combinados foram lavados com 3x30 mL de solução saturada de  $\text{NaCl}$  e secados com sulfato de magnésio monohidratado. A solução etérea foi concentrada e destilada, recuperando-se o reagente de partida **1a** ( $^1\text{H-RMN}$ ), inalterado.

**2.2.4 - Tentativa de obtenção do  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1d****



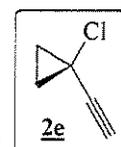
Em idêntica reação à anterior, colocaram-se a reagir 4,53 g (30,9 mmol) de  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b** com 2,25 g (92,7 mmol) de magnésio metálico em 50 mL de éter etílico e depois, com 13,2 g (92,7 mmol) de iodeto de metila. O resultado desta reação foi semelhante à da anterior, recuperando-se apenas o reagente de partida **1b** ( $^1\text{H-RMN}$ ) inalterado.

**2.3 - Preparação de (alquin-1'-il)ciclopropanos-1-substituídos **2d-j****

**2.3.1 - Preparação de 1-cloro-1-(alquin-1'-il)ciclopropanos **2e-h****

**2.3.1.1 - Obtenção do 1-cloro-1-etinilciclopropano **2e****

Em um balão de três bocas degasado, munido de uma entrada para gases, um funil de adição e um termômetro de baixa temperatura, colocaram-se 22 g (107 mmol)

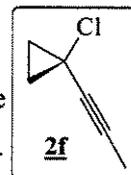


de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** em 200 mL de éter etílico. Devagar e sob agitação, gotejaram-se 173 mL de metil-lítio  $1,3 \text{ mol.dm}^{-3}$  (0,225 mol), a  $-78^\circ\text{C}$ , em éter etílico. Agitou-se, por 30 min a essa temperatura e deixou-se atingir devagar (12 h) a temperatura ambiente. Agitou-se por mais 30 min e gotejaram-se devagar (1 h) 80 mL de água, agitando-se por mais 15 min. A fase orgânica foi lavada com  $3 \times 150 \text{ mL}$  de solução saturada de cloreto de sódio e secada com sulfato de magnésio monohidratado. Concentrou-se a fase orgânica e do produto bruto foram destilados 9,6 g (89%) do 1-cloro-1-etinilciclopropano **2e** (pe  $88^\circ\text{C}$ ) [Lit.<sup>3,16</sup> pe  $89^\circ\text{C}$ ; rend. 70%].

IV (filme):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3310 f(\nu \equiv \text{C-H}), 3090 f(\nu \text{ C-H, cpr.}), 2130 f(\nu \text{ C}\equiv\text{C}), 761 FF (\nu \text{ C-Cl})$ .

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1,30\text{-}1,38 \text{ (m, 4H)}, 2,39 \text{ (s, 1H)}$ .

### 2.3.1.2 - Obtenção do 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano 2f



A um balão de três bocas com capacidade de 500 mL adaptou-se um funil de adição, um termômetro para baixas temperaturas e uma entrada para gases. Colocaram-se 200 mL de éter etílico e 22 g (0,107 mol) de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6**. Sob agitação constante e a  $-78^\circ\text{C}$  adicionaram-se lentamente (1 h), 170 mL (0,226 mol) de metil-lítio em éter etílico  $1,33 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Agitou-se por mais 15 minutos a essa temperatura e deixou-se atingir  $0^\circ\text{C}$ , agitando-se ainda por 30 min. Resfriou-se a  $-10^\circ\text{C}$  e gotejaram-se 37,8 g (0,3 mol) de sulfato de dimetila sob agitação intensa. Deixou-se lentamente atingir a temperatura ambiente, sob agitação. Filtrou-se em placa porosa D-3 e concentrou-se o filtrado, utilizando-se uma coluna de Vigreux de 50 cm. O concentrado foi destilado utilizando-se uma coluna de Vigreux de 20 cm, obtendo-se 8,77 g (71%) de 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano **2f** (pe  $132\text{-}134^\circ\text{C}$ ).

IV (filme):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3040 f(\nu \text{ C-H, cpr.}), 2265 f(\nu \text{ C}\equiv\text{C}), 735 F (\nu \text{ C-Cl})$ .

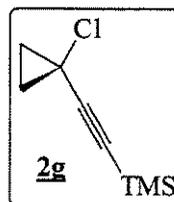
$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1,23 \text{ (s, 4H)}, 1,81 \text{ (s, 3H)}$ .

EM (70 eV):  $m/e = 79 \text{ (M}^+ \text{-Cl, 28)}$ .

### 2.3.1.3 - Obtenção do 1-cloro-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano 2g

Adaptou-se a um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, um funil de adição, uma entrada para gases e um termômetro para baixas temperaturas. Colocaram-se no balão 22 g

(106,8 mmol) de 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopropano **6** em 50 mL de éter etílico e gotejaram-se durante 30 min, 188 mL (0,225 mol) de metil-lítio a 1,2 mol.dm<sup>-3</sup> em éter etílico, sob intensa agitação a -78°C. Agitou-se por 2 h a essa temperatura e adicionaram-se em 30 min, 11,94 mL (110 mmol) de trimetilclorosilano recém



destilado de magnésio metálico, em 50 mL de éter etílico seco, ainda a -78°C. Agitou-se novamente por 2 h a -78°C e deixou-se atingir devagar a temperatura ambiente, sendo então agitado por mais 12 h. Filtrou-se o precipitado formado e a fase orgânica obtida foi concentrada. A destilação fracionada do concentrado, sob vácuo, levou à obtenção de 10,32 g (56%) de 1-cloro-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2g** (pe 132-134°C/31 mmHg) [Lit.<sup>3</sup> pe 65°C/12 mmHg; rend. 78%].

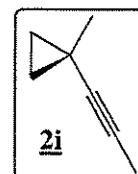
IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3090 *ff* (νC-H, cpr.), 2172 *FF* (νC≡C), 1243 *F* (νSi-H), 863 e 843 *FF* (νSi-C).  
<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ(ppm) = 0,45 (s, 9H), 1,31 (sl, 4H).

### 2.3.2 – Tentativas de preparação de 1-metil-1-(1-alcinil)ciclopropanos **2i-j**

#### 2.3.2.1 – Tentativa de obtenção do 1-metil-1-(propin-1'-il)ciclopropano **2i**

##### PROCEDIMENTO A:

Usando-se o mesmo dispositivo descrito na reação anterior, adicionaram-se lentamente e sob agitação constante, 60,5 mL de *n*-butil-lítio em hexano a 1,4 mol.dm<sup>-3</sup> (84,3 mmol), a 8,77 g (76,6 mmol) de 1-cloro-1-(propinil-1'-il)ciclopropano **2f** em 100 mL de éter etílico, a -78°C. Agitou-se por mais uma hora e gotejaram-se 38,6 g (0,306 mol) de sulfato de dimetila a -78°C. A agitação foi mantida por mais 2 h, até atingir a temperatura ambiente. Agitou-se, novamente, por mais 12 h e filtrou-se sobre placa porosa D-3. Concentrou-se o filtrado usando-se uma coluna de Vigreux de 30 cm e o produto bruto foi destilado, fornecendo uma mistura inseparável de **2i** (65%, CG-MS) com hexano e *n*-octano, provenientes da solução de *n*-butil-lítio da reação inicial, não sendo isolado.

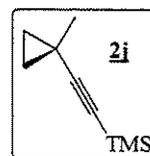


##### PROCEDIMENTO B:

Em outra tentativa, reagiram-se 37,77 g (0,183 mol) de 1-cloro-1-(triclórovinil)ciclopro-

pano **6** com 500 mL (0,55 mol) de metil-lítio em éter etílico a  $1,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ , em 150 mL de éter etílico a  $-78^\circ\text{C}$ . Usou-se balão de quatro bocas com capacidade de 1 L, adaptando-se um funil de adição, um termômetro de baixa temperatura, uma entrada de gases e uma válvula de óleo. Resfriou-se o metil-lítio  $-30^\circ\text{C}$ , usando-se então a sistemática do **PROCEDIMENTO A**. Agitou-se por 2 h a  $-78^\circ\text{C}$  e gotejaram-se 69,3 g (0,55 mol) de sulfato de dimetila, agitando-se por mais 4 h e deixando-se atingir a temperatura ambiente (14 h). Nesta oportunidade, perdeu-se o controle da reação causando um incêndio.

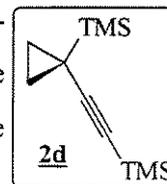
### **2.3.2.2 - Tentativa de obtenção do 1-metil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2i****



A um balão Schlenk de duas bocas com capacidade de 50 mL adaptaram-se um termômetro de baixa temperatura e um funil de adição. Colocou-se 1,0 g (4,9 mmol) de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** em 5 mL de éter etílico. Gotejaram-se (30 min) 6,6 mL (9,9 mmol) de *n*-butil-lítio  $1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$  em hexano sob agitação a  $-78^\circ\text{C}$ . Agitou-se por 30 min nessa temperatura e gotejaram-se 0,53 g (4,9 mmol) de trimetilclorosilano em 20 mL de éter etílico. Agitou-se por 2 h a  $-78^\circ\text{C}$  e gotejaram-se 3,5 mL (5,4 mmol) de *n*-butil-lítio  $1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$  em hexano. Após agitar por 30 min adicionou-se 1,5 g (12 mmol) de sulfato de dimetila recentemente destilado, deixando-se atingir a temperatura ambiente. Agitou-se por mais 12 h e os sólidos foram filtrados. Concentrou-se o filtrado e destilou-se em aparelho Kugelrohr. No destilado observou-se (**CG-EM**) o produto desejado **2i** (50%) junto com sete produtos secundários, não sendo isolado.

### **2.3.3 - Obtenção do 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2d****

A um balão de quatro bocas com capacidade de 1 L, adaptou-se um agitador mecânico com selo de mercúrio, um condensador de refluxo munido de válvula de óleo, uma entrada de gases e um funil de adição. Colocaram-se 24 g (1 mol) de raspas de magnésio metálico, 300 mL de *thf* e 108 g (1 mol) de trimetilclorosilano. Gotejaram-se lentamente 20,6 g (0,1 mol) de 1-cloro-1-(triclorovinil)ciclopropano **6** em 60 mL de *thf*, de modo a se manter o refluxo. Após a adição, refluxou-se por mais 14 h e deixou-se



resfriar a suspensão verde-oliva. Jogou-se o meio reacional sobre 400 g de gelo picado e extraiu-se a fase orgânica com 3x120 mL de éter etílico. Combinaram-se os extratos etéreos e lavou-se com 3x33 mL de solução saturada de NaCl. Secou-se com sulfato de magnésio monoidratado e concentrou-se com uma coluna de Vigreux de 20 cm. Destilou-se o concentrado, utilizando-se uma coluna de Vigreux de 10 cm. O destilado rendeu 12,9 g (61%) de 1-(trimetilsilil)-1-(trimetil-sililetinil)ciclopropano **2d** cuja temperatura de ebulição foi de 92-94°C/15 mmHg (Lit.<sup>3</sup> pe 92°C/15 mmHg; rend. 62%).

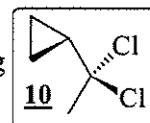
IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3100 e 3020 *ff* (νC-H, cpr.), 2180 *m* (νC≡C), 1245 *F* (νSi-H), 840 *FF* (νSi-C).

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ(ppm) = 0,00 (s, 9H), 0,10 (s, 9H), 0,50-0,74 (m, 2H), 0,75-1,03 (m, 2H).

## 2.4 - Preparação de (alquin-1-il)ciclopropanos 2a-c

### 2.4.1 - Obtenção do (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano 10

Num balão de três bocas com capacidade de 250 mL colocaram-se 124,5 g (0,597 mol) de pentacloreto de fósforo, deixando-se sob vácuo por 2 h. Adaptou-se um funil de adição e uma saída para gases com tubo de CaCl<sub>2</sub>, sob leve fluxo de argônio. Introduziram-se 100 mL de CCl<sub>4</sub> e resfriou-se a 5°C. Agitando constantemente, gotejaram-se (20 min) 20,06 g (0,239 mol) de acetilciclopropano **9**. Refluxou-se por uma hora e deixou-se atingir a temperatura ambiente, resfriando-se em banho de gelo. A mistura reacional foi vertida sobre 100 g de gelo picado e separou-se a fase orgânica, lavando-se rapidamente com 3x30 mL de solução saturada de NaCl resfriada. Secou-se com sulfato de sódio anidro e concentrou-se usando-se uma coluna de Vigreux de 15 cm. A destilação do concentrado rendeu 21,08 g (64%) de (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano **10** (pe 130-131°C/760 mmHg) [Lit.<sup>22</sup> pe 52-53°C/47 mmHg; rend. 64%].

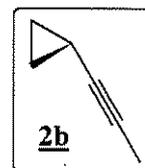


IV (filme):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3090 *f* (ν C-H, cpr.), 698 *FF* (ν C-Cl).

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ(ppm) = 0,58-0,88 (m, 4H), 1,50-1,78 (m, 1H), 2,17 (s, 3H).

### 2.4.2 - Tentativa de obtenção do (propin-1-il)ciclopropano 2b

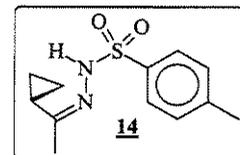
Em um balão de três bocas, com capacidade de 250 mL, ao qual adaptaram-se um termômetro para baixas temperaturas, um funil de adição e uma entrada para gases, foram colocados 3,36 g (24 mmol) de (1,1-dicloroet-1-il)ciclopropano **10** e 50 mL de éter etílico. Gotejaram-se lentamente (30 min), 50 mL de *n*-butil-lítio  $1,6 \text{ mol.dm}^{-3}$  (80 mmol) em hexano a  $-50^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. Agitou-se por 2 h e deixou-se atingir  $10^\circ\text{C}$ , agitando-se então por mais 2 h. Adicionaram-se, gota a gota, (30 min) 6,048 g (48 mmol) de sulfato de dimetila, a  $-50^\circ\text{C}$  e a agitação foi continuada por mais 2 h nessa temperatura. Deixou-se atingir a temperatura ambiente e agitou-se por mais 12 h. Filtraram-se os sólidos e a fase orgânica foi concentrada usando-se uma coluna de Vigreux de 10 cm. A destilação do concentrado rendeu uma mistura do produto **2b** (30%; CG-EM) e *n*-octano, junto com hexano provenientes da solução de *n*-butil-lítio. A separação destes componentes não foi possível, visto a proximidade de seus pontos de ebulição, não sendo por isso isolado.



### 2.4.4 - Preparação do vinilciclopropano 12

#### 2.4.4.1 - Obtenção do p-toluenossulfonilidrazona da ciclopropilmetilcetona 14

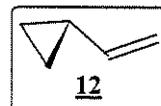
Dissolveram-se 50 g (0,269 mol) de *p*-toluenossulfonilidrazida **13** em 100 mL de etanol, sob aquecimento em balão de 500 mL. Gotejaram-se 26,6 mL (0,269 mol) de acetilciclopropano comercial **9** sob agitação constante refluxando-se por 1 h e filtrou-se ainda a quente sobre placa porosa D3. Resfriou-se o filtrado em banho de gelo e os cristais formados brancos foram filtrados e lavados com uma pequena quantidade de etanol frio. A água mãe e as de lavagens foram combinadas e concentradas, fornecendo uma quantidade adicional do produto. O rendimento total foi de 64,15 g (95%) do *p*-toluenossulfonilidrazona da ciclopropilmetilcetona **14** (pf  $124^\circ\text{C}$  dec) [Lit.<sup>26</sup> pf  $123^\circ\text{C}$  dec].



IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3224 \text{ FF}$  ( $\nu$  N-H), 3080 ( $\nu$  C-H, cpr.), 1618 e 1598  $m$   $\nu$  C=N), 1325 e 1163  $\text{FF}$  ( $\nu$  S=O).

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 0,56\text{-}0,85$  (m, 4H), 0,85-1,18 (m, 1H), 1,68 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 7,14-7,45 (m, 2H), 7,70-8,00 (m, 2H).

2.4.4.2 - Obtenção do vinilciclopropano 12



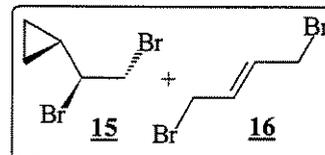
A um balão de três bocas com capacidade de 3 L adaptaram-se uma entrada de gases, um agitador mecânico com selo de mercúrio e um microdestilador com coluna de Vigreux de 10 cm. A saída do microdestilador foi conectada a dois traps para gases, em série, resfriados com gelo seco/etanol. No balão colocaram-se 1,5 L de decalina seca e 123,45 g (0,49 mol) da *p*-toluensulfonilidrazona do acetilciclopropano **14**. Sob agitação, introduziram-se rapidamente 82,25 g (3,43 mol) de hidreto de sódio suspenso em óleo mineral aumentando-se (2 h) a temperatura até 180°C, sob uma leve corrente de argônio. Agitou-se por mais 4 h a 180-190°C até a destilação do produto bruto completar-se\*. A destilação deste produto, com uma coluna de Vigreux de 10 cm, forneceu o vinilciclopropano **12** puro com rendimento de 31,5 g (95%, pe 45°C/760 mmHg) [Lit.<sup>25</sup> pe 41°C/760 mmHg; rend. 91%].

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3090 f(\nu \text{ C-H, cpr.}), 1640 m(\nu \text{ C=C})$ .

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta(\text{ppm}) = 0,22-0,85 (m, 4H), 1,08-1,74 (m, 1H), 4,60-5,62 (m, 3H)$ .

2.4.5 - Bromação do vinilciclopropano 12

Gotejaram-se 73,6 g (0,46 mol) de bromo sob agitação constante, sobre 31,5 g (0,46 mol) de vinilciclopropano **12** em 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contidos num balão de 500 mL a -30°C. Agitou-se por mais 2 h nessa temperatura, deixando-se até atingir a temperatura ambiente. A solução da reação foi seca com sulfato de sódio anidro, e concentrada com uma coluna de Vigreux de 20 cm. A destilação do concentrado usando-se uma coluna de Vigreux de 10 cm forneceu 100,35 g (95%) da mistura de produtos dibromados **15** e **16**<sup>29</sup> (pe 86-88°C/21 mmHg) [Lit. pe 86-88°C/21 mmHg].



Mistura de **15** e **16**

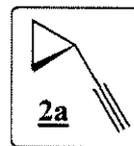
IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3090 (\nu \text{ C-H, cpr.}), 613 FF (\nu \text{ C-Br})$ .

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta(\text{ppm}) = 0,10-1,38 (m), 1,70-3,01 (m), 3,34-4,06 (m), 4,60-5,21(m)$ .

\* O microdestilador foi resfriado por meio de uma solução etanol/água a -20°C e o balão coletor estava mergulhado em banho de gelo-seco em etanol.

#### 2.4.6 - Obtenção do etinilciclopropano 2a

A um balão de três bocas com capacidade de 500 mL adaptaram-se um agitador mecânico com selo de mercúrio e um sistema de destilação com coluna de Vigreux de 10 cm, conectado a dois trapes para gases resfriados com gelo seco/etanol. Dissolveram-se no balão 21,614 g (0,386 mol) de KOH em 350 mL de etilenoglicol e resfriou-se até temperatura ambiente. Adicionaram-se 88 g (0,39 mol) da mistura de isômeros dibromados **15** e **16**, obtidos na reação anterior, sob agitação. Aqueceu-se lentamente até 140°C, mantendo-se a temperatura por 2 h e recolheu-se o destilado em balão mergulhado em banho de gelo seco/etanol. O etinilciclopropano **2a** bruto foi separado da água arrastada, secado com sulfato de magnésio monoidratado e destilado. A fração com pe 51-53°C/760 mmHg rendeu 18,93 g (74%) do produto **2a** [Lit.<sup>26</sup> pe 51-52°C/760 mmHg; rend. 63%].

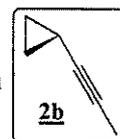


IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3340 m (\nu \equiv \text{C-H}), 3107 f (\nu \text{ C-H, cpr.}), 2125 m (\nu \text{ C}\equiv\text{C})$ .

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta(\text{ppm}) = 0,58-0,84 (m, 4H), 0,84-1,44 (m, 1H), 1,56 (ds, 1H)$ .

#### 2.4.7 - Obtenção do (propin-1-il)ciclopropano 2b

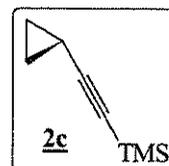
A um balão de quatro bocas com capacidade de 1000 mL foram adaptados um agitador mecânico com selo de mercúrio, uma entrada para gases, um termômetro para baixas temperaturas e um funil de adição. Colocaram-se 18,93 g (0,287 mol) de etinilciclopropano **2a** em 90 mL de éter etílico. Sob agitação, adicionaram-se gota a gota, a -78°C, 210,3 mL (0,316 mol) de metil-lítio 1,5 mol.dm<sup>-3</sup> em éter etílico. Agitou-se por mais 4 h a essa temperatura, adicionando-se 124,2 mL (1,312 mols) de sulfato de dimetila, de forma lenta e sob agitação. Manteve-se a agitação a -78°C por mais 2 h e deixou-se atingir lentamente a temperatura ambiente. Agitou-se por mais 16 h, adicionando-se, então, 200 mL de água destilada. Extraiu-se com 3x150 mL de éter etílico e os extratos combinados foram lavados com solução saturada de NaCl, secados com sulfato de magnésio monoidratado e filtrados sobre algodão. O filtrado foi concentrado utilizando-se uma coluna de Vigreux de 25 cm e o concentrado, destilado, utilizando-se uma coluna de Vigreux de 10 cm, rendendo 16,62 g (72%) de (propin-1-il)ciclopropano **2b** (pe 94°C/760 mmHg).



IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3080 f(\nu \text{ C-H, cpr.}), 2230 \text{ e } 2240 ff(\nu \text{ C}\equiv\text{C}).$

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 0,42\text{-}0,77$  (m, 4H),  $0,79\text{-}1,35$  (m, 1H),  $1,70$  (ds, 3H).

#### 2.4.8 - Obtenção do (trimetilsililetinil)ciclopropano 2c



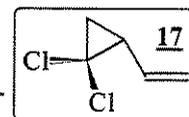
Foram adaptados, a um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, um funil de adição com válvula de óleo, uma entrada para gases e um termômetro para baixas temperaturas. Colocaram-se 7 g (0,106 mol) de etinilciclopropano **2a** e 75 mL de éter etílico. Adicionaram-se durante 1 h, 117 mL (0,117 mol) de metil-lítio  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$  em éter etílico, sob agitação intensa a  $-78^\circ\text{C}$ . Agitou-se por 2 h e adicionaram-se durante 30 min, 23 g (0,212 mol) de trimetilclorosilano em 75 mL de éter etílico a  $-78^\circ\text{C}$ . Agitou-se por 2 h à mesma temperatura e deixou-se atingir a temperatura ambiente (12 h). Adicionaram-se 100 mL de água e extraiu-se com  $3 \times 30$  mL de éter etílico. Os extratos combinados foram lavados com solução saturada de NaCl e secados com sulfato de magnésio monoidratado, sendo então concentrado e destilado empregando-se uma coluna de Vigreux de 10 cm. O destilado rendeu 11,37 g (78%) de (trimetilsililetinil)ciclopropano **2c** (pe  $62^\circ\text{C}/31 \text{ mm Hg}$ ) [Lit.<sup>3,16</sup> pe  $25^\circ\text{C}/0,1 \text{ mmHg}$ ; rend. 81%].

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3095 f(\nu \text{ C-H, cpr.}), 2160 m(\nu \text{ C}\equiv\text{C}), 1250 F(\nu \text{ Si-H}), 840 FF(\nu \text{ C-Si}).$

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 0,00$  (s, 9H),  $0,58\text{-}0,80$  (m, 4H),  $1,00\text{-}1,34$  (m, 1H).

#### 2.5 - Tentativa de síntese do 1,1-dicloro-2-(etinil)ciclopropano 2m

##### 2.5.1 - Obtenção do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano 17



A um balão de quatro bocas com capacidade de 1L adaptaram-se um agitador mecânico, um termômetro para baixas temperaturas, um funil de adição e um condensador de gases a gelo seco. Suspenderam-se 8 g (28,8 mmol) de cloreto de trietilbenzilamônio (*teba*) em 239 g (2 mols) de clorofórmio. Abaixou-se a temperatura a  $-30^\circ\text{C}$  e introduziram-se  $\sim 162$  g ( $\sim 3$  mol) de butadieno líquido. Gotejou-se lentamente e sob agitação uma solução resfriada de 112 g (2 mol) de KOH em 400 mL de água. Elevou-se a temperatura até  $-5^\circ\text{C}$  e agitou-se por 15

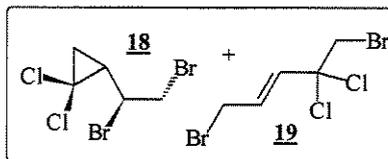
h, até atingir a temperatura ambiente, eliminando-se o excesso de butadieno. Separaram-se as fases e a aquosa foi extraída com 2x75 mL de clorofórmio, sendo combinados os extratos com a fase orgânica principal. Lavou-se a fase orgânica com 3x75 mL de solução saturada de sulfato de sódio, secou-se com sulfato de magnésio monohidratado e filtrou-se. O filtrado foi concentrado com uma coluna de Vigreux de 20 cm e o concentrado foi destilado com uma coluna de Vigreux de 10 cm. O 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano **17** obtido apresentou rendimento de 51 g (17%) e temperatura de ebulição de 68-70°C/150 mmHg.

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100 \text{ m}$  (v C-H, cpr.), 1638  $\text{mF}$  (v C=C), 660  $\text{F}$  (v C-Cl).

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1,21\text{-}2,50$  (m, 3H), 5,00-5,65 (m, 3H).

### 2.5.2 - Bromação do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano **17**

Colocaram-se 33 g (0,24 mol) do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano **17** e 100 mL de tetracloreto de carbono em um balão de uma boca com capacidade de 250 mL. A -20°C, gotejaram-se sob agitação, 12,38 mL (0,24 mol) de bromo em 50 mL de tetracloreto de carbono. Agitou-se por 2 h e deixou-se atingir a temperatura ambiente. Secou-se a solução resultante com sulfato de sódio anidro e o filtrado foi concentrado utilizando-se uma coluna de Vigreux de 20 cm. A destilação fracionada deste concentrado rendeu 60,56 g (82%) da mistura de produtos dibromados **18** e **19**, sendo sua temperatura de ebulição de 94-96°C/1mmHg. Observou-se nesse processo a decomposição térmica parcial do produto (~3 g) no balão da destilação.



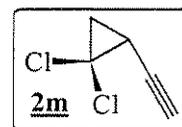
### Mistura de **18** e **19**

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100 \text{ m}$  (v C-H, cpr.), 680  $\text{F}$  (v C-Cl), 611  $\text{FF}$  (v C-Br).

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 0,67\text{-}2,50$  (m), 3,23-3,68 (m), 3,68-4,17 (m), 5,46-6,80 (m).

### 2.5.3 - Tentativa de preparação do 1,1-dicloro-2-(etnil)ciclopropano **2m**

Em um balão de três bocas com capacidade de 500 mL dissolveram-se 61,75 g (1,1 mol) de KOH em 300 mL de etilenoglicol. Sob agitação constante

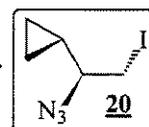


gotejaram-se lentamente 60,56 g (0,204 mol) da mistura de derivados dibromados **18** e **19** à temperatura ambiente. Adaptou-se uma coluna de Vigreux de 10 cm com um microdestilador ao balão e aqueceu-se a mistura reacional (2 h) até atingir 140°C. O produto esperado, o 1,1-dicloro-2-(etinil)ciclopropano **2m** não pôde ser destilado, pois ocorreu a decomposição térmica dos compostos dibromados de partida no balão da destilação, formando-se uma massa polimérica avermelhada de difícil caracterização.

## 2.6 - Síntese da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a**

### 2.6.1 - Obtenção do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano **20**

A um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, adaptaram-se um agitador mecânico e um funil de adição. Introduziram-se no balão 29,25 g (0,45 mol) de azoteto de sódio e 180 mL de acetonitrila. Sob agitação constante e a -20°C gotejou-se (1 h) uma solução de 32,175 g (0,198 mol) de monocloreto de iodo em 20 mL de acetonitrila<sup>34</sup>. Agitou-se por 15 min. a -20°C e introduziram-se de uma só vez 11,13 g (0,175 mol) de vinilciclopropano **12**. Agitou-se por 2 h e deixou-se atingir lentamente a temperatura ambiente. Agitou-se por 12 h e a mistura reacional foi despejada em 400 mL de água gelada, sendo extraída com 3x100 mL de solução de tiosulfato de sódio a 5%, ficando a solução etérea incolor. Lavou-se com 3x500 mL de água e secou-se com sulfato de magnésio monohidratado. O concentrado desta solução rendeu 41,1 g (99%) do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano **20** bruto, na forma de um óleo amarelo pálido muito sensível ao calor.

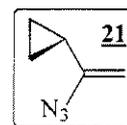


IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3095 \text{ m}$  ( $\nu$  C-H, cpr.), 2120 *FF* ( $\nu$  -N<sub>3</sub>), 600 *F* ( $\nu$  C-I).

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta(\text{ppm}) = 0,28-1,34$  (m, 5H), 2,62-3,51 (m, 1H), 3,27 (d, 2H).

### 2.6.2 - Obtenção do 1-azido-1-ciclopropileno **21**

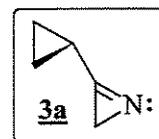
Em um balão de três bocas com capacidade de 1 L munido de um agitador mecânico e um termômetro, foram colocados 81 g (0,342 mol) do (1-azido-2-iodoet-



1-il)ciclopropano **20** bruto e 600 mL de dimetilsulfóxido. Sob agitação adicionou-se durante 1 h, uma solução de 9,83 g (0,175 mol) de KOH em 14 mL de água, de tal modo que a temperatura interna variasse entre 15 e 18°C. Agitou-se por 2 h a 16°C, sendo então tratada com uma solução resfriada de NaHCO<sub>3</sub> a 3% em água. Extraíu-se com 3x150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e lavou-se a fase orgânica com 3x150 mL de solução saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi passada por uma coluna contendo 350 g de alumina neutra com grau de atividade I (segundo Brockmann), eluindo-se com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O concentrado da solução rendeu 37,25 g (85%) do 1-azido-1-ciclopropileno **21**.

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3085 f(\text{vC-H, cpr.}), 2975 m(\text{vC-H}), 2085 FF(\text{v-N}_3), 1635 \text{ e } 1617 m(\text{vC=C})$ .  
<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta(\text{ppm}) = 0,48-0,82 (m, 4H), 1,21-1,67 (m, 1H), 4,50-4,53 (m, 2H)$ .

### 2.6.3 - Obtenção do 3-ciclopropil-2H-azirina 3a



#### MÉTODO A: Reação fotoquímica

Foram adaptados a um fotorreator com camisa de refrigeração<sup>38</sup> de 500 mL, uma lâmpada de mercúrio de média pressão\*, um condensador de refluxo de 30 cm munido de um tubo secador com CaCl<sub>2</sub> anidro e uma entrada para gases. Colocaram-se 9,5 g (7 mmol) de 1-azido-1-ciclopropileno **21** e 450 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Irradiou-se a solução à temperatura ambiente sob argônio, usando-se água a 10°C na camisa de refrigeração do reator\*. Após um período de indução inicial de 25 h, a banda do grupo azoteto no IV (2085 cm<sup>-1</sup>) começou a diminuir, aparecendo simultaneamente uma outra banda em 1765 cm<sup>-1</sup>, com desprendimento de N<sub>2</sub> gasoso de forma quase imperceptível. Após 45 h do início da reação, a banda de 2085 cm<sup>-1</sup> tinha praticamente desaparecido e a de 1765 cm<sup>-1</sup> tinha atingido seu máximo. A solução no fotorreator estava levemente amarelada e a parte interna (vidro da camisa de refrigeração) se encontrava coberta por uma leve camada marrom-avermelhada. Resfriou-se a solução a 10°C e filtrou-se rapidamente

\* A lâmpada de mercúrio utilizada era da marca "Philips" HPL-N de 125 Watts, empregada em iluminação de rua, cujo bulbo externo de vidro e soquete de fixação foram removidos cuidadosamente.

\* Não foram utilizados outros tipos de filtros para a radiação ultravioleta senão a camisa de refrigeração em vidro Pyrex da lâmpada e a própria água de refrigeração.

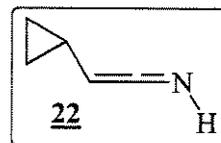
em uma coluna curta (5 cm,  $d_i = 2,5$  cm) de alumina neutra com grau de atividade III (segundo Broc-kmann). Concentrou-se o filtrado e destilou-se à pressão reduzida, recolhendo-se 1,3 g (18,4%) de 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** pura (pe 50°C/100 mmHg) em balão resfriado a -10°C. Porém, a maior parte do concentrado formou uma massa polimérica avermelhada no balão da destilação.

IV (filme):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3098$  e  $3012 f(\nu\text{C-H, cpr.})$ ,  $1765 FF(\nu\text{C=N})$ ,  $1042 m$  e  $832 m(\nu\text{C-C, cpr.})$ .

$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 0,58-1,08$  (m, 4H),  $1,16-2,05$  (m, 1H),  $2,21$ (s, 2H).

### **MÉTODO B: Reação termolítica**

A um balão de 250 mL com três bocas adaptou-se um condensador de refluxo, conectado a um medidor de volume de gases. Colocaram-se 160 mL de tolueno e 3,49 g (32 mmol) de 1-azido-1-ciclopropileno **21**. Refluxou-se por 4 h quando não foi mais observada a evolução de gases, e a banda de  $2130 \text{ cm}^{-1}$  no IV tinha desaparecido, tendo a de  $1765 \text{ cm}^{-1}$  atingido seu máximo. A destilação fracionada da mistura-



ra reacional não permitiu a separação da azirina **3a** do solvente e nem da cetenimina correspondente **22**, formada como subproduto, devido à proximidade de seus pontos de ebulição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. de Meijere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 241 (1984).
2. W. Weber e A. de Meijere, *Chem. Ber.*, **118**, 2450 (1985).
3. Th. Liese, *Tese de Doutorado*, Universidade de Hamburgo, Hamburgo - RFA (1983).
4. W. Weber, *Tese de Doutorado*, Universidade de Göttingen, Göttingen - RFA (1980).
5. P. S. Skell e A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3409 (1956).
6. a) W. Kirmse, *"Carbene Chemistry"*, Academic Press, New York, 1964, pp. 2-7.  
b) P. K. Freeman, S. E. Wuerch e G. E. Clapp, *J. Org. Chem.*, **55**, 2587 (1990).  
c) X. Creary e M. A. Butchko, *J. Org. Chem.*, **66**, 1115 (2001).
7. a) J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2438 (1950).  
b) W. R. Dolbier Jr. e C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, **55**, 589 (1990).
8. a) W. von Doering e A. K. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6163 (1954).  
b) S. Arai, K. Nakayama, K.-I. Hatano, e T. Shioiri, *J. Org. Chem.*, **63**, 9572 (1998).  
c) H. M. L. Davies e R. J. Townsend, *J. Org. Chem.*, **66**, 6595 (2001).
9. a) P. Weyerstahl, *"The Chemistry of the Functional Groups"*, D. S. Patai e Z. Rappoport, Eds. Wiley & Sons, New York, 1983.  
b) L. Vo-Quang e P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1525 (1965).
10. S. W. Tobey e R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2478 (1966).

11. W. M. Wagner, *Proc. Chem. Soc.*, 229 (1959).
12. M. B. Smith e J. March, "*March's Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms and Structure*", 5<sup>th</sup> Ed., J. Wiley & Sons Inc., New York, 2001, p. 1299 e literatura ali citada.
13. S. W. Tobey e R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2481 (1966).
14. a) S. J. Cristol e N. L. Hause, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2193 (1952).  
b) H. Kwart, T. Takeshita e J. L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2606 (1964).
15. R. D. Streeper e P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.*, **10** 767 (1973).
16. Th. Liese e A. de Meijere, *Chem. Ber.*, **119**, 2995 (1986).
17. R. M. Magid, *Tetrahedron*, **36**, 1901 (1980).
18. A. de Meijere, *comunicação pessoal*.
19. M. S. Kharasch e O. Reinmuth, "*Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*", Prentice-Hall Inc., New York, 1954, p. 27.
20. a) W. F. Bailey e R. P. Gagnier, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5123 (1982).  
b) B. H. Han e P. Boudjouk, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2757 (1981).
21. J. Villieras, P. Perriot e J. F. Normant, *Synthesis*, 502 (1979).
22. W. Schobert e M. Hanack, *Synthesis*, 703 (1972).
23. G. Köbrich e H. Trapp, *Liebigs Ann. Chem.*, **692**, 670 (1966).
24. W. Kirmse, B-G. von Bülow e H. Schepp, *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 41 (1966).

25. a) R. H. Shapiro, *Org. React.*, **23**, 405 (1976).  
b) R. H. Shapiro, *Tetrahedron Lett.*, **03**, 345 (1968).  
c) R. H. Shapiro e M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5734 (1967).
26. H. Klein, *Tese de Doutorado*, Universidade de Göttingen, Göttingen - RFA (1981).
27. Z. Rappoport, "*CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*", 3<sup>rd</sup> Ed., Boca Raton, USA, 1967.
28. W. R. Bamford e T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. [London]*, 4735 (1952).
29. Ya. M. Slobodin e I. N. Shokhor, *Zh. Obshch. Khim.*, **22**, 195 (1952).
30. M. Makosza e E. Warzyniewicz, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 4659 (1969).
31. Th. Liese, 3<sup>o</sup> *Relatório Semestral de Atividades de Pesquisa de Pos-Doutoramento*, Processo: 1103090-CNPq (1984).
32. A. Hantzsch, *Ber.*, **33**, 524 (1900).
33. A. Hassner e L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4204 (1965).
34. G. Smolinsky, *J. Org. Chem.*, **27**, 3557 (1962).
35. P. F. dos Santos Filho, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP - Brasil (1982).
36. A. Hassner e F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2869 (1968).
37. M. A. De Paoli e C. F. Rodrigues, *Quim. Nova*, **1**, 16 (1978).

38. G. R. Harvey e K. W. Ratts, *J. Org. Chem.*, **31**, 3907 (1966).
39. D. F. Shriver, "*The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*", McGraw-Hill, New York, 1969.
40. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, New York, 1980.

## Capítulo 3

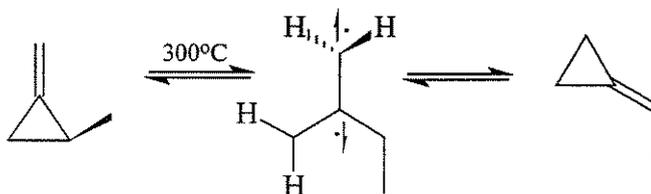
# REATIVIDADE DOS $\alpha$ -CLORO- $\alpha$ -(CICLOPROPILIDEN)- ACETATOS DE METILA

### 3.1 - Introdução

A reatividade do metilenociclopropano e de seus derivados com grupos substituintes pode ser mais bem compreendida a partir do estudo de suas reações em diferentes condições e frente a variados reagentes e complexos, como será visto. Descreve-se por isso, uma breve revisão, com finalidade de apresentar o tema e conhecer o comportamento reacional destes compostos.

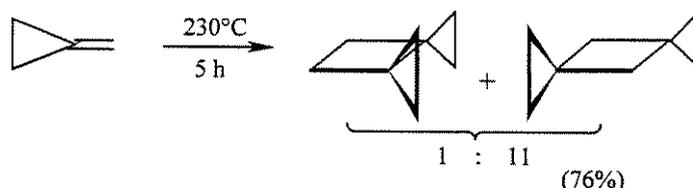
A estabilidade térmica dos derivados alquilados do metilenociclopropano é relativamente elevada, de acordo com as experiências realizadas por *P. Chesick*<sup>1</sup>, que estudou a cinética da interconversão térmica do 2-metilmetenociclopropano para etilidenociclopropano e vice-versa (ESQUEMA 3.1). Os experimentos demonstraram que a interconversão ocorre via clivagem da ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> do anel e formação de uma espécie birradicalar em estado singlete, a temperaturas relativamente elevadas, em ampolas de vidro.

#### ESQUEMA 3.1



Em contraposição, *P. Binger*<sup>2</sup> observou que, aquecendo-se a temperaturas entre 200 e 250°C em reatores de aço, o metilenociclopropano ciclodimeriza (ESQUEMA 3.2), formando principalmente dispirooctanos e oligômeros com maior peso molecular.

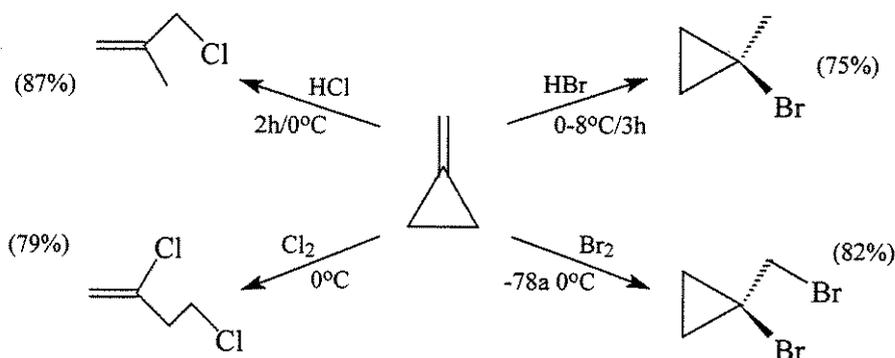
ESQUEMA 3.2



O estudo da reatividade dos metilenociclopropanos em reações orgânicas mostrou comportamento semelhante a outros alcenos ativados por tensões anelares, sofrendo facilmente, as reações típicas de olefinas reativas.

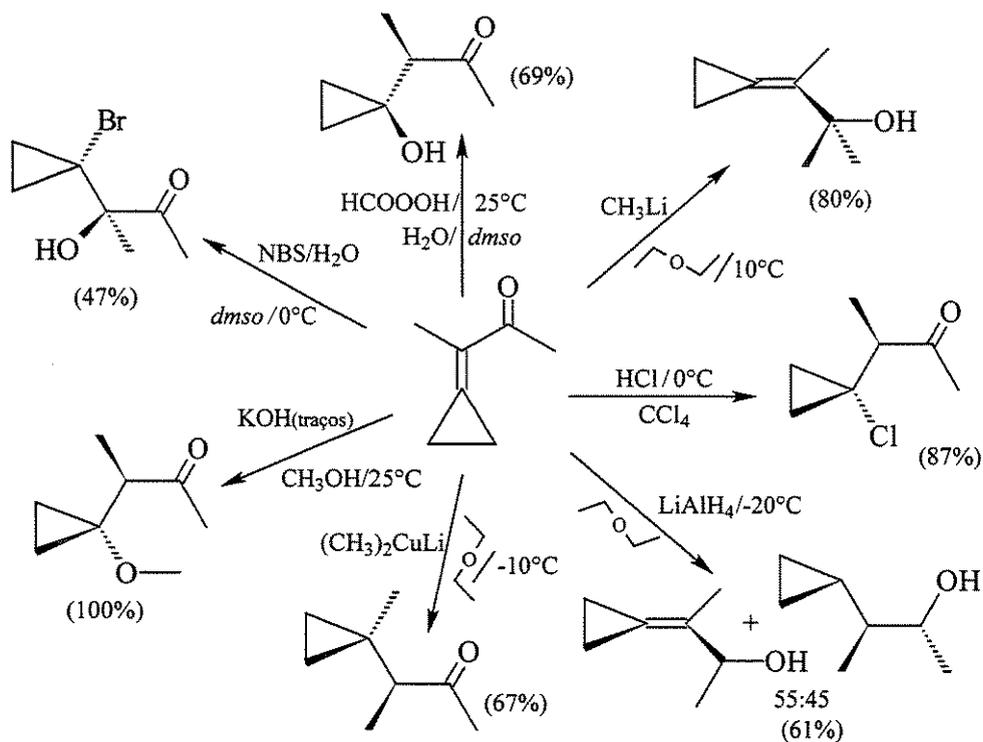
Por exemplo, a adição de halogênios e haletos de hidrogênio (HX, X<sub>2</sub>; X= Cl, Br) ou outras espécies halogenadas ao metilenociclopropano fornece produtos de abertura anelar com os reagentes clorados (ESQUEMA 3.3). Enquanto que com os bromados, os produtos sem abertura do anel ciclopropânico são formados<sup>3</sup>.

ESQUEMA 3.3



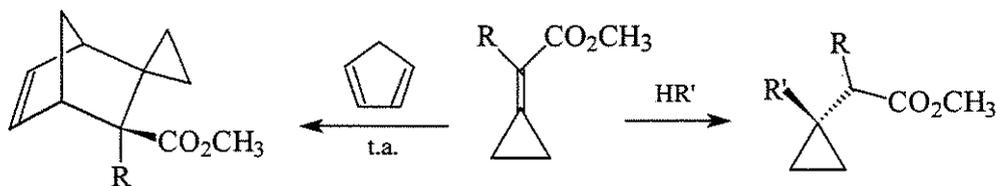
Reações características para alcenos foram também realizadas por *Conia et al*<sup>4</sup>, em  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -ciclopropilidenacetona e outras  $\alpha$ -ciclopropilidencetonas, na presença de reagentes redutores ou de organometálicos (ESQUEMA 3.4). Mesmo nestas espécies carboniladas  $\alpha,\beta$ -insaturadas dos metilenociclopropanos, observam-se boa reatividade.

ESQUEMA 3.4



Por outro lado, foi observado<sup>5,6</sup> que a presença de grupos retiradores de elétrons na ligação dupla exocíclica dos metilenociclopropanos aumenta sua reatividade como aceptores nas reações de Michael, assim como facilita as reações de Diels-Alder quando reagem com o ciclo-pentadieno (ESQUEMA 3.5).

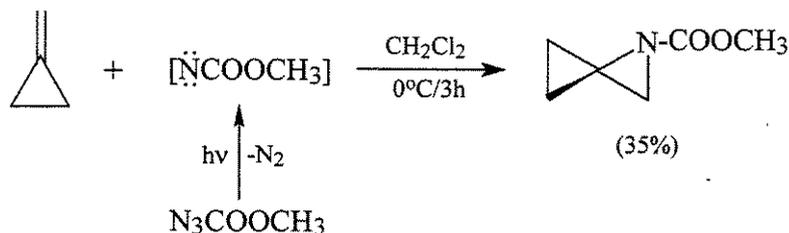
ESQUEMA 3.5



R	Rend. (%)	R'	R	Rend. (%)
-Cl	91	-CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96
-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	-CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69
-H	81	-CH(CN)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	42

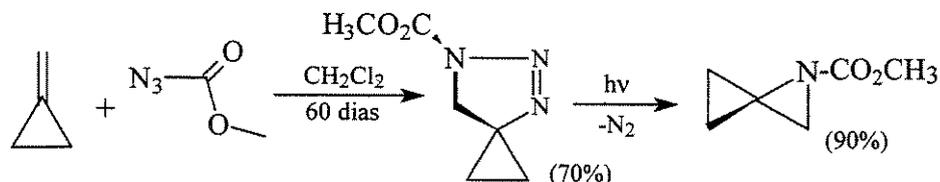
Além destas, as reações com espécies deficientes em elétrons, tais como carbenos e nitrenos, têm especial interesse sintético por ser este um método fácil de preparação de derivados azaespirânicos via cicloadição [1+2]. Por exemplo, a adição de metoxicarbonilnitreno singlete (ESQUEMA 3.6), gerado *in situ*, ocorre através de um processo concertado<sup>7</sup>.

ESQUEMA 3.6



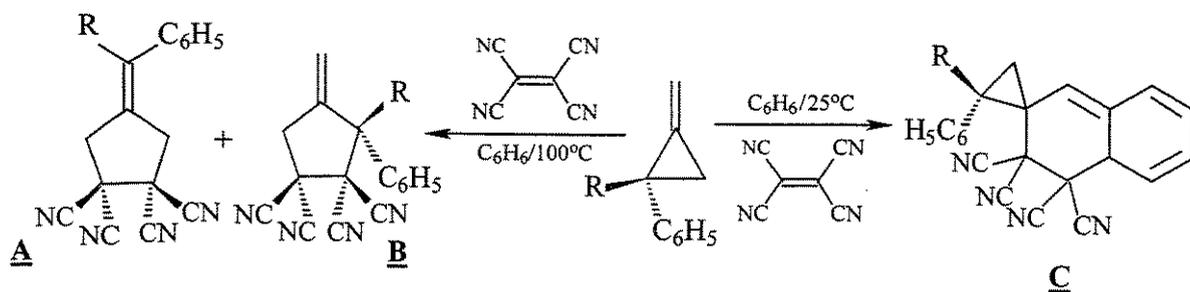
Este tipo de derivados espirânicos podem também ser preparados, através de uma reação lenta de adição 1,3-dipolar de uma azida apropriada ao metilenociclopropano. O aduto formado é então irradiado para gerar o espirano correspondente, com liberação de nitrogênio, conforme o ESQUEMA 3.7.

ESQUEMA 3.7



A adição termolítica de metilenociclopropanos a olefinas deficientes em elétrons, em condições diferentes às dos esquemas anteriores, pode ocorrer seguindo outros mecanismos, dependendo apenas da posição e da natureza dos grupos substituintes, com rendimentos satisfatórios. Por exemplo, a reação do tetracianoetileno com metilenociclopropanos mono e *vic*-difênilsubstituídos no anel (ESQUEMA 3.8), a 100°C, leva à formação de produtos tipo metilenociclopentano, via adição radicalar [3+2]. Por outro lado, a 25°C, seus isômeros sem substituição sobre a dupla exocíclica levam à formação de produtos diferentes, seguindo um mecanismo iônico<sup>8</sup>, com a participação do anel aromático.

ESQUEMA 3.8



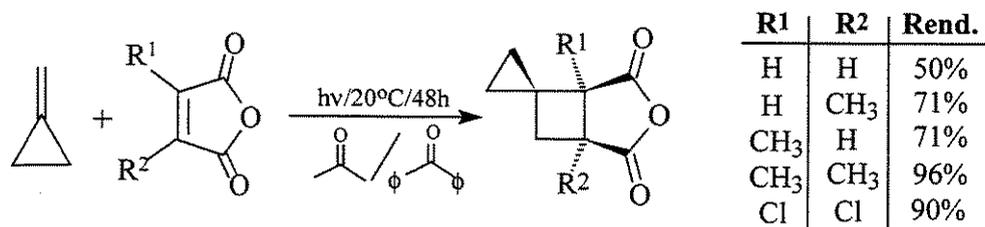
R	Rend. (%)	
	<u>A</u>	<u>B</u>
CH <sub>3</sub>	40	25
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	35

R	Rend. (%)
	<u>C</u>
H	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90

5

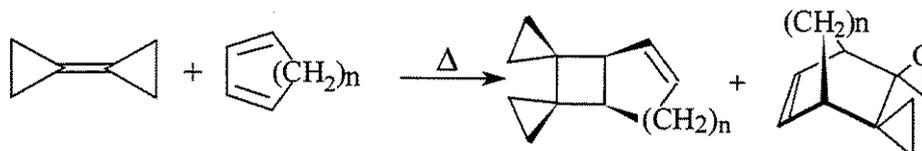
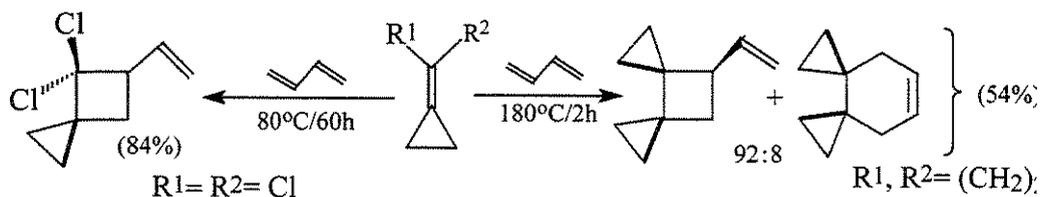
A reação fotolítica do metilenociclopropano com o anidrido maleico e alguns de seus derivados, levaram por outro lado, à formação de produtos de cicloadição [2+2] com bons rendimentos, não sendo observados produtos do tipo metilenociclopentano<sup>9</sup>. Um mecanismo radicalar foi sugerido para estas reações (ESQUEMA 3.9), envolvendo uma etapa inicial de ataque da espécie tripleto excitado do reagente à dupla do metilenociclopropano.

ESQUEMA 3.9



Por outro lado, a reação térmica de metilenociclopropanos substituídos na dupla exocíclica com o butadieno pode levar a produtos de cicloadição tanto [2+4] como [2+2], sendo este último o produto principal<sup>10</sup>, ESQUEMA 3.10. Entretanto, a reação térmica de cicloadição de dienos cíclicos ao diciclopropilideno leva a produtos [2+2] e [2+4], cujos rendimentos dependem do tamanho do anel diênico e são modestos<sup>11</sup>.

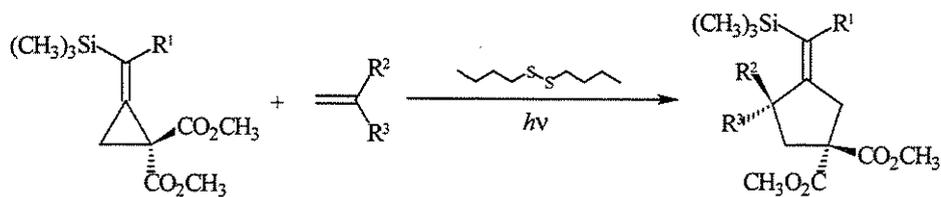
ESQUEMA 3.10



n	T (°C)	t (h)	Rend. (%)	Aduto[2+4]	Aduto[2+2]
1	150	10	16	97	----
2	170	11	50	22	78

A irradiação de metilenociclopropanos *gem*-dissubstituídos no anel e dissubstituídos na dupla exocíclica com olefinas mono- ou 1,1-dissubstituídas, em presença de dissulfeto de butila<sup>12</sup>, levou à formação de produtos tipo metilenociclopentanos (ESQUEMA 3.11).

ESQUEMA 3.11



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Rend.(%)
CH <sub>3</sub>	H	-O- <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-O- <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51
H	H	-O- <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70
CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		81
CH <sub>3</sub>	H	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91

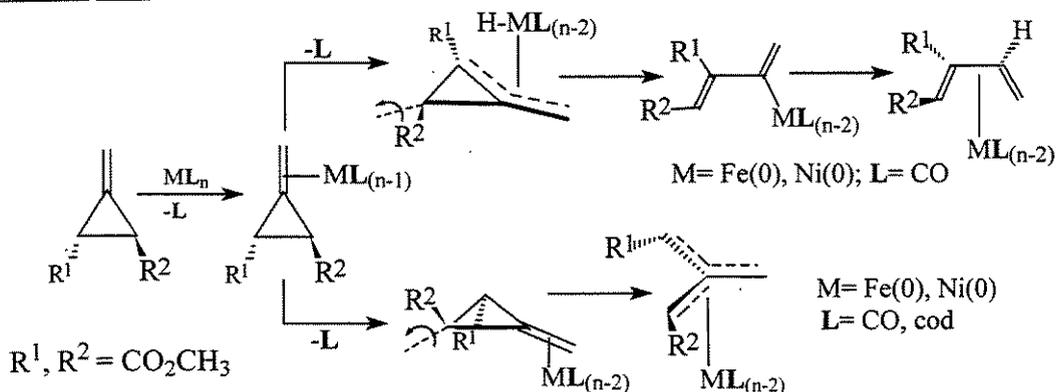
Nestas reações de anelação[3+2] foi observado, pelos autores, que o anel ciclopropânico sofre abertura na ligação C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> através de um mecanismo radicalar que não envolve o processo de reação em cadeia que acontece na maioria das reações que ocorrem pela via radicalar.

Entretanto, o estudo da reatividade dos metilenociclopropanos em presença de complexos organometálicos de metais de transição foi mais intenso que em ausência destes, como aquelas reações mostradas acima, a julgar pelo maior número de publicações observado diretamente na literatura, provavelmente em função do interesse suscitado pela ativação das ligações nos ligantes pelo metal de transição.

Este tipo de reações trouxe novos conhecimentos sobre a interação dos metilenociclopropanos como ligantes dos complexos organometálicos, mostrando melhor as características destas espécies como *synthon* na síntese de compostos cíclicos de tamanhos variados, e a compreensão dos mecanismos destas reações<sup>13</sup>.

Em reações, nas quais ocorre a coordenação de uma única molécula ao metal<sup>14</sup>, pode ocorrer a abertura anelar do ligante ciclopropânico de dois modos. Se esta abertura ocorre na ligação C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> do anel (ESQUEMA 3.12), pode acontecer a formação de um complexo diênico, após a migração de um dos prótons do anel via formação de uma espécie intermediária tipo hidreto metálico.

ESQUEMA 3.12

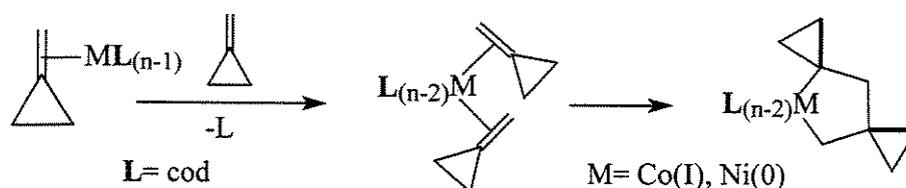


Quando a abertura anelar ocorreu na ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> do anel, a formação de um ligante tipo trimetilenometano, complexado ao metal de transição foi observada, e um mecanismo independente foi proposto<sup>13-17</sup>. Apesar disso, ambos mecanismos apresentaram evidências de abertura anelar conrotatória com controle por simetria orbital<sup>17</sup>.

Eventualmente pode-se observar que alguns tipos de ligantes provenientes dos complexos organometálicos participaram da abertura anelar dos metilenociclopropanos, após a coordenação dos mesmos<sup>18</sup>, aparecendo ligados ao produto. Em outros casos, metilenociclopropanos, cujos grupos substituintes possuíam heteroátomos, apresentaram um mecanismo de abertura anelar, do qual estes heteroátomos faziam parte<sup>16</sup>.

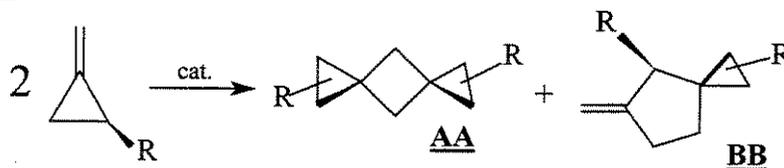
Assim, os metilenociclopropanos aril ou alquil substituídos podem ser considerados modelos ideais para se estudar a abertura anelar em reações que utilizam metais de transição. Para este tipo de metilenociclopropanos substituídos (ESQUEMA 3.13) e nos casos em que não ocorreram aberturas anelares após a coordenação da primeira molécula desse ligante ao metal, a coordenação de um segundo ligante levou à adição oxidativa das mesmas e à formação de um complexo tipo metalaciclopentano<sup>14b,19,20</sup>.

ESQUEMA 3.13



Este processo levou à ciclodimerização<sup>21</sup> ou ainda, à ciclotrimerização<sup>22</sup> dos metilenociclopropanos quando em presença de complexos de Ni(0), formando inclusive compostos espirânicos com anéis de quatro ou cinco membros (ESQUEMA 3.14), principalmente.

ESQUEMA 3.14



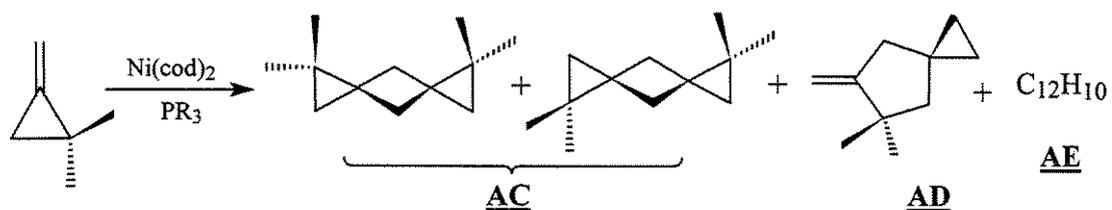
Catalisador	R	Rend. (%)	AA:BB
Ni(cod) <sub>2</sub>	H	50	20:80
Ni(cod) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	25	40:60
Ni(cod) <sub>2</sub> /L	H	80	05:95
Ni(cod) <sub>2</sub> /L	CH <sub>3</sub>	85	11:89

L= fumarato de alquila

Neste tipo de reação, foi observado<sup>21,22</sup> que a presença de olefinas eletrodeficientes tais como fumaratos de alquila ou anidrido maléico, como ligantes modificadores dos complexos utilizados, levou a melhores rendimentos do que com o complexo de Ni(0) na ausência destas.

Rendimentos ainda melhores foram obtidos em reações deste tipo, quando realizadas com complexos de Ni(0) modificados por ligantes de tipo fosfânico (ESQUEMA 3.15), mesmo quando os derivados de metilenociclopropano utilizados possuíam dois grupos substituintes no anel<sup>13</sup>.

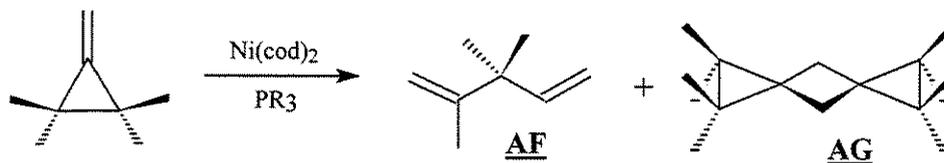
ESQUEMA 3.15



$PR_3$	Rend. [ <u>AC</u> + <u>AD</u> + <u>AE</u> ]	<u>AC</u> : <u>AD</u> : <u>AE</u>
$P(C_6H_5)_3$	92 (%)	29:40:31
$P(i-C_3H_7)(t-C_4H_9)_2$	86 (%)	75:05:19

Por outro lado, pode-se constatar que, em reações em que há presença de grande número de grupos substituintes volumosos no anel do metilenociclopropano, ocorre também a formação preferencial de produtos de cadeia aberta (ESQUEMA 3.16), além de observar-se a presença de produtos de adição [2+2].

ESQUEMA 3.16



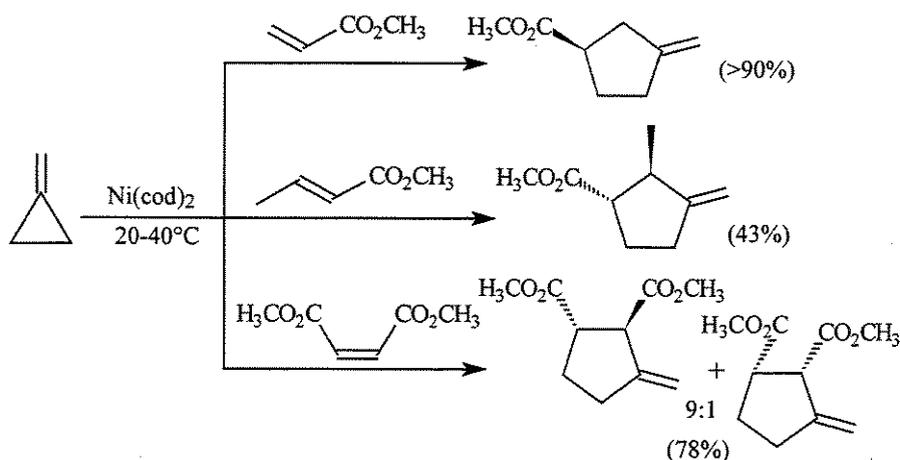
$PR_3$	Rend. (%) <u>AF</u>	Rend. (%) <u>AG</u>
$P(C_2H_5)_3$	68	18
$P(i-C_3H_7)(t-C_4H_9)_2$	82	--
$P(C_6H_5)_3$	24	35

A formação destes produtos mostrou a existência de efeito estérico dos grupos substituintes no anel, o que dificultou ou impediu sua dimerização\*.

Nas reações de codimerização de metilenociclopropano com olefinas deficientes em elétrons, em presença de complexos organometálicos de metais de transição do tipo *metal pelado*, formaram-se principalmente derivados tipo metilenociclopentanos, como produtos.

O  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  apresentou uma reatividade que atingiu níveis considerados bons a excelentes, à temperatura ambiente, na ciclocodimerização de metilenociclopropano com ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, de acordo com os autores<sup>23,24</sup> (ESQUEMA 3.17). O mecanismo possivelmente ocorreu via abertura anelar na ligação  $\text{C}_1\text{-C}_2$ .

ESQUEMA 3.17

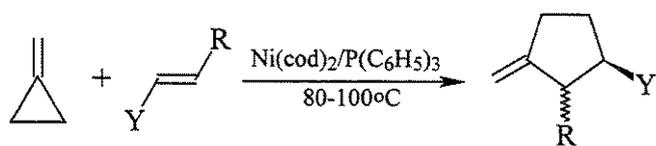


Nestas reações, foi observado que os fumaratos de alquila ou o anidrido maleico não reagem como co-substratos, o que permite a dimerização do metilenociclopropano em grandes proporções<sup>21,25</sup>.

Em reações deste tipo (ESQUEMA 3.18), nas quais o metilenociclopropano foi utilizado com ésteres e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados e o  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ , sendo adicionado junto com a trifenilfosfina, foi observado que é necessária empregar uma temperatura maior, o que deve ter sido a causa da diminuição da estereosseletividade<sup>26</sup>.

\* O efeito estérico dos grupos substituintes pode ser observado também pela tendência dos metilenociclopropanos substituídos na dupla, reagirem via abertura anelar, e aqueles substituídos no anel, reagirem pela dupla exocíclica; bem como pela diminuição nos rendimentos da reação quando em comparação com metilenociclopropanos não substituídos.

ESQUEMA 3.18



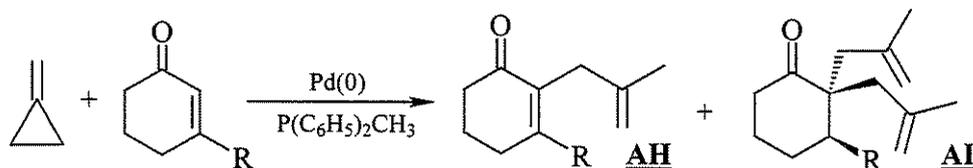
R	Y	Rend. (%)	cis:trans
H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	55	--
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	55	22:78
CH <sub>3</sub>	CHO	54	09:91
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	50	27:73
(CH <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	49	28:72

De acordo com *Binger e Büch*<sup>13</sup>, complexos de Pd(0) perfazem esta classe de reações de ciclodimerização, exclusivamente via abertura anelar da ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> do metilenociclopropano, quando realizadas a temperaturas de 100-140°C.

Nestas reações, os complexos que apresentaram melhor atividade catalítica foram o Pd(dba)<sub>2</sub> e o Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>29,30</sup>, dentre aqueles empregados nas experiências relatadas, sendo também utilizado um catalisador de Pd(0) preparado *in situ* pela redução de Pd(acac)<sub>2</sub> com Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>31</sup>.

Por outro lado, a codimerização do metilenociclopropano com 2-ciclohexenonas-3-subs-tituídas em presença de Pd(0) modificado por fosfanos levaram à formação de produtos do tipo ciclohexanona mono- e dialquiladas (ESQUEMA 3.19), onde os grupos alquila consistiam em moléculas do metilenociclopropano abertas, ligadas ao carbono alfa à carbonila<sup>32</sup>.

ESQUEMA 3.19



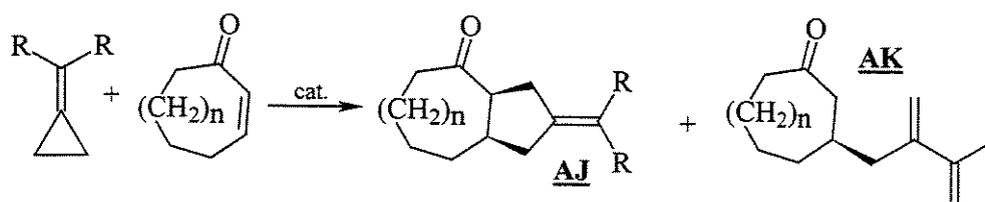
R	AH (%)	AI (%)
H	60	19
CH <sub>3</sub>	81	Traços

A codimerização do metilenociclopropano com olefinas, ativadas ou não, é sensível a muitos fatores de influência, de acordo com o que foi observado nas reações acima descritas. A presença de grupos substituintes na molécula de metilenociclopropano, acrescenta maior número de variáveis nas reações de codimerização com olefinas catalisadas por complexos organometálicos de metais de transição, tornando-se assim mais complicada a interpretação dos resultados destas.

Nesse sentido, a localização dos grupos substituintes ligados à molécula do metilenociclopropano pode também apresentar formas de reatividade que são peculiares a cada tipo de posição destes grupos, frente a determinados tipos de catalisadores de metais de transição modificados e com baixo número de oxidação.

Quando os grupos substituintes se encontravam ligados à dupla exocíclica, por exemplo, observou-se na codimerização catalisada, tanto por Ni(0) como por Pd(0), que a abertura

**ESQUEMA 3.20**



Catalisador	R	Temp. (°C)	Rend. (%)	<u>AJ</u> <i>cis:trans</i>	<u>AK</u>
2 Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120	0	--	--
2 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120	97	100:0	--
3 Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120	0	--	--
3 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	125	76	26:24	--
4 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	125	80	16:84	--
2 Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	CH <sub>3</sub>	120	0	--	--
2 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	71	100	0
3 Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	CH <sub>3</sub>	120	10	0	100
3 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	130	68	80:20	0
4 Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	CH <sub>3</sub>	120	57	0	100
4 Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	130	50	11:81	8

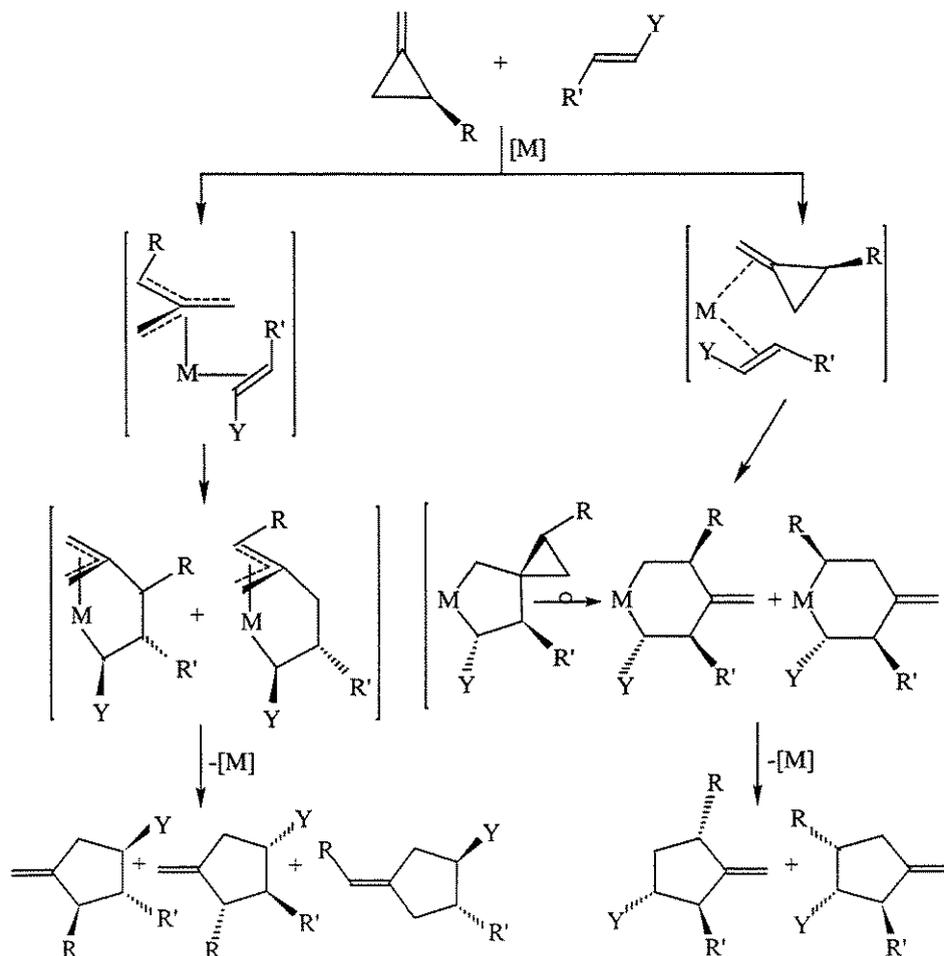
TOPP= trioxifenilfosfina.

da ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> do anel ocorreu. Isto pode ser observado no caso desses metilenociclopropanos substituídos em reações com as 2-cicloexanonas (ESQUEMA 3.20)<sup>32,33</sup>.

Se a molécula de metilenociclopropano tem grupos substituintes ligados ao anel, seu comportamento na codimerização com olefinas, desativadas ou não, utilizando-se complexos de Ni(0) e Pd(0) é mais diversificado. Pode sofrer abertura na ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> do anel, formando complexos do tipo trimetilenometano-metal, ou, após coordenar-se ao metal junto com uma molécula do codímero, formar complexos intermediários tipo metalacicloalcanos.

Em qualquer destes casos, os complexos organometálicos intermediários formados sofrerão um processo de eliminação redutiva, conforme mostrado no ESQUEMA 3.21, liberando assim os derivados tipo metilenociclopentano polissubstituídos formados como produtos da reação<sup>13</sup>.

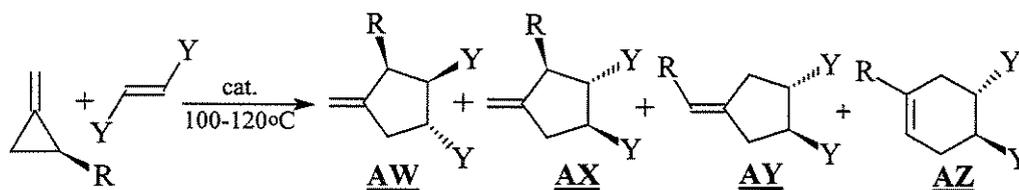
ESQUEMA 3.21



Deste modo, na ciclocodimerização de metilenociclopropanos que apresentam estrutura molecular aril ou alquilsubstituídos no carbono C<sub>2</sub>, com o fumarato de dietila, foram obtidos produtos provenientes da cicloadição [2+3], via abertura do anel ciclopropânico na ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, exclusivamente<sup>13</sup>, quando utilizados como catalisadores complexos de Pd(0) ou Ni(0) modificados por fosfinas, como descrito no ESQUEMA 3.22.

Em algumas das reações abaixo foi observada a presença de cicloexenos polissubstituídos, provenientes da reação de Diels-Alder que deve ocorrer entre a olefina desativada e o isopreno, o qual, provavelmente, originou-se da isomerização do metilenociclopropano substituído, durante a reação.

ESQUEMA 3.22



R	cat.	Rend.(%)	<u>AW</u> (%)	<u>AX</u> (%)	<u>AY</u> (%)	<u>AZ</u> (%)
CH <sub>3</sub>	Ni(cod) <sub>2</sub> /P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	70	49	06	45	--
CH <sub>3</sub>	Ni(cod) <sub>2</sub> /TOPP	63	40	21	35	04
CH <sub>3</sub>	Ni(cod) <sub>2</sub> /4 TOPP	57	37	28	30	05
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni(cod) <sub>2</sub> /P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	93	04	10	86	--
CH <sub>3</sub>	Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	83	20	12	48	20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	85	13	16	71	--
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )/4 P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	86	49	39	12	--

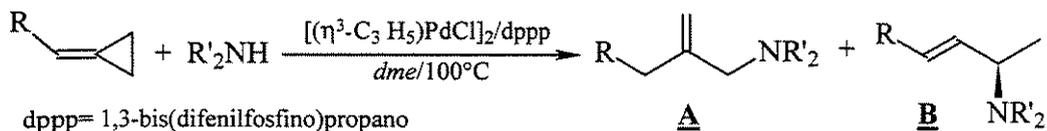
TOPP= trioxifenilfosfina

A hidroaminação de alquilidenociclopropanos catalisada pelo dicloreto de bis( $\eta^3$ -alilpaládio) modificado por fosfanos levou à formação de produtos de adição Markovnikov na dupla C=C do substrato, ESQUEMA 3.23 abaixo.

O complexo intermediário aminoidridopaládio formado nestas reações conduziu à abertura do anel ciclopropânico pela quebra de sua ligação distal, produzindo dois tipos de produtos.

De acordo com os autores<sup>34</sup>, forma-se como produto principal aquele proveniente do intermediário com o menor impedimento estérico ente o grupo substituinte na dupla C=C e o grupo amino coordenado ao metal durante a adição.

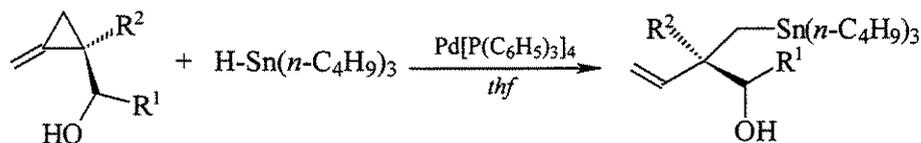
ESQUEMA 3.23



R	R'	<b>A</b> (%)	<b>B</b> (%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	91	--
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	31	--
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	64	--
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	82	--
Cicloexil	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	72	--
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	--	19
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Ftalil-	--	84

Por outro lado, a hidroestanação de metilenociclopropanos-2,2-dissubstituídos em presença do tetrakis(trifenilfosfin)paládio(0) ocorre, de acordo com os autores<sup>35</sup>, através de uma adição anti-Markovnikov sobre a dupla C=C do substrato (ESQUEMA 3.24), podendo também ocorrer

ESQUEMA 3.24

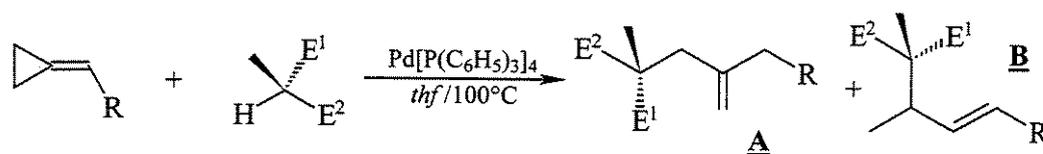


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rend. (%)
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	68
-cicloexil	-H	69
-cicloetil	-H	67
-cicloexil	-CH <sub>3</sub>	90
-cicloexil	-OCH <sub>3</sub>	Não isolado

uma segunda hidroestanação se for empregado o dobro da quantidade molar de ciclopropano utilizada. Em reações deste tipo, a utilização de catalisador heterogêneo de paládio tipo  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  levou também à formação dos mesmos produtos com rendimentos semelhantes, porém, formando ao mesmo tempo produtos de dupla hidroestanação.

Reações de hidrocarbonação da dupla  $\text{C}=\text{C}$  de alquilidenociclopropanos catalisadas por  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  em *thf* a  $100^\circ\text{C}$  levaram à abertura anelar pela quebra da ligação distal do anel ciclopropânico, após a hidropaladação pela via Markovnikov (ESQUEMA 3.25). A abertura anelar pela quebra da ligação proximal também foi observada, ocorrendo pela adição anti-Markovnikov, levando à formação dos produtos correspondentes.

ESQUEMA 3.25



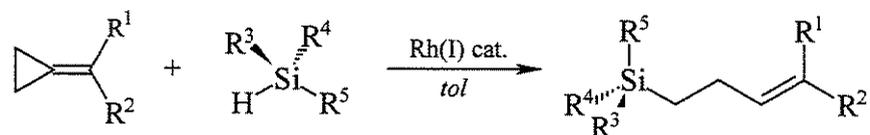
R	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	<u>A</u> (%)	<u>B</u> (%)
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CN	82	--
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95	--
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	--
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	--
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CN	75	10
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CN	57	31
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CN	--	88
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	--	83
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	--

A natureza da abertura anelar e do produto formado nestas reações está relacionada, de acordo com os autores<sup>36</sup>, com a natureza dos grupos substituintes tanto no substrato como no reagente.

De particular interesse sintético é a reação de hidrossililação de metilenciclopropanos<sup>37</sup> em que estes substratos permitem a preparação de alcenos mono, di- e trissililsubstituídos de difi-

cil preparação por outros meios (ESQUEMA 3.26). Tais derivados, assim obtidos, constituem-se em importantes intermediários sintéticos tendo em vista a facilidade com que estes grupos silila podem ser posteriormente substituídos.

ESQUEMA 3.26

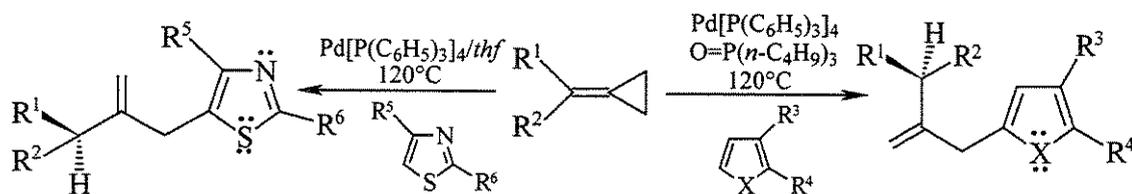


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	cat.	%	Z/E
-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	95	1:3
-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	83	1:2
-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	41	1:2
-H	- <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	96	3:1
-H	- <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	88	2:3
-H	- <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	65	1:5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	70-84	--
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	RhCO[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl	88-96	--
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub>	60	--
	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	82	--
	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub>	91	--

Em tais reações de hidrossililação, os derivados metilenciclopropânicos empregados reagiram tanto pela abertura anelar como pelo grupo vinílico, o que permitiu a formação de produtos com dois e três grupos substituintes sililados.

Alquilidenociclopropanos podem sofrer abertura anelar e adição de compostos heteroaromáticos quando as reações são catalisadas por Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> a 120°C (ESQUEMA 3.27). Em algumas destas reações foi empregado como co-catalisador o O=P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> sendo o *thf* utilizado na maioria delas. O produto principal foi o derivado heteroaromático- $\alpha$ -alilado, observando-se eventualmente produtos de dupla alilação, mesmo empregando-se a proporção de 5:1 de heteroaromático para alquilidenociclopropano.

## ESQUEMA 3.27



Rend. (%)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	X	Rend. (%)
77	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-CO <sub>2</sub> Et	-H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	66
65	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-H	-CO <sub>2</sub> Et	-H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	66
20	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	49
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH=CH-CH=CH-	--	--	--	S	58
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	--	--	O	70
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	--	--	O	70
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-CO <sub>2</sub> Et	--	--	O	77
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-	--	--	N-CH <sub>3</sub>	25
--	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-H	--	--	N-CH <sub>3</sub>	30

Nestas reações, denominada pelos autores<sup>38</sup> de *hidrofurilação*, a abertura do anel ciclopropânico ocorre na ligação distal e a ordem de reatividade observada para os compostos heterocíclicos empregados foi: furano > tiofeno ≈ tiazol > *N*-metilpirrol.

A descrição do comportamento dos metilenociclopropanos, com ou sem grupos substituintes, apresentada até aqui, demonstra claramente que a reatividade deste tipo de compostos se encontra estreitamente relacionada ao número, tipo e posição dos grupos substituintes na molécula, principalmente em reações com complexos organometálicos de metais de transição.

A influência do número e tipo de grupos substituintes aponta para uma maior dificuldade na ocorrência da reação quando estes grupos impedem ou dificultam a aproximação e o contato efetivo com o reagente ou o metal do complexo. A natureza dos átomos que compõem cada grupo substituinte está diretamente associada a este comportamento. Nesse sentido, a presença de grupos substituintes volumosos ou que contenham átomos eletronegativos poderão influir diminuindo a reatividade destas moléculas podendo até desativá-las.

### 3.2 - Reatividade dos $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b**

Apesar de a reatividade dos  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b** já ter sido investigada sob o ponto de vista de alguns tipos de reações orgânicas<sup>5,6</sup>, seu emprego em reações catalíticas ou como ligantes em presença de metais de transição é ainda desconhecido. Com o intuito de se compreender melhor a reatividade de **1a** e **1b**, estes compostos foram reagidos com alguns dos complexos empregados em reações com derivados do metilenociclopropano já descritos na literatura.

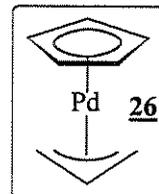
Deste modo, iniciou-se o estudo da reatividade com o  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a**, empregando-se o dicloreto de paládibis(benzonitrila) **23** em proporção de 2:1 à temperatura ambiente. Pretendia-se assim, substituir os ligantes benzonitrila de **23** por moléculas de **1a**, formando um complexo onde **1a** estaria coordenado ao metal pela dupla C=C. Este complexo poderia sofrer, em princípio, posterior abertura do anel ciclopropânico, como descrito por *Green et al*<sup>40</sup>. Em seguida, tentar-se-ia a reação deste complexo com outros ligantes de peso molecular pequeno, para obter-se produtos de cooligomerização.

Entretanto, nas tentativas realizadas, o complexo **23** e o ligante **1a** empregados não reagiram e foram invariavelmente recuperados inalterados, mesmo após prolongado tempo de agitação à temperatura ambiente ou próxima dela. Constatou-se, então, na literatura que *R. P. Hughes et al*<sup>41</sup> observaram esse mesmo comportamento quando refluxaram isopropilidenociclopropano com dicloreto de paládibis(acetonitrila) em benzeno por 1h.

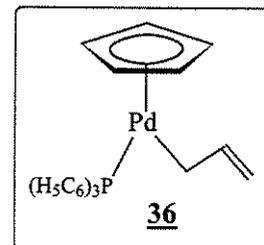
Tentou-se então reagir **1a** com um complexo mais reativo, como o bis(dibenzilidenoacetona)paládio(0) **24**, em proporção de 2:1. Porém, recuperou-se novamente o ligante **1a**, sem reagir, do meio reacional. Numa nova tentativa, utilizou-se trifenilfosfina, em igual proporção a **24**<sup>31</sup>, quando foi observada a formação de pequena quantidade de cristais amarelo intenso do complexo tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0). Entretanto, **1a** não participou da reação, mesmo após dez dias de iniciada a agitação, sendo recuperado inalterado do meio reacional.

Tentativas de reagir **1a** com o complexo ciclopentadienildicarbonilpaládio **31** em presença ou não de trifenilfosfina, em condições variadas de tempo e temperatura análogas às descritas nas reações acima, foram igualmente insucessas, recolhendo-se o derivado metilenocicloproânico de partida inalterado ao final de cada experiência.

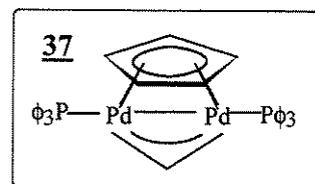
Na tentativa de reagir-se o derivado metilenociclopropânico **1a** com o complexo  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  **26**<sup>\*</sup>, em proporção de 2:1, ocorreu apenas a lenta e gradativa decomposição térmica do complexo de partida e o composto **1a** foi outra vez recuperado do meio reacional.



Repetindo-se tal procedimento, porém, desta vez em presença de dupla quantidade molar de trifenilfosfina com relação ao complexo **26**, observou-se a imediata formação de uma solução marrom, à medida que a fosfina era adicionada à solução. Adicionando-se éter de petróleo ambiente à solução, precipitaram cristais amarelo-alaranjados do complexo  $\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  **36** (tf= 82-83°C), com rendimento de 64%. Entretanto, o substrato **1a** foi recuperado inalterado, novamente, do meio reacional. Quando a ordem da adição dos



reagentes foi invertida, observou-se a imediata formação de uma solução amarelo-alaranjada da qual isolou-se por adição de éter de petróleo, cristais dourado-brilhantes, do complexo binuclear  $\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  **37** (tf= 130°C dec.), com rendimento de 70% (lit.<sup>30</sup> 70-85%). Entretanto, o ligante **1a** foi recuperado inalterado do meio reacional, mostrando ser pouco reativo também nessas condições. Complexos deste tipo foram descritos já por *Werner et al*<sup>29,30</sup>, que reagiram diretamente o complexo **26** com diferentes fosfinas, fosfitos e arseninas.



Preparou-se então o (trifenilfosfina)paládio(0) **28** *in situ*, reduzindo pentanodionato de paládio com etoxidietilalumínio em benzeno seco, em presença de trifenilfosfina<sup>31</sup>, como descrito no Anexo I. A tentativa de reagir o  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropilideno)ortoacetato de metila **1a** com a solução do complexo, em proporção de 2:1 levou à formação de doze diferentes produtos orgânicos (CG) não identificados e em pequena quantidade. Observou-se ainda a deposição de pequena quantidade de paládio metálico e recuperou-se boa parte do **1a** empregado. Apesar da pouca reatividade observada, o complexo **28** mostrou baixa seletividade e não foi mais empregado.

Tentou-se, então, reagir o metilenociclopropano **1a** com acetato de paládio em proporção de 2:1, em benzeno, não sendo observada qualquer mudança no meio reacional mesmo após 48 h de agitação à temperatura ambiente e **1a** foi novamente recuperado inalterado do meio reacional.

\* O complexo **26** foi obtido<sup>28</sup> a partir do complexo bis( $\eta^3$ -alil)-di- $\mu$ -clorodipaládio(II), **25**, preparado como descrito na literatura (vide Anexo I).

Repetindo-se esta reação em presença de ligantes como o etilenobis(difenilfosfina) ou a  $\alpha,\alpha'$ -bipiridila, em proporção de 2:1:1; bem como com trifenilfosfina em proporção de 2:1:2, foram formados os correspondentes complexos tipo Pd(L)<sub>2</sub>, bis[etilenobis(difenilfosfina)]paládio(0), bis( $\alpha,\alpha'$ -bipiridila)paládio(0) ou o tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0), porém **1a** foi recuperado inalterado do meio reacional.

Com a intenção de conferir os resultados das reações acima descritas, foram repetidas as mesmas, porém usando-se ortoformiato de metila em substituição a **1a** e mantendo-se as mesmas proporções. Observou-se, então, novamente a formação dos mesmos complexos anteriormente mencionados, sendo recuperado o ortoformiato de metila de partida, inalterado.

A pouca reatividade de **1a** frente a alguns dos complexos empregados, indicou que seria necessário alterar sua estrutura pela modificação dos grupos substituintes ligados à dupla C=C. Tentou-se, então, eliminar o volumoso grupamento ortoacetato do ligante **1a**, pela hidrólise em metanol/água, na presença da resina trocadora de íons *Amberlyst 15*, para obter-se o  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b**.

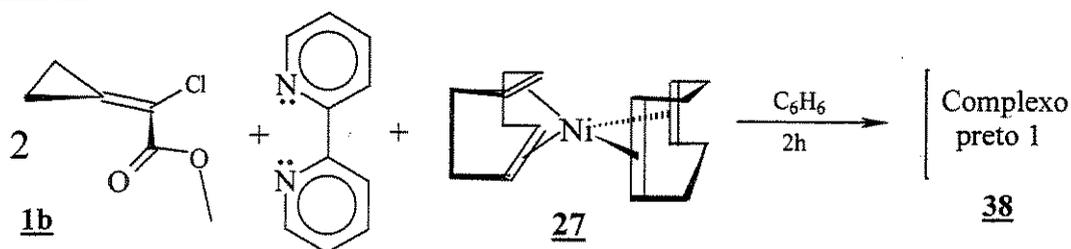
Entretanto, utilizando-se as mesmas condições reacionais descritas acima, para **1a**, observou-se que a reatividade de **1b** é semelhante à de seu precursor. Concluiu-se, então, que a interferência estérica do volumoso grupo ortoacetato de **1a** não seria a única razão de sua inércia frente aos complexos até aqui testados.

De acordo com *Binger et al*<sup>42</sup>, a reatividade dos metilenociclopropanos substituídos depende do número, tipo e posição dos grupos substituintes a ele ligados. Estes autores mostraram que as reações têm seu início pela coordenação da dupla C=C do grupo metileno ao metal.

Acreditou-se por isso que, além do impedimento estérico, o efeito retirador de elétrons dos grupos cloro e acetato (ou ortoacetato), ligados diretamente à dupla C=C de **1a**, desativam o ligante a ponto de dificultar ou impedir qualquer reação nas condições empregadas. Entretanto, complexos muito mais reativos poderiam, eventualmente, interagir com estas duplas C=C desativadas.

Reagiu-se então **1b** com o complexo bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) **27** em presença de  $\alpha,\alpha'$ -bipiridila em proporção de 1:1:1, obtendo-se o complexo sólido preto **38**, sensível ao ar e à umidade e insolúvel em solventes apróticos polares ou apolares, cuja identidade não pôde, por isso, ser totalmente estabelecida (ESQUEMA 3.30).

ESQUEMA 3.30



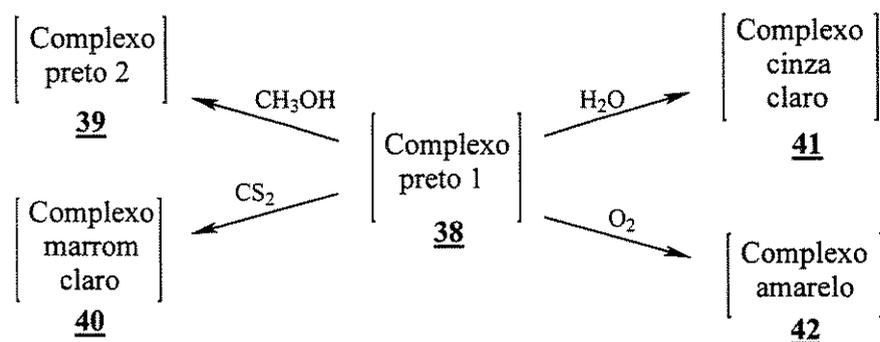
O espectro de infravermelho da emulsão em nujol deste complexo **38** apresentou as absorções correspondentes ao sistema aromático da  $\alpha,\alpha'$ -bipiridila coordenada ao metal além de uma banda em  $720\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída à absorção tipo  $\nu C-Cl$  do ligante **1b** complexado. Outras possíveis características estruturais ou grupos funcionais deste complexo não foram possível detectar por este meio.

Por outro lado, *Binger et al*<sup>20</sup> observaram também em reações semelhantes, a formação de complexos com características físicas idênticas ao produto preto insolúvel **38**, quando reagiram metilenociclopropano com o bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) **27**, porém, em proporção de 2:1. Como estes autores apresentaram somente dados de análise elementar desse complexo, não nos foi possível estabelecer qualquer comparação por meio de espectros no infravermelho. Apesar da cor e do aspecto físico desse complexo e o do composto **38** guardarem bastante semelhança, não nos foi possível, neste caso, qualquer conclusão.

Devido à impossibilidade de se purificar **38** para posteriores análises, foi necessário, como eventual alternativa, tentar reagir-lo com moléculas relativamente simples, a fim de possibilitar a identificação dos produtos dessas reações. Reagiu-se então **38** com excesso de metanol, obtendo-se o complexo preto microcristalino **39**. Este complexo, à diferença do anterior, é estável em contato com o ar, porém, é insolúvel tanto em solventes próticos como apróticos e na água, o que impossibilitou também sua recristalização (ESQUEMA 3.31). Após lavagem intensiva com metanol e éter, mostrou ser estável termicamente e ao ar, decompondo-se apenas a temperaturas acima de  $240^\circ\text{C}$ .

No meio reacional desta reação não foi detectada ( $^1\text{H-RMN}$ , IV) a presença de **1b** e sim de 1,5-ciclooctadieno. Entretanto, no espectro de infravermelho do sólido **39** em KBr, não foram observadas as bandas correspondentes às absorções  $\nu C-Cl$  e  $\nu COOR$  de **1b**, o que poderia sugerir a coordenação deste ligante ao metal pelo oxigênio da carbonila do grupo carboxilato de éster

ESQUEMA 3.31



após eliminação do átomo de cloro. Uma única evidência da permanência de **1b** no complexo poderia ser a presença das bandas em  $2850$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu\text{C-H}$  do grupo metoxila de éster.

Tentou-se, então, a reação do sólido **38** com excesso de  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , obtendo-se em cada caso os correspondentes produtos sólidos com cores marrom-alaranjado **40**, branco-cinzen-to **41** e amarelo claro **42**, respectivamente. Tais complexos, embora estáveis ao ar, foram insolúveis em solventes orgânicos comuns, práticos ou não, e na água. Seus espectros no infravermelho em KBr mostraram também a ausência das absorções dos grupos  $\nu\text{COOR}$  e  $\nu\text{C-Cl}$ , apresentando entretanto, as absorções em  $\sim 2850$  e  $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ , observadas também para o complexo **39** e atribuídas à absorção  $\nu\text{C-H}$  do grupo metoxila do éster.

Estas absorções são a principal semelhança entre os espectros de infravermelho destes complexos, levando a acreditar que **1b** fazia parte de suas estruturas, bem como as moléculas com as quais foram reagidas em excesso, embora não seja possível observar diretamente outras características estruturais desses complexos por este meio.

Os pontos de fusão ou decomposição destes complexos, sem purificar, foram sempre elevados ( $> 250^\circ\text{C}$ ), e outras análises não foram possíveis ou foram prejudicadas pela impossibilidade de serem purificados por recristalização. Os dados assim disponíveis foram insuficientes para conseguir elucidar suas estruturas, na ausência de mais dados da literatura para reações similares.

Os produtos observados (CG) na água mãe destas reações foram vários e em pequena quantidade, sendo insuficientes para tentar-se separação cromatográfica em coluna ou preparativa, para posterior análise. Más, o ligante **1b** não foi ali detectado.

Em uma última tentativa, procurar-se-ia reagir os  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1c** e **1d** com os complexos já empregados em reação com **1a** e **1b**, mas a preparação desses compostos não foi possível.

### 3.3 - Análise final

Apesar de breve, este pequeno estudo da reatividade dos  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetatos de metila **1a** e **1b** mostra alguns aspectos de seu comportamento frente a alguns complexos organometálicos de metais de transição. A dificuldade de ocorrer reações deste tipo deve estar relacionada tanto ao impedimento estérico exercido por grupos substituintes volumosos ligados à dupla exocíclica, quanto à desativação da mesma pela retirada de densidade eletrônica por parte destes e do grupo cloro.

Evidências deste tipo de impedimento estérico para reações de metilenociclopropanos substituídos na dupla exocíclica também foram observadas por *Hughes et al*<sup>41</sup>, bem como por *Binger et al*<sup>33,39</sup>, quando estes últimos constataram que tais derivados ciclopropânicos sofriam abertura anelar exclusivamente na ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, mesmo tendo estes grupos pouco ou nenhum caráter retirador de elétrons, como o fenila e o metila.

Apesar dos grupos retiradores de elétrons promoverem a ativação da dupla exocíclica do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b**, como dienófilos, em reações de Diels-Alder<sup>5,6a</sup>, ou ainda como aceptores de elétrons em reações de Michael<sup>6b</sup>, o efeito desta retirada de densidade eletrônica da dupla C=C frente a complexos de metais de transição deve ser de desativação. Tal desativação foi também observada por *Binger et al*<sup>21,25,26</sup>, que constataram que olefinas com grupos retiradores de elétrons carbonilados e carboxilados não reagem diretamente com complexos de Ni(0), porém, melhoram os rendimentos da reação catalítica de codimerização<sup>25</sup>.

À luz destas observações, pode-se compreender a baixa reatividade de moléculas como **1a** e **1b** nas tentativas de reagir-lo frente aos diferentes complexos e ligantes fosfônicos testados, descritos neste capítulo, por vezes com resultados de difícil análise ou frustrantes.

### **3.4 - Conclusões**

Os compostos do tipo metilenociclopropanos empregados nesta parte do presente trabalho apresentaram dificuldades em reagir com a maioria dos complexos de metais de transição empregados, a exceção do Ni(cod)<sub>2</sub>. Este fato acontece, aparentemente, em função da desativação da dupla C=C por parte de grupos retiradores de elétrons, bem como, pela presença de grupos volumosos diretamente ligados a essa dupla, que impedem sua aproximação ao metal para ocorrer a sua coordenação.

A reatividade desses compostos não permite sua utilização em reações deste tipo, o que não impede que sejam empregados proveitosamente em outras situações, tais como em reações de Michael, de cicloadição de Diels-Alder ou de abertura anelar por meio de ácidos fortes apropriados, alguns dos quais se encontram já descritos na literatura.

Como um meio de contornar esses problemas ou ainda, de comprovar essa hipótese, tentou-se sem sucesso, a substituição desses grupos substituintes desativadores por outros mais convenientes, como os dos compostos **1c** e **1d**, porém sem sucesso.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimentos e métodos

As reações, descritas neste capítulo, foram realizadas sob atmosfera inerte utilizando-se técnicas padronizadas para o trabalho com materiais sensíveis à umidade ou oxigênio do ar<sup>37</sup>, como descrito na parte experimental da preparação de complexos organometálicos (**Anexo 1**).

Os aparelhos de análises espectroscópicas e elementar, bem como as condições empregadas nesta parte experimental foram os mesmos descritos na Parte Experimental do **Capítulo 2** do presente trabalho.

De modo a sumariar a apresentação destas reações e evitar repetições, descreve-se a seguir um procedimento padrão seguido nas reações executadas nesta parte do presente trabalho:

Em um balão Schlenk de 50 mL degasado foram colocados os reagentes sólidos (1-2 mmol), sendo submetidos ao vácuo\* por 2 h. Sob leve fluxo de argônio foram introduzidos 10-20 mL do solvente seco, sendo agitado por 10 min. Adicionaram-se então, de uma vez, 2-4 mmol do ligante ciclopropânico, agitando-se por 4-24 h à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 20 mL de éter de petróleo seco e os sólidos formados foram filtrados sob atmosfera de argônio, lavados com 3x10 mL de éter de petróleo seco e secados a vácuo, sendo recristalizados para posterior análise por **IV** e <sup>1</sup>H-RMN, principalmente. Os filtrados e a água mãe foram reunidos e concentrados, submetidos a uma destilação de passo curto e o destilado foi analisado por **CG** e, se possível, por <sup>1</sup>H-RMN e **IV**.

### 3.1 - Tentativa de reação de **1a** com $(\eta^3\text{-alil})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{paládio(II)} **26**$

Reagiram-se de 0,25 g (1,2 mmol) do complexo **26** com 0,46 g (2,4 mmol) de **1a** em 10 mL de benzeno sob atmosfera inerte à temperatura ambiente seguido-se o procedimento geral acima descrito. Observou-se a perda gradativa da cor original da solução avermelhada, eviden-

---

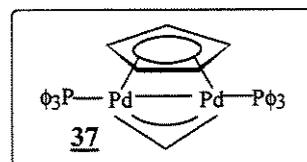
\* O vácuo utilizado neste tipo de experiências foi o de uma linha dupla de argônio/vácuo, cujo valor nominal medido por meio de um manômetro de mercúrio era de  $5 \times 10^{-3}$  mmHg.

ciando-se degradação térmica do complexo 26. Depois de transcorridas 24 h, a solução foi filtrada sob atmosfera inerte e o filtrado foi submetido a destilação sob vácuo, separando-se o composto ciclopropânico 1a inalterado e o complexo 26 degradado.

### 3.2 - Tentativa de reação de 1a com $(\eta^3\text{-alil})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{paládio(II)}$ 26 e trifenilfosfina

Repetiu-se a reação acima adicionando-se à solução originalmente vermelha 0,629 g (2,4 mmol) de trifenilfosfina. A solução assumiu imediatamente uma coloração marrom translúcida. Agitou-se por 2h e não se observando alterações no meio reacional, adicionaram-se 20 mL de éter de petróleo estocando-se no congelador por 24 h. Observou-se a formação de cristais amarelo-alaranjados (302 mg, 64%; pf= 82-83°C) do complexo  $\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  36 que foram filtrados e secados a vácuo.

Em uma outra tentativa, repetiu-se novamente a reação, porém, introduziram-se inicialmente 0,629 g (2,4 mmol) de trifenilfosfina seguido dos outros reagentes. Observou-se a formação progressiva de uma solução amarelo-alaranjada que não sofreu mudanças após 2 h de agitação. Adicionaram-se 20 mL de éter de petróleo e estocou-se no congelador por 24 h. Os cristais dourados formados (pf= 130°C dec.; 0,713 g, 70%) do complexo  $\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  37 foram filtrados e secos a vácuo. Da água mãe isolou-se por destilação, a vácuo, o composto ciclopropânico 1a inalterado.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2720 (1963).
2. P. Binger, *Angew. Chem.*, **84**, 483 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 433 (1972).
3. R. Köster, S. Arora e P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.*, 1619 (1973).
4. A. Lechevalier, F. Huet e J. M. Conia, *Tetrahedron*, **39**, 3317 (1983).
5. F. Seyed-Mahadavi, S. Teichmann e A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6186 (1986).
6. a) Th. Liese, G. Splettstößer e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 790 (1982).  
b) D. Spitzner, A. Engler, Th. Liese, G. Splettstößer e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 791 (1982).
7. D. H. Aue, R. B. Lorens e G. S. Helwig, *J. Org. Chem.*, **44**, 1202 (1979).
8. R. Noyori, N. Hayashi e M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4948 (1971).
9. V. -W. Hartmann, H. -G. Heine, J. Hinz e D. Wendisch, *Chem. Ber.*, **110**, 2986 (1977).
10. P. D. Bartlett e R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2145 (1972).
11. D. Kaufmann e A. de Meijere, *Angew. Chem.*, **85**, 151 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 159 (1973).
12. Ch. C. Huval e D. A. Singleton, *J. Org. Chem.*, **59**, 2020 (1994).

13. P. Binger e M. Büch, "Cyclopropenes and Methylene-cyclopropanes as Multifunctional Reagents in Transition Metal Catalyzed Reactions", Topics in Current Chemistry, Vol. 135, Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, pp 77-151.
  
14. a) T. H. Whitesides e R. W. Slaven, *J. Organometal. Chem.*, **67**, 99 (1974).  
b) M. Green, J. A. K. Howard, R. P. Hughes, S. C. Kellet e P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2007 (1975).
  
15. a) R. Noyori, T. Nishimura e H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 89 (1969).  
b) A. R. Pinhas e B. K. Carpenter, *J. Chem. Soc. Commun.*, 15 (1980).  
c) A. R. Pinhas e B. K. Carpenter, *J. Chem. Soc. Commun.*, 17 (1980).
  
16. a) B. M. Chisnall, M. Green, R. P. Hughes e A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1899 (1976).  
b) T. H. Whitesides, R. W. Slaven e J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **13**, 1895 (1974).
  
17. A. R. Pinhas, A. G. Samuelson, R. Risenberg, E. V. Arnold, J. Clardy e B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1668 (1981).
  
18. M. Englert, P. W. Jolly, G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 77 (1971).
  
19. P. Binger, T. R. Martin, R. Benn, A. A. Rufinska e G. Schroth, *Z. Naturforsch.*, **39b**, 993 (1984).
  
20. P. Binger, M. J. Doyle e R. Benn, *Chem. Ber.*, **116**, 1 (1983).
  
21. P. Binger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 309 (1972).
  
22. P. Binger, A. Brinkman e J. McMeeking, *Liebigs Ann. Chem.*, 1065 (1977).
  
23. R. Noyori, T. Odagi e H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5780 (1970).

24. a) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda e H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4018 (1972).  
b) R. Noyori, M. Yamakawa e H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, 4823 (1978).
25. P. Binger, *Synthesis*, 427 (1973).
26. P. Binger e P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1045 (1985).
27. T. Ukai, H. Kawazura, Y. Isii, J. J. Bonnet e J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **65**, 253 (1974).
28. Y. Tatsuno, T. Yoshida e S. Otsuka, *Inorg. Synth.*, **19**, 220 (1979).
29. A. Kühn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **179**, 421 (1979).
30. H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Setukowski e Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.*, **110**, 1763 (1977).
31. P. Binger e U. Schuchardt, *Chem. Ber.*, **113**, 3334 (1980).
32. G. Balavoine, Ch. Eskenazi e M. Guillemot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1109 (1979).
33. P. Binger e P. Bentz, *J. Organomet. Chem.*, **221**, C33 (1981).
34. I. Nakamura, H. Itagaki e Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **63**, 6458 (1998).
35. M. Lautens, C. Meyer e A. Lorenz, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10676 (1996).
36. N. Tsukada, A. Shibuya, I. Nakamura e Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8123 (1997).
37. A. G. Bessmertnykh, K. A. Blinov, Yu. K. Grishin, N. A. Donskaya, E. V. Tveritinova, N. M. Yur'eva e I. P. Beletskaya, *J. Org. Chem.*, **62**, 6069 (1997).

38. I. Nakamura, A. I. Siriwardana, S. Saito e Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **67**, 3445 (2002).
39. P. Binger e P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5847 (1983).
40. M. Green e R. P. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1880 (1976).
41. R. P. Hughes, D. E. Hunton e K. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **169**, C37 (1979).
42. P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer e U. Schuchardt, *Fundam. Res. in Homogen. Catal.*, **3**, 371 (1979).
43. D. F. Shriver, *"The Manipulation of Air-Sensitive Compounds"*, McGraw-Hill, New York, 1969.

## Capítulo 4

# REAÇÕES DOS ALQUINILCICLOPROPANOS COM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

### 4.1 - Introdução

A reatividade de alcinos frente a compostos de metais de transição já é bem conhecida, e o interesse pelo seu estudo tem sido grande, principalmente no que concerne à sua oligomerização e cooligomerização catalítica<sup>1</sup>. As reações dos alcinos, catalisadas por sistemas heterogêneos, são conhecidas desde 1886, quando *M. Berthelot*<sup>2</sup> obteve benzeno pela passagem de acetileno através de um tubo de porcelana aquecido ao rubro. Por volta de 1948 pôde-se observar um reinício neste ramo da química, após *W. Reppe et al*<sup>3</sup> terem obtido resultados admiráveis na ciclooligomerização do acetileno em presença de catalisadores de níquel.

Desde então, um desenvolvimento intenso é observado nesta área, tanto para as reações em sistemas homogêneos como heterogêneos, inclusive frente a diferentes metais de transição<sup>4</sup>. Entretanto, as reações de cooligomerização entre alcinos e espécies que contêm heteroátomos só vieram a ser exploradas posteriormente, em função da crença generalizada de que estes poderiam envenenar ou desativar os catalisadores de metais de transição<sup>5</sup>. Este ressurgimento pelo interesse nas reações com alcinos levou também ao desenvolvimento de novos métodos de síntese de derivados acetilênicos com diferentes tipos grupos substituintes na tripla ligação<sup>6</sup>.

Apesar desta grande evolução no estudo do comportamento de diferentes alcinos com compostos de metais de transição, a reatividade de alguns alquínilciclopropanos frente a com-

plexos organometálicos era ainda desconhecida devido, principalmente, aos métodos de preparação efetivos destes serem relativamente recentes à época<sup>6c,7</sup>. O interesse em seu estudo está também relacionado ao caráter bifuncional destas moléculas, que contêm ambos os grupos, alcino e ciclopropano. O primeiro é mais reativo, devendo por isso reagir preferencialmente.

Considerando que freqüentemente os sistemas catalíticos de reações para alcinos descritos na literatura<sup>1,8</sup> funcionam sob pressão e aquecimento, em geral acima de 100°C, é de interesse também estudar a reatividade de tais compostos em condições tão brandas quanto possível, objetivando-se processos seletivos. Com a finalidade de se conhecer o comportamento destes compostos nestas condições, foram sempre evitadas temperaturas elevadas, devido também à conhecida labilidade térmica do anel ciclopropânico, relacionada com sua energia tensional.

Deste modo, contornar-se-iam possíveis reações que não estivessem relacionadas com a influência dos complexos de metais de transição a serem empregados. Entretanto, alcinos têm sido ciclotrimerizados a derivados benzênicos polissubstituídos, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, em presença de  $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$  e de outros complexos de metais de transição<sup>9-12</sup>, já desde 1969.

#### **4.2 - Reações do 1-cloro-1-etinilciclopropano 2e**

Iniciou-se o estudo da reatividade dos alquinilciclopropanos 2, tentando-se reagir o 1-cloro-1-etinilciclopropano 2e com o complexo  $(\eta^3\text{-alil})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{paládio(II)}$  26 em proporção de 2:1, seguindo-se o método descrito no item 3.2 (Capítulo 3) deste trabalho. Entretanto, não foi observada a reação de 2e nestas condições, mas a decomposição lenta do complexo de partida, pouco estável à temperatura ambiente.

Numa segunda tentativa, em presença de quantidade equimolar de trifenilfosfina ao complexo 26, foi isolado o  $\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  37<sup>13</sup> com rendimento de 56%. Estas tentativas de reagir 2e não levaram à interação desse ligante com o metal do complexo 26, provavelmente, em função de sua baixa basicidade quando comparado com a trifenilfosfina.

Esperava-se, em princípio, que os ligantes fosfânicos do complexo formado, se dissociassem parcialmente em solução, para liberar um sítio ativo no metal permitindo sua interação com os ligantes ciclopropânicos à temperatura ambiente, a exemplo do complexo  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_n$  28

e outros complexos de paládio(0) em solução<sup>8,9</sup>. Tal constatação sugere que o grupo  $\eta^5$ -ciclopentadienil-metal retém, mais firmemente do que esperado, tais ligantes fosfânicos nestes complexos, o que está de acordo com dados publicados por Yamazaki *et al*<sup>14,15</sup>, nos quais as reações com complexos deste tipo só ocorrem a temperaturas bastante superiores à ambiente.

Agitou-se então **2e** com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)di(carbonil)cobalto(I) **31** em proporção de 3:1, em benzeno, à temperatura ambiente ou sob refluxo, não sendo observada reação alguma. Numa tentativa extrema, adicionou-se uma mistura de **2e** e **31** nessa mesma proporção, em dioxano, num balão mergulhado em banho de óleo a 180°C<sup>16</sup>, observando-se então a formação progressiva de uma massa polimérica verde escura intratável.

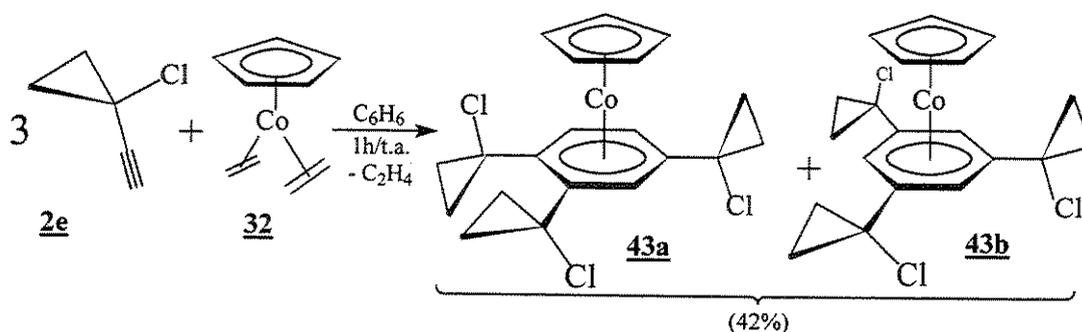
A baixa reatividade com o complexo **31**, nestas condições, foi semelhante à dos complexos anteriormente testados. De fato, verificou-se na literatura<sup>8</sup>, que no complexo **31** os ligantes CO só se dissociam a temperaturas superiores a 130°C, ocorrendo atividade catalítica apenas acima dessa temperatura. Em vista de tais resultados, abandonaram-se as tentativas de emprego deste complexo. Por outro lado, o insucesso com **2e** mostra um paralelo com aquelas reações dos  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropilideno)acetatos de metila **1**, realizadas também à época, o que nos induziu a pensar que seria também interessante substituir o grupo funcional retirador de elétrons desativante de **2e** por outros mais apropriados. Assim, foram preparados, nesta parte do trabalho, alquinilciclopropanos não terminais e sem grupos funcionais cloro na molécula.

A descrição do complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32** por Jonas e Krüger<sup>17</sup> veio despertar nosso interesse, por se tratar de um complexo com ligantes de fácil substituição por outros com insaturações mais básicas. Isto poderia permitir a reação dos alquinilciclopropanos nas condições desejadas. Entretanto, o método de preparação deste complexo não tinha sido ainda descrito<sup>16,17</sup>.

Preparou-se então o ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32** e reagiu-se com **2e** em proporção de 1:3 à temperatura ambiente (ESQUEMA 4.1), observando-se imediata evolução de gases na solução. O produto obtido foi um sólido paramagnético (<sup>1</sup>H-RMN) sob a forma de cristais de cor violeta escuro, sensível à umidade e ao oxigênio do ar, com rendimento de 42%.

Tais cristais paramagnéticos consistiam presumivelmente em uma mistura de dois complexos de cobalto isômeros tipo sanduíche com anéis de 5 e 6 membros (**43a** e **43b**), cujos grupos substituintes nos anéis benzênicos se encontravam distribuídos não-simétrica e simetricamente.

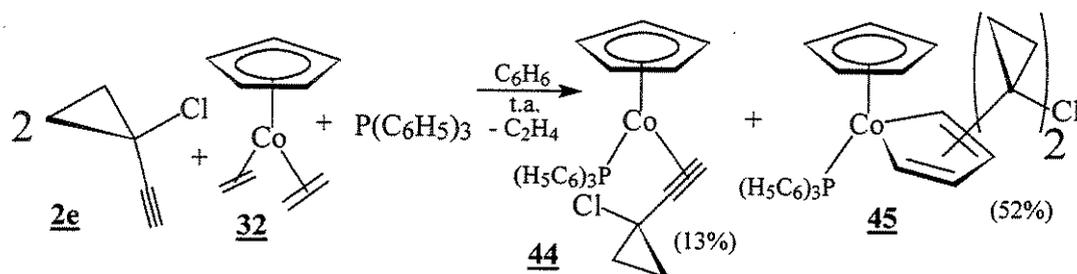
ESQUEMA 4.1



Entretanto, sua identificação foi feita principalmente por comparação com o complexo de 20 elétrons ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co( $\eta^6\text{-[C}_6\text{H}_6]$ ), com propriedades análogas, obtido em condições parecidas por *D. Habermann*<sup>18</sup> e por *Jonas et al*<sup>17,19</sup>, em função das limitações encontradas em sua análise\*.

A interação de três moléculas do alcino com o complexo **32** levou então à formação de trímeros benzênicos que permaneceram ainda coordenados ao metal nos complexos **43a** e **43b**<sup>18</sup>. Na tentativa de se isolar algum intermediário que mostrasse evidências sobre o mecanismo de formação dos complexos acima, repetiu-se a reação em presença de trifenilfosfina, em proporção de 2:1:1, até o desaparecimento da banda de  $3310\text{ cm}^{-1}$  no IV ( $\nu \equiv\text{C-H}$ , FIGURA A.5) do composto **2e** (ESQUEMA 4.2).

ESQUEMA 4.2



Obtiveram-se assim, diretamente da solução do meio reacional, cristais pretos do complexo **44** com rendimento de 13%. Ainda, do concentrado desta água mãe foi possível cristalizar o complexo vermelho-alaranjado **45** com rendimento de 52%. A identificação dos complexos **44**

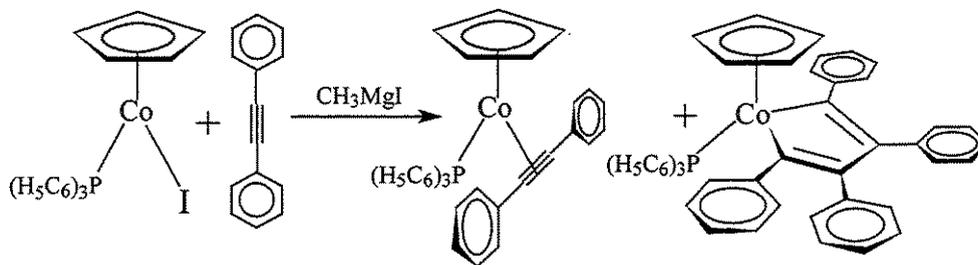
\* Esta mistura de complexos e outras semelhantes descritas mais adiante, não puderam ser analisadas por  $^1\text{H-RMN}$ , por serem paramagnéticas. Suas análises por meio de IV foram também prejudicadas porque eram sensíveis à umidade e ao oxigênio do ar. Por isso, sua identificação só foi feita por comparação com complexos semelhantes descritos na literatura, onde se observou que também não foram descritas tais análises.

e **45** foi feita por meio de  $^1\text{H-RMN}$ , **IV** (FIGURAS A.15 e A.16), análise elementar e por comparação com dados de complexos do tipo, descritos na literatura<sup>20</sup>, com os quais são consistentes. O espectro de **IV** do complexo **44** apresentou uma absorção fraca em  $1815\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ) e o de  $^1\text{H-RMN}$ , um singlete em  $\delta= 4,55\text{ ppm}$  do  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  coordenado ao metal, além dos sinais correspondentes aos grupos ciclopentadienila e fenila em  $\delta= 5,83$  (s, 5H) e  $\delta= 7,00-7,85\text{ ppm}$  (m, 15H), respectivamente.

O complexo **45** mostrou um singlete em  $\delta= 3,25\text{ ppm}$  (2H), atribuído aos prótons do anel de cobaltaciclopentadieno, cuja estrutura deve ser aquela cujos prótons olefinicos estão o mais próximo possível do metal, em função dos fatores estéricos existentes durante a formação deste complexo. Por outro lado, uma absorção de intensidade média no **IV** em  $1414\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao anel de cobaltaciclopentadieno e os valores corretos das análises elementares, indica que estes complexos têm estruturas semelhantes àqueles descritos na literatura<sup>20</sup>.

O fato dos complexos **44** e **45** serem obtidos na mesma reação sugere fortemente que eles são intermediários da formação de **43a** e **43b**, mostrando como pode ocorrer a interação de uma e duas moléculas de **2e** com o complexo de partida **32** e a trifenilfosfina. Complexos deste tipo já foram preparados por *Yamazaki e Hagihara*<sup>20</sup> (ESQUEMA 4.3), reduzindo com reagente de Grignard o  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  em presença de difenilacetileno.

ESQUEMA 4.3



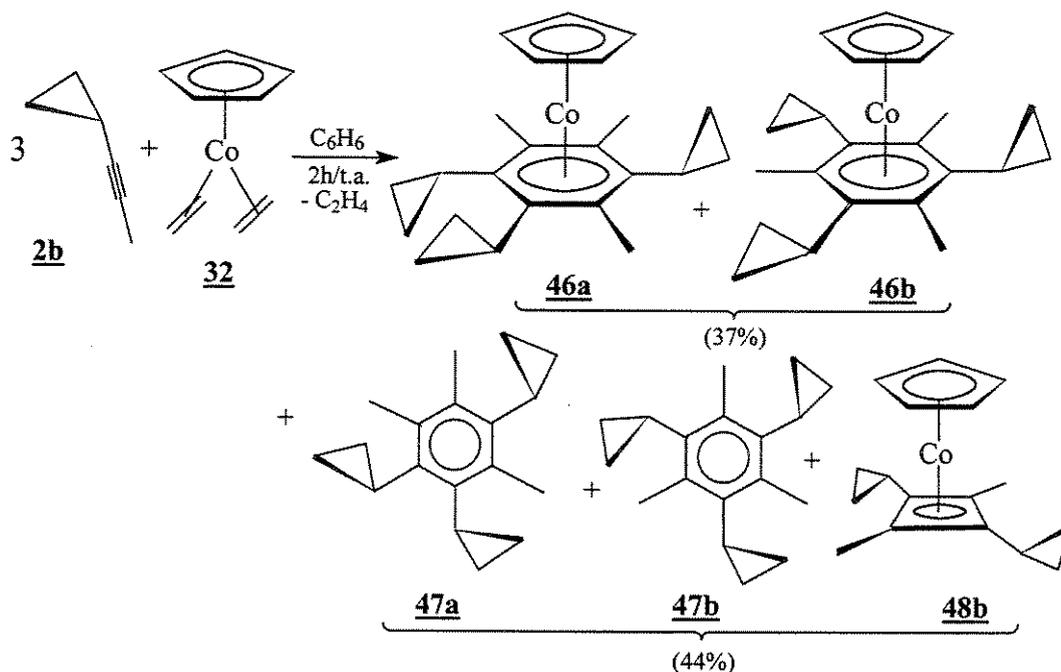
Entretanto, na reação com o complexo **45**, o ligante trifenilfosfina deve ter impedido a coordenação de uma terceira molécula de alcino ao metal, tornando-o inativo para a formação de um produto tipo anel benzênico substituído, nestas condições. Tornou-se necessário então evitar o uso de ligantes fosfônicos nestas reações, pois coordenam-se fortemente ao metal, quando se quer obter cataliticamente os ciclotrímeros ou ainda, os ciclocotrímeros dos alquinilciclopropanos em presença do complexo **32**, à temperatura ambiente.

### 4.3 - Reações do propinilciclopropano **2b**

#### 4.3.1 - Reações de **2b** com o complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32**

A reação de **2b** com o complexo **32** em proporção de 3:1 (ESQUEMA 4.4), levou à formação de um sólido violeta-escuro contendo os complexos **46a** e **46b**, com rendimento de 37%. Tal mistura de complexos é paramagnética e sensível ao  $\text{ar}^{18}$  consistindo em dois isômeros com grupos substituintes distribuídos não-simétrica e simetricamente nos anéis benzênicos coordenados. Na mesma reação, isolou-se da água mãe, um óleo amarelo claro e denso contendo os ciclo-trímeros **47a** e **47b** em proporção de 1:1 ( $^1\text{H-RMN}$ , FIGURA C.20) com rendimento de 44%, observando-se também (CG) a presença de uma pequena quantidade (~2%) do complexo **48b**.

ESQUEMA 4.4



Em uma outra reação posterior, utilizando-se o complexo **32** em quantidades catalíticas (2-3 mol%), o propinilciclopropano **2b** reagiu formando novamente um óleo amarelo-claro e denso, contendo os ciclo-trímeros **47a** e **47b**, porém em proporção de 1:3,5 (CG-EM e  $^1\text{H-RMN}$ ) e com rendimento de 73%. Nesta oportunidade, outros seis produtos minoritários não identificados foram detectados (CG-EM), também, neste óleo. Os derivados benzênicos hexassubstituí-

dos **47a** e **47b** foram isolados junto com outros produtos secundários contidos no óleo, porém não foram separados e sua identificação foi feita em conjunto, como descrito a seguir.

### DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS 47a E 47b

A determinação da estrutura dos derivados benzênicos **47a** e **47b** foi realizada analisando-se seus respectivos espectros de massa (CG-EM, FIGURAS B.1 e B.2) e <sup>1</sup>H-RMN. Por outro lado, a identidade do complexo **48b** foi estabelecida por comparação dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metila ligados ao anel de ciclobutadieno complexado com os sinais dos prótons dos grupos metila de **47a** e **47b**, e de outros compostos correlatos, cuja identidade é mostrada na análise correspondente descrita seguir.

#### Análise por espectrometria de massa

Os dados dos íons mais significativos nos espectros de massa dos derivados aromáticos **47a** e **47b** se encontram listados nas TABELAS 4.1 e 4.2. Ambos compostos apresentaram pico molecular em m/e 240 e intensidade de 55,5 e 70,1% respectivamente.

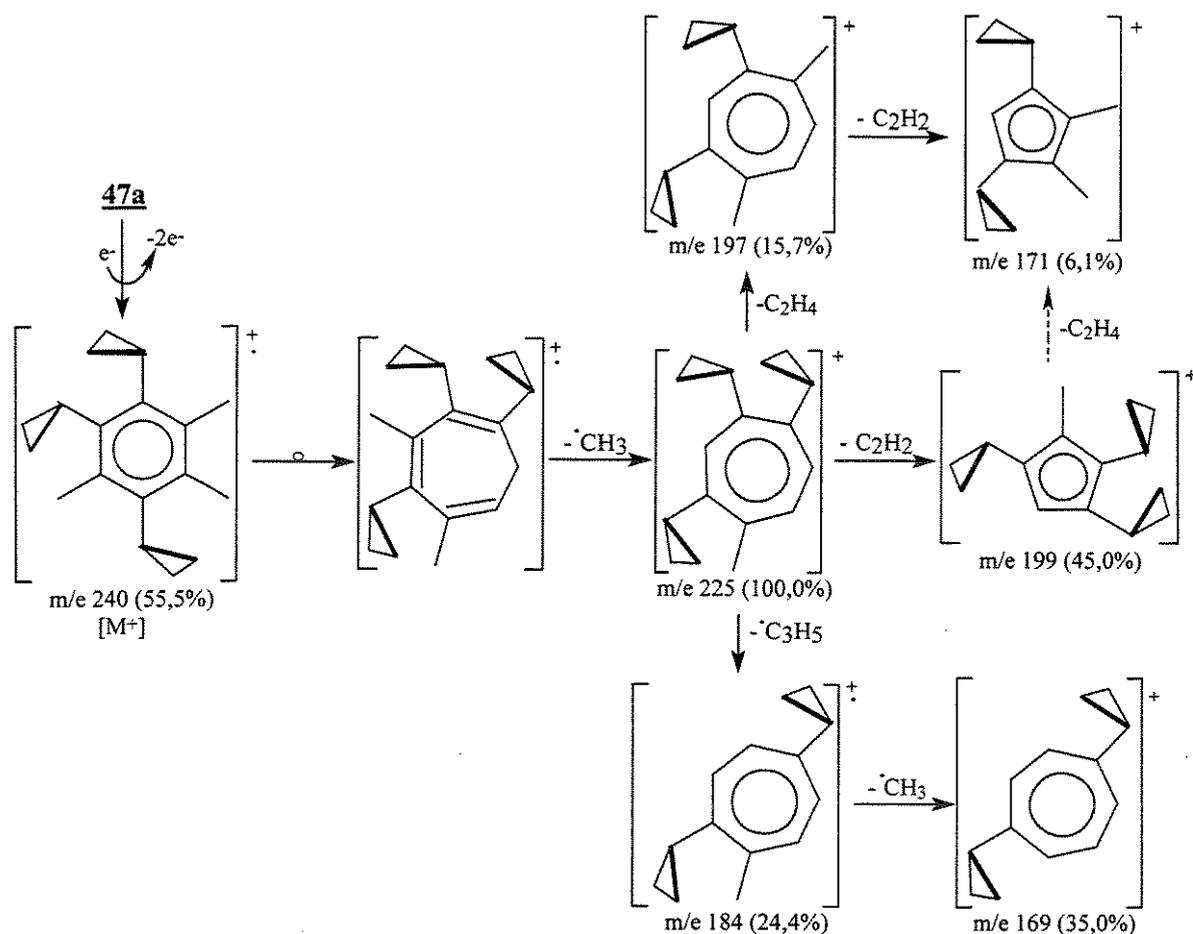
TABELA 4.1: dados selecionados do espectro de massa do composto benzênico **47a**.

m/e	Ab. Relativa*	Atribuição
240	55,5	[M] <sup>+</sup>
225	100,0	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
199	45,0	[M - (CH <sub>3</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
197	15,7	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
184	24,4	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>+</sup> ou [M - (CH <sub>3</sub> + HC≡CH + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
171	6,1	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
169	35,0	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
158	6,5	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
143	18,0	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + HC≡CH + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
128	20,1	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>

\* Abundância Relativa relacionada ao pico base= 100%.

A fragmentação da estrutura molecular, que leva aos picos mais importantes sob o impacto de elétrons na EM, é semelhante para ambos os isômeros, variando apenas nas abundâncias relativas dos correspondentes íons formados.

Esta fragmentação (FIGURAS 4.1 e 4.2) obedece, inicialmente, a um padrão de degradação que é típico para compostos aromáticos do tipo benzeno-polialquil-substituídos<sup>21</sup>.



**FIGURA 4.1:** proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do derivado benzênico **47a** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

O íon molecular com m/e 240, bastante estável, rearranja pela incorporação de um dos grupos metila ligados ao anel aromático, formando um anel de sete membros. Este íon elimina um grupo metila, formando o estável íon tropílio polissubstituído com m/e 225, que é o pico base para ambos os isômeros. A partir do íon pico base, ocorre a formação dos outros íons principais, por perda de diferentes fragmentos, de um modo análogo ao da degradação dos isômeros.

TABELA 4.2: dados selecionados do espectro de massa do composto benzênico **47b**.

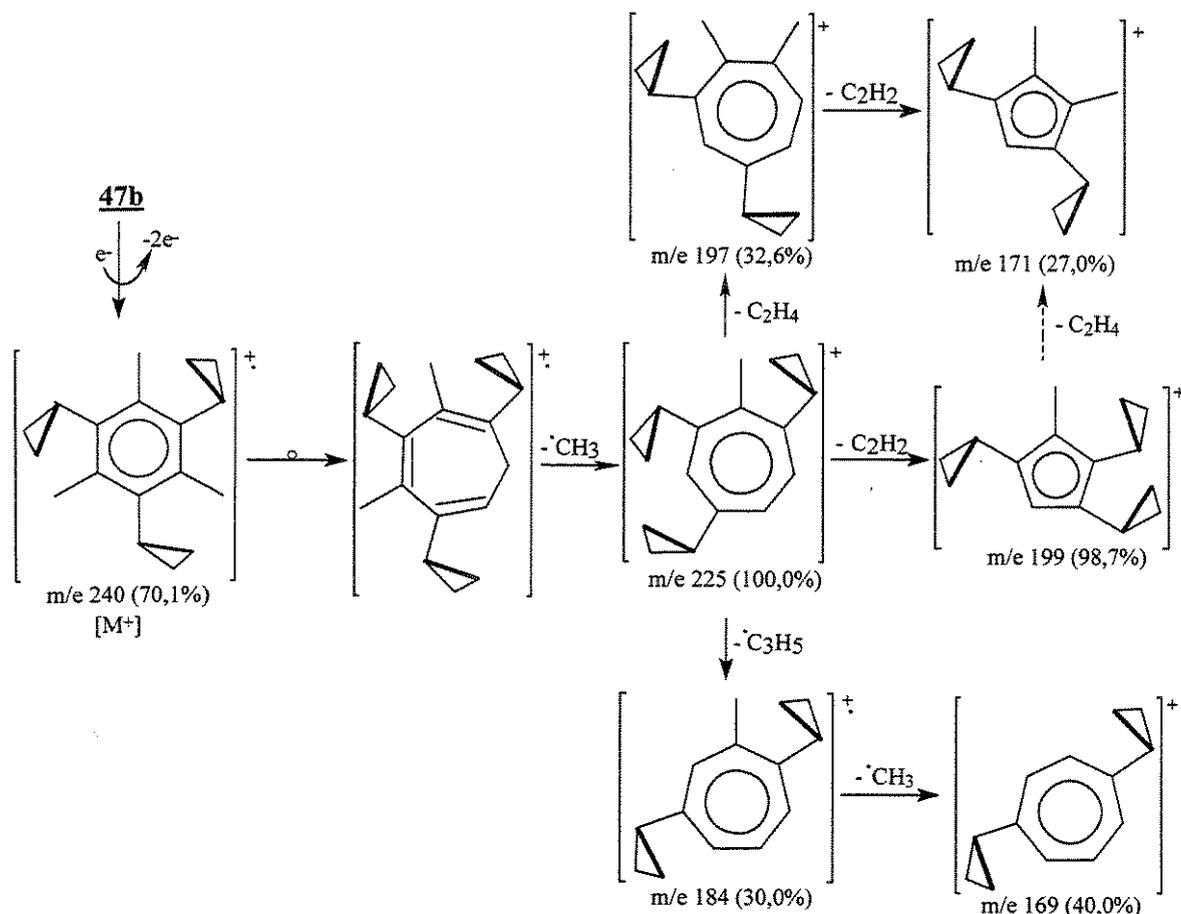
m/e	Ab. Relativa*	Atribuição
240	70,1	[M] <sup>+</sup>
225	100,0	[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
199	98,7	[M - (CH <sub>3</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
197	32,6	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>
184	30,0	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>+</sup> ou [M - (CH <sub>3</sub> + HC≡CH + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
171	27,0	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
169	40,0	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
158	17,9	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + HC≡CH)] <sup>+</sup>
143	20,9	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + HC≡CH + CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
128	21,5	[M - (CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>

\* Abundância Relativa relacionada ao pico base= 100%.

A perda de uma molécula de acetileno do íon tropílio (m/e 225), formando um anel polis-substituído de cinco membros, (m/e 199) é típica para a fragmentação destes compostos aromáticos<sup>21</sup>. Estes anéis de cinco membros, por sua vez, perdem grupos substituintes metila ou ciclopropila, originando os íons com m/e 184, 158 e 143, respectivamente.

Por outro lado, a perda de uma molécula de etileno, por parte de um dos anéis ciclopropânicos do íon pico base, pode explicar a existência do pico com m/e 197 que elimina uma molécula de acetileno, formando o anel de cinco membros do íon com m/e 171. Este anel de cinco membros pode ser formado também pela perda de uma molécula de etileno do íon com m/e 199.

O anel de sete membros, formado inicialmente a partir do pico molecular, poderia, em princípio, perder um anel ciclopropânico para formar um íon tropílio com m/e 199. Mas, a ausência de um pico com m/e 173, que deveria ser causado pela eliminação típica de uma molécula de acetileno a partir desse íon tropílio, mostra que ele não se forma. O próprio íon tropílio com m/e 225 pode perder grupos substituintes metila e ciclopropila, para formar os íons com m/e 210, 184, 169 e 128 respectivamente. Este íon tropílio, com m/e 184 pode explicar a formação do íon com m/e 169, enquanto que aquele com m/e 199, que levaria à formação do íon com m/e 173 mencionado anteriormente, não.



**FIGURA 4.2:** proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do derivado benzênico **47b** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

Entretanto, a diferenciação entre os isômeros só é possível se comparada às abundâncias relativas de alguns dos íons mais estáveis, comuns a ambos isômeros, já que estes apresentam os mesmos íons em sua fragmentação. De fato, quando comparada à intensidade relativa dos principais íons de ambos isômeros, pode-se observar que os íons atribuídos ao isômero simétrico **47b** são sempre detectados com maior intensidade. Esta diferença está relacionada com a maior estabilidade dos fragmentos correspondentes aos picos nos quais não se encontram, em posições vizinhas, grupos ciclopila.

Por outro lado, a ordem de eluição dos isômeros **47b** simétrico e **47a** não-simétrico, que está em função de suas respectivas polaridades, corresponde a esta atribuição, visto que o isômero **47b** é menos polar e teve por isso um menor tempo de retenção na coluna cromatográfica, durante a etapa de isolamento.

### Análise por espectrometria de <sup>1</sup>H-RMN

Em concordância com a atribuição acima, se encontram os dados observados no espectro de <sup>1</sup>H-RMN (FIGURA C.20), onde o isômero simétrico é observado em maior proporção com relação ao não-simétrico na mistura analisada.

Assim, pode-se atribuir o singlete em  $\delta = 2,34$  ppm aos prótons dos grupos metila do isômero simétrico **47b**, em função da maior proteção destes, por parte dos grupos ciclopropila vizinhos. O isômero não-simétrico **47a** apresenta um grupo metila com ambiente químico idêntico àquele do isômero **47b**, devendo por isso seu sinal estar próximo ou superposto ao daquele. A constatação da ausência de ombros ou singletos próximos a esse singlete indica que ocorreu a superposição de sinais, o que está de acordo com os dados de deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metilas correspondentes nos compostos **47c** e **47d** da TABELA 4.3, onde pode-se observar uma diferença de apenas 0,01 ppm.

TABELA 4.3: dados de deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metila, dos compostos **47a** e **47b** e de alguns compostos similares da literatura.

COMPOSTO	<b>47a</b> <sup>*</sup>	<b>47b</b> <sup>*</sup>	<b>47c</b> <sup>*9</sup>	<b>47d</b> <sup>*9</sup>	<b>47e</b> <sup>9</sup>
$\delta$ (ppm)	2,34	2,34	2,19	2,18	2,30
	2,53		2,28		2,37

\* Em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

\* Em CCl<sub>4</sub>.

9 Em C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

**47c**= 1,2,4-trimetil-3,5,6-trifenilbenzeno;

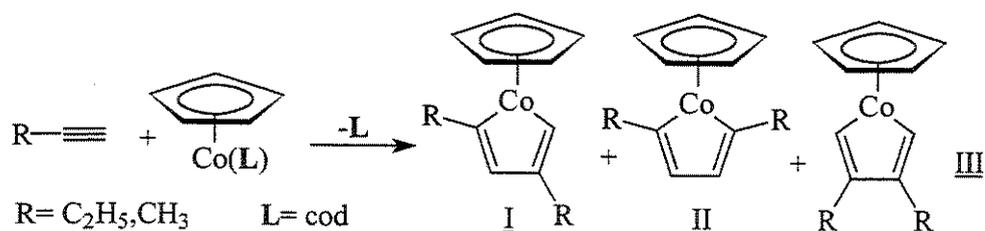
**47d**= 1,3,5-trimetil-2,4,6-trifenilbenzeno;

**47e**= 1,2,3-trimetil-4,5,6-trifenilbenzeno

### Mecanismo de formação dos derivados benzênicos **47a** e **47b**

A proporção em que os ciclotrímeros **47a** e **47b** foram formados está diretamente relacionada com o mecanismo do processo catalítico. De acordo com *H. Bönnemann*<sup>22a</sup>, formam-se os complexos intermediários tipos **I** e **II**, mas não o tipo **III** (ESQUEMA 4.5), quando alcinos terminais são reagidos com complexos do tipo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(I), visto que em complexos intermediários de tipo **III** há maior impedimento estérico entre os grupos substituintes R.

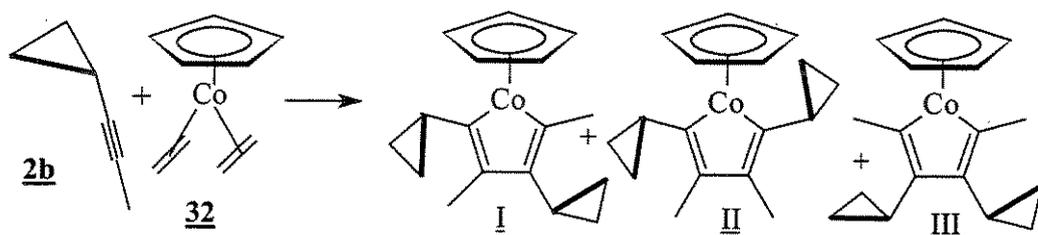
ESQUEMA 4.5



Em reações nas quais participam alcinos não terminais com diferentes grupos substituintes R, poder-se-ia esperar, em princípio, um comportamento semelhante àquele descrito por *H. Bön-nemann*, se o tamanho dos grupos fosse bastante diferente. Isto é, os grupos substituintes menores se comportariam de um modo análogo ao dos hidrogênios dos alcinos terminais nas estruturas I-III acima.

Em concordância com tal hipótese, observou-se que a trimerização do propinilciclopropano **2b** levou à formação dos isômeros não-simétrico e simétrico **47a** e **47b** em proporção de 1:3,5, sugerindo que pelo menos os dois complexos, tipo cobaltaciclopentadieno intermediários I' e II' do ESQUEMA 4.6, teriam se formado, dando origem a esses ciclômeros benzênicos. Entretanto, não se pode excluir a formação do intermediário III', que poderia levar também à formação do isômero não-simétrico **47a**.

ESQUEMA 4.6



Na reação catalítica entre o complexo **32** e os ligantes do tipo alcino heterodissubstituídos na ligação  $C\equiv C$  (onde  $R > R'$ ) deve ocorrer inicialmente a substituição das duas moléculas de eteno coordenadas ao cobalto, por dois deste tipo de alcino, formando os complexos intermediários **A antiparalelo** e **B sinparalelo**<sup>†</sup> da FIGURA 4.3.

<sup>†</sup> A denominação *antiparalelo* e *sinparalelo* não se encontra descrita na literatura e é aqui utilizada para descrever este tipo de complexos intermediários, em que os ligantes lineares se encontram coordenados paralelamente entre si e com orientação oposta ou idêntica, respectivamente.

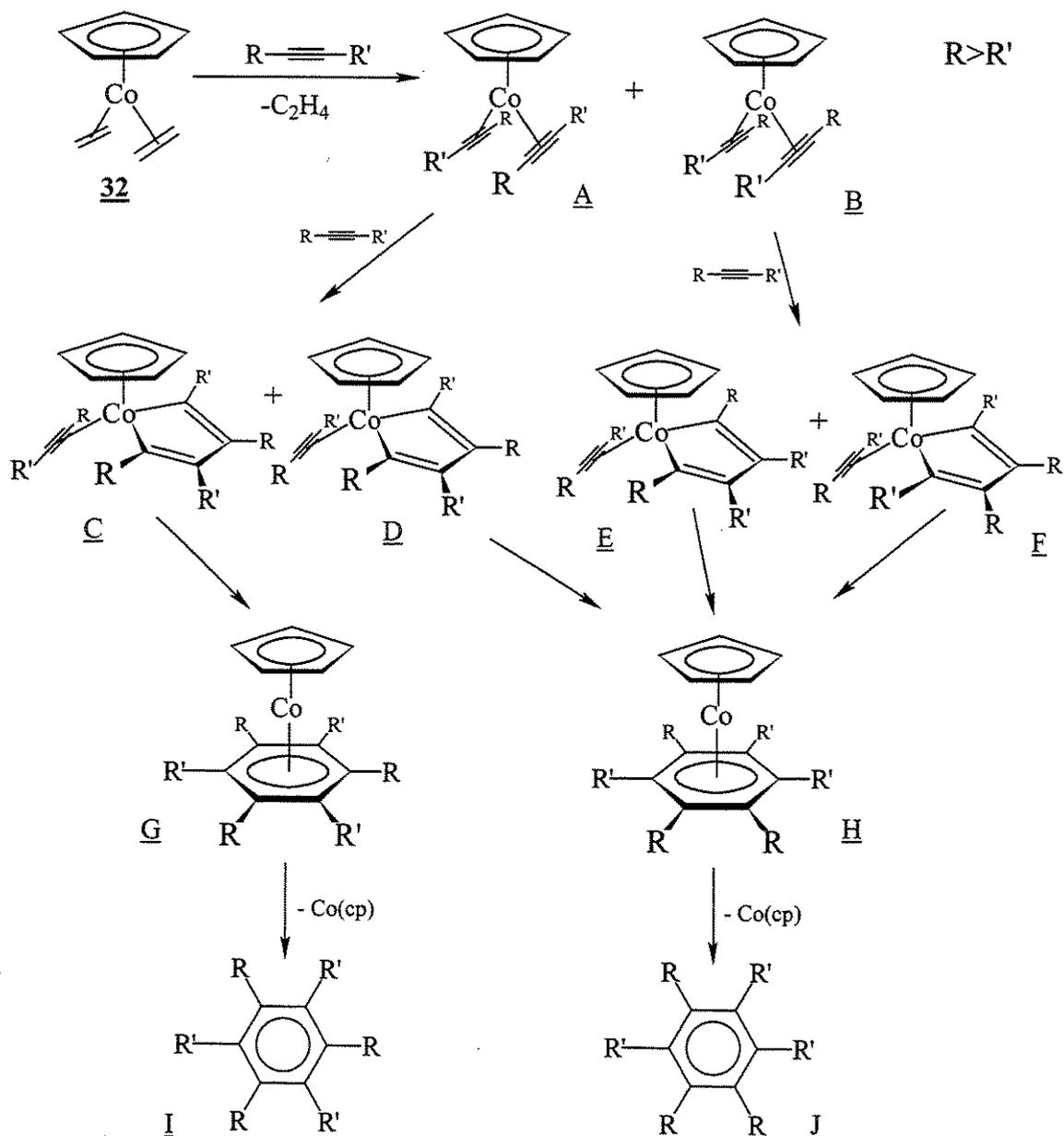
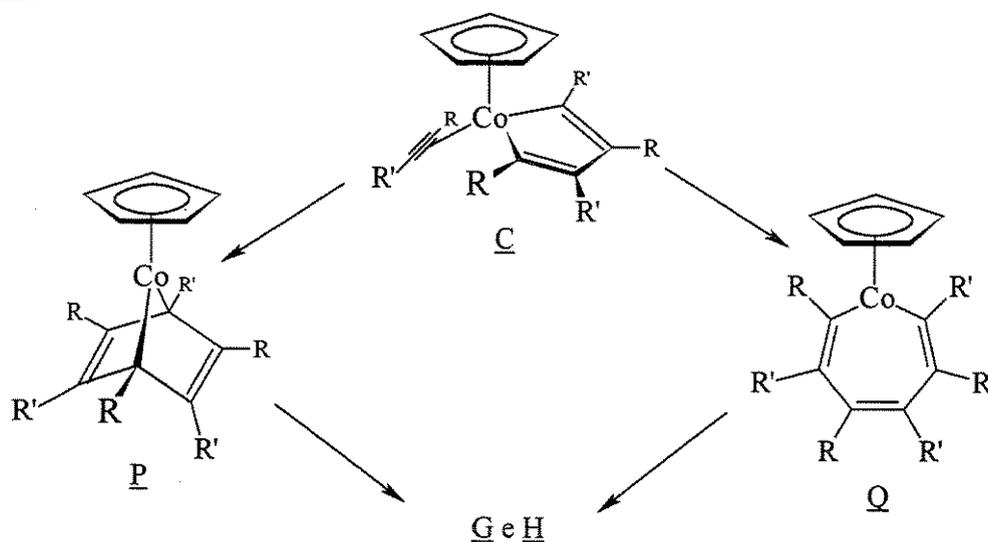


FIGURA 4.3: mecanismo descrito na literatura<sup>8</sup> para a formação de derivados benzênicos **47a** e **47b** por ciclotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto **32**.

Na seqüência do ciclo catalítico (FIGURA 4.4), uma terceira molécula de alcino heterodissubstituído na ligação  $C\equiv C$  coordena-se ao metal dos complexos intermediários **A** e **B**, através de uma adição oxidativa, deslocando os alcinos inicialmente coordenados e conduzindo à formação dos correspondentes anéis de cobaltaciclopentadieno polissubstituídos das estruturas **C**, **D**, **E** e **F** da FIGURA 4.3.



ESQUEMA 4.7



Segundo este mecanismo pode-se observar que, em ausência de grupos substituintes e interações estéricas deveriam formar-se, em princípio, os isômeros simétrico I e não simétrico J, em proporção estatística de 1:3. Entretanto, a constatação experimental ( $^1\text{H-RMN}$ ) de que os isômeros não-simétrico 47a e simétrico 47b se formaram em proporção de 1:3,5 a partir de 2b em reação catalítica com 32, afastando-se da distribuição estatística, mostra que ocorre a influência da interação estérica dos grupos metila e ciclopropila.

Considerando-se o reduzido espaço em torno do metal, correspondente à esfera de coordenação do núcleo de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co(I)}$ , os ligantes tipo alcino devem interagir com o metal coordenando-se seletivamente, de modo a formar preponderantemente o intermediário *antiparalelo* A (FIGURA 4.3), que apresenta menor interação espacial que o *sinparalelo* B.

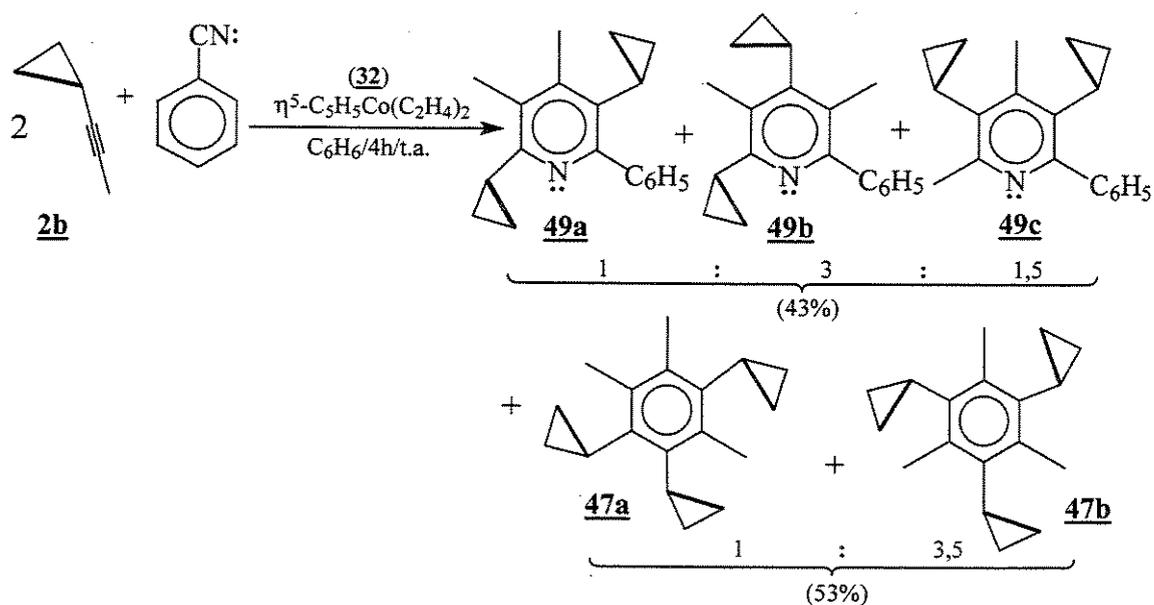
Por sua vez, A deverá levar à formação dos complexos intermediários C e D, que devem formar preponderantemente o complexo intermediário G, em função da menor interação estérica após a coordenação da terceira molécula de alcino. Por esse motivo, a porção do complexo intermediário H formado a partir de D deve ser neste caso, muito reduzida.

Por outro lado, a pequena parcela de B formada inicialmente, resultará no complexo intermediário E preferencialmente a F, em função do impedimento estérico entre os grupos substituintes maiores do anel de cobaltaciclopentadieno em E. De qualquer modo, E e F devem formar exclusivamente H, porém, em proporção pequena, definida pela quantidade de B originalmente formado.

4.3.2 - Reação de 2b com benzonitrila em presença do ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)-cobalto(I) 32

Reagiu-se o propinilciclopropano **2b** com benzonitrila em proporção de 2:1 em benzeno e quantidades catalíticas<sup>Δ</sup> do complexo **32** (ESQUEMA 4.8), observando-se a formação das 2-fe-nilpiridinas substituídas **49a**, **49b** e **49c** em proporção de 1:3:1,5, respectivamente, com rendimento combinado de 43%. Os compostos **47a** e **47b** também foram formados, com rendimento de 53%, em proporção de 1:3,5, sendo isolados das piridinas acima por CCD preparativa em alu-mina neutra.

ESQUEMA 4.8



As piridinas não foram separadas e a mistura de isômeros foi analisada diretamente por meio de <sup>1</sup>H-RMN (FIGURA C.21) e IV. Suas identidades foram estabelecidas, também, comparando-se os deslocamentos químicos de seus grupos metilas (TABELA 4.4) com os dos grupos metilas dos derivados benzênicos **47a** e **47b**, do complexo **48b**, das 2, 3, e 4-picolinas e das 3,4 e 2,4-lutidinas.

A comparação direta entre os valores dos deslocamentos químicos dos compostos acima e aqueles observados para as 2-fenilpiridinas obtidas, sugerem que foram formados os isômeros

<sup>Δ</sup> Quantidades bem inferiores à equimolar, usualmente, 2 a 8% da quantidade molar do substrato.

2-fenil-3,6-diciclopropil-4,5-dimetilpiridina **49a**, 2-fenil-4,6-diciclopropil-3,5-dimetilpiridina **49b** e 2-fenil-3,5-diciclopropil-4,6-dimetilpiridina **49c**. Os sinais de deslocamento químico nas 2, 3, e 4-picolinas mostram que, se os grupos metila se encontram mais próximos do nitrogênio do anel, maior é seu deslocamento químico, em função da proximidade do heteroelemento, mais eletronegativo.

**TABELA 4.4:** comparação dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metila, das piridinas **49a** e **49b**, com compostos correlatos da literatura.

Composto	<b>49a</b> <sup>*</sup>	<b>49b</b> <sup>*</sup>	<b>49c</b> <sup>*</sup>	<b>47a</b> <sup>*</sup>	<b>47b</b> <sup>*</sup>	<b>49d</b> <sup>▼25</sup>	<b>49e</b> <sup>▼25</sup>	<b>49f</b> <sup>▼25</sup>	<b>49g</b> <sup>▼25</sup>	<b>49h</b> <sup>▼25</sup>
$\delta$ (ppm)	2,40	2,30	2,37	2,34	2,34	2,55	2,38	2,32	2,29	2,33
		2,37	2,50	2,53						2,54

\* Em CCl<sub>4</sub>/TMS.

\* Em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H.

▼ Em CDCl<sub>3</sub>/TMS.

**49d** = 2-picolina; **49e** = 3-picolina; **49f** = 4-picolina; **49g** = 3,4-lutidina; **49h** = 2,4-lutidina

Todavia os grupos metila da 3,4-lutidina apresentam um único sinal, isto é, o deslocamento químico de ambos os grupos metila se confunde. Estas observações permitem atribuir, com maior precisão, os sinais de <sup>1</sup>H-RMN dos grupos metila da mistura de piridinas **49a**, **49b** e **49c**.

O espectro de <sup>1</sup>H-RMN desta mistura apresentou dois sinais maiores e dois menores, na região de grupos metila das piridinas, com deslocamentos químicos diferentes. O pico em  $\delta$ = 2,30 ppm pode ser atribuído ao grupo metila entre os anéis ciclopropânico e fenílico de **49b**, em função da maior proteção anisotrópica experimentada por este a partir desse último anel. O pico maior em  $\delta$ = 2,37 ppm pode ser atribuído aos grupos metila entre dois anéis ciclopropânicos de **49b** e **49c**, que se confundem em um único sinal por possuírem idêntico ambiente químico, apesar de estarem ligados aos carbonos 5 e 4, respectivamente\*.

A diferença da área de integração destes dois picos corresponde à área do pico em  $\delta$ = 2,50 ppm, que pode então ser atribuído ao segundo grupo metila de **49c**, inclusive por ser esse valor de deslocamento químico, típico para grupos metila em posição 2 de piridinas aril ou alquilsustituídas. O pico em  $\delta$ = 2,40 ppm é atribuído aos dois grupos metila de **49a** que devem apresentar um único sinal, à semelhança dos grupos metila da 3,4-lutidina.

\* Diferenças de deslocamentos químicos entre os prótons dos grupos metila em posição 3 e 4, ou 3 e 5 são tão pequenas em piridinas alquilsustituídas, que podem confundir-se como no caso da 3,4-lutidina.

**Mecanismo de formação dos derivados piridínicos 49a, 49b e 49c**

A ciclocotrimerização de alcinos e nitrilas frente a catalisadores de cobalto(I) para formar piridinas pentassubstituídas já é conhecida<sup>22a</sup>, porém, piridinas pentassubstituídas, contendo anéis ciclopropânicos como grupos substituintes, são compostos inéditos.

Considerando a distribuição dos grupos substituintes nas 2-fenilpiridinas 49a, 49b e 49c, pode-se concluir que elas provêm da interação dos intermediários tipo I e II (do ESQUEMA 4.6) com uma molécula de benzonitrila. Estes intermediários são os mesmos que deram origem aos derivados benzênicos 47a, 47b e ao complexo 48a, também presentes como produtos secundários, embora este último não tenha sido detectado nesta reação, presumivelmente devido à pequena quantidade de catalisador 32 empregado. Porém, complexos deste tipo são sempre formados durante reações desta classe, como produtos da desativação do catalisador da reação.

As piridinas 49a-c são formadas de maneira análoga (FIGURA 4.5), diferindo apenas na orientação da inserção da benzonitrila coordenada, ao anel de ciclopentadieno dos complexos intermediários C', D' e E'.

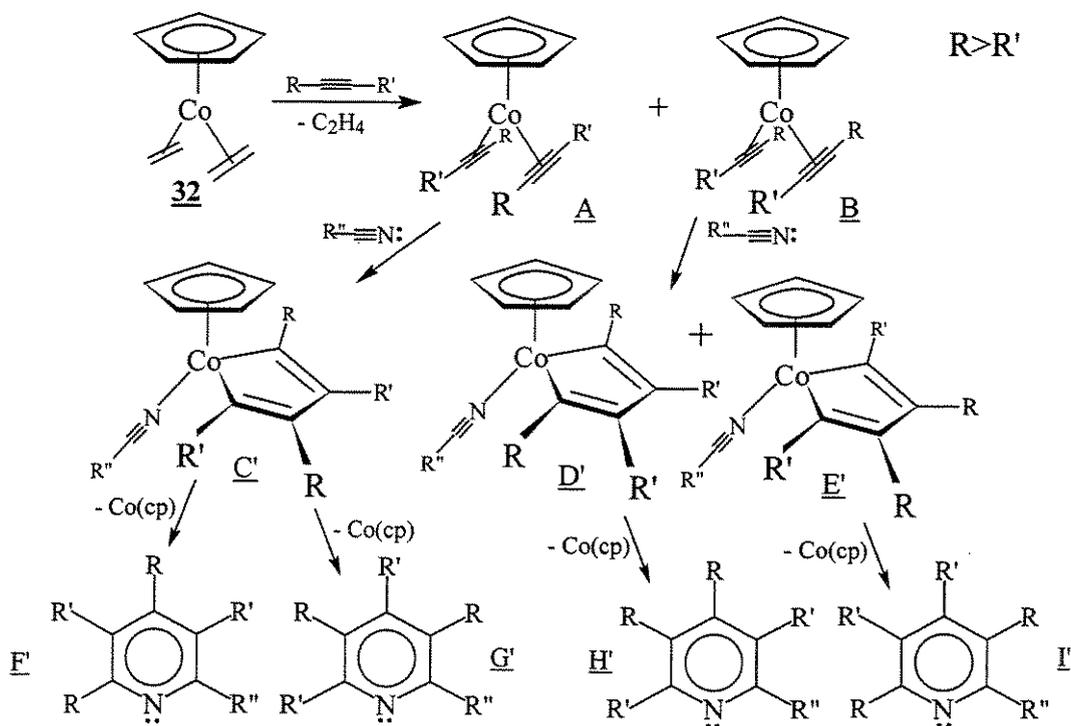
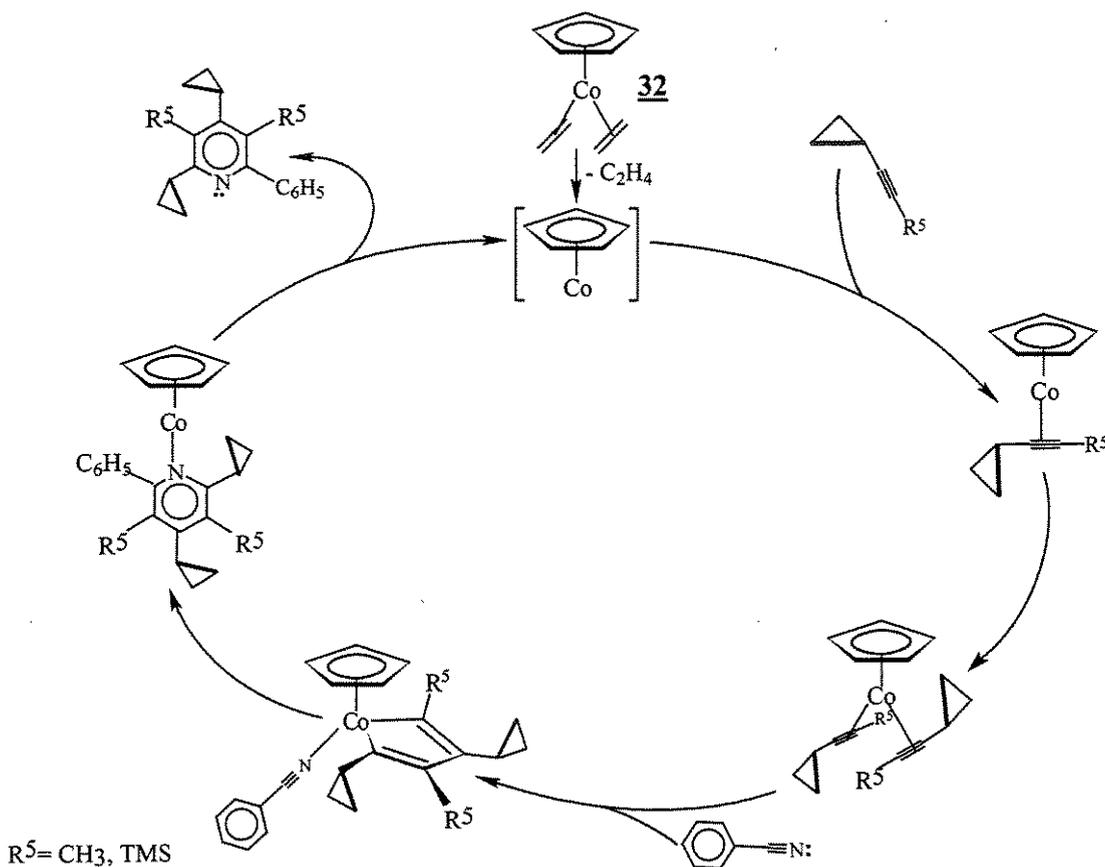


FIGURA 4.5: mecanismo descrito na literatura<sup>8</sup> para a formação de derivados piridínicos 49a-49c por ciclocotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto 32.

O início do ciclo catalítico é idêntico àquele para os derivados benzênicos **47a** e **47b**. Após a substituição das moléculas coordenadas de eteno de **32** por duas de alcino e formação dos complexos intermediários **A** *antiparalelo* e **B** *sinparalelo*, a coordenação de uma molécula de benzonitrila leva à formação do anel de cobaltaciclopentadieno que, interagindo com a própria nitrila, recentemente coordenada, forma os anéis piridínicos polissubstituídos **E'-I'**<sup>22a</sup>. A piridina recém-formada a partir dos complexos intermediários **C'-E'**, pode permanecer coordenada ao metal em solução (**FIGURA 4.6**), presumivelmente pelo nitrogênio<sup>26</sup>, até ser substituída por novas moléculas de alcinos, reiniciando o ciclo catalítico.



**FIGURA 4.6:** ciclo catalítico descrito na literatura<sup>8</sup> para a formação de derivados piridínicos **49a-c** por ciclotrimerização catalisada pelo complexo de cobalto **32**.

Os ciclos catalíticos dos derivados benzênicos **47a** e **47b** e das piridinas **49a-c** estão intimamente relacionados, tendo a etapa inicial em comum. Eles se distinguem só a partir da coordenação da terceira molécula nos ciclos catalíticos, levando à formação de produtos diferentes<sup>22a,24</sup>.

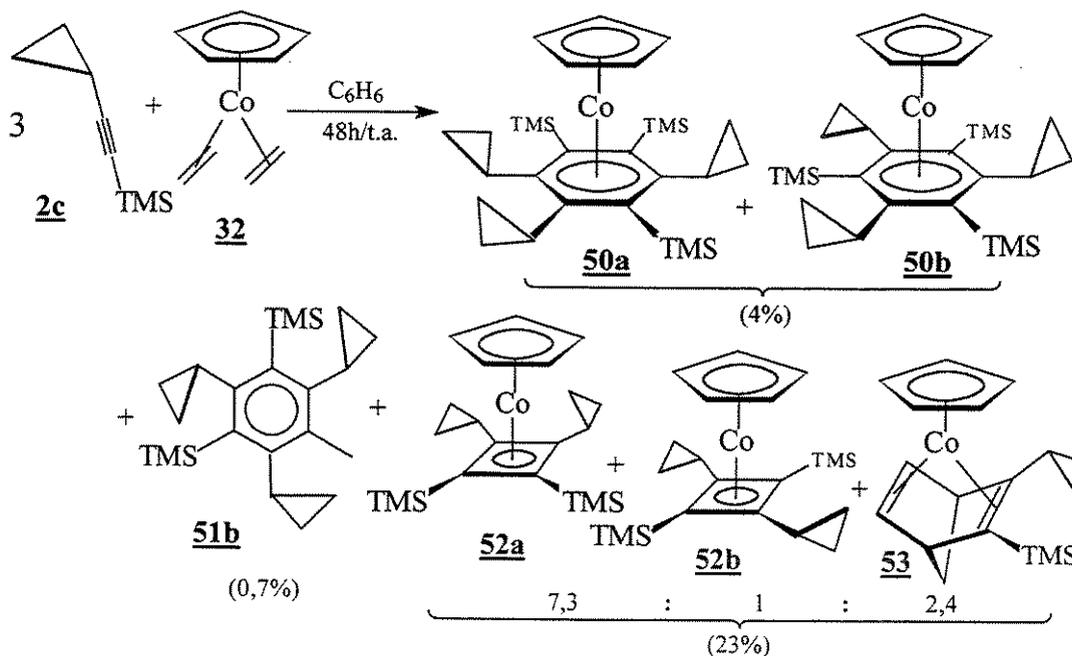
Eventualmente os complexos intermediários formados pela substituição das moléculas de etileno de **32** por alcino podem formar os complexos **48a** e **48b**, que são cataliticamente inativos<sup>8</sup>, acompanhando os produtos da reação. Tais complexos não se formam a partir dos complexos intermediários **C'**, **D'** e **E'**, por ser este um processo termicamente proibido.

#### 4.4 - Reações do 1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2c**

##### 4.4.1 - Reação de **2c** com o ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32**

Reagindo-se **2c** com o complexo **32** em proporção de 3:1 formou-se um sólido violeta-escuro paramagnético, presumivelmente mistura dos complexos isômeros **50a** e **50b**<sup>18</sup> com rendimento de 4% (ESQUEMA 4.9), bem como uma mistura dos complexos isômeros **52a** e **52b** junto com o complexo **53**, na forma de um óleo amarelo-escuro muito viscoso, com rendimento de 23%, em proporção de 7,3:1,0:2,4 (CG-EM, FIGURAS B.4, B.5 e B.6) respectivamente. A mistura de cristais escuros **50a** e **50b** se decompôs termicamente ou em contato com a alumina neutra, empregada durante a separação por CCD preparativa.

ESQUEMA 4.9

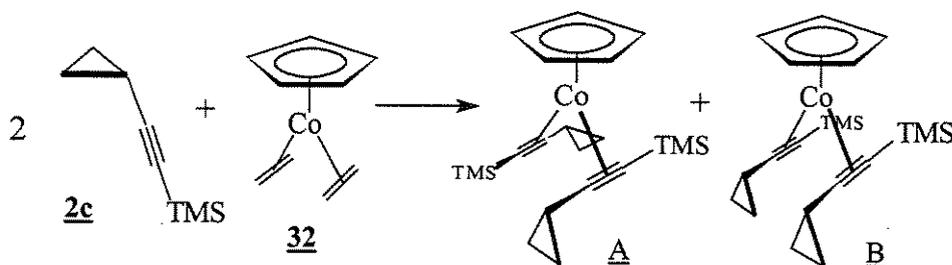


Nesta reação foi observado (CG-EM, FIGURA B.3) o derivado benzênico simétrico **51b** com rendimento de apenas 0,7%, presumivelmente devido à intensa interação estérica entre os volumosos grupos substituintes no alcino de partida, o que dificultou uma aproximação eficiente ao metal do complexo catalisador. Esta interação estérica dos grupos ciclopropila e trimetilsilila deve ser também o motivo do baixo rendimento dos outros produtos desta reação, inibindo a formação tanto de derivados aromáticos quanto de outros complexos.

A formação majoritária do complexo **52a** mostra aqui, aparentemente, uma predominância do fator estatístico sobre o espacial, apontando que a diferença entre os volumes dos grupos substituintes do alcino **2c** não influi exclusivamente na distribuição dos isômeros formados<sup>†</sup>.

Embora relativamente pequena, a diferença de volume entre os grupos substituintes no alcino de partida **2c** poderia ser a causa, em princípio, da distribuição de 7,3:1 dos complexos tipo  $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})(\eta^4\text{-ciclobutadieno-tetrasubstituídos})\text{cobalto(I)}$  **52a** e **52b**, provenientes dos intermediários tipo **A** antiparalelo e **B** sinparalelo (ESQUEMA 4.10), que também deveriam levar à mistura dos complexos paramagnéticos instáveis **50a** e **50b**, em proporção desconhecida.

ESQUEMA 4.10

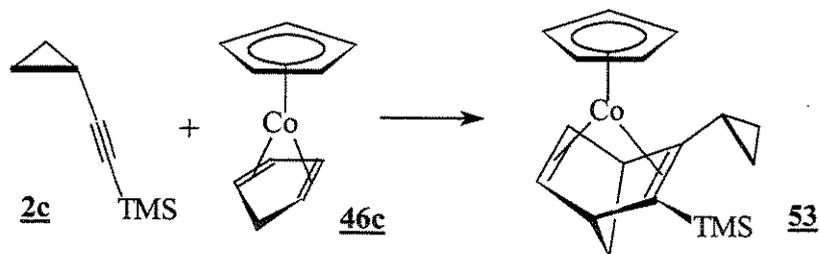


Entretanto, a presença de grupos alquila e silila ligados à ligação tripla coordenada ao metal nas estruturas **A** anti e **B** sin acima deve, segundo *Stockis e Hoffmann*<sup>26</sup>, favorecer a formação da ligação carbono-metal do carbono substituído pelo grupo silila, formando o anel metaciclopentadieno, se não houver interferência de fatores espacial. Esta influência seria decorrente da distribuição da densidade eletrônica na ligação tripla coordenada ao metal. Considerações estereoeletrônicas deste tipo podem explicar, em princípio, a formação preferencial do complexo **52a** frente ao **52b**.

<sup>†</sup> O fato de o grupo ciclopropila ser mais compacto que o trimetilsilila não deve ser confundido com o volume estérico ocupado pelo grupo, delimitado pelo espaço que este ocupa na sua rotação em torno do eixo da ligação tripla C≡C.

Por outro lado, a formação do complexo **53** poderia ser explicada pela reação do complexo  $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})(\eta^4\text{-ciclopentadieno})\text{cobalto(I)}$  **46c** com **2c**, segundo um mecanismo tipo Diels-Alder, abaixo (ESQUEMA 4.11), que deve ocorrer entre o dieno e o dienófilo, depois de coordenados ao metal de transição. O complexo **46c** se formaria, durante a reação de preparação do próprio complexo  $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{bis(etileno)cobalto(I)}$  **32**, em pequena quantidade.

ESQUEMA 4.11



A elucidação da estrutura do complexo **53**, bem como a dos  $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{-}[\eta^4\text{-1,2-bis(trimetilsilil)-3,4-diciclopropilciclobutadieno}]$ cobalto(I) **52a** e  $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{-}[\eta^4\text{-1,3-bis(trimetilsilil)-2,4-diciclopropilciclobutadieno}]$ cobalto(I) **52b** foi realizada com base em espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURAS C.23 e C.24) e CG-EM (FIGURAS B.4, B.5 e B.6), e de acordo com o esquema de fragmentação de sua massa descrito a seguir nas FIGURAS 4.7, 4.8 e 4.9 e dos dados selecionados de EM que se encontram resumidos nas TABELAS 4.5, 4.6 e 4.8.

TABELA 4.5: dados selecionados do espectro de massa do complexo **52a**.

m/e	Ab. Relat.*	Atribuição
400	100,0	$[\text{M}]^+$
327	5,5	$[\text{M-TMS}]^+$
294	34,0	$[\text{M} - (\text{C}_3\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_5)]^+$
262	27,4	$[\text{M} - \text{2c}]^+$
189	20,8	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C})]^+$
124	17,9	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$

\* Relativo ao pico base= 100%.

Tanto o complexo **52a** quanto o **52b** apresentaram o pico molecular em m/e 400 com intensidade de 100%, mostrando a elevada estabilidade destes. Por outro lado, a distinção entre as

estruturas destes complexos isômeros é relativamente simples, a partir da comparação das abundâncias relativas dos íons comuns a ambos, o que é típico para complexos deste tipo<sup>27</sup>.

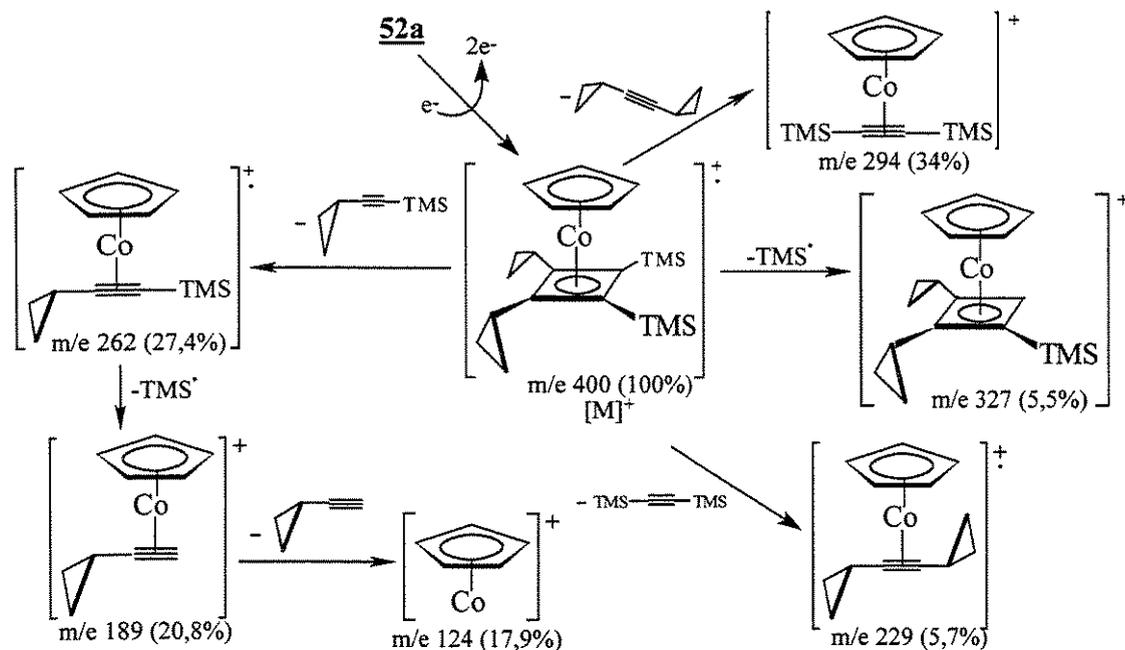


FIGURA 4.7: proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo **52a** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

O aspecto principal destas fragmentações consiste na perda de alcinos dissustituídos a partir dos anéis de ciclobutadieno complexados ao metal. O anel de ciclobutadieno complexado de **52b**, durante a fragmentação, deve perder somente a massa correspondente ao alcino **2c**.

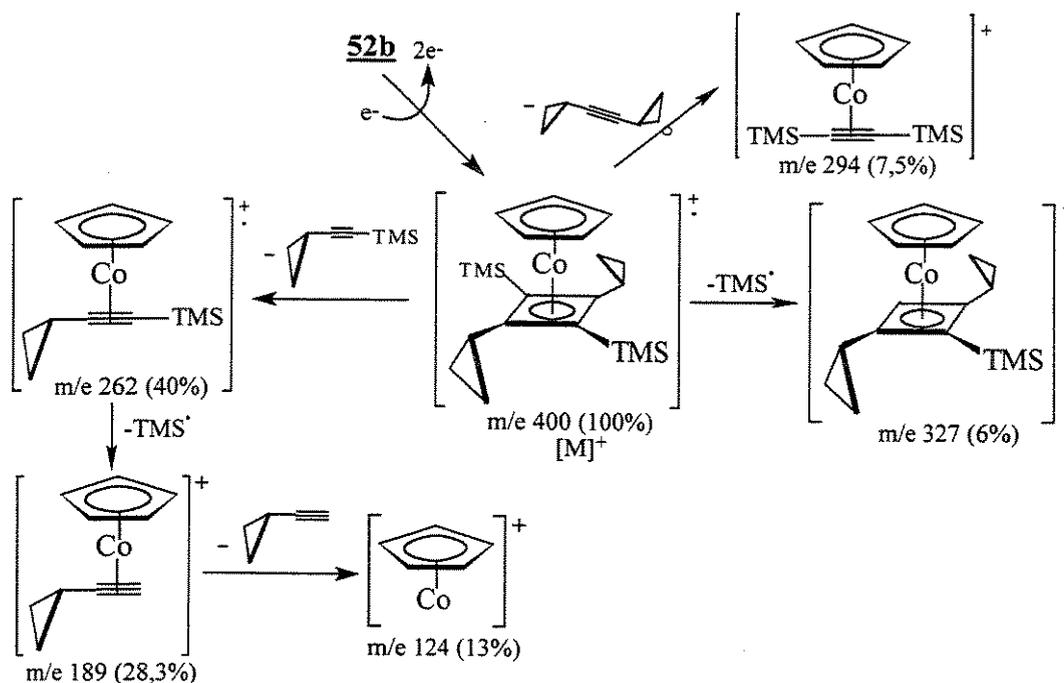
TABELA 4.6: dados selecionados do espectro de massa do complexo **52b**.

m/e	Ab. Relat.*	Atribuição
400	100,0	[M] <sup>+</sup>
327	6,0	[M-TMS] <sup>+</sup>
294	7,5	[M - (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> C≡CC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>
262	40,0	[M - <b>2c</b> ] <sup>+</sup>
189	28,3	[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Co(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> C≡C)] <sup>+</sup>
124	13,0	[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Co)] <sup>+</sup>

\* Relativo ao pico base= 100%.

Entretanto, nas mesmas condições, o anel de ciclobutadieno do complexo **52a** pode perder **2c** e também a massa correspondente aos alcinos dissustituídos com os dois grupos ciclopropila ou trimetilsilila, respectivamente.

Considerando o acima exposto e, que ambos complexos perdem a massa equivalente ao alcino **2c** (m/e 262), porém, em percentagens diferentes, pode-se atribuir a fragmentação com maior intensidade (40%), à estrutura do complexo **52b**, já que as possibilidades de eliminação de **2c** são maiores.



**FIGURA 4.8:** proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo **52b** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

Essa atribuição se encontra reforçada pela ausência do íon com  $m/e$  229 nesta fragmentação, correspondente à perda de bis(trimetilsilil)acetileno. Este mesmo íon, bem como aquele com  $m/e$  294, correspondente à perda de dicitlopropilacetileno, se encontram presentes na fragmentação atribuída ao complexo **52a**.

O fato do íon com  $m/e$  294 estar presente na fragmentação de **52b**, poderia ser explicado pela perda de uma molécula de dicitlopropilacetileno a partir do íon molecular, envolvendo um rearranjo. Tal explicação se encontra ainda suportada pela sua pequena intensidade (7,5%), fato

comum em íons provenientes de processos envolvendo rearranjos. Estas atribuições são também sustentadas pela ordem de eluição cromatográfica na análise de CG-EM onde o isômero **52b** é detectado antes do **52a**, o que era de se esperar em termos de estrutura, já que o isômero **52b** deve ser menos polar que o **52a** por apresentar maior grau de simetria.

As proporções de **52b** e **52a** observadas por meio de CG-EM estão também em perfeita concordância com os sinais dos grupos trimetilsilila, no espectro de <sup>1</sup>H-RMN (FIGURA C.26) a 270 MHz da mistura analisada. Assim, pode-se atribuir o sinal em δ= 0,18 ppm ao grupo trimetilsilila do complexo **52b**, e aquele em δ= 0,26 ppm ao grupo trimetilsilila do complexo **52a**.

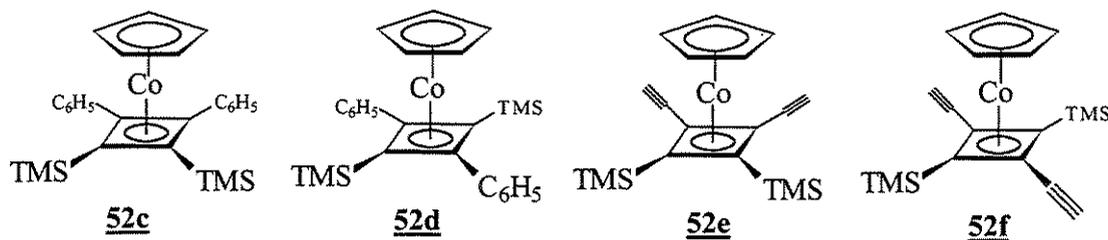
Tais valores de deslocamento químico estão de acordo com aqueles atribuídos a este tipo de grupo em complexos semelhantes, descritos na TABELA 4.7. Os sinais de <sup>13</sup>C-RMN (FIGURA C.27) destes produtos **52a** e **52b** também concordam perfeitamente com a estrutura atribuída a estes complexos.

Complexos de cobalto do tipo (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)Co(I) são conhecidos desde 1961, quando Hagihara *et al*<sup>28</sup> reagiram o (η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)[η<sup>4</sup>-(1,5-ciclooctadieno)]cobalto(I) com difenilacetileno obtendo o correspondente (η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(η<sup>4</sup>-tetrafenilciclobutadieno)cobalto(I) **52g** (vide estrutura no Anexo II).

TABELA 4.7: comparação dos deslocamentos químicos dos prótons dos grupos trimetilsilila, dos complexos **52a** e **52b** e de complexos similares da literatura.

COMPOSTO	<b>52a</b> <sup>*</sup>	<b>52b</b> <sup>*</sup>	<b>52c</b> <sup>*27</sup>	<b>52d</b> <sup>*27</sup>	<b>52e</b> <sup>▼29</sup>	<b>52f</b> <sup>▼29</sup>
δ(ppm)	0,26	0,18	0,20	0,12	0,30	0,20

\* Em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.    \* Em CDCl<sub>3</sub>.    ▼ Em CCl<sub>4</sub>.



Por outro lado, Bernal *et al*<sup>27</sup> prepararam os complexos **52c** e **52d** em proporção de 45% e 55%, respectivamente, refluxando (η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dicarbonilcobalto(II) **31** e (trimetilsilileti-

nil)benzeno em *p*-xileno. Entretanto, estes autores não detectaram a presença de ciclotrímeros benzênicos, nem mencionaram a formação de complexos paramagnéticos tipo **50a** e **50b**.

A formação de tais complexos tipo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)\text{Co(I)}$  foi observada frequentemente, quando grupos volumosos como o trimetilsilila encontravam-se ligados à tripla C≡C do alcino de partida<sup>16a,29,30</sup> ou, em caso de presença de algum outro tipo de impedimento estérico na molécula<sup>31,32</sup>. Geralmente estes compostos se encontram descritos como apresentando a consistência de óleos densos, graxas ou ainda, sólidos de ponto de fusão baixo, de cor amarelo-escura ou alaranjada.

O complexo **53**, por outro lado, apresentou uma fragmentação no espectro de massa que corresponde a uma estrutura que contem um sistema cobaltociclopentadienil, uma unidade molecular de **2c** e uma de ciclopentadieno. Os principais picos provenientes de sua fragmentação se encontram descritos a seguir (TABELA 4.8), bem como o processo de fragmentação proposto para a molécula desse espectro (FIGURA 4.9).

TABELA 4.8: dados selecionados do espectro de massa do complexo **53**.

m/e	Ab. Relat. *	Atribuição
328	77,4	$[\text{M}]^+$
327	6,5	$[\text{M} - \text{H}]^+$
313	9,4	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$
255	35,0	$[\text{M} - \text{TMS}]^+$
190	8,8	$[\text{M} - \text{2c}]^+$
189	60,3	$[\text{M} - \text{H} - \text{2c}]^+ = [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$
124	81,4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^+$
73	100,0	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

\* Relativo ao pico base= 100%.

Os principais aspectos da fragmentação do complexo **53** envolvem processos tipo retro-Diels Alder, que levam tanto à formação dos fragmentos em m/e 190 e m/e 189 e a processos onde ocorre a perda de alguns grupos substituintes, que fornecem os fragmentos com m/e 327, 313 e 255, respectivamente.

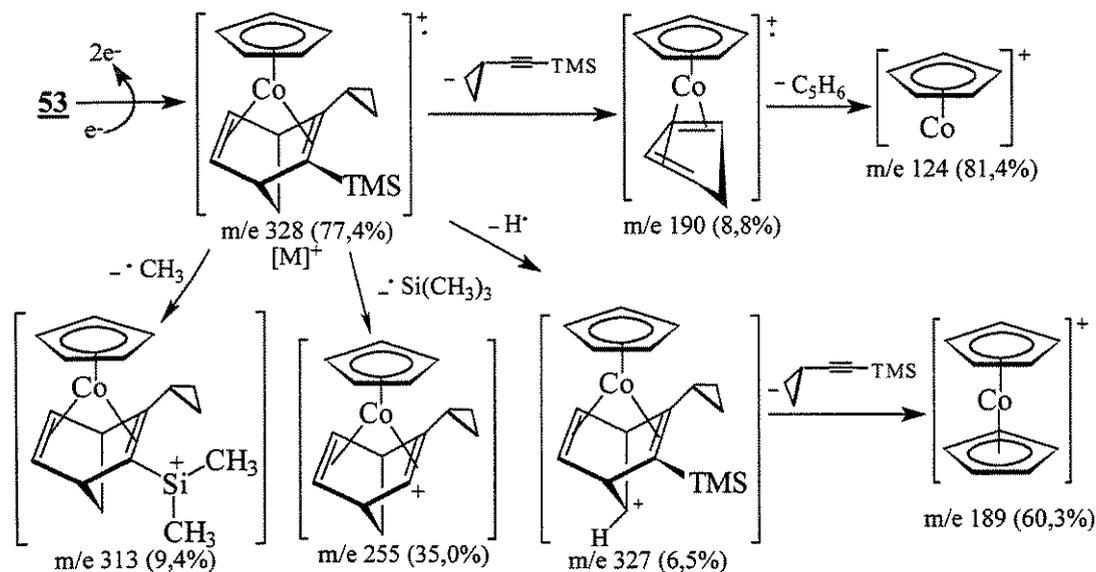
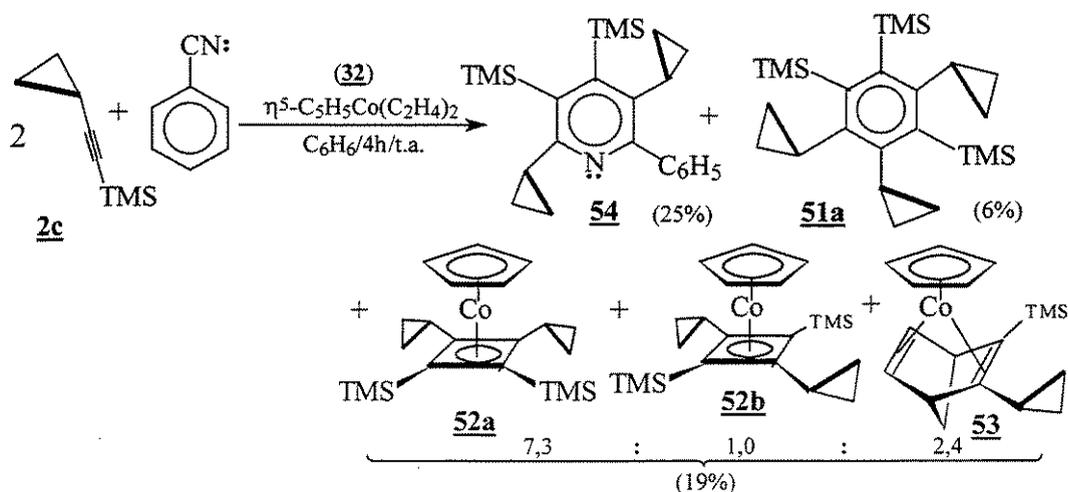


FIGURA 4.9: proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo **53** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

#### 4.4.2 - Reação de **2c** com benzonitrila em presença do complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32**

A reação de **2c** com benzonitrila em proporção de 2:1, em presença de quantidades catalíticas do complexo **32** em benzeno, à temperatura ambiente (ESQUEMA 4.12), levou à formação da 2-fenilpiridina substituída **54** com rendimento de 25%.

#### ESQUEMA 4.12



Observou-se também a formação de um óleo amarelo-intenso contendo uma mistura dos complexos **52a**, **52b** e **53**, com rendimento de 19% (com relação a **32**), e nas mesmas proporções da reação catalítica anterior.

Surpreendentemente, pôde-se isolar também nesta reação (CCD preparativa em alumina neutra), o ciclotrímero assimétrico **51a** com rendimento de apenas 6%. A elucidação das estruturas dos compostos benzênico e piridínico, obtidos a partir de **2c**, foi feita por comparação dos valores de deslocamento químico de seus grupos trimetilsilila e os correspondentes dos complexos **52a** e **52b** (TABELA 4.8).

A piridina **54**, único ciclocotrímero isolado da reação catalítica de **2c** com benzonitrila, foi também identificada pela comparação do deslocamento químico de <sup>1</sup>H-RMN (FIGURA C.29) de seus grupos trimetilsilila com os dos complexos **52a** e **52b** e dos derivados benzênicos **51a** e **51b** da TABELA 4.9 abaixo. Como a piridina **54** apresenta um único sinal em δ= 0,025 ppm correspondente a ambos grupos trimetilsilila, e estes grupos possuem o mesmo ambiente químico, a sua estrutura fica facilmente definida dentre os outros isômeros possíveis.

TABELA 4.9: deslocamentos químicos dos prótons dos grupos trimetilsilila, dos complexos **52a** e **52b** e dos derivados aromáticos **51a**, **51b** e **54**.

COMPOSTO	<b>52a</b>	<b>52b</b>	<b>54</b>	<b>51a</b>	<b>51b</b>
δ(ppm)	0,025 <sup>▼</sup>	-0,051 <sup>▼</sup>	0,025 <sup>▲</sup>	-0,025 <sup>▲</sup> 0,035	-0,010 <sup>▼</sup>
	0,26 <sup>*</sup>	0,18 <sup>*</sup>			

<sup>\*</sup> Em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/ C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H (lock no H do C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H), a 270 MHz.

<sup>▲</sup> Em CCl<sub>4</sub>/dioxano (lock nos H do dioxano), a 80 MHz.

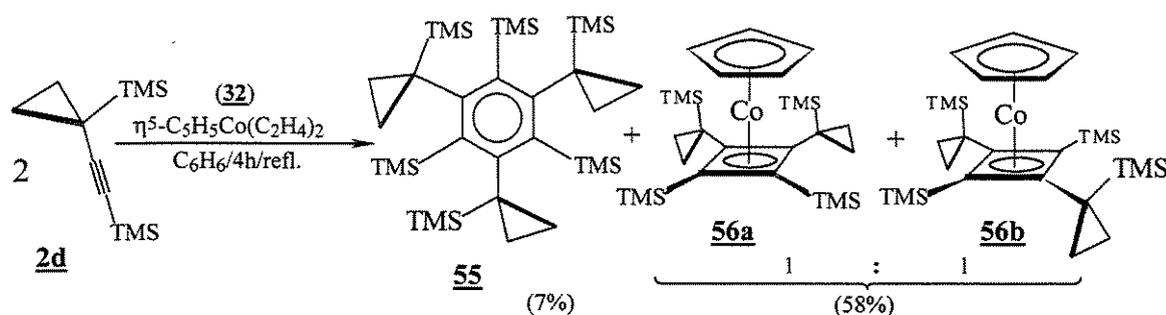
<sup>▼</sup> Em CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub> (lock no H do CHCl<sub>3</sub>), a 80 MHz.

O fato deste deslocamento químico ficar em campo mais baixo do que aquele, correspondente aos grupos trimetilsilila de **51a**, encerra um paralelo também observado anteriormente entre os compostos **49a** e **47a** devido à presença do nitrogênio, mais eletronegativo, nas moléculas de piridina. Por outro lado, tanto a piridina **54** como o derivado benzênico **51a** têm como precursor comum o intermediário **B** (FIGURAS 4.3 e 4.5), que também dá origem ao complexo majoritário **52a**.

4.5 - Reações do 1-(trimetilsilil)-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano 2d

O refluxo prolongado (4 h) de **2d** com quantidades catalíticas de **32** em benzeno, levou à formação da mistura de complexos **56a** e **56b** em proporção de ~1:1 (ESQUEMA 4.13), na forma de um óleo laranja-avermelhado denso (CG), com rendimento de 58% (baseado no complexo **32**). Os componentes desta mistura não chegaram a ser separados e na água mãe da reação recuperou-se ~91% do composto **2d** de partida inalterado.

ESQUEMA 4.13



A baixa reatividade de **2d**, neste caso, é refletida na pequena percentagem do derivado benzênico simétrico **55** observado (~7%) e pela formação dos complexos **56a** e **56b**, inativos cataliticamente, em pequena proporção. Isto, por sua vez, reflete o elevado grau de impedimento estérico conferido pelos volumosos grupos substituintes ligados aos carbonos acetilênicos do ligante **2d**.

A identidade do composto **55** foi estabelecida por comparação dos sinais de deslocamento químico no espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURA C.30) de seus grupos trimetilsilila correspondentes ( $\delta = -0,10$  e  $-0,15$  ppm, respectivamente) com os dos ciclotrímeros **51a** e **51b** (TABELA 4.9), com os quais se encontra em boa concordância.

#### 4.6 - Análise final

##### a) Complexos paramagnéticos:

Os complexos paramagnéticos<sup>18</sup> (<sup>1</sup>H-RMN) **46a** e **46b** (ESQUEMA 4.4), apresentaram sensibilidade ao contato com o ar e a umidade, o que dificultou ainda mais sua análise. Tentativas de separação utilizando-se cromatografia em coluna sob atmosfera inerte, empregando-se sílica gel ou alumina neutra como fase estacionária e benzeno como eluente, levou à decomposição gradativa dos mesmos na coluna. Os produtos colhidos em qualquer destes casos sempre foram os derivados benzênicos **47a** e **47b**, sendo separado também o complexo **48a** que é estável às condições do meio ambiente.

Observou-se também que na parte superior da coluna cromatográfica ficava sempre retida uma massa preta, presumivelmente do metal do complexo adsorvido na fase estacionária. Deste modo, foi também possível evidenciar diretamente que os complexos paramagnéticos **46a** e **46b** eram os *precursores* dos derivados aromáticos, tanto benzênicos quanto piridínicos. Outros complexos similares formados a partir do complexo **32** com os alquinilciclopropanos **2c**, **2d** e **2e**, eventualmente isolados, tiveram comportamentos análogos aos dos complexos **46a** e **46b**.

##### b) Derivados benzênicos:

Os resultados encontrados nas reações de ciclotrimerização catalítica de **2b** em presença do complexo **32** (**47a:47b** de 1:3,5) mostram proporções diferentes daquela que poderia ser esperada a partir de uma distribuição apenas *estatística*, de acordo com o mecanismo descrito na FIGURA 4.3, que aponta para a proporção de 3:1. Isto demonstra que algum fator interfere na proporção em que são formados esses produtos.

Considerando o limitado ambiente remanescente em torno do átomo de cobalto complexoado ao grupo ciclopentadienila, que nestas condições parece apresentar características de um sistema metálico “semi-pelado”, é de se esperar que a presença de grupos volumosos pertencentes aos ligantes que se aproximam para coordenar-se a tal núcleo metálico influam, especialmente, nas reações de ciclotrimerização e outras que neste ambiente aconteçam.

Se tal fator se deve à influência de interações espaciais dos grupos substituintes à ligação

tripla durante o processo catalítico, este deverá ocorrer já a partir da etapa de substituição dos ligantes etileno de **32** por moléculas de **2b** para formar os intermediários **A** e **B** (FIGURA 4.3). Sendo assim, deveria ter sido formada uma quantidade de **A** maior do que de **B**, ocorrendo tal predominância sobre a distribuição estatística de modo que a quantidade formada de **47b** fosse maior que a de **47a**. Na seqüência, a coordenação da terceira molécula de alcino levará também, predominantemente, à formação do intermediário **C** em detrimento do **D**.

Quando as interações estéricas supramencionadas eram muito intensas como com os ligantes **2c** e **2d**, observou-se que a coordenação de uma terceira molécula de alcino ao metal dificilmente ocorreu, levando preferencialmente à formação de complexos tipo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)-cobalto( $\eta^4$ -ciclobutadieno) tetrassubstituídos, que teriam se formado diretamente a partir de **A** e **B**<sup>\*</sup>. Estes complexos não poderiam ser formados a partir dos complexos intermediários tipo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)trifenilfosfinacobaltaciclopentadieno **45**, por ser este um processo termicamente proibido, de acordo com *Bönnemann et al*<sup>8</sup>.

Entretanto, a ausência de ciclotetrâmeros e a formação do complexo **53** sugerem que o mecanismo de transformação dos complexos intermediários **C**, **D**, **E** e **F** em **G** e **H** (FIGURA 4.3) aconteceu via cicloadição [ $4\pi+2\pi$ ] coordenada pelo metal de transição, como descrito no ESQUEMA 4.7. Em concordância com tais observações, *Thorn e Hoffman*<sup>33</sup> sugerem que “a formação de complexos tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilmetalacicloheptatrieno provavelmente não seja muito estável, já que a eliminação cis-redutiva para formar derivados benzênicos a partir de complexos- $d^6$  pode ser uma reação simetricamente permitida e talvez, termodinamicamente favorável”.

Por outro lado, a falta de dados complementares sobre a reatividade de **2c** e **2d**, cujo estudo havia apenas começado, não permitiram maiores conclusões acerca de suas correspondentes reatividades, já que estes compostos não puderam ser devidamente estudados em razão de terem sido destruídos por um incêndio<sup>n</sup>. Por este mesmo motivo, não foi possível também realizar um

<sup>\*</sup> A formação de **52a** e **52b** em proporção de 7:3,1 mostra que a influência de fatores estéricos não controla a formação destes produtos. Fatores estereoeletrônicos, como aqueles apontados por *Stockis e Hoffman*<sup>26</sup>, podem ser a causa desta distribuição, caso não haja a concorrência meramente de fatores espaciais.

<sup>n</sup> Na parte mais produtiva desta etapa do trabalho, o mesmo foi bruscamente interrompido, em função da ocorrência de um incêndio que destruiu todos os ligantes já sintetizados bem como os precursores destes e dos demais reagentes. Nesta situação, só restou a alternativa de desenvolver uma última etapa, com a preparação e estudo da reatividade da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a**.

estudo da abertura anelar dos anéis ciclopropânicos nos derivados benzênicos **47a** e **47b**, bem como em outros derivados aromáticos e complexos obtidos, descritos neste capítulo.

**c) Derivados piridínicos:**

A ciclocotrimerização de alquinilciclopropanos com a benzonitrila frente ao complexo **32** revelou que os efeitos espaciais predominam (ESQUEMA 4.8), quando o **2b** é empregado como co-monômero, devido provavelmente, à diferença de tamanho entre os grupos substituintes metila e ciclopropila.

De fato, predominam os produtos provenientes do complexo intermediário hipotético *antiparalelo* **A** da FIGURA 4.5 que deve apresentar menor repulsão estérica entre os grupos substituintes ligados à tripla carbono-carbono do que no caso do *simparalelo* **B**, levando, portanto à formação do complexo intermediário **C'** em maior proporção. Este intermediário deve formar-se em quantidade apropriada de modo a originar as piridinas pentassubstituídas preponderantes **G'** e **F'** (**49b** e **49c**, respectivamente).

Destes dois compostos piridínicos, aquele formado em maior proporção foi justamente o **49b**, proveniente da inserção da benzonitrila coordenada ao anel de cobaltaciclopentadieno do intermediário **C'**, provavelmente em função da menor interação espacial entre o anel fenílico e o grupo ciclopropila.

Já, o intermediário hipotético *simparalelo* **B**, deveria formar os complexos intermediários **D'** e **E'**, que originariam, por sua vez, as piridinas pentassubstituídas **H'** e **I'**. Destas duas, foi possível detectar dentre os produtos (<sup>1</sup>H-RMN, FIGURA C.20), somente a penúltima (**H'**), *ic est*, a piridina **49a**, sendo esta o produto minoritário entre as piridinas formadas na reação. Acredita-se, entretanto, que aquele composto piridínico cuja estrutura é representada por **I'** poderia ter se formado em quantidades ínfimas, a ponto de não ser detectável pelo aparelho de <sup>1</sup>H-RMN empregado nestas análises.

Na reação entre **2c** e a benzonitrila (ESQUEMA 4.12) frente ao complexo **32**, observou-se a formação de **54** como único tipo de piridina pentassubstituída. Este composto é justamente aquele representado pela estrutura **H'** da FIGURA 4.5 e sua presença apresenta uma aparente contradição do ponto de vista estérico. Entretanto, é necessário lembrar, por um lado, que a dife-

rença de volume ocupado pelos grupos ciclopropila e trimetilsilila não deve ser muito significativa, a julgar pela estimativa observada a partir de modelos moleculares para essas moléculas.

Por outro lado, a ligação entre o átomo de silício e o átomo de carbono da tripla, deve levar a uma diminuição da densidade eletrônica neste último, o que de acordo com *Stockis e Hoffmann*<sup>26</sup> pode ter influenciado na formação deste tipo de produto.

#### **d) Complexos diamagnéticos:**

Os complexos diamagnéticos **48a**, **52a**, **52b**, **56a** e **56b** apresentaram boa estabilidade ao ar e umidade do meio ambiente durante pelo menos um mês, o que já era esperado devido à estabilização do ciclobutadieno pelo cobalto nestes complexos. O isolamento destes, da mistura com os derivados benzênicos hexassubstituídos, ficou, entretanto, prejudicado pelo incêndio ocorrido na época, antes de se tentar tal separação. Entretanto, de acordo com *Bönnemann et al*<sup>8</sup>, este tipo de complexos se forma em decorrência da desativação dos complexos intermediários paramagnéticos tipo **46a** e **46b** do ESQUEMA 4.4.

Por outro lado, o elevado rendimento na formação destes complexos diamagnéticos **56a** e **56b**, quando o alquinilciclopropano **2d** foi empregado (ESQUEMA 4.13), mostra que, quando o impedimento espacial é grande, sua formação é favorecida ou, em outras palavras, o correspondente complexo paramagnético precursor destes complexos diamagnéticos não consegue ser formado pelo impedimento espacial dos volumosos grupos trimetilsilila.

#### **4.7 - Conclusões:**

Com base nas análises acima, pode-se concluir que os alquinilciclopropanos empregados neste trabalho apresentam boa reatividade em reações de ciclooligomerização e ciclocooligomerização em presença de quantidades catalíticas do complexo **32**, dependendo da natureza dos grupos substituintes na ligação tripla  $C\equiv C$ , conforme pode ser também observado na literatura<sup>16a,b</sup> para outros alcinos. *A reatividade, estereosseletividade, bem como outros aspectos da reação estão relacionados ao espaço disponível em torno do metal após a liberação das duas*

*moléculas de etileno do complexo 32, que nestas condições, apresenta características de um “complexo de metal semi-pelado”.*

A estereosseletividade sofre aparentemente influência direta do efeito espacial e estereoeletrônico dos grupos ligados aos átomos de carbono da ligação tripla, o que permitiria sugerir a provável distribuição desses grupos nos produtos a serem formados, bem como estimar eventualmente seu rendimento aproximado.

Em linhas gerais, o mesmo comportamento foi observado nas reações realizadas com a benzonitrila para a obtenção de derivados piridínicos polissubstituídos, o que também coincide com os dados da literatura<sup>8</sup>. Isto, seguramente, permite apontar tal comportamento como uma tendência geral.

## PARTE EXPERIMENTAL

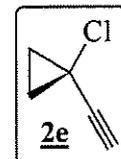
### Introdução:

Os procedimentos e métodos experimentais descritos nesta parte do presente trabalho foram conduzidos sob condições experimentais semelhantes às aquelas descritas na parte experimental do Capítulo anterior, típicas para trabalhos com compostos sensíveis à umidade e ao oxigênio do ar<sup>34</sup>. Foram empregados também solventes e reagentes tratados e secos criteriosamente. Entretanto, este procedimento, entretanto, pode eventualmente ser dispensado em alguns casos.

Os aparelhos de análises espectroscópicas e elementar, bem como as condições e procedimentos empregados nas análises foram os mesmos descritos na Parte Experimental do **Capítulo 2** do presente trabalho.

### 4 - Reações dos alquínilciclopropanos 2

#### 4.1 - Reações do 1-cloro-1-etinilciclopropano 2e

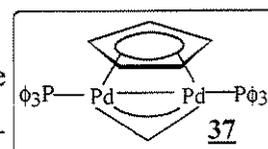


##### 4.1.1 - Tentativa de reação de 2e com ( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) 26

A solução de 0,25 g (1,2 mmol) do complexo **26** com 0,24 g (2,4 mmol) de **2e** em benzeno foi agitada sob atmosfera inerte à temperatura ambiente. Mesmo após 12 h não foi observada qualquer mudança no meio da reação. Do meio reacional foram isolados o composto ciclopropânico **2e** inalterado e o complexo **26** parcialmente degradado.

##### 4.1.2 - Tentativa de reação de 2e com ( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) 26 e trifenilfosfina

Repetindo-se a reação acima em presença de 0,629 g (2,4 mmol) de trifenilfosfina, observou-se a formação de 0,57 g (56%) do complexo dou-



rado **37**, já descrito no **Capítulo 3**. Da água mãe isolou-se o composto ciclociclopropânico **2e** inalterado.

#### **4.1.3 - Tentativa de reação de 2e com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)dicarbonilcobalto(I) 31 em benzeno**

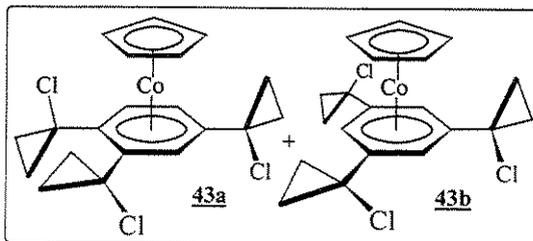
Num balão de Schlenk de 50 mL foram colocados 0,28 g (5,5 mmol) do complexo **31**, 1,12 g (11,1 mmol) de **2e** e 15 mL de benzeno. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h, sem que fossem observadas mudanças. Refluxou-se então por 8 h e deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. Filtrou-se a solução e adicionou-se ao filtrado 30 mL de éter de petróleo, mas não foi observada a formação de precipitado. Concentrou-se a solução e destilou-se o concentrado, separando-se o complexo **31** e o ligante de partida **2e** inalterados.

#### **4.1.4 - Reação de 2e com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)dicarbonilcobalto(I) 31 em tetraidrofurano**

Repetiu-se a reação acima gotejando-se, em um balão de fundo redondo degasado sob aquecimento a 180°C no banho de óleo, a solução de **2e** e do complexo **31** em *thf* contida num funil de adição. Observou-se a formação progressiva de uma massa verde-escura polimérica, a partir da solução avermelhada original, no balão. A solução sobrenadante consistiu em uma mistura de quatorze produtos diferentes (CG), que não foram separados nem identificados, em função da pequena quantidade de cada um deles.

#### **4.1.5 - Reação de 2e com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

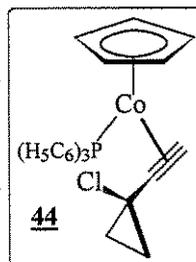
Em um balão de Schlenk de 50 mL foram reagidos, sob agitação, 0,315 g (3 mmol) do alcino **2e** com 0,18 g (1 mmol) do complexo **32** em 10 mL de benzeno, à temperatura ambiente. Concluída a evolução de gases, agitou-se o meio reacional por



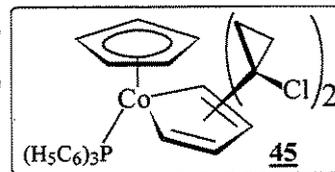
mais 2 h e a solução violeta-escura formada foi esfriada a  $-18^{\circ}\text{C}$  e mantida a esta temperatura por 48 h<sup>18,19</sup>. Os cristais formados foram filtrados a frio e lavados com 3x10 mL de hexano resfriado a  $-18^{\circ}\text{C}$ , sendo secados no vácuo a essa temperatura. O rendimento foi de 0,179 g (42%) de cristais violeta-escuros paramagnéticos da mistura (**43a**+**43b**), sensíveis ao ar.

#### 4.1.6 - Reação de **2e** com ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32** e trifetilfosfina

Em um balão Schlenk de 100 mL secaram-se 0,524 g (2 mmol) de trifetilfosfina ao vácuo por 2 h. Introduziram-se 20 mL de benzeno, 0,402 g (4 mmol) de **2e** e 0,36 g (2 mmol) do complexo **32**, agitando-se à temperatura ambiente por 4 h, ate desaparecimento total da banda em  $3310\text{ cm}^{-1}$  no IV. Filtraram-se os sólidos com um funil com placa porosa D-3, obtendo-se 0,13 g (13%)



de cristais negros do complexo **44**, que foram lavados com 3x5 mL de éter de petróleo frio e recristalizados do benzeno com éter de petróleo, secando-se ao vácuo. Os filtrados e a água mãe da reação foram reunidos, adicionando-se mais 20 mL de éter de petróleo e estocando-se por 48 h a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Não formando de cristais, a solução foi concentrada sob vácuo à temperatura ambiente, obtendo-se um óleo escuro que cristalizou-se em 24 h a  $-18^{\circ}\text{C}$ . A dissolução destes cristais em 50 mL de éter de petróleo forneceu uma solução vermelha, que depois de concentrada até 10 mL e estocada a  $-18^{\circ}\text{C}$ , formou 0,62 g (52%) do complexo vermelho-alaranjado **45**<sup>20</sup>.



##### **Complexo 44**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3052 f(\nu \text{ C-H cpr.}), 1815 ff(\nu \text{ C}\equiv\text{C compl.}), 1405 M(\nu \text{ C=C cp.})$   
 $710 \text{ e } 680 F(\delta \text{ C-H arom.}), 697 F(\nu \text{ C-Cl}).$

<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,73 (s, 2H), 0,83 (s, 2H), 4,55 (ds, 1H), 5,83 (s, 5H), 7,00-7,85 (m, 15H).

**Análise Elementar**, para C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>CoClP;

Calculado (%): C, 69,06; H, 5,13; Co, 12,12; Cl, 7,29; P, 6,37.

Encontrado (%): C, 69,03; H, 5,09; Co, 12,08; Cl, 7,19; P, 6,35.

##### **Complexo 45**

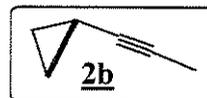
IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3052 f(\nu \text{ C-H cpr.}), 1580 M(\nu \text{ C=C}), 1476 F(\nu \text{ C=C arom.}), 1414 F(\nu \text{ C=C ciclopent.}), 712 \text{ e } 677 FF(\delta \text{ C-H arom.}), 700 FF(\nu \text{ C-Cl}).$

**Análise Elementar**, para  $C_{33}H_{22}CoCIP$ ;

Calculado (%): C, 68,39; H, 3,79; Co, 10,18; Cl, 12,26; P, 5,35.

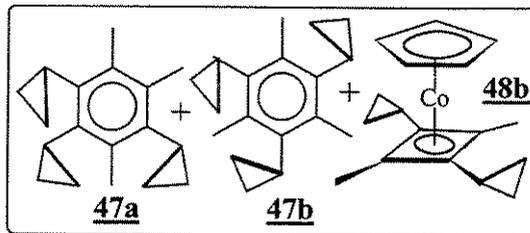
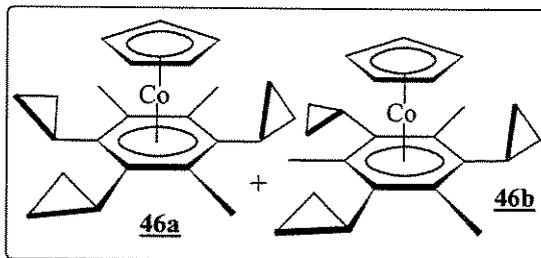
Encontrado (%): C, 68,33; H, 3,75; Co, 10,15; Cl, 12,20; P, 5,32

#### 4.2 - Reações do 1-propinilciclopropano 2b



##### 4.2.1 - Reação de 2b com $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{bis(etileno)cobalto(I)}$ 32

Num tubo de RMN ( $d_e = 5$  mm) degasado foram colocados 0,18 g (1 mmol) do complexo **32** e 0,5 mL de benzeno hexadeuterado, seco sob peneira molecular 4 Å. Sob atmosfera inerte, adicionou-se rapidamente 0,24 g (3 mmol) de **2b**, observando-se imediato desprendimento de gases. Introduziu-se rapidamente o tubo no *probe* de um espectrômetro de RMN a 80 MHz acompanhando-se com espectros a cada 30 min por 2 h, quando já não foram observadas mudanças no espectro. Transferiu-se, a solução violeta-escura para um balão Schlenk de 25 mL degasado, e os voláteis foram removidos sob vácuo, sendo condensados, analisados (CG e  $^1\text{H-RMN}$ ) e identificados como  $C_6D_6$  e ~3% de **2b**. O resíduo do balão foi submetido à destilação de passo curto sob vácuo, separando-se um óleo vermelho (0,106g, 44%), sublimando-se também um sólido (0,135 g, 37%) violeta-escuro (**46a** e **46b**) paramagnético e sensível ao ar. O óleo vermelho foi cromatografado por CCD preparativa em alumina neutra (Merck PF-254, atividade I segundo Brockmann), separando-se um óleo amarelo e denso, que consistiu nos derivados benzênicos **47a** e **47b**, em proporção de 1:1 (CG-EM), contendo ainda ~2% do complexo **48b**.



##### **Derivados benzênicos isômeros 47a e 47b**

IV(pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100 M$  e  $3040 F$  ( $\nu\text{C-H cpr.}$ ),  $2950 M$  e  $2870 f$  ( $\nu\text{C-H}$ ),  $1990 ff$  e  $1720 ff$  (arom.),  $1600 f$  e  $1500 f$  ( $\nu\text{C=C arom.}$ ),  $1020 FF$  ( $\delta\text{C-C cpr.}$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (270 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,34-0,95 (m, 12H), 1,48 (m, 3H), [2,34 (s) + 2,53 (s) + 2,56 (s) = 9H]

**Derivado benzênico 47a**

EM (70 eV): m/e= 240 (M<sup>+</sup>, 55,5%), 225 (100,0%), 199 (45,0%), 197 (15,7%), 184 (24,4%), 171 (6,1%), 169 (35,0%), 158 (6,5%), 143 (18,0%), 128 (20,1%).

**Derivado benzênico 47b**

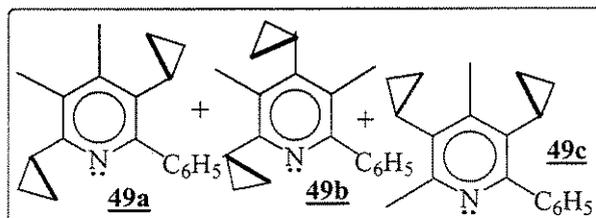
EM (70 eV): m/e= 240 (M<sup>+</sup>, 71,1%), 225 (100,0%), 199 (98,7%), 197 (32,6%), 184 (30,0%), 171 (27,0%), 169 (40,0%), 158 (17,9%), 143 (20,9%), 128 (21,5%).

**4.2.2 - Reação de 2b com quantidades catalíticas de ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

Num balão Schlenk de 25 mL degasado, colocaram-se 18 mg (0,1 mmol) do complexo 32 e 5 mL de benzeno. Adicionou-se de uma só vez 0,34 g (1,42 mmol) de 2b e agitou-se à temperatura ambiente por 4 h. Concentrou-se a solução, destilando-se o concentrado a vácuo. O resíduo não volátil consistiu em 0,251 g de um óleo avermelhado. Após purificação por CCD preparativa em alumina neutra (Merck PF-254, de atividade I segundo Brockmann), foram obtidos 0,248 g (73%) de um óleo amarelo denso, identificado como uma mistura dos derivados benzênicos 47a e 47b (<sup>1</sup>H-RMN) em proporção de 1:3,5, contendo também traços do complexo 48b, além de outros 6 produtos secundários minoritários (CG) não identificados.

**4.2.3 - Reação de 2b com benzonitrila e quantidades catalíticas de ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

Em um balão Schlenk de 25 mL degasado foram colocados 5 mL de benzeno, 0,103 g (1 mmol) de benzonitrila e 0,16 g (2 mmol) do composto 2b. Adicionaram-se de uma vez, 10,4 mg (0,06 mmol) do complexo 32, sob agitação e o meio reacional foi refluxado por 4 h. Resfriou-se o meio reacional e filtrou-se. O filtrado foi cromatografado por meio de CCD preparativa com alumina neutra ativada (Merck PF-254, atividade I segundo Brockmann), separando-se 85 mg (53%) de um óleo denso amarelo que consistiu novamente na mistura dos derivados benzênicos



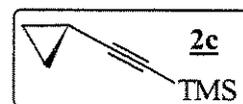
**47a** e **47b** em proporção de 1:3,5, bem como 113,1 mg (43%) de cristais incolores dos isômeros piridínicos **49a**, **49b** e **49c**, misturados em proporção de 1:3:1,5 ( $^1\text{H-RMN}$ ).

**Mistura de isômeros piridínicos 49a, 49b e 49c**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3050 \text{ ff}(\nu \text{ C-H cpr.}), 2980 \text{ f}(\nu \text{ C-H}), 1570 \text{ M}(\nu \text{ C=N arom.}), 1610 \text{ M}(\nu \text{ C=C arom.}), 763 \text{ e } 681 \text{ FF}(\delta \text{ C-H arom.}).$

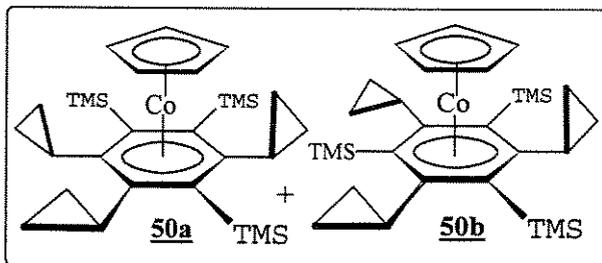
$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,42-1,32 (m, 8H), 1,63-2,18 (m, 2H), [2,30 (s) + 2,37 (s) + 2,40 (s) = 6H], 7,12-7,63 (m, 5H).

**4.3 - Reações do 1-(trimetilsililetinil)ciclopropano 2c**

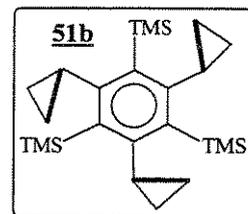


**4.3.1 - Reação de 2c com ( $\eta^5$ -clopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

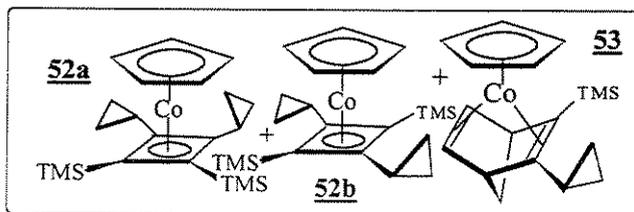
Em um balão de Schlenk de 100 mL degasado colocaram-se 1,8 g (10 mmol) do complexo **32** e 50 mL de pentano seco. Adicionaram-se 4,14 g (30 mmol) de **2c** a  $-10^\circ\text{C}$  sob agitação observando-se pouca evolução de gases. Continuou-se agitando por 48 h à temperatura ambiente filtrando-se, então, a solução. O filtrado



foi estocado em congelador por sete dias, não formando cristais. Evaporou-se no vácuo o solvente e o concentrado foi submetido à destilação de passo curto no vácuo colhendo-se 0,235 g (4%) de um sublimado, mistura dos complexos violeta-escuros paramagnéticos (**50a** e **50b**). Cromatografou-se o sólido não volátil em coluna ( $d_i = 2,54 \times 40 \text{ cm}$ ) com alumina neutra de atividade I, segundo Brockmann. Eluiu-se inicialmente com hexano separando-se cristais incolores (29 mg; 0,7%) do 1,3,5-tris(trimetilsilil)-2,4,6-tri(ciclopropil)benzeno **51b** ( $t_d = 150^\circ\text{C}$ ) e depois com hexano:diclorometano 1:1 separando-se uma graxa viscosa e amarela intensa que purificada por meio de



CCD preparativa com alumina neutra forneceu 0,89 g (23%, com base em **2c**) da mistura dos complexos isômeros **52a** e **52b** e do complexo **53**, em proporção de 7,3:1,0:2,4.



**Mistura dos complexos 52a, 52b e 53**

IV (filme, NaCl):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3110 M$  ( $\nu$  C-H cp.), 3030  $M$  ( $\nu$  C-H cpr.), 2980  $F$  e 2920  $M$  ( $\nu$  C-H -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1493  $M$  ( $\nu$  C=C Cb.), 1410  $M$  ( $\nu$  C=C cp.), 1005  $F$  ( $\delta$  C-C cpr.), 838  $FF$ , 758  $FF$  ( $\nu$  C-Si).

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,18 (s, 18H)-52b, 0,26 (s, 18H)-52a, 0,43-0,59 (m, 8H), 0,78-0,90 (m, 2H), 4,73 (s, 5H).

<sup>13</sup>C-RMN (25,2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,002 (q), 6,107 (t), 6,600 (t) 7,800 (d), 77,492(d), 93,106 (s), 94,536 (s).

**Isômero 52a**

EM (70 eV):  $m/e = 400$  (M<sup>+</sup>, 100,0%), 327 (5,5%), 294 (34,0%), 262 (27,4%), 229 (5,7%), 189 (20,8%), 124 (17,9%).

**Isômero 52b**

EM (70 eV):  $m/e = 400$  (M<sup>+</sup>, 100,0%), 327 (6,0%), 294 (7,5%), 262 (40,0%), 189 (28,3%), 124 (13,0%).

**Complexo 53**

EM (70 eV):  $m/e = 328$  (M<sup>+</sup>, 78%), 327 (7%), 313 (9%), 262 (6%), 255 (35%), 189 (60%), 124 (82%), 73 (100%).

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,26 (s, 9H), 0,43-0,59 (m, 4H), 0,78-0,90 (m, 1H), 3,51 e 3,57 (ds, 2H), 4,27 (m, 2H), 4,77 (s, 5H), 7,15 (sl, 2H).

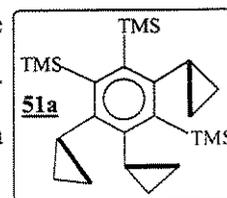
**Derivado benzênico 51b**

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = -0,025 (s, 27H), 0,64-1,37 (m, 5H).

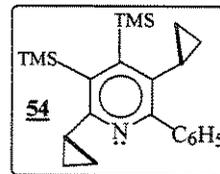
EM (70 eV):  $m/e = 414$  (M<sup>+</sup>, 1,4%), 402 (2,5%), 401 (2,1%), 400 (4,6%), 388 (4,4%), 328 (1,8%), 294 (5,0%), 279 (6,7%), 262 (4,4%), 223 (5,6%), 189 (3,2%), 167 (11,3%), 149 (50,7%), 73 (20,1%), 58 (21,8%), 56 (29,2%), 57 (41,9%), 43 (100,0%).

**4.3.2 - Reação de 2c com benzonitrila e quantidades catalíticas de ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

Reagiram-se 0,55 g (4 mmol) de 2c com 0,18 g (2 mmol) de benzonitrila em um balão de Schlenk, em presença de 29,54 mg (0,16 mmol) do complexo 32 em 10 mL de benzeno a 60°C por 4 h. Após evaporação dos voláteis no vácuo, o concentrado foi cromatografado por meio de CLC ( $d_i = 2,5 \times 40$  cm) em alumina neutra com grau de atividade I (segundo Brockmann), sob atmosfera inerte, isolando-



se na fração eluída com benzeno 22 mg (6%) de cristais incolores do 1,2,4-tris(trimetilsilil)-3,5,6-tri(ciclopropil)benzeno **51a**. Eluiu-se então com uma solução de benzeno:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, separando-se 140 mg (25%) de cristais incolores da piridina **54**. Foram separados também, 12,47 mg (19% em relação ao complexo **32** de partida) da graxa amarela, contendo os complexos **52a**, **52b** e **53**.



#### Derivado benzênico **51a**

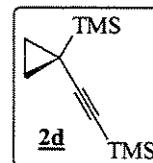
<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= -0,025 (s, 9H), 0,035 (s, 18H), 0,25-1,11 (m, 15H).

#### Derivado piridínico **54**

IV (pastilha, KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)= 3045 *ff* (ν C-H cpr.), 2980 *f* (νC-H), 1562 *M* (ν C=N arom.), 1612 *M* (ν C=C arom.), 1238 *FF* (δ C-Si), 685 *FF* (δ C-H arom.).

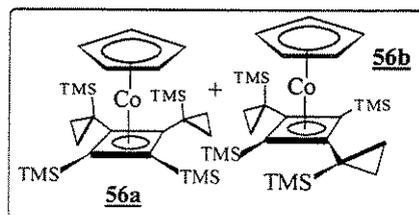
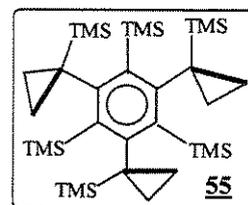
<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= 0,025 (s, 18H), 0,36-1,28 (m, 10H), 7,32-7,80 (m, 5H).

### 4.4 - Reações do 1-(trimetilsilil)-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano **2d**



#### 4.4.1 - Reação de **2d** com (η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32**

Em um balão Schlenk de 25 mL degasado foram reagidos 0,844 g (4 mmol) de **2d** com 0,036 g (0,2 mmol) do complexo **32** em 10 mL de benzeno, sob agitação e à temperatura ambiente. Acompanhou-se a reação por meio de <sup>1</sup>H-RMN, constatando-se pouca mudança em 30 min e a mistura reacional foi agitada por mais 3 h e meia. Não se observando mudanças no meio reacional, aqueceu-se lentamente (3 h) até atingir a ebulição desta solução, constatando-se um progressivo escurecimento da solução violeta. Após 30 min de refluxo, filtrou-se o conteúdo do balão e evaporou-se o solvente da solução no vácuo. Da destilação do resíduo, foram recuperados 0,765 g (91%) do alcino de partida **2d** inalterado. Cromatografou-se (CCD preparativa) o sólido restante com alumina neutra, eluindo-se com hexano:diclorometano 1:2, separando-se 59 mg (7%) de cristais amarelo-pálidos do 1,3,5-tris(trimetilsilil)-2,4,6-[tris(trimetilsililciclopropil)]benzeno **55** e 63 mg (58% com base ao complexo **32**) de uma graxa vermelho-alaranjada, mistura dos isômeros **56a** e **56b** com traços de impureza (<sup>1</sup>H-RMN).



**Complexos isômeros 56a e 56b**

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= -0,27 a 0,33 (m, 36H), 0,34-0,80 (m, 8H), 4,44-4,88 (m, 5H).

**Derivado benzênico 55**

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= -0,27 a -0,22 (m, 12H), -0,10 (s, 27H), -0,15 (s, 27H).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) S. Otsuka e A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, **14**, 245 (1976).  
b) W. Keim, A. Behr e M. Röper, em “*Comprehensive Organometallic Chemistry*”, Vol. 8, Cap. 52, G. Wilkinson, F. G. A. Stone e E. W. Abel (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1982, pp 371-462.
2. M. Berthelot, *Annalen*, **141**, 173 (1886).
3. a) W. Reppe e W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 104 (1948).  
b) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager e T. Töpel, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 1 (1948).
4. a) F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **69**, 799 (1969).  
b) W. Reppe, N. von Kutepow e A. Magin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 727 (1969).  
c) K. P. C. Volhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 589 (1984).  
d) V. Gevorgyan e Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **576**, 232 (1999).
5. a) C. Bird, *J. Organomet. Chem.*, **47**, 281 (1973).  
b) S. Kobayashi e I. Hachiya, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3590 (1992).
6. a) L. Vo-Quang e P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1518 (1965).  
b) A. Lechevalier, F. Huet e J. M. Conia, *Tetrahedron*, **39**, 3317 (1983).  
c) A. Lechevalier, F. Huet e J. M. Conia, *Tetrahedron*, **39**, 3307 (1983).  
d) D. Spitzner, A. Engler, Th. Liese, G. Splettstößer e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 791 (1982).  
e) Th. Liese, G. Splettstößer e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 790 (1982).  
f) A. de Meijere, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **93**, 241 (1984) e literatura ali citada.  
g) S. Keyaniyan, M. Apel, J. P. Richmond e A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 770 (1985).

- h) F. Seyed-Mahdawi, S. Teichmann e A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6185 (1986).
- i) A. de Meijere, *Chem. in Britain*, 865 (1987) e literatura ali citada.
- j) V. V. Grushin e H. Alper, *J. Org. Chem.*, **57**, 2188 (1992).
- k) J. A. Cabezas e A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.*, **59**, 7523 (1994).
- l) S. Thorand e N. Krause, *J. Org. Chem.*, **63**, 8551 (1998).
- m) Z. Wang, S. Campagna, K. Yang, G. Xu, M. E. Pierce, J. M. Fortunak, P. N. Canfalone, *J. Org. Chem.*, **65**, 1889 (2000).
- n) Y. Liu, Z. Zhong, K. Nakajima e T. Takahashi, *J. Org. Chem.*, **67**, 7451 (2002).
7. a) A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 809 (1979).
- b) Th. Liese e A. de Meijere, *Chem. Ber.*, **119**, 2995 (1986).
8. H. Bönnemann e W. Brijoux, em "*Aspects of Homogeneous Catalysis*", Vol. 5, R. Ugo (Ed.), D. Reidel Publ. Co., Dodrecht, 1984, pp 75-196.
9. P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **200**, 161 (1980).
10. a) M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu e C. D. Ne-nitzescu, *Chem. Ber.*, **102**, 3996 (1969).
- b) H. Reinheimer, J. Moffat e P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2285 (1970).
- c) H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat e P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2276 (1970).
11. a) T. Takahashi, S. Xi, A. Yamazaki, K. Nakajima e M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1672 (1998).
- b) T. Takahashi, F. -Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11093 (1999).
12. V. Gevorgyan, U. Radhakrishnan, A. Takeda, M. Rubina, M. Rubin e Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **66**, 2835 (2001).
13. a) A. Kühn e H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **179**, 421 (1979).

- b) H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Setukowski e Y-H. Tsay, *Chem. Ber.*, **110**, 1763 (1977).
14. Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu e H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.*, 4549 (1974).
15. Y. Wakatsuki, e H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.*, 3383 (1973).
16. a) K. P. C. Volhardt, *Acc. Chem. Research*, **10**, 1 (1977).  
b) R. L. Funk e K. P. C. Volhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5245 (1980).
17. K. Jonas e C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 520 (1980).
18. D. Habermann, *Tese de Doutorado*, Ruhr Universität, Bochum, RFA (1980).
19. K. Jonas, E. Deffense e D. Habermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl. Engl.*, **22**, 716 (1983);  
*Angew. Chem. Suppl.*, 1005 (1983).
20. H. Yamazaki e N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 431 (1970).
21. R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 3ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ, p. 18 (1979).
22. a) H. Bönnemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 505 (1978).  
b) B. M. Trost, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl. Engl.*, **34**, 259 (1995).  
c) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1233 (2000).  
d) B. Heller, B. Sundermann, H. Buschmann, H.-J. Drexler, J. You, U. Holzgrabe, E. Heller e G. Oehme, *J. Org. Chem.*, **67**, 4414 (2002).
23. Y. Wakatsuki e H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, **139**, 167 (1977).
24. H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann e W. Meurers, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1616 (1984).

25. Ch. J. Pouchert, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, 2<sup>nd</sup> Ed., Ed. Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, USA, Vol., 2 pp. 613, 615, 616, 621 e 622, (1983).
26. A. Stockis e R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2952 (1980).
27. M. D. Rausch, I. Bernal, B. R. Davies, A. Siegel, F. A. Higbie e G. F. Westover, *J. Coord. Chem.*, **3**, 149 (1973).
28. A. Nakamura e N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **34**, 452 (1961).
29. R. L. Funk e K. P. C. Volhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5253 (1980).
30. W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III e K. P. C. Volhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5600 (1975).
31. G. M. Reisner, I. Bernal, M. D. Rausch, S. A. Gardner e A. Clearfield, *J. Organomet. Chem.*, **184**, 237 (1980).
32. J. L. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 113 (1980).
33. D. L. Thorn e R. Hoffmann, *Nouv. J. Chem.*, **3**, 39 (1979).
34. D. F. Shriver, *"The manipulation of Air-Sensitive Compounds"*, MacGraw-Hill, N. York (1969).

## Capítulo 5

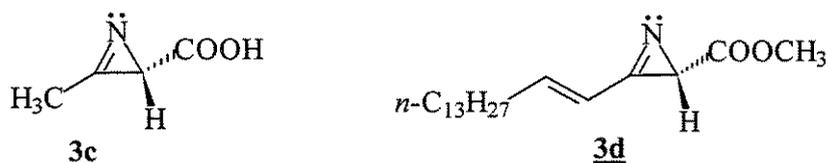
# REAÇÕES DA 3-CICLOPROPIL-2H-AZIRINA 3a COM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

### 5.1 - Introdução

Apesar de terem sido preparadas pela primeira vez em 1932 por *Neber et al*<sup>1a</sup>, as 2H-azirinas, com os mais variados grupos funcionais, foram sintetizadas e exaustivamente estudadas somente a partir da década de 1950<sup>1</sup>, e continuaram por vários anos<sup>1e</sup>, em vista de seu grande potencial como *synthon* em síntese orgânica.

A ocorrência natural do anel de 2H-azirina, por outro lado, é observada na estrutura molecular do antibiótico azirinomicina 3c (ESQUEMA 5.1), isolado de culturas de *Streptomyces aureus*<sup>2</sup>, ou fazendo parte da estrutura molecular da disidazirina 3d, cujos enantiômeros foram encontrados como constituintes de esponjas marinhas<sup>3</sup>.

#### ESQUEMA 5.1



Embora a origem biossintética destes compostos azirínicos de origem natural seja ainda desconhecida, a síntese assimétrica da disidazirina 3d<sup>4</sup> e do éster metílico da *ent*-azirinomicina 3c<sup>5</sup> foram já publicadas.

O grande interesse no estudo dos compostos da família das 2H-azirinas deve estar relacionado também à sua elevada reatividade<sup>6,1g</sup>, aliada por sua vez, à sua estrutura química de imina tensionada e por tratar-se de um fragmento estrutural sintético polar cujo anel de três átomos pode permitir a preparação de diferentes heterociclos nitrogenados<sup>1</sup>.

A reatividade deste tipo de molécula é originada também, pela tensão anelar e intensificada pela polarizabilidade da dupla C=N. Associado a tais características peculiares se encontra o átomo de nitrogênio fazendo parte dessa insaturação, que define a presença de polaridade no anel azirínico, e que deve conferir-lhe algum caráter básico.

Nosso interesse no estudo da azirina **3a** esteve relacionado ao fato desta ser uma molécula até então não estudada e também por ser um *synthon* bifuncional, devido à presença do tensionado grupo ciclopropila, do qual poderia esperar-se alguma reatividade. Tal tipo de transformação poderia ocorrer eventualmente, durante a reação de abertura do anel da própria azirina.

Neste último capítulo do presente trabalho, apresentamos um breve estudo da reatividade da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** frente a alguns complexos de metais de transição e outros reagentes. As reações da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** complexada foram realizadas, em parte, de modo comparativo ao da 3-fenil-2H-azirina **3b**<sup>7</sup>, visando acrescentar informações a estudos já realizados para este tipo de *synthon* nesta área de pesquisa.

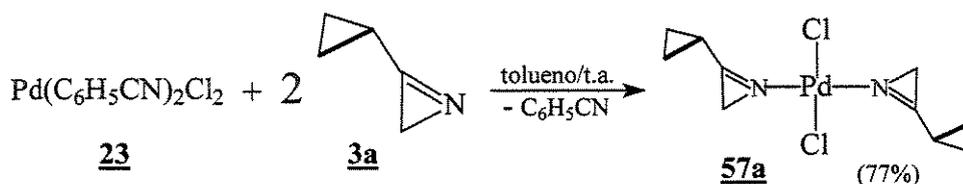
Entretanto, para estabelecer-se uma comparação razoável de reatividade entre estas duas azirinas, é necessário acrescentar que as reações de **3a** foram realizadas nas condições determinadas pela última etapa de sua síntese, isto é, com soluções diluídas de **3a** em tolueno, devido à sua acentuada instabilidade térmica. Tal instabilidade é comum às 2H-azirinas que não apresentam grupos substituintes no carbono C-2<sup>8a-d</sup>, sendo amenizada no caso da azirina **3b** em função da conjugação da ligação dupla C=N com o anel benzênico.

Estas reações serviriam para observar o comportamento de **3a** em tais soluções, somando novas informações aos métodos sintéticos já estabelecidos. Por outro lado, tentar-se-ia por meio destas reações, verificar se a abertura do anel de azirina de **3a** envolvia também a abertura do anel ciclopropânico nas reações estudadas. Caso isso não fosse observado, tentativas seriam feitas para abrir esse anel numa etapa posterior, a partir dos produtos obtidos em tais reações, o que poderia levar à formação de novos derivados com ciclos condensados.

## 5.2 - Reações da azirina **3a** complexada ao paládio

No início deste breve estudo, reagiu-se o dicloreto de paládibis(benzonitrila) **23** com a solução da azirina **3a** em tolueno, em proporção de 1:2 à temperatura ambiente, para preparar-se o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-ciclopropil-2H-azirina) **57a** (ESQUEMA 5.2)<sup>9</sup>. O complexo **57a**\* assim obtido, com rendimento de 77%, foi facilmente reconhecido pelas absorções no infravermelho da azirina coordenada ao metal, em 557 cm<sup>-1</sup> (νPd-N) e em 1801 cm<sup>-1</sup> (νC=N complexada).

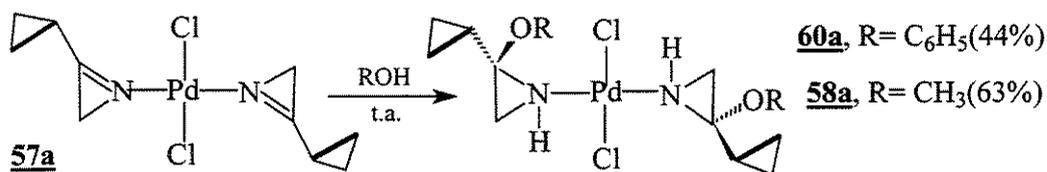
### ESQUEMA 5.2



Apesar deste rendimento ser menor que o descrito para a obtenção de **57b** (100%) em trabalhos anteriores<sup>7</sup>, pode ainda ser considerado bom, levando em consideração que foi empregada uma menor concentração de **3a** na mistura reacional do que no caso de **3b**. O complexo **57a** assim obtido foi empregado em reações posteriores, para estudar-se a abertura do anel de azirina de **3a** complexada ao paládio em solução de solventes próticos e apróticos.

Agitou-se então **57a** com excesso de metanol à temperatura ambiente, observando-se a formação do dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2-metoxiaziridina) **58a** com rendimento de 63% (ESQUEMA 5.3).

### ESQUEMA 5.3

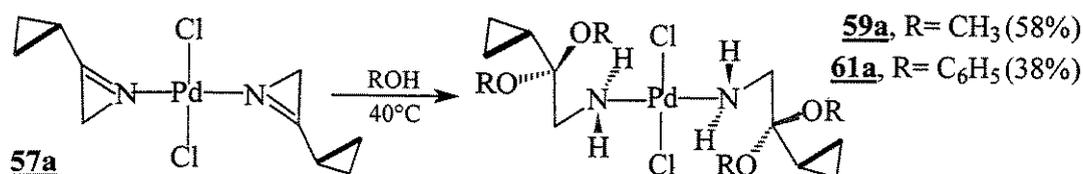


\* Juntamente com **57a**, observou-se também a formação de um complexo insolúvel de cor marrom-escuro **57c** (7-10%). Tal complexo deve ter se formado presumivelmente pela reação da cetenimina **22**<sup>10c</sup> com o dicloreto de paládibis(benzonitrila). Devido a sua insolubilidade foi sempre eliminado antes da recristalização de **57a** e foi apenas identificado, parcialmente, por IV.

Entretanto, sua purificação apresentou dificuldade, obtendo-se sempre **58a** contaminado por produtos secundários (tf= 82-87°C), apesar das repetidas tentativas de purificação por recristalização.

Para observar-se a influência da mudança da temperatura nesta reação, repetiu-se a mesma, porém, a 40°C, observando-se então a formação do complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(1-ciclopropil-1,1-dimetoxi-2-aminoetano) **59a** (ESQUEMA 5.4), formado pela abertura do anel de azirina, com rendimento de 58% e tf= 91-92°C.

ESQUEMA 5.4



Quando realizada sob refluxo, esta reação apresentou um rendimento de apenas 44% do complexo **59a**, observando-se também a formação de maior quantidade de produtos secundários, indicando que o aumento de temperatura não foi favorável.

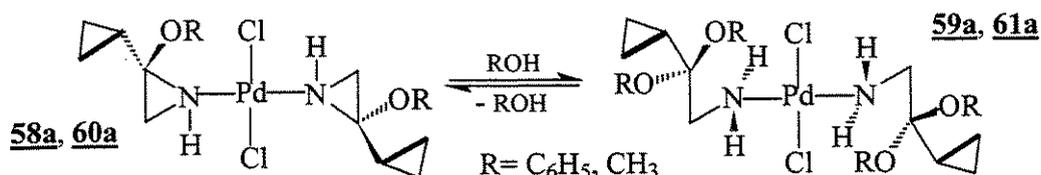
Paralelamente, reagiu-se também **57a** com excesso de uma solução concentrada de fenol em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à temperatura ambiente (ESQUEMA 5.3), obtendo-se como resultado uma mistura de complexos de difícil separação, do qual não foi possível isolar o dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2-fenoxiaziridina) **60a** (pf> 250°C dec.) totalmente puro. Entretanto, seu rendimento foi estimado em 44 % (<sup>1</sup>H-RMN). Repetindo-se esta reação a 40°C (ESQUEMA 5.4), com os reagentes em proporção de 1:4, pôde-se separar o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(1-ciclopropil-1,1-difenoxi-2-aminoetano) **61a** com rendimento estimado de 38%.

Observou-se com essas reações, uma menor seletividade com o fenol, presumivelmente, em função de sua maior acidez com relação ao metanol, formando inclusive produtos secundários em maior proporção.

Cabe ainda ressaltar que, nas reações de obtenção de **58a** observou-se a formação de pequenas quantidades de **59a**, (assim como nas de obtenção de **60a** observou-se a formação de pequenas quantidades de **61a**), o que certamente deve ter contribuído para diminuir os rendimentos observados dos mesmos, além de dificultar a sua purificação.

O fato de se obter tais misturas de produtos sugere também a existência de um equilíbrio entre esses dois complexos (ESQUEMA 5.5) e que o processo de abertura anelar da azirina no complexo **57a** é muito demorado nas condições desta reação. Entretanto, quando foi aumentado o tempo da reação de obtenção do complexo **58a**, observou-se que aumentava a quantidade de **59a** e diminuía a do complexo **58a**.

ESQUEMA 5.5

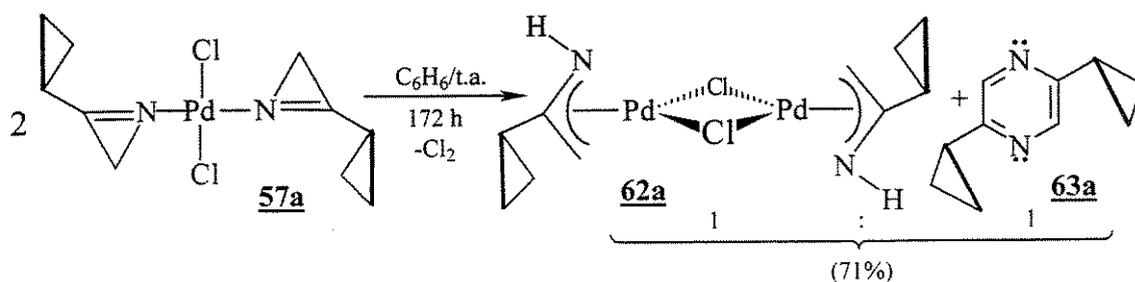


Reações desta natureza em que ocorre a abertura do anel da azirina foram investigadas por *P. F. dos Santos Filho*<sup>7</sup>, mostrando que o ataque nucleofílico da molécula de álcool ou fenol ao carbono da ligação C=N da azirina coordenada encontra-se facilitado, devido à ativação da mesma pelo metal do complexo, levando à abertura anelar sem que ocorra a dissociação do ligante. Semelhante mecanismo ocorre também no ataque nucleofílico de álcoois às azirinas não complexadas embora com maior dificuldade<sup>10</sup>. Porém, em nenhuma das reações descritas acima foi observada a formação de produtos de abertura do anel ciclopropânico de **3a** complexada.

Estudou-se, então, a abertura do anel de azirina de **3a** complexada em benzeno, verificando se este processo envolvia também a abertura do anel ciclopropânico nestas condições.

Com essa finalidade, agitou-se, **57a** em benzeno à temperatura ambiente e observou-se (IV, FIGURA A.21) a lenta abertura do anel da azirina complexada (ESQUEMA 5.6) que não terminou nem mesmo após oito dias de iniciada a reação. Isso demonstra que o processo de abertura do anel deste composto é bastante lento.

ESQUEMA 5.6

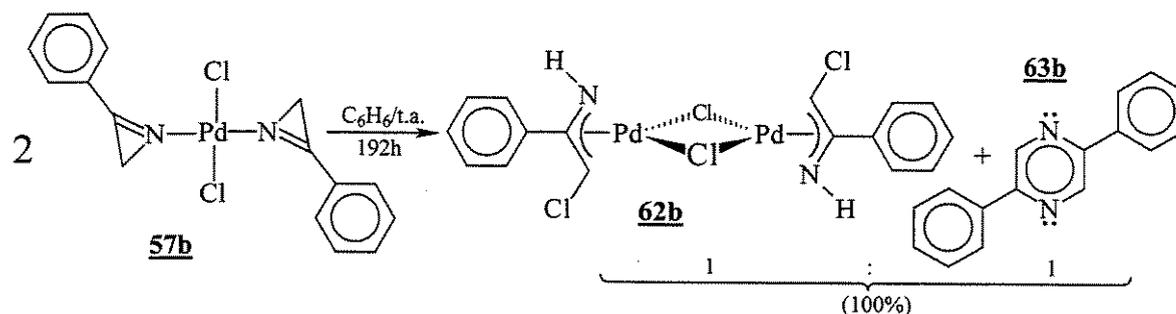


A reação foi acompanhada pelo desaparecimento da absorção em  $1801\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ) da azirina coordenada e o aparecimento concomitante de uma absorção larga e forte na região de  $1620$  a  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$  coordenada e  $\nu\text{C}=\text{C}$  não coordenada), e outra em  $1540\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$  coordenada), no espectro de **IV** (FIGURAS A.19 e A.20).

Tais absorções, juntas com aquela observada em  $3220\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-H}$  m, larga) são também típicas para o sistema azaalílico coordenado ao metal e foram inicialmente constatadas por *Schuchardt et al*<sup>7,11</sup> em processos de abertura anelar de azirinas coordenadas em reações onde são formados complexos  $\pi$ -azaalílicos de paládio.

Considerando-se que esta reação fora realizada<sup>7,11</sup> em condições análogas àquelas utilizadas para a síntese de complexos de paládio semelhantes<sup>▼</sup>, tais como **57b**, e que o comportamento das espécies em reação eram aparentemente semelhantes, acreditou-se inicialmente que tínhamos preparado também um complexo da mesma natureza que o complexo **62b** (ESQUEMA 5.7).

ESQUEMA 5.7



Assim, o complexo amarelo-ocre **62a** obtido (71%,  $t_f = 193^\circ\text{C}$ , dec.), principal produto desta reação, poderia também ter a estrutura molecular do bis(2-ciclopropil- $\pi^3$ -azaalil)diclorodipaládio(II) mostrada no ESQUEMA 5.6, análoga à de **62b**, porém, sem os átomos de cloro nos ligantes  $\pi$ -azaalílicos, pois a região de  $600$ - $800\text{ cm}^{-1}$  de seu espectro de infravermelho não apresentou qualquer absorção.

Tal observação ilustra que a migração do átomo de cloro ligado ao paládio para a azirina **3b** coordenada, durante o processo de abertura anelar<sup>11</sup>, não ocorreu no caso da formação do complexo **62a**. Entretanto, reações envolvendo a formação de complexos  $\pi$ -alílicos de paládio,

▼ Diferentemente às reações descritas por estes autores<sup>7,11</sup>, as reações em que foram obtidos o complexo amarelo **62a** e a correspondente pirazina **63a** foram realizadas sob atmosfera de argônio.

em que não ocorre a transferência de um átomo de cloro do metal para o ligante orgânico, são mencionadas na literatura como intermediários de reações catalíticas desde 1978<sup>12-14</sup>.

A presença das bandas em 3096 e 3010  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$  e  $\nu_{\text{C-RH}}$ , respectivamente, do anel ciclopropânico) no **IV**, mostra por outro lado, que estes anéis do complexo **62a** não foram abertos. Essas absorções são comparáveis às dos diferentes compostos sintetizados anteriormente neste trabalho (TABELA 5.1) que também contêm o anel ciclopropânico.

TABELA 5.1: absorções do anel ciclopropânico de alguns compostos deste trabalho no **IV**.

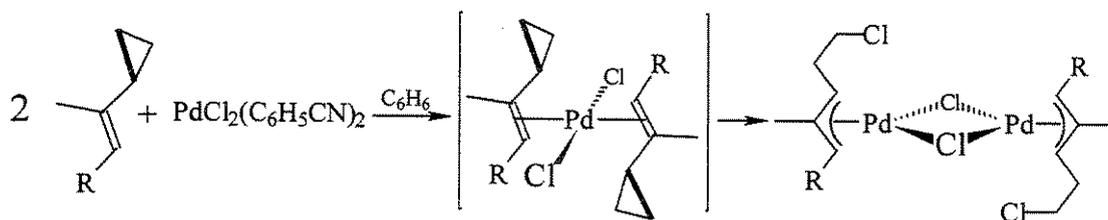
COMPOSTO	$\nu_{\text{asC-H}_2}^{\wedge}$	$\nu_{\text{asC-RH}}^{\wedge}$	$\delta_{\text{C-C}}^{\wedge}$
<b>12</b>	3090 m	3012 m	1028 m e 820 m
<b>20</b>	3086 m	3012 m	1022 m e 832 m
<b>21</b>	3075 m	3005 m	1039 f e 842 F
<b>3a</b>	3098 m	3012 m	1042 m e 832 m
<b>57a</b>	3090 m	3010 m	1020 m e 875 F
<b>62a</b>	<b>3096 m</b>	<b>3010 m</b>	<b>1030 m e 823 f</b>

<sup>\*</sup> De acordo com a bibliografia<sup>15</sup>, tais bandas se encontram localizadas nas regiões de 3070 (+/-10) e 3005 (+/-5)  $\text{cm}^{-1}$  para as absorções assimétricas  $\nu_{\text{C-H}_2}$  e  $\nu_{\text{C-RH}}$  respectivamente, e 1025-1005 e 860  $\text{cm}^{-1}$  para  $\delta_{\text{C-C}}$  (deformação do esqueleto).

Em concordância, o espectro de <sup>1</sup>H-RMN (FIGURA C.34) de **62a** mostra um multipletto em  $\delta = 0,40-1,46$  ppm, evidenciando também que, nestes casos, os anéis ciclopropânicos permaneceram fechados. Tal fato pode estar relacionado com a dificuldade do anel ciclopropânico se aproximar do átomo metálico de paládio durante a reação, ou em função da posição ocupada nos grupos  $\pi^3$ -azaalílicos no complexo **62a**.

Entretanto, a abertura anelar em complexos envolvendo ligantes vinilciclopropânicos em condições semelhantes, levando à formação de complexos  $\pi$ -alílicos de paládio, em que ocorre a transferência de átomos de cloro do metal para anéis ciclopropânicos já é bastante conhecida<sup>16-19</sup>. Nestes casos, a aproximação do anel ciclopropânico ao átomo de paládio é facilitada (ESQUEMA 5.8), pois a dupla olefínica destes complexos é coordenada diretamente ao metal, levando à abertura anelar e inserção de um átomo de cloro.

ESQUEMA 5.8



O complexo **62a**, que começou a se separar lenta e progressivamente da solução original já a partir da primeira meia hora de reação, foi filtrado e lavado repetidas vezes com éter de petróleo e posteriormente recristalizado do diclorometano com éter de petróleo. Constatou-se nesta oportunidade, que este complexo apresentava pouca solubilidade nos solventes apolares mais correntes.

A adição de éter de petróleo ao filtrado do meio reacional permitiu separar um sólido de cor marrom (29%), o qual consistiu (**IV**,  $^1\text{RMN}$ ) em uma complexa mistura de produtos aparentemente em processo de reação de abertura anelar da azirina coordenada. Este sólido, quando agitado novamente em benzeno, formou lentamente mais quantidade do produto **62a**. Ainda, por evaporação do solvente da água mãe da reação, obteve-se a 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina **63a** com rendimento de 71%.

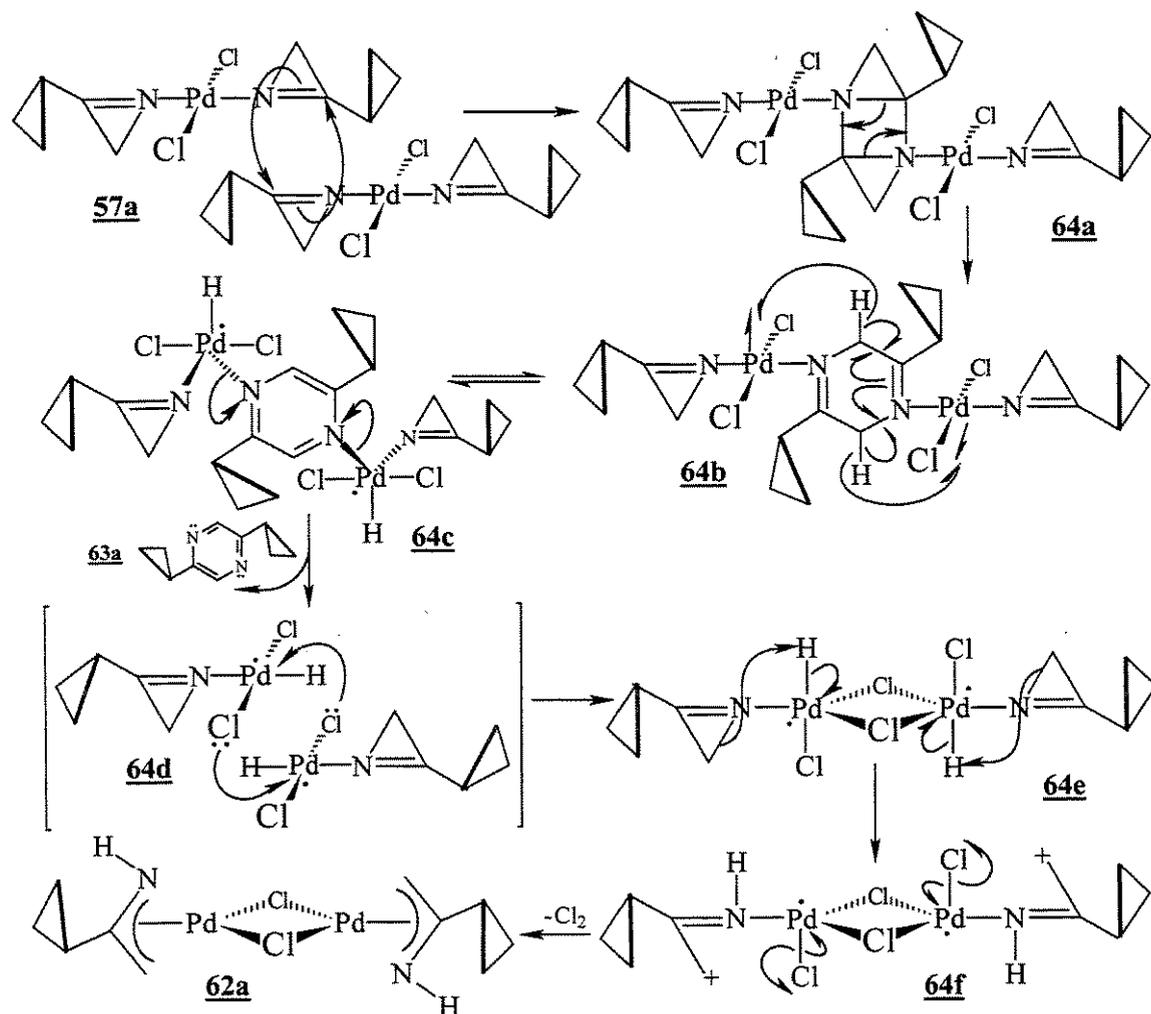
Repetindo-se esta reação, porém sob refluxo, observou-se o total desaparecimento da banda em  $1801\text{ cm}^{-1}$  no **IV** somente após 28 h, observando-se novamente, à medida que transcorria a reação, a formação do complexo **62a**, desta vez com rendimento de 86%, bem como um sólido de cor marrom-escura (14%, td  $\sim 220^\circ\text{C}$ ).

Este último é, presumivelmente, produto de decomposição térmica, sendo totalmente insolúvel nos solventes polares ou apolares mais correntes. A pirazina **63a** também foi isolada do meio reacional com rendimento semelhante ao de **62a**. Pôde-se constatar deste modo que um aumento da temperatura melhora o rendimento da reação produzindo, ao mesmo tempo, produtos indesejados de degradação pelo calor.

Considerando que, para a formação dos produtos observados são necessárias duas moléculas do complexo **57a**, pode-se deduzir que necessariamente estas devam ter interagido. Sugerimos então, que tal reação poderia então ser explicada por meio de um mecanismo, em que duas moléculas de **57a** reagem lentamente entre si por interação de seus anéis de azirina complexada, como mostrado no ESQUEMA 5.9.

De acordo com este mecanismo, dois anéis de azirina coordenadas, de duas moléculas diferentes do complexo **57a** devem interagir de modo a sofrer uma cicloadição tipo  $[2\pi+2\pi]$ , perfazendo o complexo intermediário **64a**, em função da ativação do anel azirínico no complexo de partida. Tal ativação da dupla C=N da azirina coordenada ao metal no complexo **57a** é facilmente observada através da mudança da posição da banda  $\nu_{C=N}$  de 1765 para 1801  $\text{cm}^{-1}$  do ligante livre para o coordenado.

ESQUEMA 5.9



Essa ativação pode ser também constatada experimentalmente pela fácil reação de **57a** com metanol ou fenol (ESQUEMAS 5.3 e 5.4). Assim, a ligação coordenativa  $\sigma$  do nitrogênio com o paládio deve retirar a densidade eletrônica do sistema de ligações  $\sigma$  do anel da azirina

coordenada, permitindo ao mesmo tempo, a retrodoação de densidade eletrônica via sistema  $\pi$  desde o orbital  $4d$  do metal para o orbital antiligante junto ao átomo de nitrogênio da dupla C=N. Deste modo, esta ligação  $\pi$  deve ser mais rica em elétrons e mais reativa que no ligante não coordenado, facilitando reações pelo ataque de substratos orgânicos diretamente a ela.

A cicloadição tipo  $[2\pi+2\pi]$  de dois destes anéis das correspondentes moléculas de **57a**, pode então levar à formação do 3,6-bis-(ciclopropil)-1,4-diazatriciclo[1.0.0.1]hexano do complexo intermediário **64a**<sup>27</sup>, que permanece coordenado a ambos núcleos metálicos de paládio.

O anel tricíclico coordenado de **64a**, deve sofrer então abertura anelar de seus dois anéis de três membros fusionados, processo este conduzido pela tensão anelar interna dessa estrutura, rearranjando de modo a formar a 2,5-bis(ciclopropil)-1,4-diidropirazina coordenada do complexo intermediário **64b**.

Esse processo poderia ser alternativamente explicado por meio de um outro mecanismo, envolvendo uma fusão por metátese<sup>28</sup> dos correspondentes anéis complexados de azirina das duas moléculas de **62a**, para formar diretamente o intermediário **64b**. Neste intermediário, poderia ocorrer o processo redutivo de transferência dos átomos hidrogênio\* ligados aos carbonos  $sp^3$  da diidropirazina complexada de **64b**, por via radicalar, para os átomos de paládio vizinhos, através de um duplo processo de eliminação- $\beta$ , formando os núcleos de paládio dirradicalares de paládio correspondentes, com a 1,4-pirazina coordenada aos correspondentes átomos metálicos no intermediário **64c**.

Processos envolvendo a transferência de átomos de hidrogênio ou de hidretos, mediados por complexos de transição ou não, são descritos na literatura<sup>29</sup> com relativa frequência, a exemplo da eliminação- $\beta$  envolvendo a transferência de um grupo hidreto para o paládio observado por Cuevas e García-Herbosa<sup>29a</sup> na desidrogenação catalítica em meio básico de complexos com ligantes amínicos de Pd(II) para formar complexos imínicos de Pd(II).

Deste modo, a etapa da dupla eliminação- $\beta$  no intermediário **64b** deve ser conduzida pela estabilidade aromática alcançada pela estrutura pirazínica, levando à formação do intermediário **64c**. Neste, a instabilidade da estrutura bipiramidal trigonal do átomo de paládio facilita a quebra

---

\* Complexos quadrado planares de 16 elétrons de Pd(II), Pt(II) e Rh(I) podem perfazer intermediários instáveis de 18 elétrons com estrutura bipiramidal trigonal através de um mecanismo associativo, onde o ligante que entra e o de partida ocupam a posição plano-equatorial, a exemplo da substituição de haletos em complexos de Pd(II) e Pt(II)<sup>30</sup>.

subseqüente da ligação Pd-N e eliminação do anel da 1,4-pirazina, levando também à formação das correspondentes espécies radicalares de paládio\* nesse processo.

Esta eliminação da 2,4-diciclopropil-1,4-pirazina coordenada aos átomos de paládio levaria também à formação de duas espécies radicalares intermediárias de **64d** que, por apresentarem pouca estabilidade poderiam se ligar via pares de elétrons não ligantes de seus correspondentes átomos de cloro, como mostrado no intermediário **64e**.

A instabilidade deste novo intermediário bipiramidal trigonal **64e** deve então permitir a transferência dos átomos de hidrogênio coordenados dos núcleos de paládio para os átomos de nitrogênio das correspondentes moléculas de azirina ainda coordenadas, que sofrem por isso a abertura de seus anéis formando o intermediário **64f**. A eliminação de uma molécula de cloro a partir deste último intermediário pode ter permitido finalmente a formação do complexo  $\pi$ -azaalílico de paládio **62a**.

Entretanto, uma comparação entre as absorções das ligações Pd-Cl de **62a** com outros complexos de paládio publicados por vários autores na literatura (TABELA 5.2) mostra que as primeiras se encontram mais próximas das absorções descritas para as ligações Pd-Cl terminais do que para aquelas do Pd-Cl em ponte.

TABELA 5.2: valores comparativos das absorções no IV das ligações Pd-Cl dos complexos **62a**, **62b** e de outros complexos  $\pi$ -alílicos de paládio.

<u>Autores</u>	<u>Absorção (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Tipo</u>	<u>Referência</u>
<i>Schuchardt et al</i>	315 e 320	Em ponte	<b>11</b>
<u>Maitlis e Shaw</u>	255-280 e 294-308	Em ponte (assimétrica)	<b>21, 24</b>
<i>Shaw</i>	244-262	Em ponte (simétrica)	<b>22</b>
<i>Harvey et al</i>	330	Terminal	<b>25</b>
<u>Maitlis e Chandler</u>	339-366	Terminal	<b>21, 23</b>
<b>62a</b>	<b>334</b>	<b>Terminal</b>	<b>Este trabalho.</b>

O espectro de IV (FIGURA A.19) do complexo em análise apresentou uma banda média em 334 cm<sup>-1</sup>, típica para a ligação terminal Pd-Cl (que ocorre na região de 339-366 cm<sup>-1</sup>)<sup>21,23</sup>.

\* Mecanismos radicalares, cuja seqüência não seja em cadeia, envolvendo complexos de metais de transição, são descritos como sendo processos envolvendo a transferência de um elétron do metal para um ligante [Singlet Electron Transfer (SET)]<sup>31</sup>.



TABELA 5.3: absorções de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$  em ppm) de complexos nos grupos  $\pi^3$ -azaalílico de **62b**<sup>11</sup>,  $\mu^3$ -azaalílico de **62a'** e de outros sistemas  $\mu^3$ -alílicos correlatos da literatura<sup>20</sup>.

GRUPO PRÓTON				
H <sup>1</sup>	2,15	2,12 (s)	2,53 (t *)	2,80 (t **)
H <sup>2</sup>	---	1,27 (s)	1,34 (sl)	1,56 (sl)
H <sup>N</sup>	1,88	3,56 (sl)	---	---
COM- PLEXO				

\*  $J_{\text{PH}} = 5$  Hz.

\*\*  $J_{\text{PH}} = 6,5$  Hz.

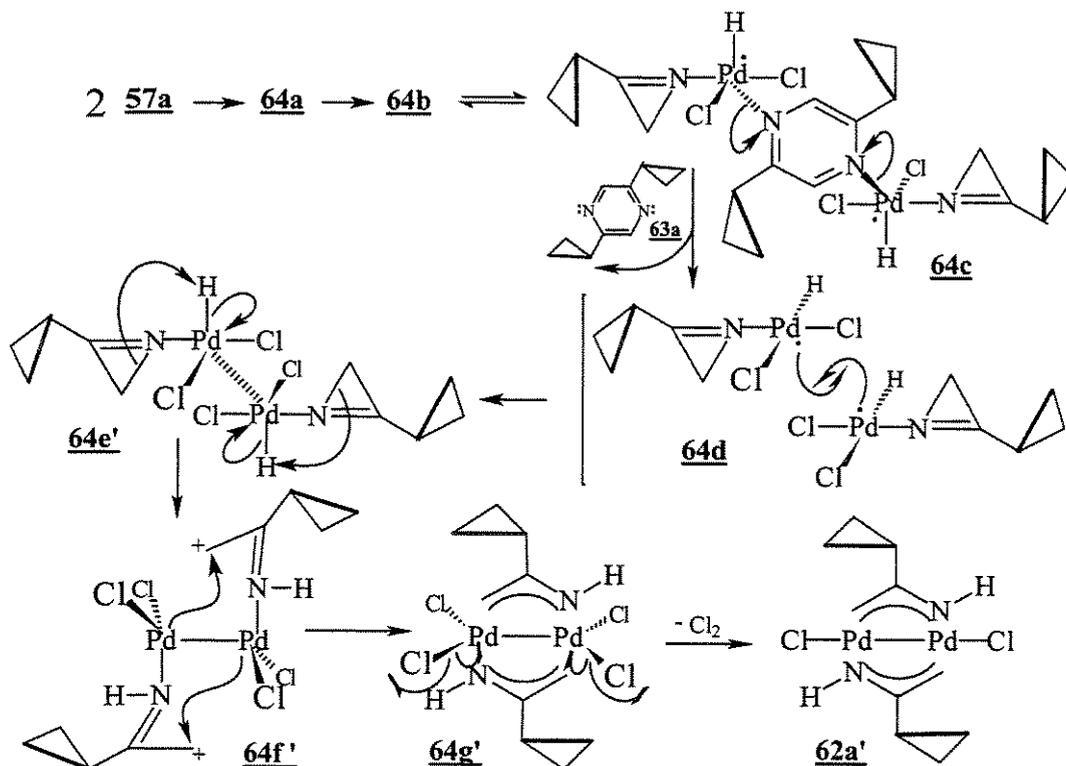
Em complexos binucleares de paládio como os descritos nesta tabela, os sinais dos deslocamentos químicos dos prótons  $\text{H}^2$  dos sistemas  $\mu^3$ -alílicos caem numa região típica entre 0,80 e 1,56 ppm enquanto que aqueles para os prótons  $\text{H}^1$  encontram-se na faixa de 2,18 a 3,45 ppm<sup>20</sup>. A proteção adicional observada nesses sinais dos prótons alílicos de **62a'** poderia então ser atribuída ao efeito anisotrópico do grupo ciclopropânico presente.

A multiplicidade nos sinais dos prótons  $\text{H}^1$  dos sistemas  $\mu^3$ -alílicos nos complexos correlatos mostrados na TABELA 5.3, por outro lado, está associada à proximidade dos ligantes fosfínicos presentes, conforme descrito nessa literatura.

Considerando os dados analisados acima, fica evidente que a molécula do complexo em estudo deve possuir uma estrutura diferente daquela atribuída ao complexo **62b**, tipo  $(\pi^3\text{-aza-alil})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ , podendo, por exemplo, apresentar uma estrutura binuclear de paládio(I) do tipo  $(\mu^3\text{-azaalil})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ . Conseqüentemente, o mecanismo de formação deste complexo **62a'** deverá ser, também, diferente daquele descrito para a formação do complexo **62b**<sup>11</sup>. Porém, não foi possível observar a estrutura do complexo **62a'** por meio de difração de raios-X, devido à dificuldade na obtenção de cristais apropriados, apesar das repetidas tentativas em diferentes solventes e condições. Entretanto, os dados de análise elementar encontram-se em concordância com aqueles esperados para esse complexo.

A partir das atribuições acima, e demais dados de IV e  $^1\text{H-RMN}$ , poderia propor-se um possível mecanismo (ESQUEMA 5.11) para a equação da reação de abertura anelar da azirina coordenada ao paládio do complexo **57a**, descrita anteriormente no ESQUEMA 5.10.

ESQUEMA 5.11



Este mecanismo tem seu início e algumas etapas semelhantes àquele anterior (ESQUEMA 5.9), onde duas moléculas de **57a** interagem para formar o intermediário **64a** que, por sua vez, se transforma em **64b** após dupla abertura dos anéis internos de três membros.

A transferência dos átomos de hidrogênio em **64b** para os átomos de paládio por via radicalar a partir da diidropirazina levaria igualmente à formação do intermediário **64c** que, após expulsão da pirazina **63a** geraria também as espécies radiculares de **64d**.

Neste ponto, de um modo diferenciado ao mecanismo anterior, as duas espécies radiculares de **64d**, por apresentarem pouca estabilidade, poderiam se ligar via elétrons desemparelhados, perfazendo uma ligação Pd-Pd, levando à estrutura **64e'** do ESQUEMA 5.11.

Neste intermediário bipiramidal trigonal, os átomos de paládio poderiam transferir os átomos de hidrogênio a eles ligados para os átomos de nitrogênio das moléculas de azirina rema-

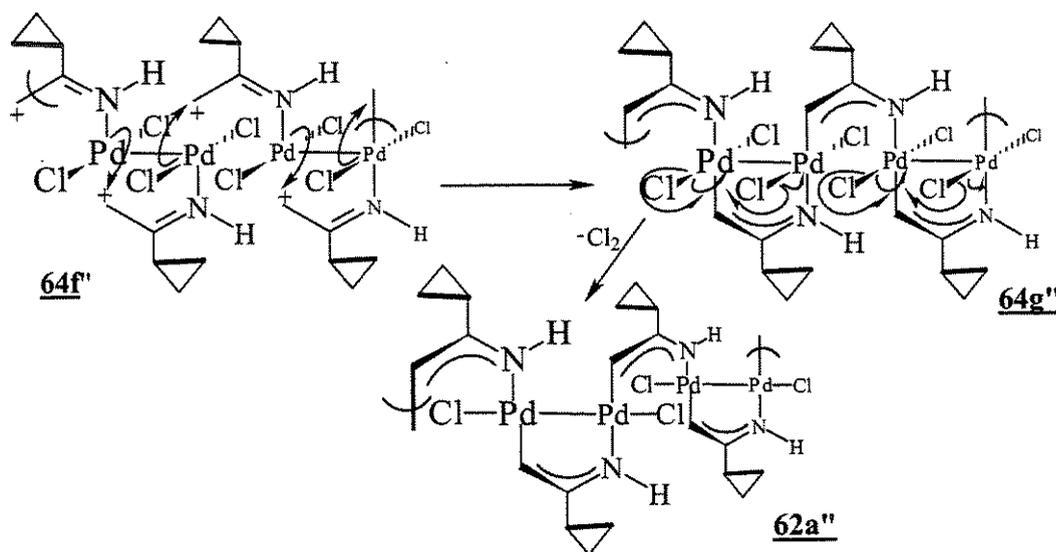
nescentes ainda complexadas<sup>30</sup>, levando à abertura anelar das mesmas e formação do intermediário **64f'**. Um processo de transferência de próton de um ligante para outro do mesmo complexo, envolvendo uma eliminação-β, intermediado pelo núcleo metálico de paládio, foi reportado por *Krüger et al*<sup>32</sup>, embora o mecanismo de transferência envolvendo o átomo de paládio nessas reações não tenha sido ali explicado.

Pela sua vez, **64f'** daria origem ao intermediário **64g'** com os dois grupos μ<sup>3</sup>-azaalílicos em ponte e os átomos de paládio com estrutura bipiramidal trigonal. Este sofreria, por sua vez, a expulsão de uma molécula de cloro, levando assim finalmente à formação do complexo **62a'**.

A eliminação de cloro em reações envolvendo complexos organometálicos de cloreto de paládio(II) foi observada e descrita anteriormente por *Maitlis et al*<sup>21</sup>. Mas, não foi possível constatar tal desprendimento de cloro nesta reação, por que à época esperava-se que o complexo com estrutura de **62a** fosse obtido, razão pela qual não se esperava que houvesse desprendimento deste gás a partir do meio reacional.

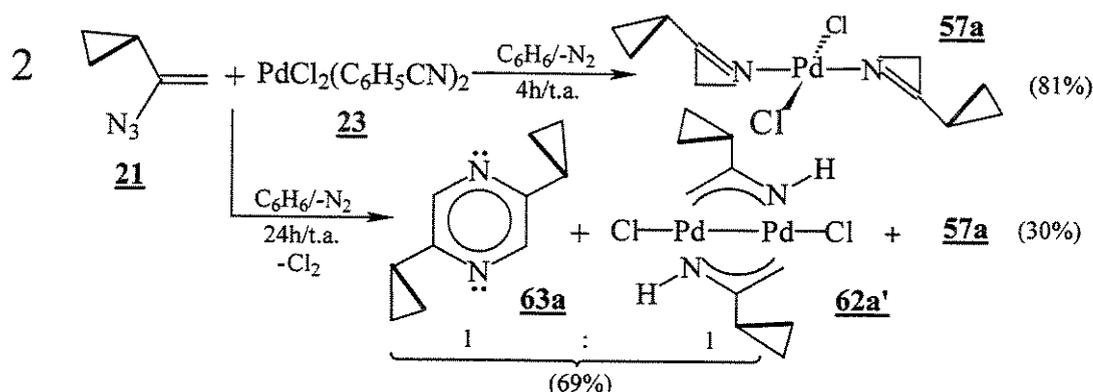
O elevado ponto de fusão do complexo **62a'** e sua baixa solubilidade sugerem, entretanto, que a estrutura desta molécula seja de elevado peso molecular, e provavelmente, de natureza polimérica. Neste caso, o intermediário **64f'** do ESQUEMA 5.11 poderia sofrer a interligação de modo concatenado, o que permitiria a formação do complexo na sua forma polimérica **62a''**, como mostrado pelo mecanismo descrito no ESQUEMA 5.12.

ESQUEMA 5.12



Com a intenção de se estudar e compreender melhor o mecanismo de abertura anelar da azirina complexada de **57a** descrita acima, reagiu-se diretamente o 1-azido-1-ciclopropileno **21** com o complexo **23** em benzeno (ESQUEMA 5.13), em condições idênticas às empregadas nas reações anteriores com a azirina **3a**. Nestas reações, realizadas à temperatura ambiente, observou-se imediata evolução de N<sub>2</sub> gasoso (30 min), obtendo-se como produto o complexo **57a** (81%) após 4 h. Quando agitada por 24 h, esta reação formou diretamente **62a'** (69%), separando-se também a pirazina **63a** (69%) da água mãe da reação.

ESQUEMA 5.13

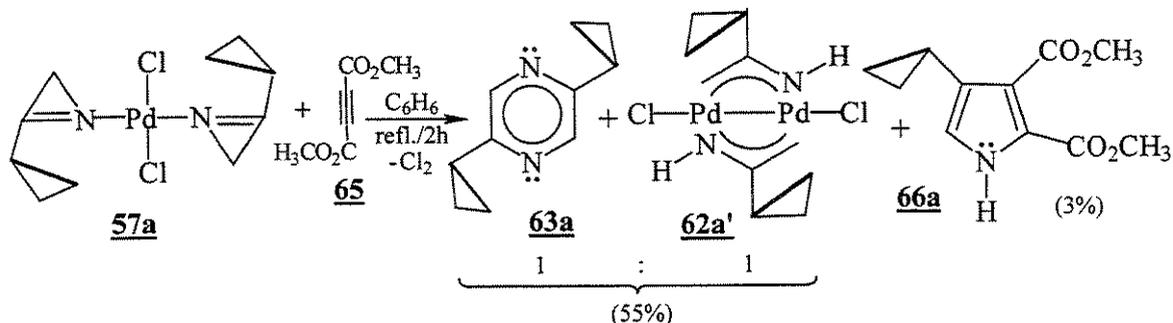


Observou-se, então, que a presença do complexo de paládio **23** provocou a diminuição da temperatura e do tempo necessários para o fechamento do anel da azirina **3a**, em um processo ca-talítico, permitindo o uso de solventes com menor ponto de ebulição do que o tolueno, nessas reações. Por outro lado, ficou comprovado que o complexo **62a'** não se forma diretamente a partir do vinilazido **21**, via um complexo tipo vinilnitreno com o paládio<sup>33</sup>, tendo que passar inicialmente pela formação do complexo de azirina **57a**, sofrendo posterior reação de abertura anelar.

A constatação da necessidade do fechamento do anel da azirina para posterior formação do complexo **62a'**, parece confirmar indiretamente o mecanismo anteriormente exposto, já que a formação destes depende da disponibilidade dos átomos de hidrogênio, que devem ser fornecidos pela diidropirazina do complexo intermediário **64b** para a posterior formação dos grupos  $\mu$ -aza-alílicos de **62a'**.

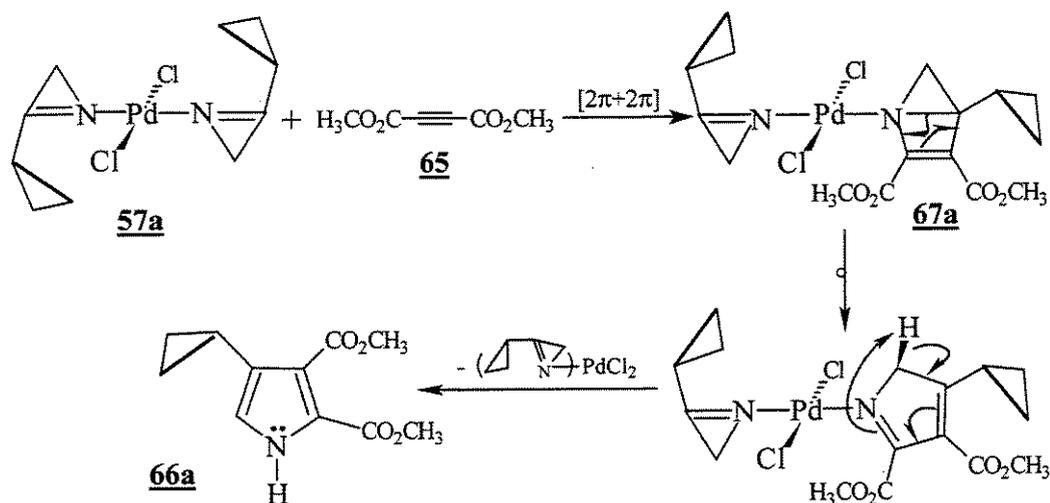
O refluxo de **57a** em benzeno por duas horas com quantidade equimolar de butinodioato de dimetila **65** levou novamente à formação do complexo **62a'** como produto principal (ESQUEMA 5.14), em proporções parecidas às da reação anterior.

ESQUEMA 5.14



Da água mãe, foi possível, ainda, separar por meio de CCD preparativa em alumina, o 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropilpirrol **66a** (3%), da pirazina **63a** formada. Este pirrol poderia formar-se, em princípio, através de um processo diferente que ocorreria paralelamente ao da formação de **62a'** e **63a**, como descrito no mecanismo parcial abaixo (ESQUEMA 5.15), que se assemelha, em parte, ao da reação anterior. Assim, a interação de uma das azirinas complexadas de **57a** com uma molécula de **65**, poderia perfazer inicialmente uma cicloadição tipo  $[2\pi+2\pi]$ , formando o tensionado anel bicíclico coordenado do complexo intermediário **67a**.

ESQUEMA 5.15



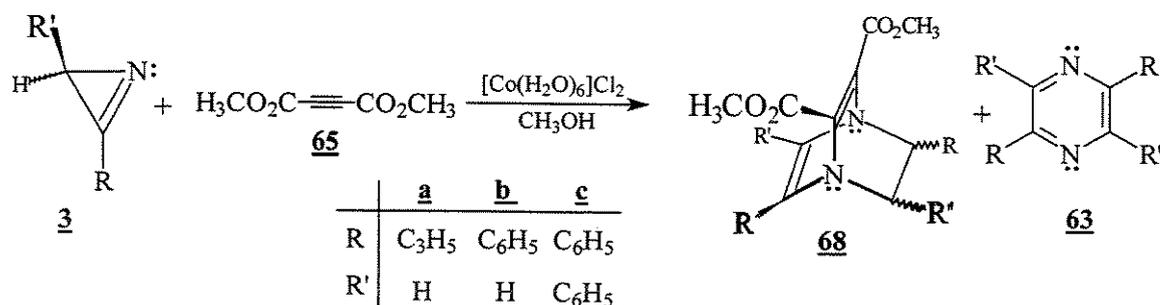
A quebra da ligação em ponte deste sistema tensionado poderia levar à formação do correspondente 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropil-4H-pirrol complexado, que poderia deste modo ser liberado pelo metal após sofrer o correspondente rearranjo, para formar **66a** como produto secundário desta reação.

Tentativas sem sucesso de reagir o complexo **62a'** com o acetileno **65** ou com o anidrido maléico sob refluxo em benzeno, mostraram que esta espécie de complexo é pouco reativa para este tipo de reação, nestas condições. Essa baixa reatividade foi também observada por *Schuchardt et al*<sup>11</sup> para o complexo **62b** em reações deste tipo.

### 5.3 - Reações de **3a** em presença de complexos de outros metais de transição

As reações de 2H-azirinas com o butinodioato de dimetila **65** em proporção de 2:1, usando-se excesso de metanol e em presença de quantidades catalíticas de dicloreto de hexaaquocobalto foram estudadas inicialmente por *Schuchardt et al*<sup>34</sup>. Porém, foi observado que alguns tipos de 2H-azirinas podem também formar compostos do tipo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68b,c** por meio desta reação (ESQUEMA 5.16), como demonstrado por *Schuchardt e Liese*<sup>35</sup> para a azirina **3b**.

ESQUEMA 5.16



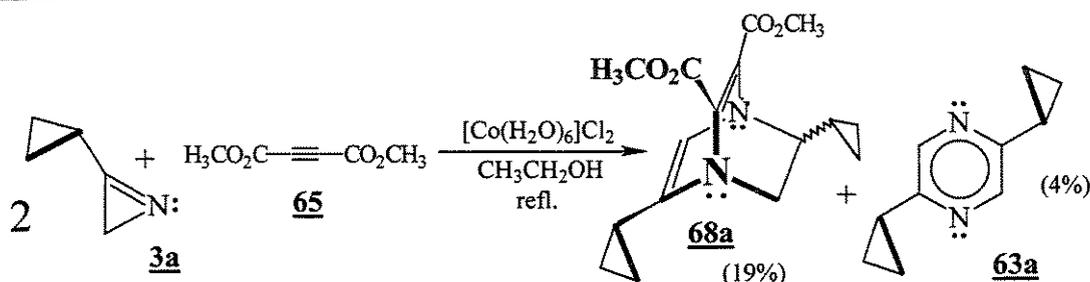
Tais produtos bicyclicos proviriam da cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  de **65** com uma molécula de 1,4-diidropirazina intermediária, proveniente da ciclodimerização da azirina **3** de partida, levando também à formação das 1,4-pirazinas **63** correspondentes. Mas, em ausência de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , a formação desses produtos bicyclicos não foi observada, o que aponta para a ação catalítica desse complexo nestas reações.

Tentativas de estender este tipo de reação para outras 2H-azirinas por esses autores, só foram bem sucedidas para **3c**, que formou **68c** com rendimento de 15%. Os autores<sup>35</sup> observaram também que a reação de **3b** com alcenos e outros alcinos não fornecem compostos bicyclicos do tipo **68**.

Quando empregado o complexo **23** ou ácidos de Lewis tais como, sais de zinco(II), de ferro(II) ou de mercúrio(II), em lugar do dicloreto de hexaaquocobalto, em reações com **3b**, foi obtida somente a correspondente 2,5-difenil-1,4-pirazina **63b** ou outros compostos<sup>35</sup>, mas não compostos bicíclicos como o **68**.

Com a finalidade de observarmos se este tipo de reação com **3a** leva também à formação de compostos bicíclicos semelhantes, preparou-se esta azirina em tolueno refluxando-se a seguir com o alcino **65** em proporção de 2:1 (ESQUEMA 5.17), em presença de dicloreto de hexaaquocobalto (10 mol%) dissolvido em etanol, a 80°C, durante 6 h.

ESQUEMA 5.17



Obteve-se assim o 2,3-dimetoxicarbonil-5,7-diciclopropil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68a** com rendimento de 19%, sob a forma de um óleo amarelo claro, denso e sensível ao calor.

Observou-se também, a formação de 4% da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina **63a** bem como misturas complexas de difícil separação de produtos, presumivelmente, provenientes da oligomerização e cooligomerização de **3a**, que não foram possíveis identificar.

Como a purificação de **68a** por recristalização a baixa temperatura não foi possível, tentou-se sua purificação por meio de CLC e de CCD preparativa, constatando-se a decomposição acentuada do mesmo em flo-

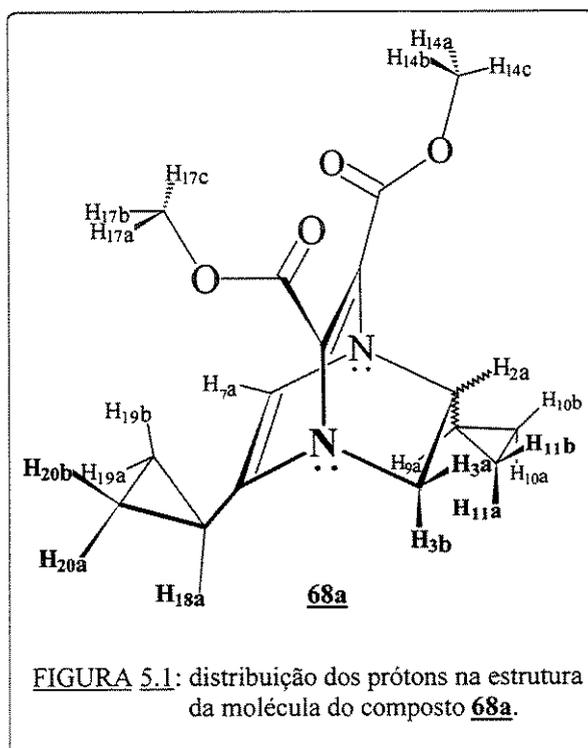


FIGURA 5.1: distribuição dos prótons na estrutura da molécula do composto **68a**.

risil ou em te a eluição. O uso de alumina neutra (grau de atividade III, segundo Brockmann) permitiu, entretanto, sua purificação, porém com decomposição parcial durante o procedimento de purificação.

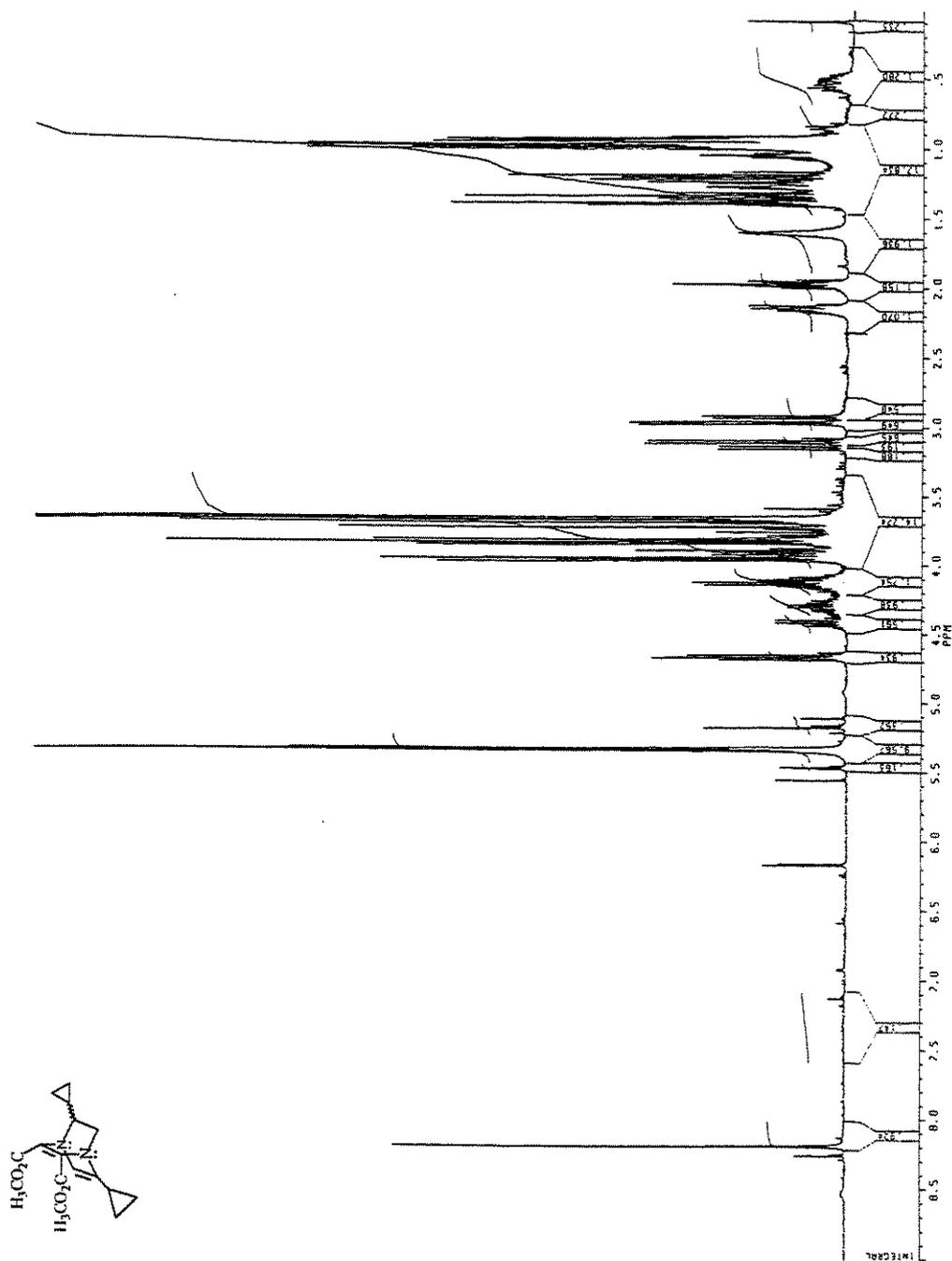


FIGURA 5.2: espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 400 MHz) de **68a** junto com pequena quantidade de **63a**, **65** e produtos de decomposição, em CCl<sub>4</sub>.

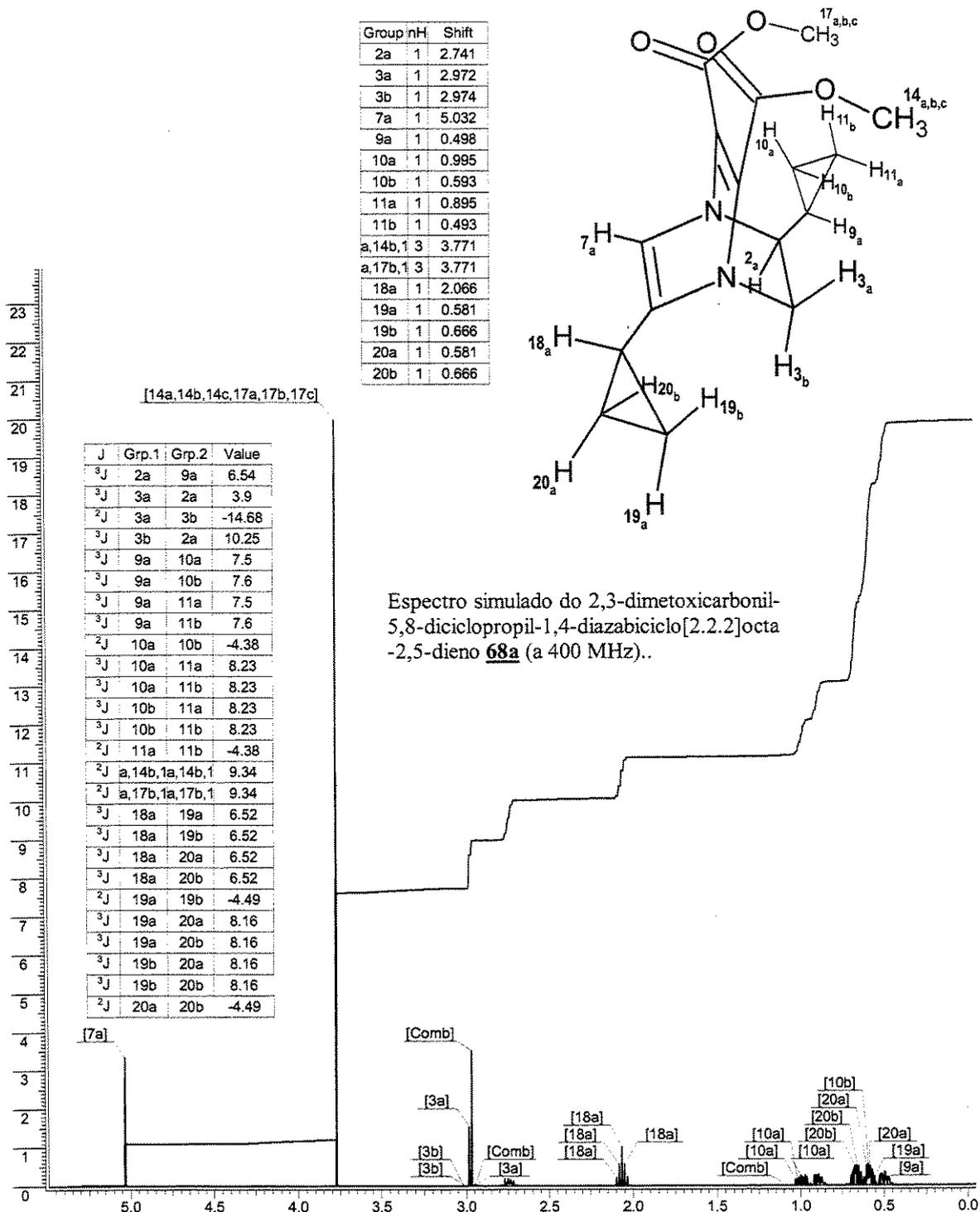


FIGURA 5.3: simulação do espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 400 MHz, δ e J em ppm) de **68a** com o programa ACD H-RMN-Generator<sup>36</sup>, após otimização das interações interatômicas na estrutura.

A identidade do composto bicíclico **68a** (FIGURA 5.1) foi estabelecida por meio de sua análise elementar, de seus espectros de **IV** (FIGURA A.25), de  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURA 5.2), pela comparação com os dados de  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURA C.35) da pirazina **63a** e do composto **68b**<sup>7</sup>, bem como pela comparação com uma simulação (FIGURA 5.3) do espectro de **68a**, gerado utilizando-se um programa gerador de espectros de  $^1\text{H-RMN}$  desenvolvido pela firma ACD<sup>36</sup>.

Porém, a dificuldade de obtenção do **68a** puro não permitiu a análise de sua estrutura por meio de análise elementar ou de difração de raios-X. Entretanto, a observação das absorções mais características em seu espectro de **IV**, em 3095 e 3004  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$ , ciclopropila), 1736  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ , -COOR) e 1625  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ , olefinico), bem como a ausência de uma banda forte e larga em  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-H}$ ), atestam a presença dos principais grupos funcionais existentes na molécula de **68a**.

O espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de **68a** a 400 MHz em  $\text{CCl}_4$  apresentado na FIGURA 5.2, apesar de complexo, permite observar com relativa facilidade os sinais de ressonância deste, em vista da boa separação dos mesmos\*. Os valores dos deslocamentos químicos para os prótons de **68a** e do espectro prótons simulado de **68a** se encontram listados comparativamente junto com alguns picos do composto **68b** na TABELA 5.4.

Entretanto, alguns dos sinais observados no espectro de  $^1\text{H-RMN}$  da FIGURA 5.2 devem pertencer também a produtos de decomposição que acompanham **68a** e seus possíveis isômeros ópticos, bem como à pequena quantidade de **63a** e do acetilenodimetildicarboxilato **65**. A presença da pirazina **63a** no espectro junto com os sinais de **68a**, se encontra caracterizada pelos picos em 8,19 ppm, correspondentes aos dois prótons aromáticos da pirazina e pelos picos na região de 1,14 a 1,46 ppm, que correspondem aos prótons dos anéis ciclopropânicos de **63a**. Outros sinais presentes no espectro, como alguns picos na região de 3,68 ppm, podem ser atribuídos aos prótons dos grupos metila de **65** bem como a outros produtos de decomposição de **68a** formados a partir, presumivelmente, da reação tipo retro Diels-Alder que pode ocorrer durante o processo de purificação por CLC em alumina neutra.

Na tentativa de se preparar mais **68a** repetiu-se esta reação, porém, empregando-se desta vez como solvente, metanol em lugar de etanol, conduzindo-se a reação também a refluxo por 16

---

\* A pequena quantidade de **63a** que acompanhou **68a** após a purificação por CLC pode ter sido formada também por meio de uma reação de retro Diels-Alder, catalisada pela fase estacionária utilizada.

TABELA 5.4: dados comparativos de deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$  em ppm), dos prótons dos compostos **68b**<sup>2</sup>, **68a** e de seu espectro simulado<sup>36</sup>.

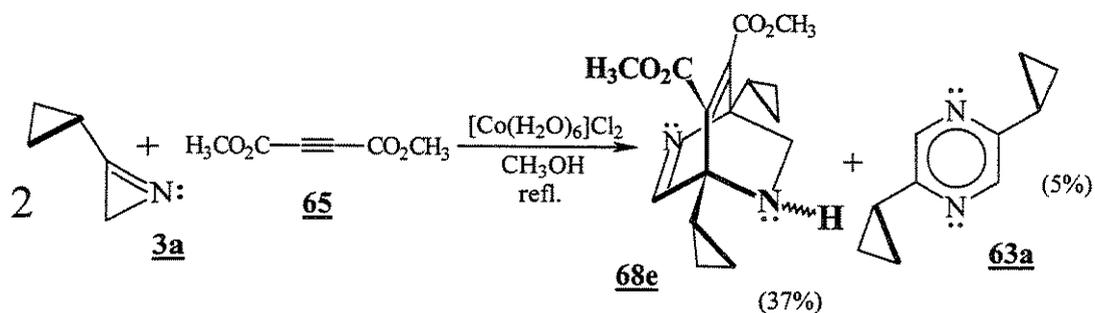
Próton	<b>68a</b> ♦	Simulação⊙	<b>68b</b> <sup>2</sup>
<b>H</b> <sub>2a</sub>	2,09-2,22 (m)	2,741(m)	4,77 (m)
<b>H</b> <sub>3a</sub>	3,07-3,19 (m).	2,972 (m)	3,14 (s)
<b>H</b> <sub>3b</sub>	2,88-3,02 (m).	2,974 (m)	3,22 (s)
<b>H</b> <sub>7a</sub>	5,35(s)	5,032 (s)	9,04 (s)
<b>H</b> <sub>9a</sub>	0,45-0,62 (m)	0,498 (m)	-----
<b>H</b> <sub>10a</sub>	0,82-1,14 (m)	0,995 (m)	-----
<b>H</b> <sub>10b</sub>	0,45-0,62 (m)	0,593 (m)	-----
<b>H</b> <sub>11a</sub>	0,82-1,14 (m)	0,895 (m)	-----
<b>H</b> <sub>11b</sub>	0,45-0,62 (m)	0,493 (m)	-----
<b>H</b> <sub>14a,b,c</sub>	3,68 (s)	3,772 (s)	3,61 (s) ou 3,66 (s)
<b>H</b> <sub>17a,b,c</sub>	3,68 (s)	3,772 (s)	3,61 (s) ou 3,66 (s)
<b>H</b> <sub>18a</sub>	1,92-2,09 (m)	2,066 (m)	-----
<b>H</b> <sub>19a</sub>	0,82-1,14 (m)	0,581 (m)	-----
<b>H</b> <sub>19b</sub>	0,82-1,14 (m)	0,666 (m)	-----
<b>H</b> <sub>20a</sub>	0,82-1,14 (m)	0,581 (m)	-----
<b>H</b> <sub>20b</sub>	0,82-1,14 (m)	0,666 (m)	-----
<b>H</b> <sub>aromat.</sub>	-----	-----	7,4-8,2 (m)

16 h. Separou-se do meio reacional nesta oportunidade um líquido viscoso que, após cromatografado por meio de CLC (alumina neutra, grau de atividade III, segundo Brockmann), forneceu o 2,3-dimetoxicarbonil-1,4-diciclopropil-5,7-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68e** na forma de um óleo amarelo-escuro (ESQUEMA 5.18), com rendimento de 37%, isolando-se também a pirazina **63a** com rendimento de 5%.

\* Os valores de  $\delta$  do espectro real de **68a** estão aqui apresentados dentro da região correspondente observada para cada absorção, enquanto que aqueles do programa simulador empregado se referem a valores centrados das correspondentes absorções fornecidas pelo próprio programa.

† O espectro fornecido por esta versão do programa simulador não leva em consideração a presença do solvente, calculando os deslocamentos químicos para uma molécula espacialmente otimizada.

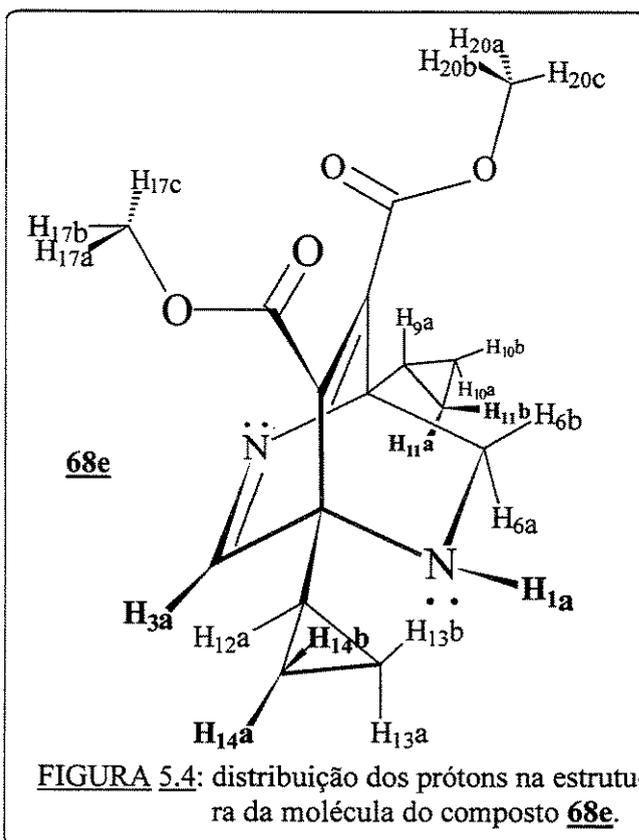
ESQUEMA 5.18



De modo análogo ao isolamento do composto bicíclico **68a**, uma pequena quantidade de produtos, presumivelmente de degradação pela ação da fase estacionária, acompanhou os isômeros ópticos de **68e** (FIGURA 5.4) após sua purificação por CLC e CCD preparativa, o que também dificultou a análise do seu espectro de  $^1\text{H}$ -RMN.

Acreditou-se, então, ter sido preparado apenas um pouco mais do biciclo **68a**, porém, o espectro de IV (FIGURA A.26) do composto isolado apresentou aspectos diferentes tais como uma absorção fraca em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , característica para  $\nu\text{N-H}$  de a-minas secundárias cíclicas<sup>15</sup>, além de duas outras absorções fortes em  $1638$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$  e outra média em  $2112\text{ cm}^{-1}$ , que são também típicas para a deformação axial da ligação dupla  $\text{C}=\text{N}$ . As absorções dos grupos ciclopropânicos,  $-\text{COOCH}_3$  e  $\text{C}=\text{C}$  no IV dessa molécula, se encontram também presentes.

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz de **68e** (FIGURA 5.5) somente foi possível



ser elucidado por comparação de seus deslocamentos químicos (TABELA 5.5) com os valores do espectro simulado (FIGURA 5.6) para esse tipo de estrutura, utilizando o programa simulador de espectros da firma ACD<sup>36</sup> anteriormente descrito.

Do mesmo modo que no caso do composto bicíclico **68a**, a dificuldade em isolar **68e** puro, bem como a impossibilidade de ser purificado por recristalização em baixas temperaturas não permitiu a sua análise elementar, nem a análise de sua estrutura por meio de difração de raios-X.

Por outro lado, o espectro de massa do composto bicíclico **68e** (FIGURA B.9) mostra a baixa intensidade do pico do íon molecular em m/e 304 (2,0%), refletindo a instabilidade deste íon nestas condições. Assim mesmo, a baixíssima abundância relativa dos picos observados na re-

TABELA 5.5: dados comparativos de deslocamentos químicos de  $^1\text{H-RMN}$ , ( $\delta$  em ppm), dos prótons do composto **68e** e de seu espectro simulado<sup>36</sup>.

Próton	<b>68e</b>	Simulação
H <sub>1a</sub>	Não observado*.	-0,637 (sl)
H <sub>3a</sub>	8,14 (s)	9,36 (s)
H <sub>6a</sub>	3,10 (s)	3,015 (ds)
H <sub>6b</sub>	3,10 (s)	3,017 (ds)
H <sub>9a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	1,093 (m)
H <sub>10a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,399 (m)
H <sub>10b</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▲</sup>	0,0 (m)
H <sub>11a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,299 (m)
H <sub>11b</sub>	Não observado*.	-0,1 (m)
H <sub>12a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	1,163 (m)
H <sub>13a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,772 (m)
H <sub>13b</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,373 (m)
H <sub>14a</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,672 (m)
H <sub>14b</sub>	0,0-1,08 (m) <sup>▼</sup>	0,273 (m)
H <sub>17a,b,c</sub>	3,72 (s)	3,763 (s)
H <sub>20a,b,c</sub>	3,72 (s)	3,763 (s)

\* O espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de **68e** foi obtido utilizando-se tetrametilsilano como padrão interno, sendo abrangida a região de 0 a 10 ppm, apenas.

▼ A faixa que vai de 0,0 a 1,08 ppm consiste em um multiplete largo que provavelmente contém os sinais da maior parte dos prótons ciclopropânicos devendo, de acordo com a simulação do espectro, incluir uma região abaixo do sinal do tetrametilsilano.

▲ Este valor deve coincidir ou ser muito próximo do tetrametilsilano.

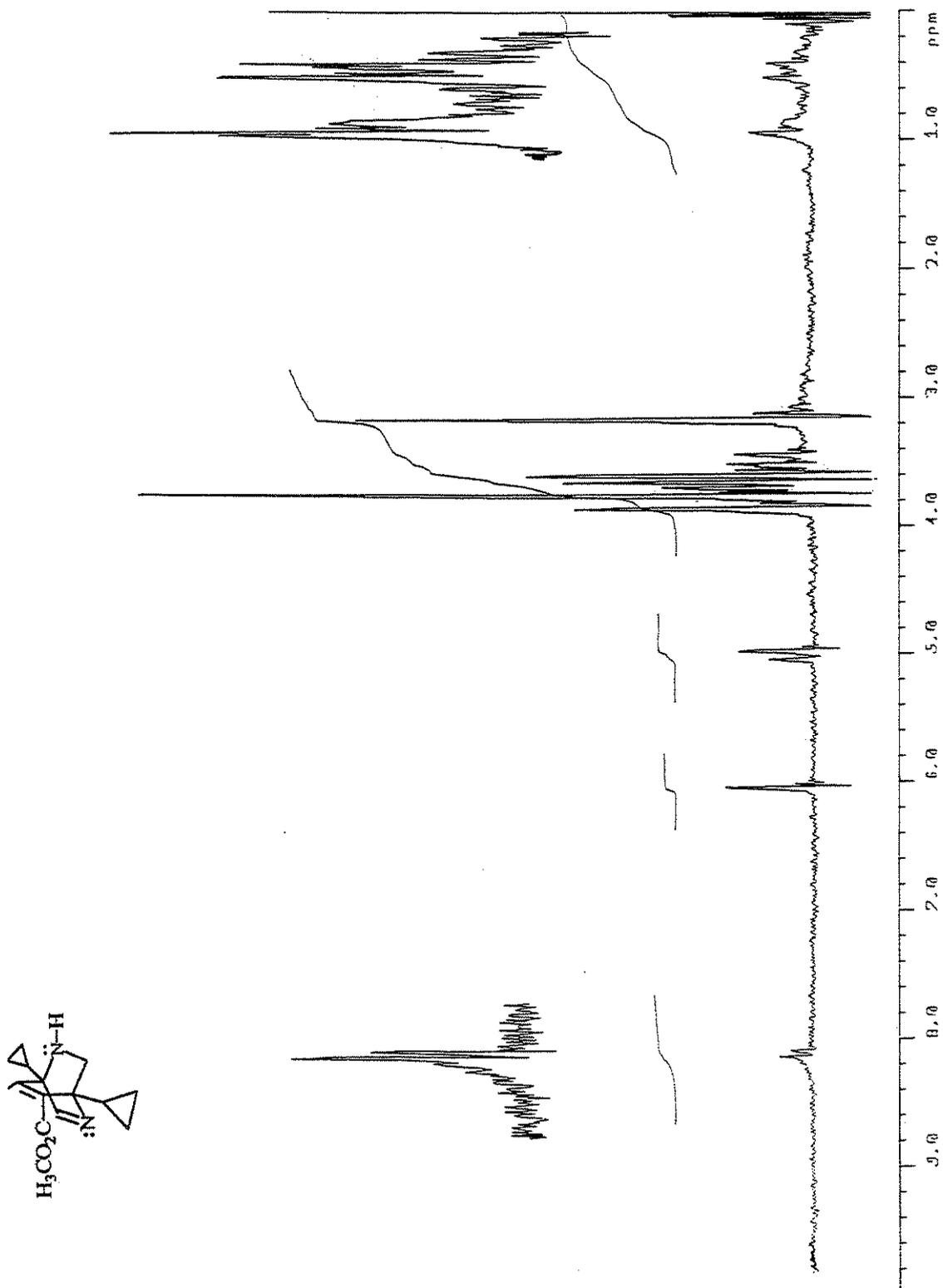


FIGURA 5.5: espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 80 MHz) de **68e** junto com pequena quantidade de **63a**, **65** e produtos de decomposição, em CCl<sub>4</sub>.

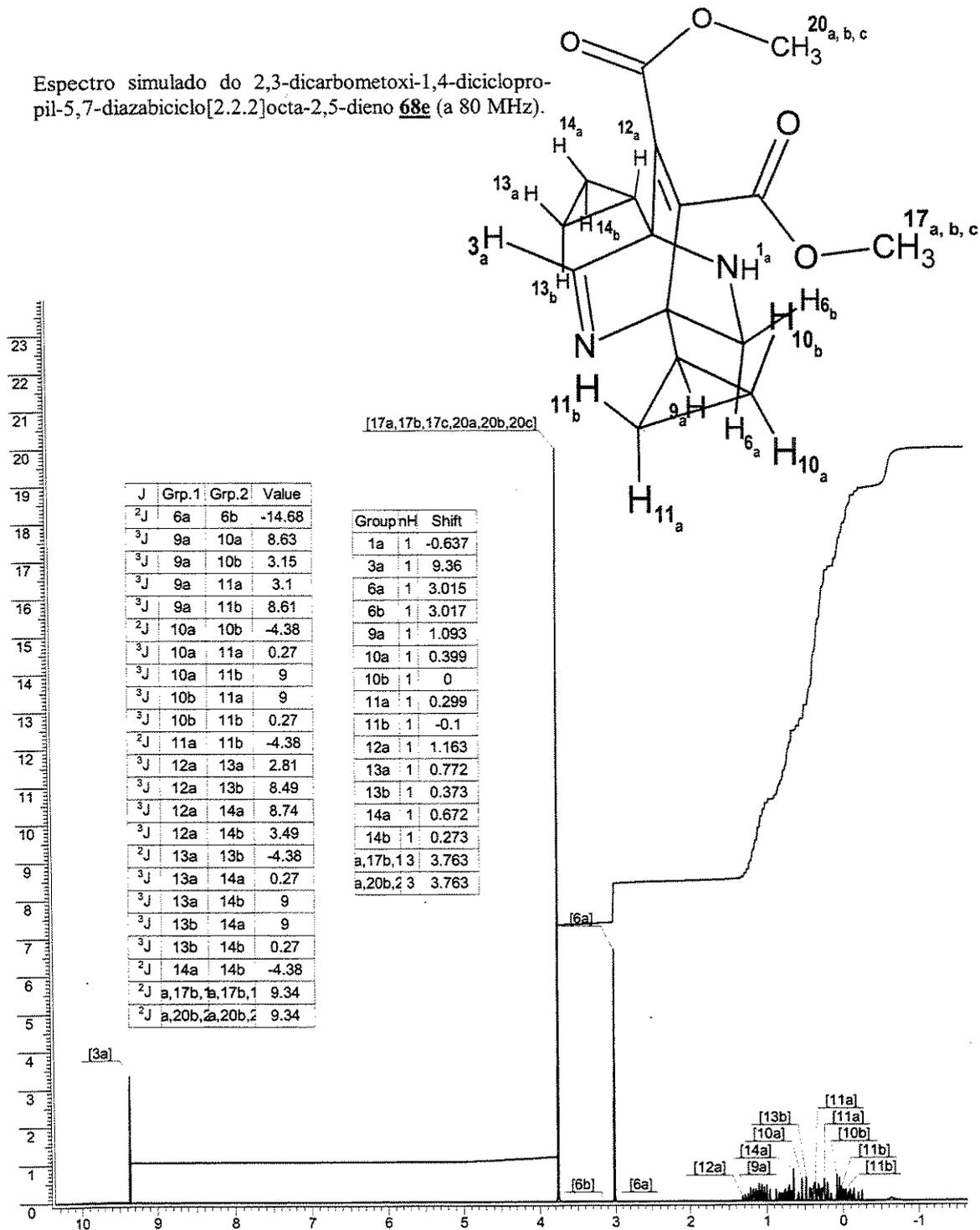


FIGURA 5.6: simulação do espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 80 MHz,  $\delta$  e  $J$  em ppm) de **68e** com o programa ACD H-RMN - Generator<sup>36</sup>, após otimização das interações interatômicas na estrutura.

gião entre o pico do íon molecular e o pico com m/e 174 (9,1%), atestam também a instabilidade desses importantes fragmentos iônicos, o que ainda dificulta a análise do resto do espectro. Alguns desses picos, com suas atribuições, se encontram listados na TABELA 5.6.

TABELA 5.6: dados selecionados do espectro de massa do composto bicíclico **68e**.

m/e	Ab. Relat.*	Atribuição
304	2,0	[M] <sup>+</sup>
288	0,7	[M - H, - CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
273	0,5	[M - OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
245	0,8	[M - COOCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
160	6,9	[M - H, - CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CC≡CCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , - H] <sup>+</sup>
143	42,9	[M - H - <b>63a</b> ] <sup>+</sup>

\* Relativo ao pico base= 100%.

A própria estrutura polifuncional de **68e**, bem como sua natureza instável, devem ser o motivo de sua degradação no espectrômetro de massa, sendo esta complexa e multifragmentada,

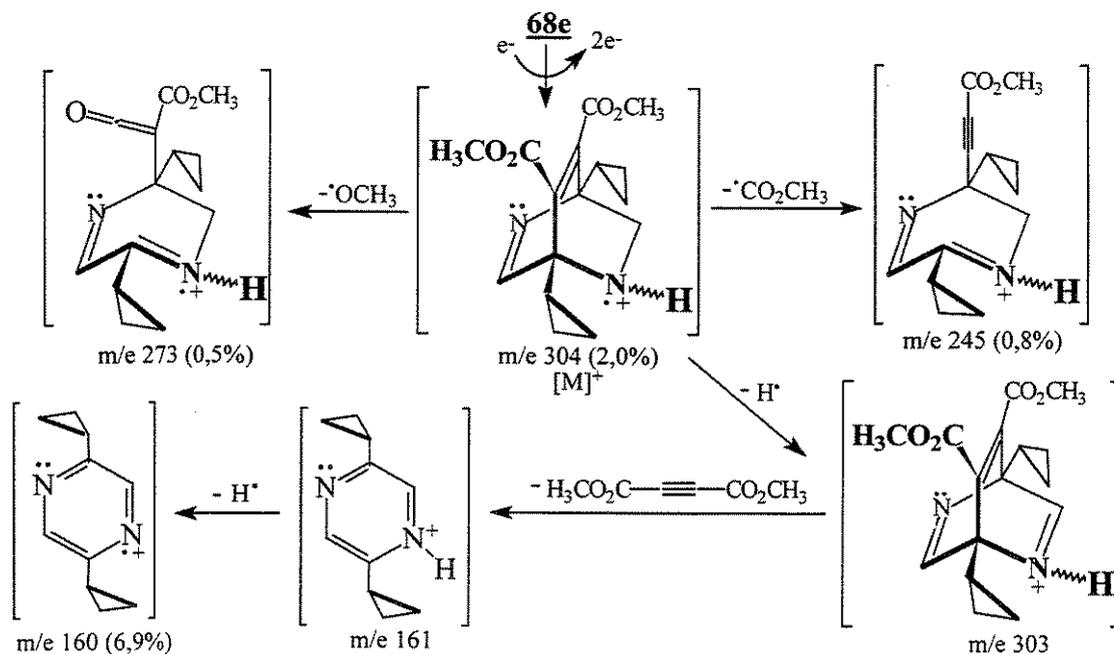
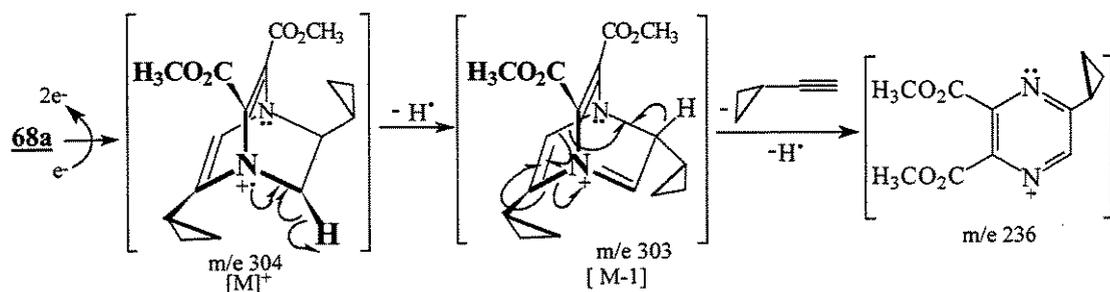


FIGURA 5.7: proposta de mecanismo de fragmentação da molécula do complexo **68e** sob o impacto de elétrons no espectro de massa.

o que também complica a análise do mesmo. Contudo, pode propor-se uma explicação para alguns dos fragmentos observados, como descrito na **FIGURA 5.7**. Assim sendo, o íon molecular pode perder um fragmento equivalente à massa de um grupo radicalar carbometoxi, gerando o pico com  $m/e$  245. Por outro lado, se o pico molecular perde um átomo de hidrogênio, gerando um íon com  $m/e$  303, este pode sofrer, através de um processo tipo retro Diels-Alder, a perda de um fragmento equivalente à massa de uma molécula de acetilodimetildicarboxilato, formando um fragmento com  $m/e$  161, não observado, que por perda de um átomo de hidrogênio poderia formar o íon com  $m/e$  160 (6,9%).

Além disso, a ausência de um pico em  $m/e$  236 referente à formação de um anel pirazínico por perda de um fragmento equivalente à massa da molécula de etinilciclopropano e de dois átomos de hidrogênio no espectro de massa (**FIGURA 5.8**), poderia ser uma evidência indireta adicional de que a estrutura para a molécula desse espectro não é aquela correspondente a **68a**, pois isto pode significar que os grupos ciclopropila se encontram ligados aos carbonos em ponte na estrutura bicíclica de **68e**. Tal expulsão do fragmento de etinilciclopropano poderia ocorrer, em princípio, através de uma reação tipo retro Diels-Alder.



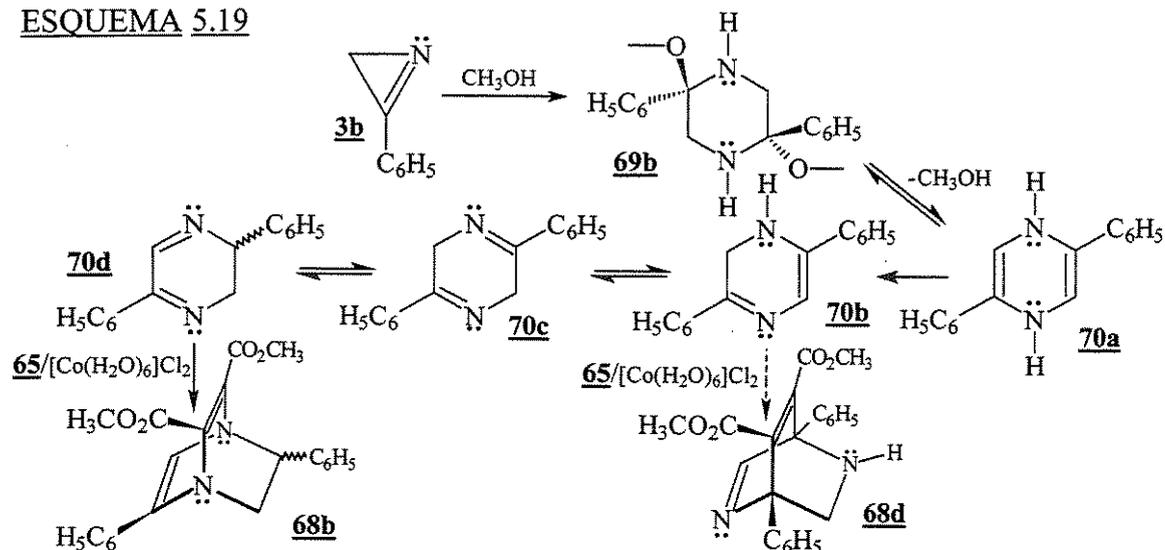
**FIGURA 5.8:** proposta de mecanismo de fragmentação parcial para a molécula do complexo **68a** sob o impacto de elétrons, em um espectro de massa hipotético.

Um possível mecanismo aventado<sup>7</sup> para a formação de **68b** (**ESQUEMA 5.19**), consistiria na reação de cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  do acetileno **65** com o intermediário 2,5-difenil-1,4-diazaciclo-exa-1,3-dieno **70d**, catalisada pelo dicloreto de cobalto<sup>8</sup>, embora não tenha sido descrito ali como ocorre tal ação catalítica. Por sua vez, **70d** teria sido originado a partir da ciclodimerização de duas moléculas de **3b** sob ação do metanol, formando **69b**. A subsequente elimi-

<sup>8</sup> Este mecanismo permite também explicar a formação da 2,5-difenil-1,4-pirazina **63b** que se forma neste tipo de reações, junto com **68b**.

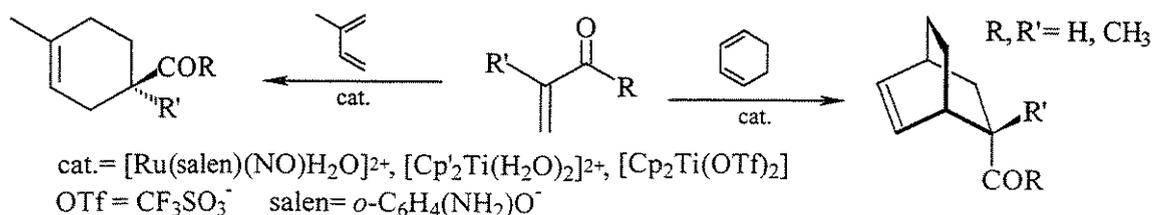
nação de duas moléculas de metanol levaria à formação da diidro-1,4-pirazina **70a**, que por sua vez poderia conduzir à formação dos isômeros **70b-70d**, em equilíbrio tautomérico. Segundo esse mecanismo, poderia também ocorrer uma reação de cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  de **70b** com **65**, formando o 2,3-dimetoxicarbonil-1,4-difenil-5,7-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68d**, não mencionado nesse trabalho<sup>7</sup>.

ESQUEMA 5.19



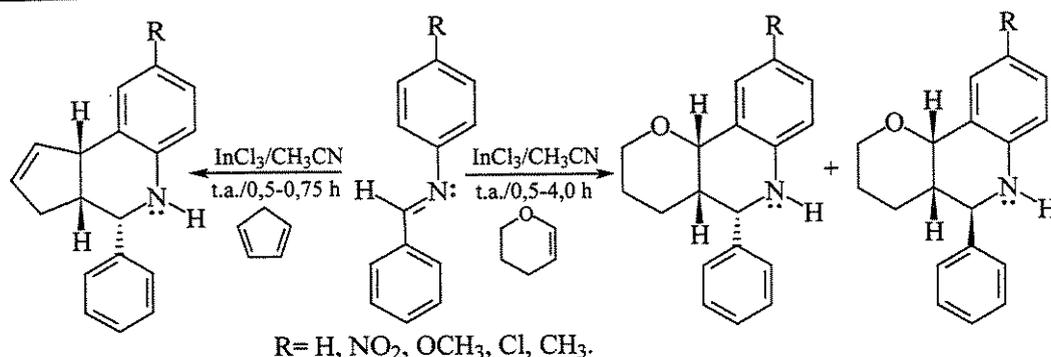
A catálise em reações tipo *homo* Diels-Alder promovidas por ácidos de Lewis, do tipo haletos de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou ainda, reagentes lantanídeos, sensíveis à água ou a solventes próticos, foi muito estudada<sup>37</sup>. Entretanto, catalisadores para reações de Diels-Alder com acidez equivalente ao  $\text{AlCl}_3$  ou ao  $\text{BF}_3$  (ESQUEMA 5.20), que não são destruídos pela água ou que possam ser utilizados em meio aquoso só foram descritos recentemente<sup>37</sup>. Tal tipo de catalisadores agiria, de acordo com os autores<sup>38</sup>, coordenando o grupo funcional oxigenado ( $\text{RCOH}$ ,  $\text{RCOR}'$  ou  $\text{RCO}_2\text{R}'$ ) ao metal de transição, através do qual ocorreria a retirada da densidade eletrônica das insaturações conjugadas, ativando ainda mais tais substratos para a reação.

ESQUEMA 5.20



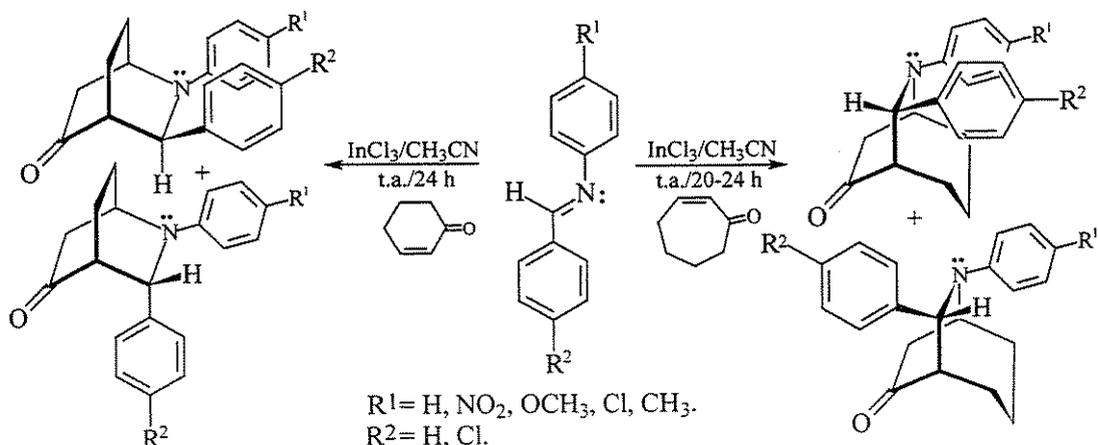
Por outro lado, *Babu e Perumal*<sup>39</sup> demonstraram a atividade catalítica do tricloreto de índio em reações de cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  de iminas aromáticas conjugadas, entre as quais, *N*-benzilidenoarilaminas com o 3,4-diidro-2H-pirano e o ciclopentadieno. Estes autores observaram, nestas reações (ESQUEMA 5.21), a formação dos correspondentes adutos de Diels-Alder com rendimentos que variaram de excelentes a moderados. Entretanto, nas reações, nas quais ocorreu a formação de mais de um produto foi observada também baixa seletividade.

ESQUEMA 5.21



Os mesmos autores observaram nestas reações que, frente ao ciclopentadieno, as iminas aromáticas conjugadas empregadas se comportavam como heterodienos. Mas, nas reações envolvendo o uso de cicloalcen-2-onas<sup>40</sup> frente às iminas aromáticas conjugadas, constataram, surpreendentemente (ESQUEMA 5.22), que as cetonas apresentavam baixa reatividade como dienófilos, agindo neste caso como dienos, fornecendo como produtos as correspondentes azabiciclo-[2.2.2]octanonas e azabiciclo[3.2.2]nonanonas.

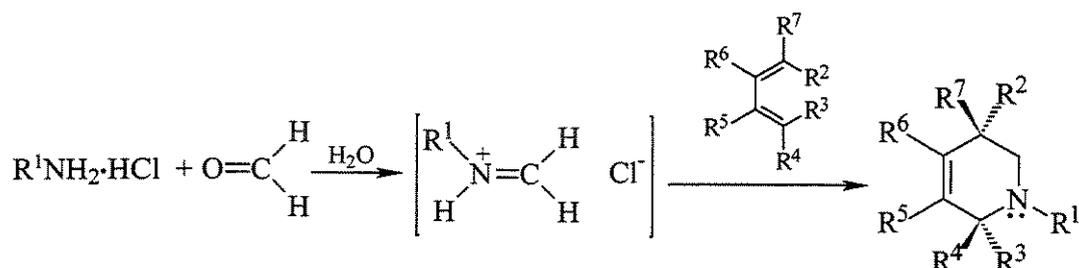
ESQUEMA 5.22



Nestas últimas reações, ficou evidenciado que a ação catalítica deve ocorrer pela coordenação do composto carbonilado ao metal, através da formação de um ânion dienolato coordenado intensamente ao tricloreto de índio, enquanto que as bases de Schiff agem como dienófilos.

Estudos de reações tipo *hetero* Diels-Alder de íons imínio gerados *in situ* por meio de reações de Mannich, a partir de hidrocloreto de amina e formaldeído, em meio aquoso, foram realizados por *Grieco et al*<sup>41</sup>. Estes autores observaram nestas reações que, mesmo iminas *N*-alquílicas não ativadas (ESQUEMA 5.23) foram reativas, com homodienos, quando protonadas.

ESQUEMA 5.23



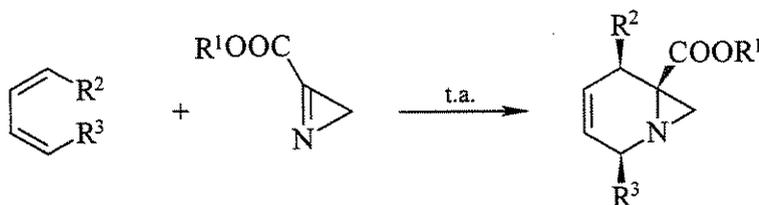
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Rend.	T (°C)	t (h)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	H	35%	55	42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	64%	35	48
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	59%	35	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	62%	55	96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	45%	25	23
CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	H	82%	25	03
H	-CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	H	44%	25	06
H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	40%	35	96

Em perfeito acordo com estas observações, estudos teóricos realizados por *K. N. Houk et al*<sup>42</sup> apontaram também que sais de imínio e outras espécies de heterodienófilos poderiam ter uma boa reatividade como dienófilos em reações tipo *hetero* Diels-Alder com o 1,3-butadieno.

Entretanto, 2H-azirinas com grupos retiradores de elétrons se comportam como bons dienófilos, mesmo em ausência de ácidos de Lewis ou catalisadores, perfazendo reações de Diels-Alder com dienos ricos em elétrons ou não, como demonstrado por *T. L. Gilchrist*<sup>66</sup> que in-

vestigou a reação de ésteres da 2H-azirina (ESQUEMA 5.24), observando boa reatividade, seletividade e completa regioseletividade nestas reações.

ESQUEMA 5.24



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Rend.
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> )-		50%
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		60%
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	43%
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub>	67%
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	-OCOCH <sub>3</sub>	28%
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>	51%
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H	42%

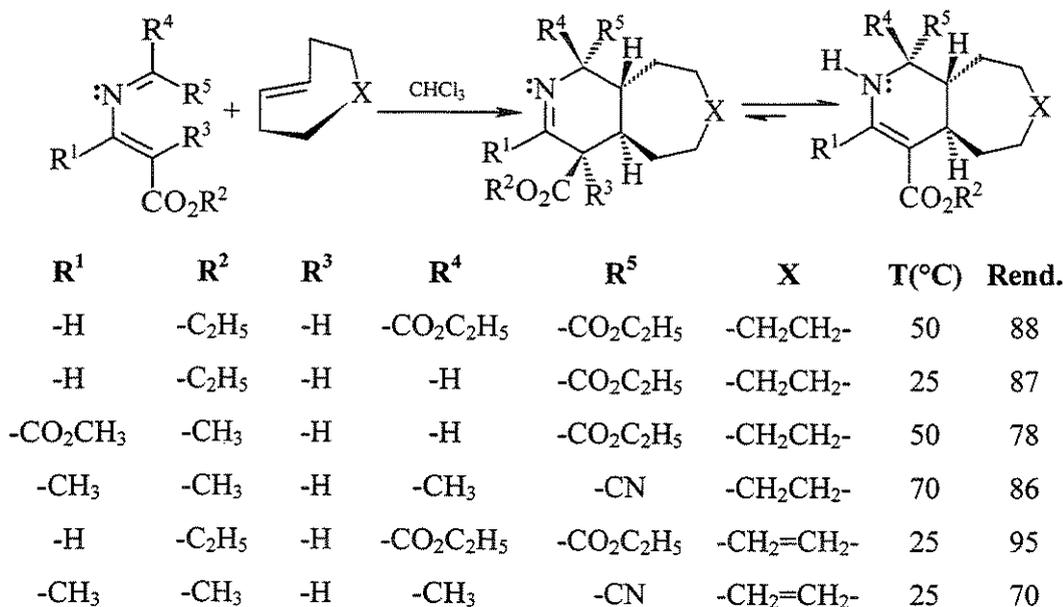
Reações tipo *hetero* Diels-Alder de demanda eletrônica inversa\*, de 2-azadienos deficientes em elétrons com alcenos tensionados e enaminas, foram exploradas por *F. Palacios et al*<sup>44</sup>, sendo observada, nestas reações, boa reatividade na formação de adutos cíclicos imínicos que tautomerizaram para enaminas (ESQUEMA 5.25).

Os autores apontaram também que alguns dos 2-azadienos empregados neste trabalho tiveram de ser utilizados sem ser isolados em função de sua labilidade frente às condições normais de purificação por cromatografia ou destilação.

Reações de Diels-Alder de azadienos com os mais variados dienófilos atraíram a atenção de muitos pesquisadores, principalmente pelo potencial que encerram para a síntese de compostos orgânicos biologicamente ativos, conforme pode ser observado em trabalhos tanto teóricos como experimentais<sup>45</sup>.

\* Reação de Diels-Alder em que o dieno é pobre e o dienófilo é rico em densidade eletrônica, em oposição às reações ditas de demanda eletrônica direta ou normal<sup>43</sup>.

ESQUEMA 5.25



Entretanto, o desenvolvimento deste tipo de reações foi relativamente lento devido à dificuldade em se preparar azadienos em função de sua peculiar instabilidade<sup>44</sup>. Sua utilização em reações de Diels-Alder de demanda inversa requer também grupos retiradores de elétrons, para que possam apresentar caráter eletrofílico. Em oposição, para torná-los ativos em reações diretas de Diels-Alder<sup>46</sup>, os azadienos precisam da presença de grupos fortemente doadores de elétrons.

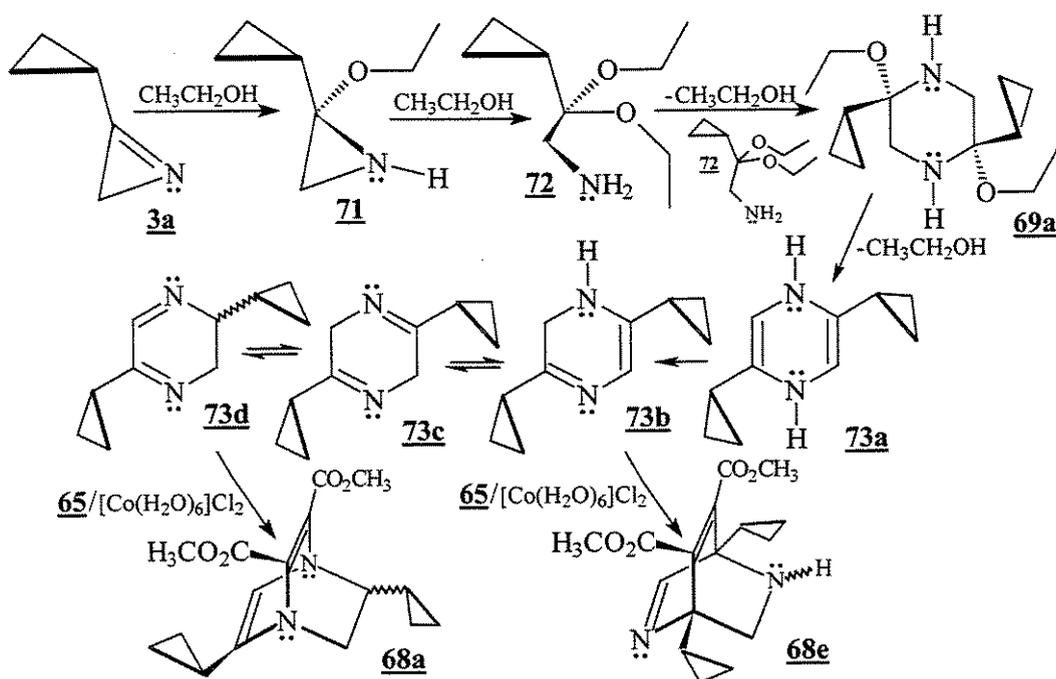
Estes autores assinalaram ainda que, nestas reações, os azadienos são menos reativos que os *homodienos*, relacionando isto ao fato das reações que envolvem azadienos serem pouco exotérmicas, bem como à elevada energia de ativação destas. Tais características foram relacionadas ao fato de os azadienos possuírem baixo nível de energia em seus orbitais HOMO, distanciando-se assim dos orbitais LUMO do dienófilo.

Considerando-se os aspectos acima expostos, para as reações dos ESQUEMAS 5.17 e 5.18, caso a reação seja catalisada através da complexação pela interação dos pares de elétrons do átomo de nitrogênio dos sistemas diênicos de **70b** e **70d** do ESQUEMA 5.19 com o cobalto, deverá ocorrer, a princípio, a desativação das ligações duplas conjugadas para tais reações de cicloadição direta [4π+2π]. Haverá assim, uma retirada da densidade eletrônica π nesses dienos pelo metal, o que dificulta a reação com o dienófilo **65**, que já é deficiente em densidade eletrônica, em função de seus grupos substituintes serem retiradores de elétrons.

Por outro lado, se ocorresse a coordenação do cobalto ao par de elétrons não ligantes do átomo de oxigênio de um dos grupos carboxilato de **65**<sup>+</sup>, a exemplo das reações de Diels-Alder de alguns dienófilos carbonilados em cicloadição com dienos frente a complexos de rutênio e titânio do ESQUEMA 5.20, poderia ocorrer uma polarização maior do dienófilo. Isso levaria a uma maior ativação do mesmo, favorecendo a cicloadição direta  $[4\pi+2\pi]$ . Assim, o complexo  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  poderia também coordenar-se a uma molécula de **65** após interagir com o dieno do tipo diimínico ou iminoenamínico, tais como **70d** e **70b**, respectivamente (ESQUEMA 5.19), embora neste caso o comportamento do cobalto, como ácido de Lewis, seja mais brando do que nos exemplos mencionados anteriormente.

Acredita-se, então, que a ciclodimerização de **3a** em etanol via abertura anelar da azirina, deva também iniciar-se através da formação do 2,2-dietoxi-2-ciclopropil-1-aminoetano **72** (ESQUEMA 5.26), levando posteriormente ao 2,5-diciclopropil-2,5-dietoxi-1,4-diazacicloexano **69a**, através de um processo semelhante àquele descrito no ESQUEMA 5.19 para a azirina **3b**<sup>7</sup>.

ESQUEMA 5.26

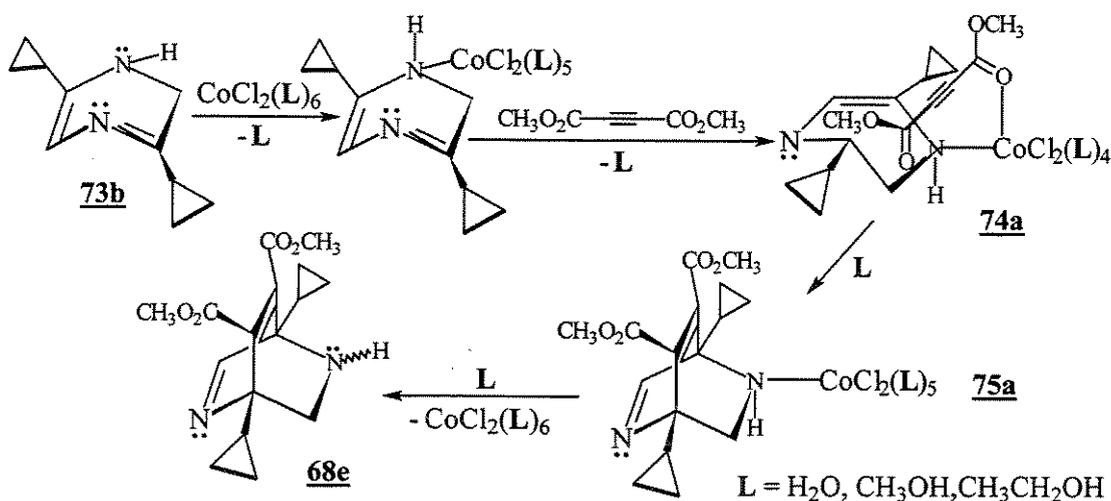


\* Reações de Diels-Alder de dienos ricos em elétrons em que o dienófilo contendo um grupo funcional carbonilado é coordenado por um ácido de Lewis, foram descritas inicialmente por *Danishefsky et al*<sup>47</sup>, estendendo também este tipo de reações para dienófilos do tipo iminas conjugadas. Estes autores foram, de acordo com *Molander e Rzasá*<sup>48</sup>, os primeiros a publicar reações tipo hetero Diels-Alder.

Subseqüentes perdas de moléculas de etanol devem ocorrer, com a eliminação de grupos etoxila e dos átomos de hidrogênio vizinhos, levando à formação das diidro-1,4-pirazinas intermediárias **73a-d**, a partir das quais deve formar-se também a pirazina **63a**.

Assim, uma das 2,4-diidropirazinas, **73b** por exemplo, agindo como 2-azadieno cíclico (ESQUEMA 5.27), poderia coordenar-se inicialmente ao cobalto pelo par de elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio mais básico do anel, formando o intermediário correspondente. A seguir, este intermediário coordenar-se-ia, também, à molécula do acetileno **65** pelo par de elétrons não ligantes da carbonila de um dos grupos carboxilato, formando o complexo intermediário **74a**<sup>^</sup>. A interação desses dois ligantes coordenados de **74a** deveria levar, então, a uma cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  em que o anel bicíclico formado permaneceria ainda coordenado ao metal pelo átomo de nitrogênio no intermediário **75a**, sendo posteriormente liberado para o meio reacional.

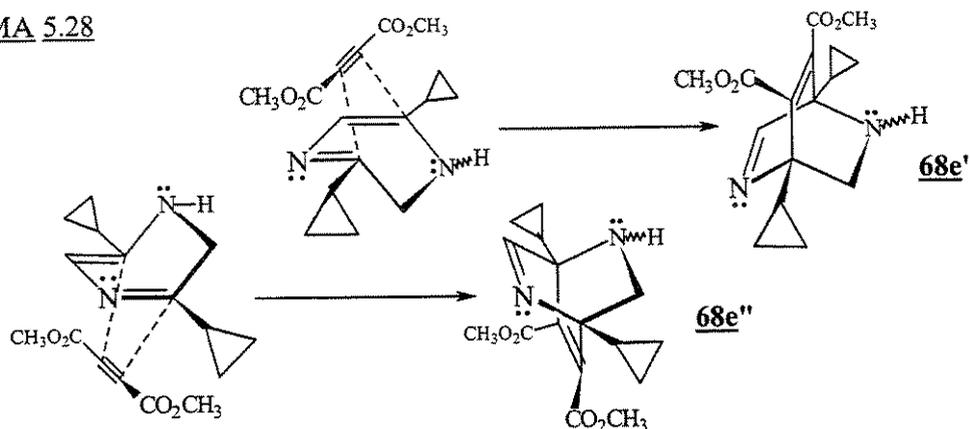
ESQUEMA 5.27



Este mecanismo pode permitir que a cicloadição  $[4\pi+2\pi]$  coordenada pelo cobalto conduza, em princípio, aos dois enantiômeros **68e'** e **68e''** esperados (ESQUEMA 5.28), através da aproximação do dienófilo por cima ou por baixo do plano do anel da 1,4-diidropirazina **73b** no complexo intermediário **74a**.

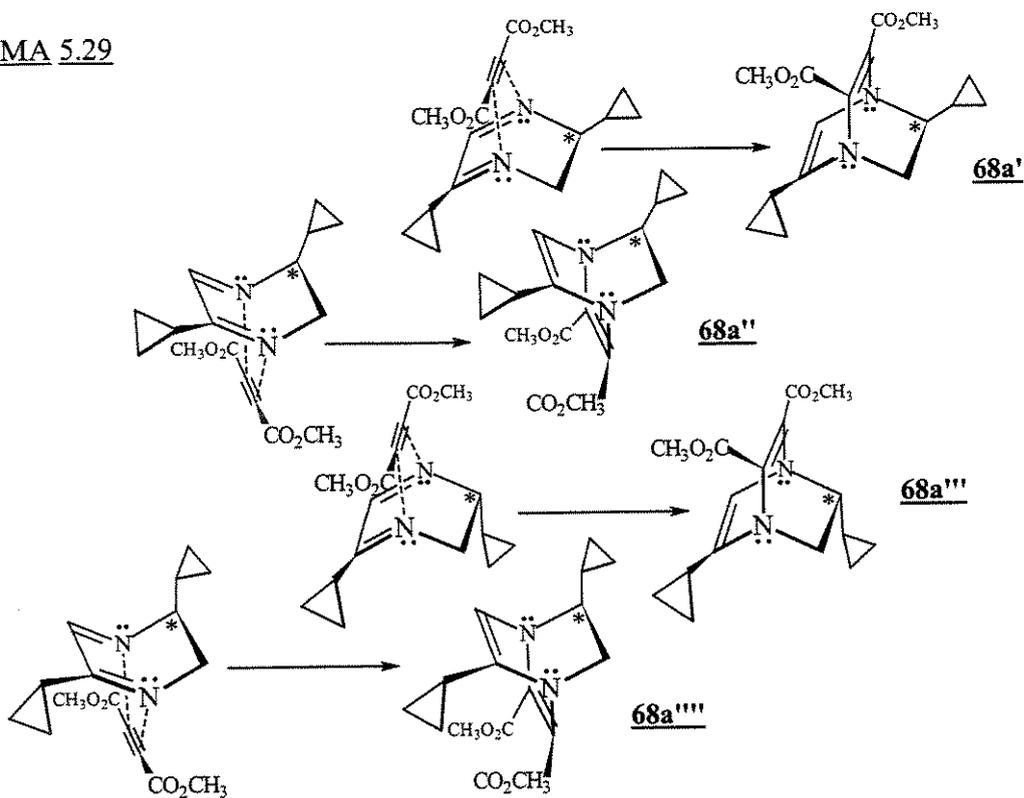
<sup>^</sup> A complexação de ésteres com metais de transição é conhecida desde a descoberta das reações de talação de compostos aromáticos com grupos substituintes oxigenados, inclusive ésteres, realizadas por Taylor *et al*<sup>49</sup>, onde o tálio era posteriormente substituído facilmente por outros grupos no anel aromático. Faller e Ma<sup>38</sup> observaram, mais recentemente, evidências da complexação ocorrer pelo par de elétrons não ligantes da carbonila do grupo carboxilato, estudando a formação de complexos de ésteres e compostos carbonilados com ácidos de Lewis de metais de transição.

ESQUEMA 5.28



Por outro lado, uma aproximação análoga de **65**, da molécula da 1,4-diidropirazina **73d**, que além dos dois centros estereogênicos apresenta um de quiralidade, deve permitir a formação, pela reação  $[4\pi+2\pi]$ , de dois racematos a partir de seus enantiômeros, como descrito no ESQUEMA 5.29.

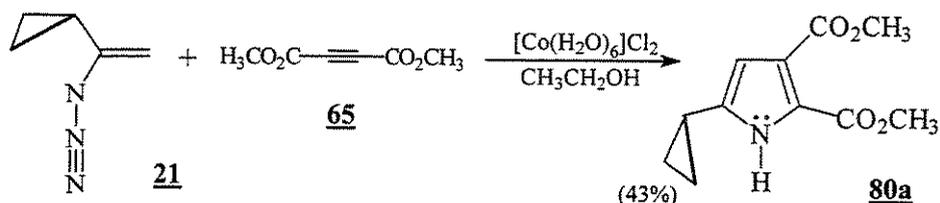
ESQUEMA 5.29



Na tentativa de se encontrar mais informação para esclarecer o mecanismo acima, repetiu-se a reação usando-se diretamente o azidovinil **21** em lugar da azirina **3a**. Obteve-se, então, o 2,3-di-

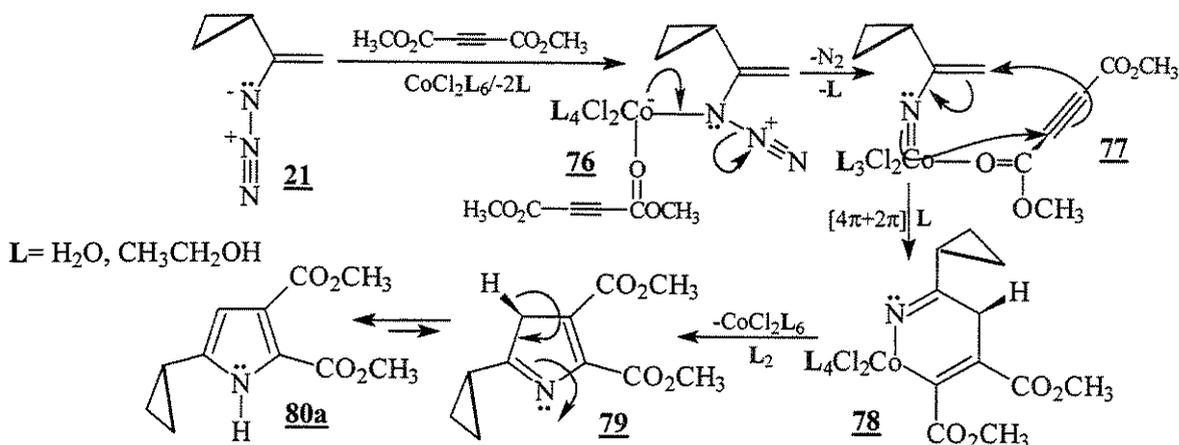
carbometoxi-5-ciclopropilpirrol **80a** com rendimento de 43% (ESQUEMA 5.30), bem como misturas complexas de cooligômeros não identificados em pequena proporção, mas não foi observada a presença de **68a** ou **63a**. A existência deste pirrol pressupõe que a azirina **3a** não se forma após a coordenação de **21** ao metal.

ESQUEMA 5.30



Acredita-se, entretanto, que uma molécula de **65** tenha também se coordenado ao metal formando o complexo intermediário **76** do ESQUEMA 5.31. A subsequente eliminação de  $\text{N}_2$  deve levar à formação do nitreno coordenado do complexo intermediário **77**, em que ocorre a interação deste com a molécula de **65** coordenada. Esse modo de interação das moléculas de nitreno e alcino coordenados permitiria a formação do complexo intermediário **78\***, presumivelmente através de um processo de cicloadição  $[4\pi+2\pi]$ . Este intermediário levaria, por sua vez, à formação do 2,3-dicarbometóxi-5-ciclopropil-4H-pirrol **79** por eliminação do metal que, após tautomerização, deve formar o pirrol **80a**.

ESQUEMA 5.31

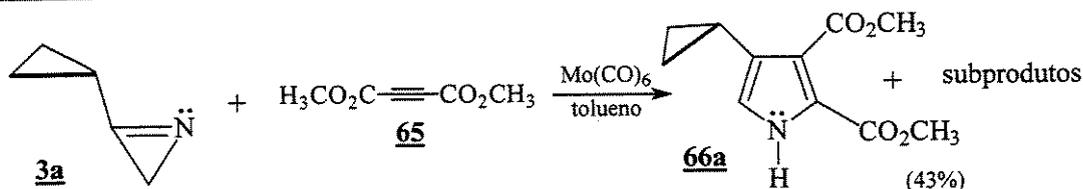


\* A interação entre um carbeno e um alcino, quando complexados a um metal de transição, pode levar<sup>50</sup> à formação de um complexo tipo metalacicloalcano. Embora não observado na literatura, é possível aventar tal mecanismo para a interação entre um nitreno e um alcino coordenados nessas condições.

Tal mecanismo leva a inferir que o cobalto não teve capacidade de catalisar o fechamento do anel de azirina, sugerindo uma forte interação do nitreno complexado em **77** com o metal, o que permitiria a interação de uma molécula coordenada do alcino **65** com o nitreno complexado, levando à formação do pirrol **80a**. Um mecanismo de formação de nitrenos complexados semelhantes ao intermediário **77**, porém, formados a partir da abertura anelar de azirinas sob ação de  $\text{Mo(CO)}_6$ , já foi proposto por *Alper et al*<sup>50</sup>.

Com a finalidade de verificar se esta abertura anelar e formação do nitreno complexado do intermediário **77** também ocorria na presença de  $\text{Mo(CO)}_6$ , reagiu-se **3a** recém preparada, com o alcino **65** em proporção de 1:2 em tolueno (ESQUEMA 5.32). Obteve-se como produto o 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropilpirrol **66a** com rendimento de 43%, bem como misturas complexas, presumivelmente de outros cooligômeros, não identificados.

ESQUEMA 5.32



O pirrol **66a** foi facilmente distinguido de seu isômero **80a** (ESQUEMAS 5.30 e 5.32) por comparação de seus espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURAS C.35 e 38), onde os valores de deslocamentos químicos de seus hidrogênios ligados ao anel de pirrol se encontram diferenciados, como pode ser constatado na TABELA 5.7.

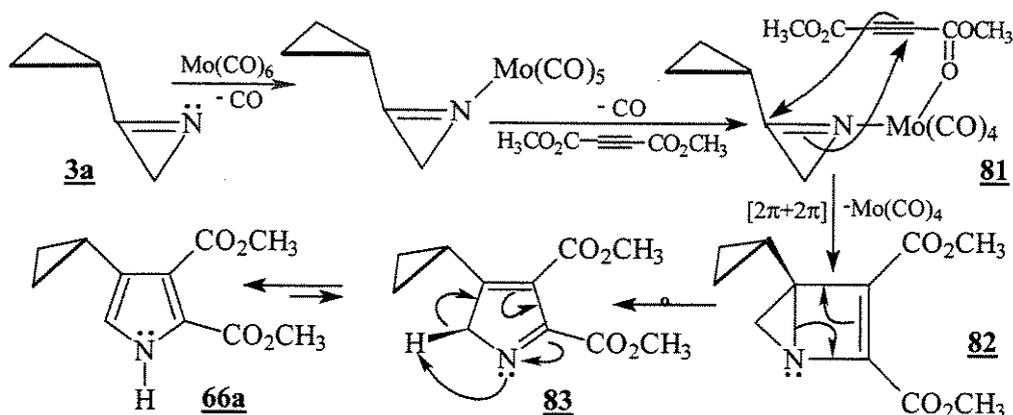
TABELA 5.7: dados comparativos de deslocamentos químicos de  $^1\text{H-RMN}$ , ( $\delta$  em ppm) de alguns hidrogênios dos pirróis **80a** e **66a**, em  $\text{CCl}_4$ .

Próton	<b>80a</b>	<b>66<sup>a</sup></b>
$\text{C}_3\text{H}_5$	0,70-1,78 (m, 5H)	0,60-2,08 (m, 5H)
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	3,71 (s, 3H)	3,74 (s, 3H)
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	3,89 (s, 3H)	3,80 (s, 3H)
$\text{C}^4\text{-H}$	6,06-6,17 (m, 1H)	---
$\text{C}^5\text{-H}$	---	6,42-6,47 (m, 1H)
N-H	10,15 (sl, 1H)	10,08 (sl, 1H)

Enquanto o hidrogênio C<sup>4</sup>-H de **80a** aparece como um multiplete em  $\delta = 6,06-6,17$  ppm, o hidrogênio C<sup>5</sup>-H de **66a** se apresenta como multiplete em campo mais baixo ( $\delta = 6,42-6,47$  ppm), mostrando a proximidade desse hidrogênio do átomo de nitrogênio do anel pirrólico.

Nessa reação, a azirina **3a** e o alcino **65**, coordenados ao átomo de molibdênio no intermediário **81**, teriam reagido seguindo um mecanismo de cicloadição  $[2\pi+2\pi]$ , formando inicialmente o 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropil-1-azabicclo[2,1,0]pent-2-eno **82** (ESQUEMA 5.33). Este sofre a abertura da ligação em ponte, para fornecer o 5-dicarbometoxi-3-ciclopropil-2H-pirrol **83**, que por sua vez, tautomeriza para formar **66a**.

ESQUEMA 5.33



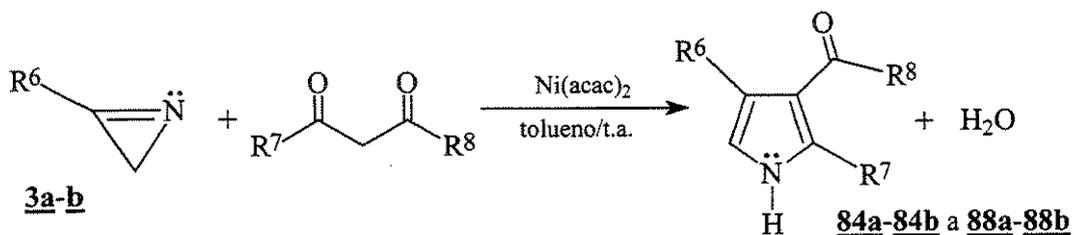
Este tipo de mecanismo já foi descrito por *Heimgartner et al*<sup>51</sup> para reações de azirinas com o acetileno **65** e outros alcinos, em presença de Mo(CO)<sub>6</sub>, levando também à formação de pirróis e de 2H-pirróis substituídos, com rendimentos igualmente baixos.

Com o objetivo de estudarmos melhor a reatividade da azirina **3a** e de modo a acrescentar informações já existentes para outras azirinas, realizou-se comparativamente uma série de reações (ESQUEMA 5.34) nas quais reagiu-se **3a** com cetonas diferentes ativadas, na presença de quantidades catalíticas de acetilacetato de níquel.

Os produtos destas reações, já bem conhecidas<sup>7</sup>, são pirróis substituídos que são preparados de um modo fácil e eficiente. Obtiveram-se assim os pirróis **84a-88a** correspondentes à azirina **3a**, porém, com rendimentos inferiores àqueles descritos na literatura para a azirina **3b**<sup>52</sup>.

O mecanismo de formação destes pirróis se encontra já bem estabelecido<sup>7</sup>, sendo em parte semelhante àquele descrito no ESQUEMA 5.33 para a reação da azirina **3a** com o acetileno **65** em presença de Mo(CO)<sub>6</sub>. Uma molécula de azirina e uma de cetona ativada coordenam-se ao áto-

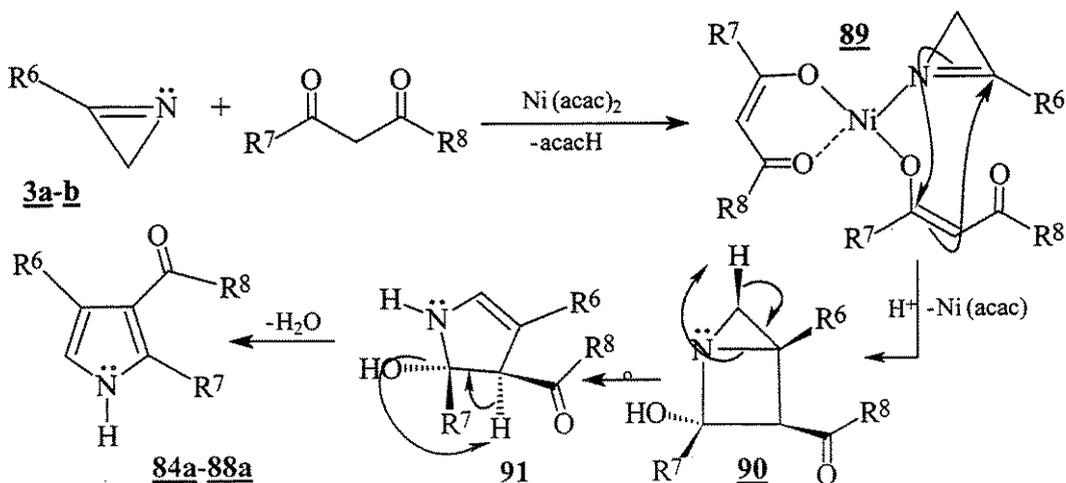
ESQUEMA 5.34



Rend.	R <sup>6</sup> = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>6</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>7</sup>	Rend. <sup>7</sup>
39%	<b>84a</b>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	<b>84b</b>	100%
21%	<b>85a</b>	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		<b>85b</b>	100%
18%	<b>86a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	<b>86b</b>	100%
7%	<b>87a</b>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>87b</b>	100%
5%	<b>88a</b>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>88b</b>	50%

mo de níquel do Ni(acac)<sub>2</sub> deslocando uma molécula de acetilacetona (ESQUEMA 5.35) e per-fazendo o complexo intermediário **89**. A interação [2π+2π] dos reagentes coordenados leva à formação do intermediário bicyclico **90** que, após quebra da ligação em ponte e migração do pró-ton vizinho para o nitrogênio, forma a pirrolina **91**. A desidratação desta última pode formar os pirróis **84a-88a** correspondentes.

ESQUEMA 5.35



Os rendimentos mais baixos observados para as reações de **3a**, quando comparados a **3b**, se devem presumivelmente, às menores concentrações empregadas desta azirina, em função das condições peculiares necessárias ao método de seu preparo. Além disso, as correspondentes reações de **3b**<sup>7</sup> foram executadas em acetona, o que implica em uma maior polaridade do meio reacional.

Finalmente, neste tipo de reação a azirina **3a**, deve ser menos reativa que **3b**, provavelmente, devido às características dos correspondentes grupos substituintes destas duas azirinas. O grupo fenila pode fazer uma interação conjugativa mais eficiente e intensa que a *homoconjugação* do anel ciclopropânico com a dupla C=N de **3a**, o que deve permitir uma maior ativação desta dupla em **3b**.

Cabe mencionar ainda, que os derivados ciclopropânicos sintetizados e descritos neste capítulo são inéditos, haja vista que a azirina **3a**, até então, não havia sido explorada em síntese orgânica, devido às dificuldades em preparar e isolar estes compostos.

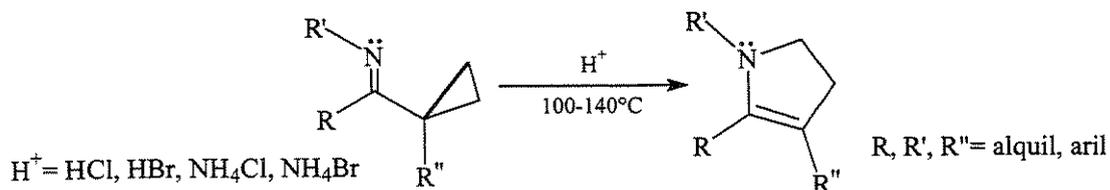
#### **5.4 - Abertura dos anéis ciclopropânicos da pirazina **63a****

O anel ciclopropânico dos diferentes compostos sintetizados e reagidos ao longo deste trabalho, nas diferentes condições anteriormente descritas, se comportou apenas como um grupo substituinte alquila qualquer, mantendo-se fechado, a exceção da bromação dos compostos **12** e **17** (ESQUEMAS 2.28 e 2.32), respectivamente.

Restou, então, a possibilidade de tentar-se reações de abertura do anel ciclopropânico de alguns dos produtos até aqui preparados. A escolha recaiu na pirazina **63a**, em função da facilidade de ser preparada, de suas características estruturais e dados espectroscópicos relativamente simples e da disponibilidade de reagentes à época.

Como ponto de partida, tentar-se-ia a abertura dos anéis ciclopropânicos de **63a** seguindo-se uma proposta de *Stevens*<sup>53</sup> para a síntese de alcalóides na qual, eles partiram da reação de substratos contendo grupos ciclopropilimina (ESQUEMA 5.36), reagindo-os com ácidos halídricos e outros, ou com seus sais de amônio. Tal tipo de reação levaria esses substratos à formação de enaminas cíclicas de cinco membros e pirrolinas.

ESQUEMA 5.36

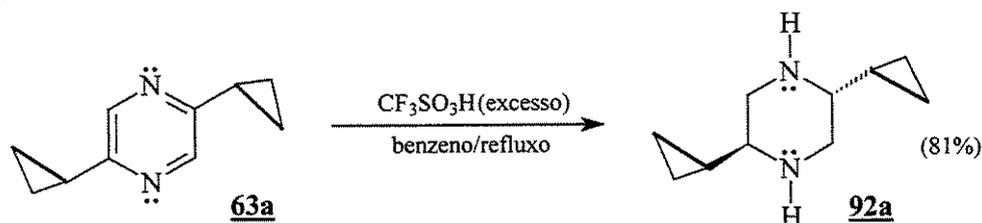


Estas reações tinham sido fundamentadas por sua vez, em trabalhos desenvolvidos por *Cloke et al*<sup>54</sup>, que também investigaram a abertura do anel ciclopropânico de arilciclopropiliminas e seus sais de tipo cloreto, pelo calor, para formar as correspondentes pirrolinas ou seus sais de cloreto de pirrolínio. Tal tipo de abertura anelar guarda também um estreito paralelismo com a abertura do anel ciclopropânico do vinilciclopropano para formar ciclopenteno, que foi já intensamente estudado<sup>55</sup>.

Assim sendo, tentou-se, inicialmente, a reação da pirazina **63a** com excesso de ácido trifluoracético em  $CH_2Cl_2$ , à temperatura ambiente ou sob refluxo, mas não foi observada qualquer alteração do substrato ( $^1H$ -RMN). Agitou-se, então, **63a** com excesso de ácido trifluorometanosulfônico em benzeno à temperatura ambiente, observando-se ( $^1H$ -RMN) pouca reatividade.

Quando aquecida sob refluxo, esta mesma solução forneceu a *trans*-2,5-diciclopropil-1,4-piperazina **92a** (ESQUEMA 5.37), na forma de um óleo denso e amarelo, cujo rendimento foi de 81%. Entretanto, nesta reação também não foram observados produtos de abertura anelar dos grupos ciclopropânicos.

ESQUEMA 5.37



A atribuição da distribuição *trans* para os grupos ciclopropila em torno do anel de ciclohexano na piperazina **92a** foi realizada com base em análises dos sinais dos seus espectros de  $^{13}C$ -RMN (FIGURAS C.45 e 46), parcialmente acoplado e totalmente desacoplado de prótons, onde foram observados apenas cinco sinais, correspondentes aos cinco tipos diferentes de carbono existentes na molécula.

Neste isômero *trans*, seus dois grupos ciclopropila devem assumir uma distribuição equatorial, termodinamicamente mais estável que o isômero *cis*, em virtude deste último possuir forçosamente um grupo ciclopropila com distribuição axial. Deste modo, o isômero *cis* deve apresentar em seu espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons, um número mais numeroso de sinais, devido ao menor grau de simetria, diferenciando-se assim facilmente do isômero *trans*.

Estas considerações são também consistentes com aspectos observados em simulações, *ab initio*, dos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons para as estruturas dos isômeros *cis* e *trans* de **92a** (FIGURAS 5.9 e 5.10) empregando-se o programa simulador Gaussian-94<sup>56</sup>, onde se observa que a simulação para o isômero *trans* apresenta maior semelhança com o espectro real (FIGURA C.47).

De fato, nestas simulações<sup>®</sup>, realizadas sem incluir a presença do solvente, os sinais aparecem relativamente espalhados. No entanto, a simulação para o isômero *trans* apresenta um aspecto mais compacto, onde, os sinais parecem reunir-se, aos pares, muito próximos, assemelhando-se bastante ao conjunto de cinco sinais do espectro real.

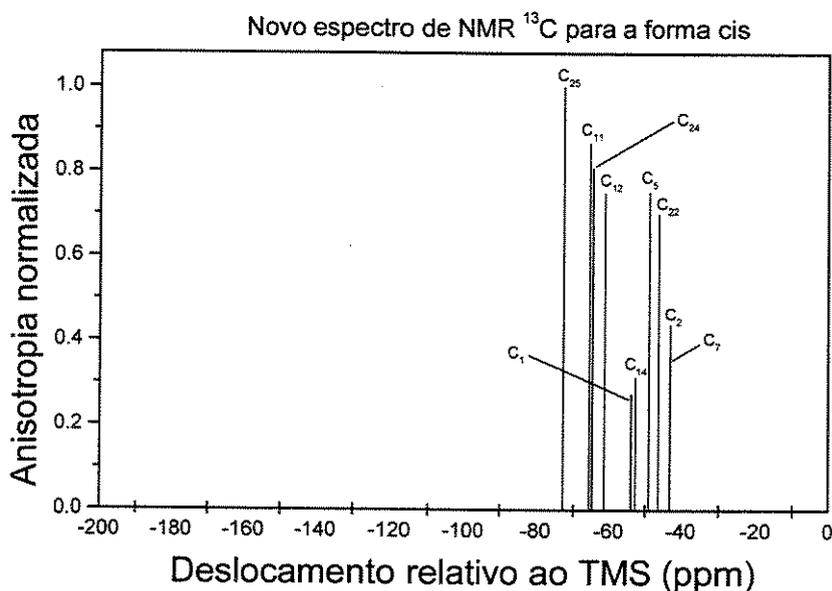


FIGURA 5.9: espectro simulado de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons do isômero *cis*-1,4-diazacicloexano **92a**, empregando-se o programa simulador Gaussian-94<sup>56</sup>.

<sup>®</sup> Os sinais destes espectros foram assinalados com a letra C, por representarem absorções do isótopo do átomo de carbono treze, com uma numeração tipo sub-índice, que representa apenas a ordem numérica dos núcleos listados para a experiência de simulação.

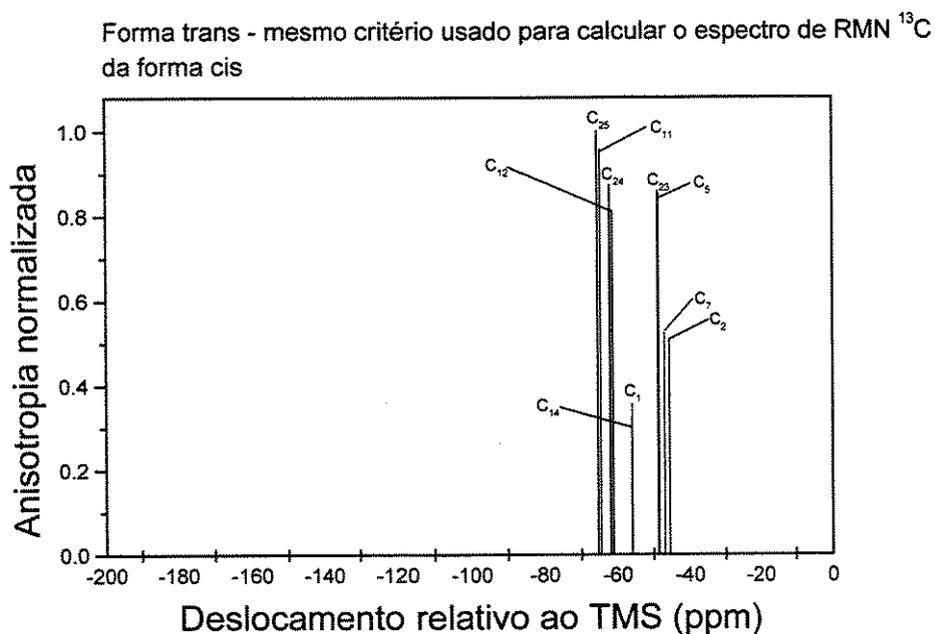
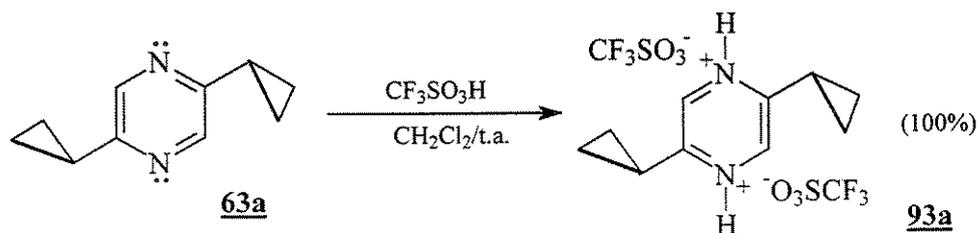


FIGURA 5.10: espectro simulado de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons do isômero *trans*-1,4-diazacycloexano **92a**, empregando-se o programa simulador Gaussian-94<sup>56</sup>.

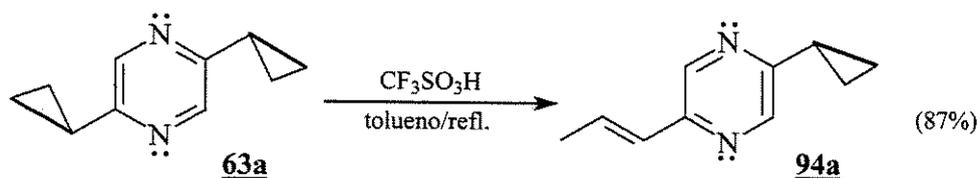
Em outra tentativa de abrir os anéis ciclopropânicos, agitou-se **63a** com dupla quantidade molar de ácido trifluorometanossulfônico por 2h em diclorometano, sob atmosfera inerte, à temperatura ambiente e isolaram-se quantitativamente (ESQUEMA 5.38) cristais incolores (tf= 237-248°C, dec.) do sal de 1,4-pirazínio correspondente **93a**, como produto da reação. Este sal, o bistrifluorometanossulfonato de 2,5-diciclopropil-1,4-pirazínio **93a**, foi facilmente identificado, por apresentar um espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (FIGURA C.49) análogo ao da pirazina **63a**, porém com seus sinais deslocados de ~0,4 ppm para campo mais baixo. Além disso, observou-se a presença do pico dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio em  $\delta = 8,60\text{-}9,05$  ppm.

ESQUEMA 5.38



Com o objetivo de verificarmos se a abertura dos anéis ciclopropânicos ocorreria a temperaturas mais elevadas, refluxou-se a pirazina **63a** por 20 h em tolueno, com ácido trifluormetanossulfônico em proporção de 1:1 (ESQUEMA 5.39). Constatou-se nesta reação que ocorreu a abertura anelar de um dos grupos ciclopropânicos de **63a**, pela formação da 2-ciclopropil-5-(prop-1'-en-1'-il)-1,4-pirazina **94a** na forma de cristais amarelo-pálidos (tf= 57-59°C), com rendimento de 87%.

ESQUEMA 5.39

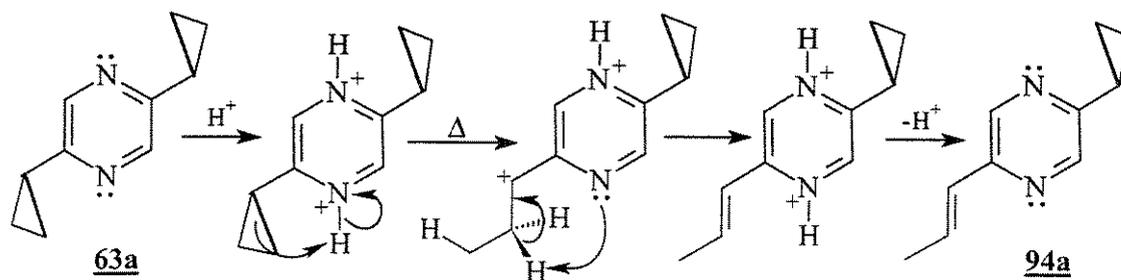


O isolamento deste composto mostrou que a abertura do anel ciclopropânico ocorreu através da quebra da ligação C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. Esta constatação está de acordo com a observação de *Q. Shen et al*<sup>57</sup> de que a ligação distal do anel ciclopropânico é mais longa que as proximais, em moléculas com estruturas análogas, como no caso do ciclopropilbenzeno.

Observou-se também nesta reação (<sup>1</sup>H-RMN), a formação de vários produtos secundários de abertura anelar de ambos grupos ciclopropânicos de **63a**, mas, em pequena proporção, razão pelo qual, a separação para posterior identificação desta mistura complexa não foi realizada.

A reação de **63a** nesta condição mais energética frente ao ácido trifluormetanossulfônico levou à esperada abertura de um de seus anéis ciclopropânicos, a partir da protonação e quebra de uma de suas tensionadas ligações simples carbono-carbono. Tal abertura anelar poderia ocorrer, em princípio, através de um processo de protonação direta a partir do próprio meio ácido ou, de um modo indireto, a partir do nitrogênio protonado, como sugerido no ESQUEMA 5.40.

ESQUEMA 5.40



Por outro lado, na hipótese de ocorrer a protonação direta do anel ciclopropânico (FIGURA 5.11), o mesmo deverá passar por um enfraquecimento ainda maior de suas já tensionadas ligações  $\sigma$ , o que poderia permitir a quebra de uma destas nas condições empregadas nesta reação, possibilitando a abertura anelar observada.

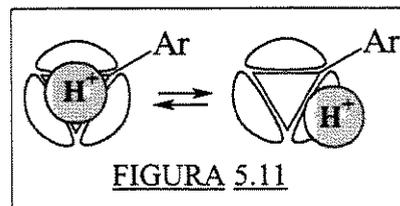


FIGURA 5.11

Assim, a elucidação da estrutura molecular da pirazina **94a** (FIGURA 5.12) foi realizada com base em dados de seus espectros de  $^1\text{H-RMN}$  e IV (FIGURA A.31) e de análise elementar.

Destes espectros, o primeiro (FIGURA 5.13), foi analisado comparando-se seus deslocamentos químicos (TABELA 5.8) aos de sua simulação (FIGURA 5.14) no espectro de **94a**, gerado usando-se o programa gerador de espectros de  $^1\text{H-RMN}$  desenvolvido pela firma ACD<sup>36</sup> anteriormente usado, em função de sua complexidade relativa.

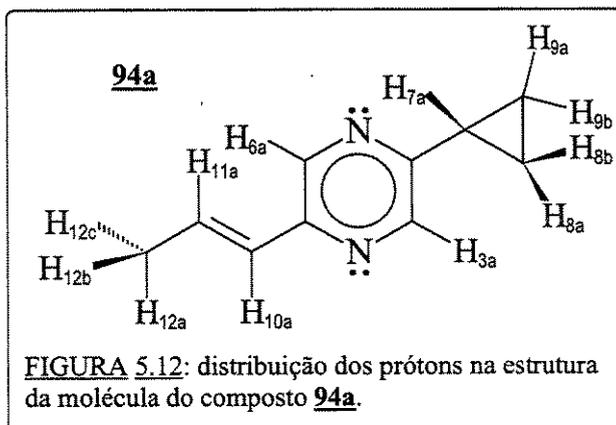


FIGURA 5.12: distribuição dos prótons na estrutura da molécula do composto **94a**.

A presença de pequenas quantidades de impurezas originárias da reação, na amostra, tornou também intrincado e de difícil análise o espectro de  $^1\text{H-RMN}$  deste composto. É possível ob-

TABELA 5.8: dados comparativos de deslocamentos químicos de  $^1\text{H-RMN}$  ( $\delta$  em ppm), dos prótons dos compostos **94a** em  $\text{CDCl}_3$  e de seu espectro simulado<sup>36</sup>.

PRÓTON	<b>94a</b>	Simulação
<b>H<sub>3a</sub></b>	8,20-8,48 (m)	8,073 (m)
<b>H<sub>6a</sub></b>	8,20-8,48 (m)	7,625 (m)
<b>H<sub>7a</sub></b>	1,22-1,68 (m)	1,865 (m)
<b>H<sub>8a</sub></b>	0,71-1,22 (m)	1,261 (m)
<b>H<sub>8b</sub></b>	0,71-1,22 (m)	1,361 (m)
<b>H<sub>9a</sub></b>	0,71-1,22 (m)	1,261 (m)
<b>H<sub>9b</sub></b>	0,71-1,22 (m)	1,361 (m)
<b>H<sub>10a</sub></b>	7,22-7,62 (m)	6,282 (m)
<b>H<sub>11a</sub></b>	6,23-7,02 (m)	6,145 (m)
<b>H<sub>12a,b,c</sub></b>	1,73-2,40 (m)	2,025 (m)

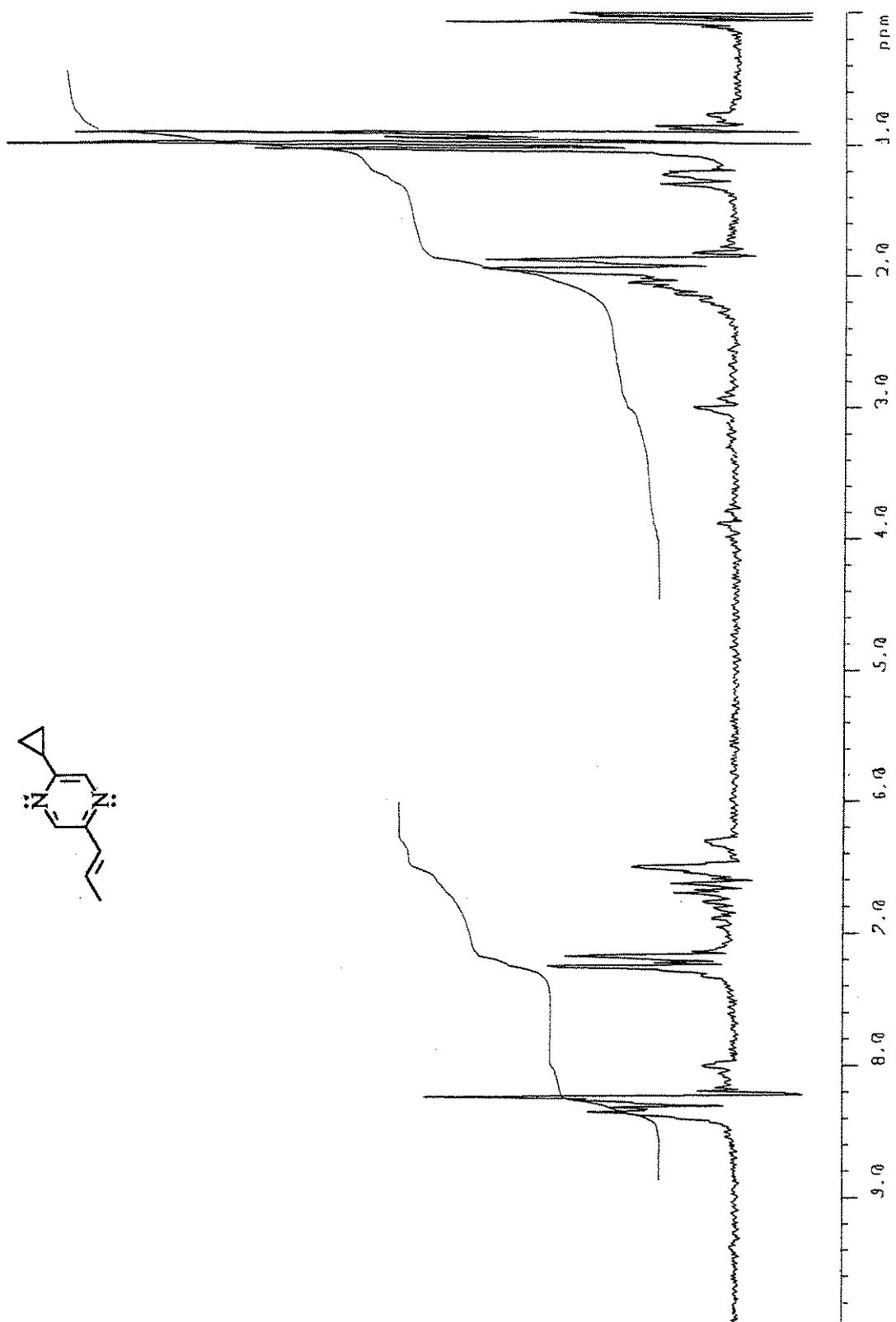


FIGURA 5.13: espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 80 MHz) da pirazina **94a** junto com pequena quantidade de outros produtos de abertura anelar em CDCl<sub>3</sub>.

Espectro simulado da 2-ciclopropil-5-(propen-1-il)-1,4-pirazina **94a** a 80 MHz.

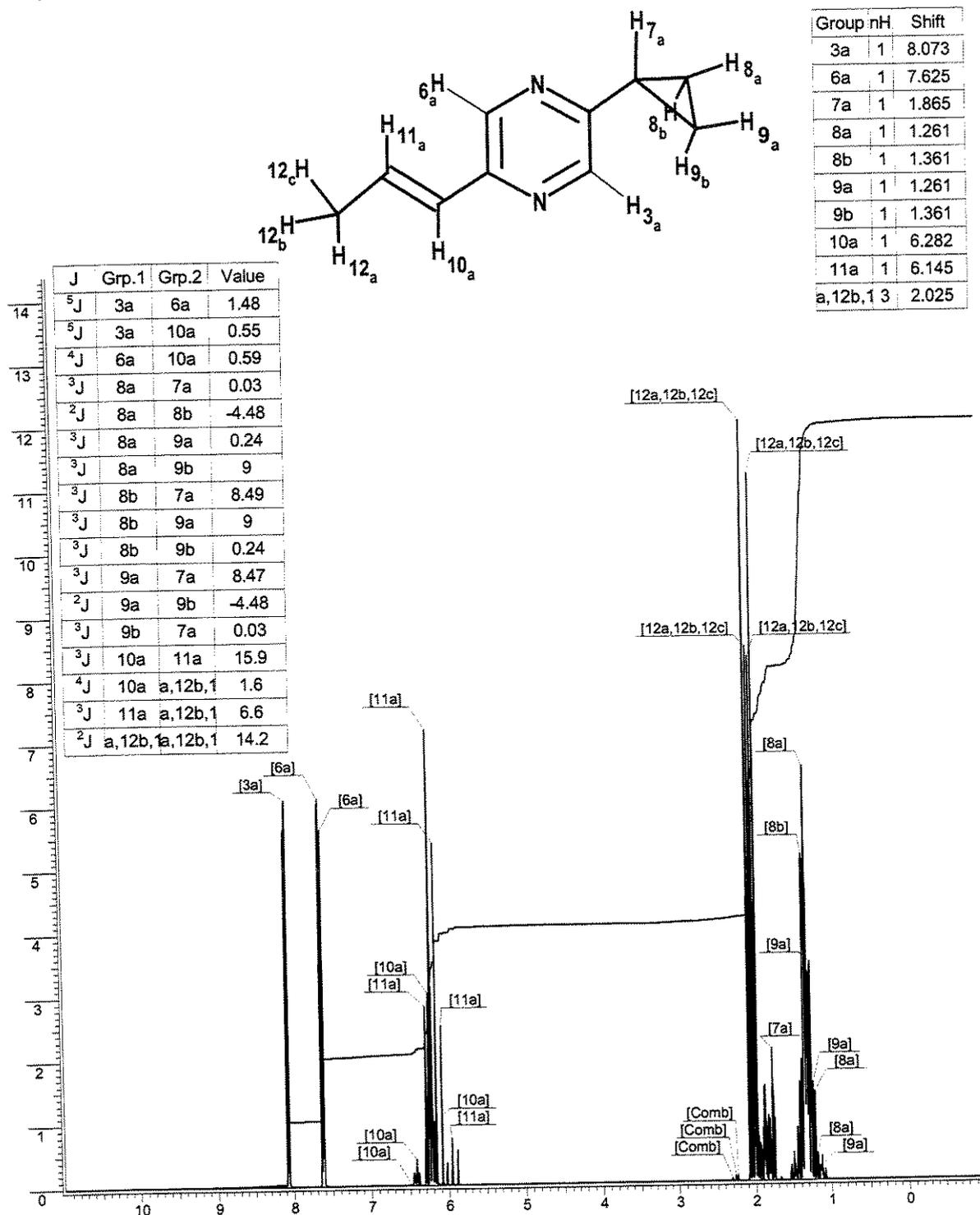


FIGURA 5.14: simulação do espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a 80 MHz, δ e J em ppm) de **94a** com o programa ACD H-RMN-Generator<sup>36</sup>, após otimização das interações interatômicas na estrutura.

servar nesse espectro de ressonância de **94a**, a presença de um anel ciclopropânico ainda fechado, tendo em vista aos multipletos em campo alto. O sistema propenílico, por sua vez, foi definido pelo outro multiplete em campo mais baixo.

Observou-se também em ~8,2-8,5 ppm a presença de um sinal duplo, centrado, correspondente aos prótons aromáticos do anel pirazínico, uns dos quais coincide com o sinal dos prótons aromáticos da pirazina **63a** de origem. A dificuldade em constatar-se as proporções corretas dos prótons desses sinais está relacionada ainda à presença de impurezas na amostra, bem como, à pequena quantidade do substrato de partida **63a**.

### 5.5 - Análise final

O estudo comparativo do comportamento químico da 3-ciclopropil-2H-azirina **3a** com a 3-fenil-2H-azirina **3b** mostrou aspectos semelhantes de reatividade, porém, foram observados rendimentos menores para os produtos da primeira azirina de um modo geral.

Tal diferença de reatividade pode estar relacionada, por um lado, à conjugação entre os anéis azirínico e fenílico de **3b**, que devem levar a uma polarizabilidade maior da dupla C=N do anel azirínico. Neste ponto, a *homo*conjugação do anel ciclopropânico, menos eficiente que a conjugação, deve levar a uma menor interação entre os orbitais LUMO e HOMO destes<sup>57</sup> e, conseqüentemente, a uma menor reatividade relativa por parte de **3a**.

Deve-se considerar também, que as reações de **3a** tiveram de ser executadas em tolueno e na concentração em que foi preparada essa azirina, o que certamente limitou a escolha das condições reacionais.

Por outro lado, observou-se também que eventualmente **3a** levou à formação de produtos diferentes, como no caso do complexo **62a'**, o que poderia também ter ocorrido em função das diferentes condições em que foram executadas as reações de preparação desse e o correspondente complexo de **62b**.

O anel ciclopropânico de **3a** se mostrou pouco propenso à abertura nas diferentes condições em que foi empregado ao longo deste trabalho, embora estas tenham sido bastante brandas, já que o anel das 2H-azirinas por ser muito sensível restringe o uso de condições mais agressivas.

Tal comportamento já era, de certo modo esperado, pelo fato de o anel ciclopropânico ser mais estável que o azirínico. Em decorrência, foi necessário escolher um dos compostos preparados ao longo deste trabalho para tentar-se a abertura anelar em condições mais drásticas.

Esta abertura anelar foi somente conseguida através do tratamento da pirazina **63a** em ácido trifluormetanossulfônico à quente. Inicialmente, tentou-se evitar tais condições drásticas, com o objetivo de se conseguir melhor seletividade na formação dos produtos, porém, outras condições testadas foram insatisfatórias.

## 5.6 - Conclusões

Apesar de breve, o presente estudo da reatividade da azirina **3a** permite observar alguns aspectos sobre seu potencial como *synthon* na preparação de novos compostos orgânicos através da utilização do anel ciclopropânico numa segunda etapa durante uma síntese, a exemplo da formação do derivado **94a**.

Entre outros aspectos, pôde-se observar que o anel ciclopropânico, menos reativo que o azirínico, se comportou apenas como um grupo alquila, já que não sofreu abertura em quaisquer das reações que foram efetuadas com **3a**. Por outro lado, é importante lembrar que o anel ciclopropânico deve ativar o anel azirínico, tornando-o mais reativo e instável, a julgar pela própria instabilidade de **3a**, o que tem inviabilizado seu isolamento e purificação.

Nesse aspecto, a azirina **3b** revelou-se mais estável, pois é perfeitamente isolável, facilitando sua utilização em diferentes reações onde o uso de **3a** ficava atrelado ao solvente em que foi preparada, limitando sua aplicação.

Como era de se esperar, a reatividade das azirinas **3a** e **3b** guardam uma semelhança estreita quando submetidas às mesmas reações, do ponto de vista do anel azirínico, onde o anel ciclopropânico de **3a** se comporta como um grupo alquila ativante, enquanto que o anel fenílico é, aparentemente, estabilizante em **3b**.

Entretanto, este paralelismo não acontece em reações de abertura anelar das azirinas **3a** e **3b** complexadas ao dicloreto de paládio, onde as diferenças observadas são notáveis, provavelmente devido à possibilidade de conjugação entre o anel aromático e a dupla C=N da azirina em **3b**, que é mais intensa que a *homo*conjugação dessa dupla de **3a** com o anel ciclopropânico.

A grande resistência à abertura do anel ciclopropânico observada nas tentativas de reagir a pirazina **63a** com ácidos próticos fortes, contrasta com as reações descritas na literatura<sup>45a</sup> para derivados do tipo ciclopropilimina.

Esta baixa reatividade poderia ser atribuída em parte, no caso do composto **63a** utilizado como modelo, à estabilização conferida aos anéis ciclopropânicos pela interação com a densidade eletrônica aromática da pirazina<sup>▼</sup>, bem como à própria estabilidade aromática da pirazina, o que dificultaria as reações deste composto.

Assim, outras reações típicas dos compostos ciclopropânicos tais como a adição de halogênios, a oxidação dos anéis de três membros, ou mesmo, o ataque com reagentes nucleofílicos fortes, não foram ainda testados.

Tais reações, bem como outras, empregando-se diferentes tipos de reagentes ou catalisadores, em condições diversas das utilizadas no presente trabalho, poderão ser assunto de pesquisas posteriores.

---

<sup>▼</sup> Evidências deste tipo de interações entre os anéis ciclopropânico e benzênico foram observadas por meio de estudos teóricos por *Q. Shen et al*<sup>57</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

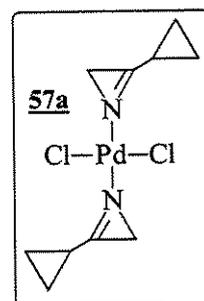
### Procedimentos e métodos

As reações da azirina **3a** descritas a seguir foram realizadas com a solução de tolueno em que foram preparadas a partir do 1-azido-1-ciclopropileno **22**. Nestas, considerou-se a formação de **3a** quantitativa e os reagentes da reação subsequente foram adicionados à solução recém-preparada. Assim, as reações a seguir são descritas como se se partisse de uma solução da azirina **3a** em tolueno, tomando-se como base de cálculo para a adição dos reagentes, o número de moles de 1-azido-1-ciclopropileno **22** utilizado.

Os aparelhos de análises espectroscópicas e elementar, bem como as condições experimentais empregadas nestas reações, em que as reações foram executadas com vidraria previamente seca e sob atmosfera de argônio, foram os mesmos descritos na Parte Experimental do Capítulo 2 do presente trabalho.

### 5.1 - Preparação do dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-ciclopropil-2H-azirina) **57a**

À solução de 4 mmol da azirina **3a** em 60 mL de tolueno, foram adicionados de uma vez à temperatura ambiente 0,77 g (2 mmol) de dicloreto de paládiodis(benzonitrila) **23**, agitando-se por 2h. Filtrou-se o precipitado ocre e lavou-se com 3x20 mL de hexano. À água mãe acrescentou-se 60 mL de hexano, obtendo-se uma segunda fração sólida, que somada à primeira, rendeu 0,67 g (98%). Após recristalização de diclorometano com hexano, obtiveram-se cristais amarelos (0,523 g, 77%) do dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-ciclopropil-2H-azirina) **57a** puro (pf 76-77°C). Um sólido marrom-escuro insolúvel (66 mg; ~10%) separou-se também a partir do sólido bruto inicial.



IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3056 \text{ m}$  e  $3022 \text{ m}$  ( $\nu\text{C-H}$  cpr.),  $2988 \text{ m}$  e  $2928 \text{ m}$  ( $\nu\text{C-H}$ ),  $1801 \text{ FF}$  ( $\nu\text{C=N}$ , azirina coord.),  $1020 \text{ m}$  e  $862 \text{ m}$  -ombro ( $\nu\text{C-C}$  cpr.),  $557 \text{ F}$  ( $\nu\text{Pd-N}$ , azirina coord.).

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,33-1,34 (m, 4H), 1,34-1,52 (m, 4H), 1,70 (s, 4H), 2,53-2,62 (m, 2H).

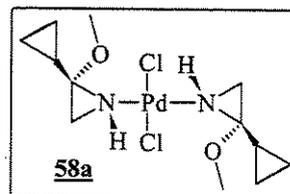
**Análise Elementar**, para  $C_{10}H_{14}N_2PdCl_2$ ;

Calculado (%): C, 35,39; H, 4,13; N, 8,26; Pd, 31,27.

Encontrado (%): C, 35,33; H, 4,10; N, 8,23; Pd, 31,12.

### 5.2 - Reação do complexo **57a** com metanol à temperatura ambiente

Em um balão de 50 mL agitaram-se 200 mg (6 mmol) do complexo **57a** com 10 mL de metanol à temperatura ambiente por 2h. Evaporou-se o solvente sob vácuo e dissolveram-se os sólidos em 5 mL de diclorometano. Filtrou-se sobre placa porosa D-3 e adicionou-se ao filtrado 30 mL de hexano, observando-se a formação de cristais amarelos do complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2-metoxiaziridina) **58**, que foram filtrados e lavados com éter de petróleo apresentando uma faixa de fusão de 82-87°C e rendimento de 150 mg (63%).



#### **Complexo **58a****

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3240 \text{ m} (\nu\text{N-H}), 3010 \text{ m} (\nu\text{C-H cpr.}), 2940 \text{ m} (\nu\text{C-H}), 2830 \text{ m} (\nu\text{C-H}, \text{CH}_3\text{O-}), 1617 \text{ F} (\delta\text{NH}), 1390 \text{ F} (\nu\text{C-N}), 1012 \text{ F} (\nu\text{C-O})$ .

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,08-1,47 (m, 8H), 2,07-2,33 (m, 2H+2H), 2,97 (s, 4H), 3,66 (s, 6H).

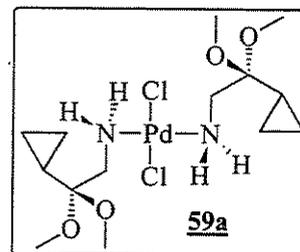
**Análise Elementar**, para  $C_{12}H_{22}N_2O_2PdCl_2$ ;

Calculado (%): C, 35,73; H, 5,46; N, 6,95; Pd, 26,30.

Encontrado (%): C, 35,69; H, 5,42; N, 6,91; Pd, 26,14.

### 5.3 - Reação do complexo **57a** com metanol a quente

Repetiu-se a reação acima, porém, agitando-se o meio reacional a 40°C durante 1 h. Utilizou-se desta vez 0,23 g (0,68 mmol) de **57a** em 15mL de metanol. Obteve-se assim, após purificação, 0,184 g (58%) de cristais amarelos do complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2,2-dimetoxi-1-aminoetano) **59a** cujo pf foi de 91-92°C).



#### **Complexo **59a****

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3200 \text{ m} (\nu\text{N-H}), 3092 \text{ m}$  -ombro e  $3020 \text{ m} (\nu\text{C-H cpr.}), 2930 \text{ FF} (\nu\text{C-H}), 2850 \text{ FF} (\nu\text{C-H}, \text{CH}_3\text{O-}), 1605 \text{ m} (\delta\text{NH}_2), 1463 \text{ m}$  e  $1383 \text{ m} (\nu\text{C-N}), 1038 \text{ F} (\nu\text{C-O})$ .

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,64-1,40 (m,8H), 1,58-1,86 (sl, 4H), 1,88-2,40 (m, 2H), 3,02 (s, 4H), 3,71 (s, 12H).

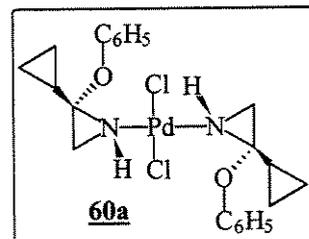
Análise Elementar, para C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>;

Calculado (%): C, 35,97; H, 6,42; N, 6,00; Pd, 22,79.

Encontrado (%): C, 35,91; H, 6,38; N, 5,97; Pd, 22,33.

#### 5.4 - Reação do complexo **57a** com fenol a temperatura ambiente

Seguindo-se um procedimento análogo ao da reação do item 5.2, dissolveram-se 77,92 mg (0,23 mmol) do complexo **57a** em 25 mL de diclorometano com ~1 g (10,6 mmol) de fenol dissolvido em 5 mL de diclorometano, agitando-se por 2 h. A solução avermelhada obtida foi filtrada e o filtrado, resfriado, foi extraído rapidamente com 15 mL de uma solução resfriada de KOH a 5% e lavada com 2x10 mL de água gelada. Concentrou-se a fase orgânica a vácuo até ~5 mL e adicionaram-se 30 mL de hexano. O precipitado obtido foi recristalizado duas vezes, seguindo-se o procedimento das reações anteriores. Obtiveram-se 53,41 mg (44%) de cristais ocre de dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2-fenoxiaziridina) **60a** (pf>240°C, dec.).



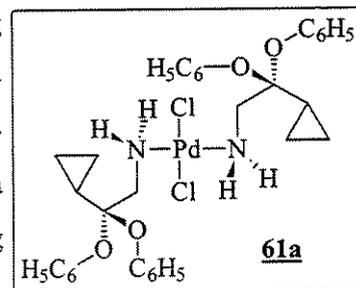
#### Complexo **60a**

IV (pastilha, KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)= 3320 *F* (νN-H), 3080 *m* (νC-H arom.), 3010 *m* (νC-H cpr.), 2930 *m* (νC-H), 1584 *FF* (νC-N), 765 *F* e 692 *F* (δC-C, arom.).

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,36-2,37 (m,10H), 2,84 (s, 4H), 3,40-4,20 (sl, 2H), 7,12 (s, 10H).

#### 5.5 - Reação do complexo **57a** com fenol a quente

Repetiu-se a reação acima, porém, utilizando-se 0,23 g (0,68 mmol) do complexo **57a** em 25 mL de diclorometano e 0,94 g (10 mmol) de fenol dissolvido em 5 mL de diclorometano, agitando-se por 1 h a 40°C. Após extração com solução de KOH a 5% e recristalização como na reação acima, foram obtidos 0,183 g (38%) de cristais de cor ocre-escuro do dicloreto de paládio-*trans*-bis(2-ciclopropil-2,2-difenoxi-1-aminoetano) **61a** (td>250°C).



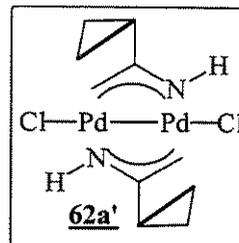
### Complexo 61a

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3230 F$  ( $\nu\text{N-H}$ ),  $3080 m$  -ombro ( $\nu\text{C-H arom.}$ ),  $3005 ff$  ( $\nu\text{C-H cpr.}$ ),  $1378 m$  ( $\nu\text{C-N}$ ),  $763$  e  $697 F$  ( $\delta\text{C-C, arom.}$ ).

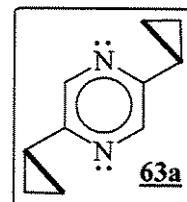
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,15-1,50 (m, 14H), 1,50-1,85 (sl, 4H), 7,50-6,80 (m, 20H).

### 5.6 - Abertura anelar dos anéis de azirina do complexo 57a

Suspenderam-se 0,23 g (0,68 mmol) do complexo 57a em 25 mL de benzeno, em um balão de 50 mL. Agitou-se à temperatura ambiente por 196 h e filtraram-se os sólidos formados em funil com placa porosa D-3, sendo lavados com éter de petróleo e recristalizados do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com éter de petróleo.



Obtiveram-se assim 0,107 g (71%) do di( $\mu^3$ -azaalil-2-ciclopropil)bisclorodipaládio(I) 62a' (pf  $193^\circ\text{C}$ , dec.). Adicionando-se 30 mL de éter de petróleo à água-mãe da reação precipitou um sólido marrom contendo 0,067 g (29%) do complexo 57a, que foi filtrado. Concentrou-se o filtrado a vácuo e deixou-se a  $-18^\circ$  por 48 h, obtendo-se 0,038 g (71%) de cristais incolores da 3,5-diciclopropil-2,4-pirazina 63a (pf  $47-49^\circ$ ), cromatografados em coluna ( $d_i = 1$  cm) com 10 cm de sílica-gel, eluindo-se com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



### Complexo 62a'

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3220 m$  ( $\nu\text{N-H}$ ),  $3096 m$  e  $3010 m$  ( $\nu\text{C-H cpr.}$ ),  $2970 m$  ( $\nu\text{C-H}$ ),  $1700 m$  ( $\nu\text{C=N}$  não coord.),  $1625 F$ , larga, ( $\nu\text{C=N}$ , coord. e  $\nu\text{C=C}$  não coord.),  $1540 m$  ( $\nu\text{C=C}$  coord.),  $1420 m$  ( $\delta=\text{CH}_2$  no plano),  $1030 m$  e  $823 m$  ( $\delta\text{C-C, cpr.}$ ),  $395 m$  ( $\nu\text{Pd}$  coord. à  $\text{C=C}$ ),  $334 m$  ( $\nu\text{Pd-Cl}$  terminal).

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,78-1,42 (m, 10H), 1,27 (s, 2H), 2,12 (s, 2H), 3,56 (sl, 2H).

Análise Elementar, para  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ ;

Calculado (%): C, 53,19; H, 4,69; N, 8,21; Pd, 31,09.

Encontrado (%): C, 53,13; H, 4,53; N, 8,13; Pd, 30,35.

### Pirazina 63a

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3083 m$  ( $\nu\text{C-H arom.}$ ),  $3077 f$  e  $3008 m$  ( $\nu\text{C-H cpr.}$ ),  $1487 FF$  ( $\nu\text{C-N, arom.}$ ),  $1405 F$  ( $\nu\text{C=C, arom.}$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,79-1,08 (m, 8H), 1,72-2,10 (m, 2H), 8,16 (s, 2H).

EM (70 eV): m/e= 160 (M<sup>+</sup> 51%), 159 (100%), 144 (3%), 133 (5,9%), 117 (5%), 106 (4%), 92 (4%), 79 (9%), 65 (33%), 52 (14%), 39 (67%), 27 (21%).

**Análise Elementar**, para C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>;

Calculado (%): C, 75,00; H, 7,50; N, 17,50.

Encontrado (%): C, 74,97; H, 7,48; N, 17,46.

### 5.7 - Reação do 1-azido-1-ciclopropileno **21** com dicloreto de paládio bis(benzonitrila) **23**

A uma solução de 0,436 g (4 mmol) de 1-azido-1-ciclopropileno **21** em 20 mL de benzeno foram adicionados de uma só vez 0,767 g (2 mmol) de dicloreto de paládio bis(benzonitrila) **23** à temperatura ambiente, observando-se imediato desprendimento de gás que terminou após ~30 min. Agitou-se por mais 24 h e o precipitado de cor ocre formado<sup>◊</sup> (0,308 g, 69%), de di(μ<sup>3</sup>-azaalil-2-ciclopropil)bisclorodipaládio(I) **62a'** foi filtrado e lavado com 3x20 mL de hexano. Adicionaram-se à água-mãe 60 mL de hexano, separando-se um precipitado marrom-claro que, após recristalizado do diclorometano com hexano rendeu 0,204 g (30%) de cristais amarelos do dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-ciclopropil-2H-azirina) **57a**. Evaporando-se a água-mãe isolou-se ainda um sólido que, depois de recristalização renderam 0,11 g (69%) de cristais incolores da pirazina **63a** obtida também na reação anterior.

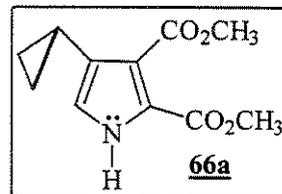
### 5.8 - Reação do complexo **57a** com o butinodioato de dimetila **65**

Em um balão de 50 mL foram colocados 0,235 g (0,693 mmol) do complexo **57a** e 20 mL de benzeno. Sob agitação, adicionaram-se de uma vez, 0,34 mL (2,77 mmol) de a butinodioato de dimetila **65** à temperatura ambiente. Agitou-se por 3 h e não se observando mudanças, refluxou-se por mais 2 h. Deixou-se resfriar e o complexo **62a'** formado (0,085 g; 55%) foi filtrado e lavado com 4x10 mL de benzeno. Juntaram-se os filtrados e adicionaram-se sob agitação 80 mL de hexano. O precipitado formado (0,126 g; 54%) foi filtrado e lavado exaustivamente com hexano, sendo identificado (<sup>1</sup>H-RMN e IV) como sendo o complexo **57a** de partida que não sofreu reação. Em seguida, reuniram-se os líquidos de lavagem à água-mãe e concentrou-se. O concentrado foi

---

<sup>◊</sup> A agitação desta mesma solução, por 4h, forneceu o dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-ciclopropil-2H-azirina) **57a** como produto principal com rendimento de 81%.

cromatografado (CCD preparativa com alumina neutra), separando-se 0,0303 g da pirazina **63a** (55%) e 0,0047 g (3%) de cristais brancos do 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropilpirrol **66a** (pf 165-166°C).



#### Pirrol **66a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3320 \text{ m} (\nu\text{N-H}), 3093 \text{ f e } 3010 \text{ m} (\nu\text{C-H cpr.}), 2954 \text{ m} (\nu\text{C-H}), 2852 \text{ f} (\nu\text{C-H, -OCH}_3), 1765 \text{ FF} (\nu\text{C=O, -COOR}), 1435 \text{ F} (\delta =\text{C-H}).$

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,30-1,32 (m, 4H), 1,64-2,06 (m, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 6,43-6,55 (m 1H), 10,08 (sl, 1H).

$^{13}\text{C-RMN}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6,82 (t), 7,38 (d), 51,96 (q), 118,09 (d), 120,96 (s), 129,41 (s), 164,99 (s), 166,06 (s).

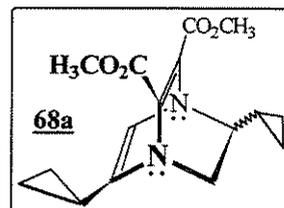
Análise Elementar, para  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ :

Calculado (%): C, 59,19; H, 5,83; N, 6,28.

Encontrado (%): C, 59,16; H, 5,79; N, 6,24.

#### 5.9 - Reação de **3a** com o butinodioato de dimetila **65** em presença de dicloreto de hexaaquocobalto(II) em etanol

A uma solução de 5 mmol de **3a** em 35 mL de tolueno, foram adicionados 0,31 mL (2,5 mmol) de butinodioato de dimetila **65** e 119 mg (0,5 mmol) de dicloreto de hexaaquocobalto(II) em 15 mL de etanol. Refluxou-se por 6 h e deixou-se atingir a temperatura ambiente sendo agitada por mais 12 h. Filtraram-se os sólidos formados e concentrou-se o filtrado a vácuo. O concentrado foi cromatografado (CLC,  $d_i = 4 \times 50$  cm) em alumina neutra (100g, grau de atividade III, segundo Brockmann), eluindo-se no início com hexano:diclorometano 4:3, depois com hexano:diclorometano 1:1 e finalmente, com hexano:diclorometano:éter etílico 2:2:1. Separaram-se inicialmente 15 mg (4%) de cristais incolores da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina **63a**, seguido de 0,144 g (19%) do 2,3-dimetoxicarbonil-5,7-diciclopropil-1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octa-2,5-dieno **68a** junto com produtos de decomposição, na forma de um óleo amarelo-claro viscoso.



#### Diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3090 \text{ f} (\nu=\text{C-H}), 3008 \text{ m} (\nu\text{C-H cpr.}), 2953 \text{ m} (\nu\text{C-H}), 2824 \text{ f} (\nu\text{C-H, -OCH}_3), 1736 \text{ FF} (\nu\text{C=O, -COOR}), 1624 \text{ F} (\nu=\text{C-H}), 1030 (\nu\text{C-N}).$

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= 0,45-0,62 (m, 3H), 0,82-1,14 (m, 6H), 1,92-2,09 (m, 1H), 2,09-2,22 (m, 1H), 2,88-3,02 (m 1H), 3,07-3,19 (m 1H), 3,68 (s, 6H), 5,35 (s, 1H).

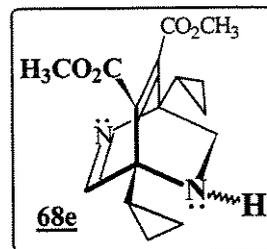
**Análise Elementar**, para C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

Calculado (%): C, 63,16; H, 6,58; N, 9,21.

Encontrado (%): C, 63,13; H, 6,52; N, 9,15.

### **5.10 - Reação de 3a com o butinodioato de dimetila 65 em presença de dicloreto de hexa-aquocobalto (II) em metanol**

Repetiu-se a reação acima utilizando-se metanol como solvente. Refluxou-se o meio reacional desta vez por 16 h, agitando-se a seguir por 12 h à temperatura ambiente. Empregando-se o procedimento da reação acima, isolou-se nesta ocasião o 2,3-dimetoxi-carbonil-1,4-diciclopropil-5,7-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno **68e** cujo rendimento foi de 0,281 g (37%). Depois de separado e purificado apresentou-se sob a forma de um óleo amarelo-esverdeado escuro. Isolou-se também, nesta reação, a pirazina **63a** com rendimento de 20 mg (5%).



#### **Diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dieno 68e**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3400 f(\nu\text{N-H}), 3100 f(\nu\text{=C-H}), 3008 m(\nu\text{C-H cpr.}), 2959 m(\nu\text{C-H}), 2822 f(\nu\text{C-H}), 1742 FF(\nu\text{C=O}), 1637 F(\nu\text{C=N}), 1605 f(\nu\text{C=C}), 1030 F(\nu\text{C-N})$ .

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ (ppm)= 0,00-1,08 (m, 9H), 3,10 (s 2H), 3,72 (s, 6H), 8,14 (s, 1H).

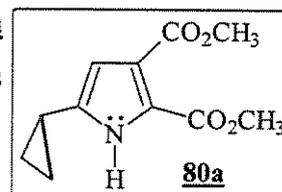
EM (70 eV): m/e= 304 (M<sup>+</sup> 2%), 256 (3%), 224 (2%), 174 (6%), 159 (13%), 143 (25%), 115 (100%), 69 (37%), 58 (19%), 43 (63%).

### **5.11 - Preparação da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina 63a**

A uma solução de 8 mmol da azirina **3a** em 35 mL de tolueno, adicionaram-se 10 mL de etanol agitando-se por 16 h à temperatura ambiente. A solução foi concentrada a vácuo e o concentrado, purificado por CLC em alumina neutra (100 g, grau de atividade II, segundo Brockmann) usando-se uma coluna de d<sub>i</sub>= 2x30 cm. Nas primeiras frações, eluídas com hexano:diclorometano 3:1, separaram-se 210 mg (33%) da 2,5-diciclopropil-1,4-pirazina **63a**.

**5.12 - Reação do 1-azido-1-ciclopropileno **21** com o butinodioato de dimetila **65** em presença de dicloreto de hexaaquocobalto (II)**

Em um balão de 50 mL dissolveram-se 120 mg (0,5 mmol) de dicloreto de hexaaquocobalto(II) em 25 mL de etanol a 95%. Adicionaram-se, à temperatura ambiente, 0,355 g (2,5 mmol) de butinodioato de dimetila **65** e 0,545 g (5 mmol) de 1-azido-1-ciclopropileno **21**. Refluxou-se por 6 h deixando-se esfriar e agitou-se por mais 12 h. Filtrou-se a solução e eliminaram-se os voláteis no vácuo. O concentrado obtido foi cromatografado em coluna ( $d_i = 4,1 \times 50$  cm) com 50 g de sílica G-60. Eluiu-se com solução de hexano:diclorometano:éter etílico 1:1:1 e separaram-se cristais incolores (pf= 143-144°C) do 2,3-dicarbometoxi-5-ciclopropilpirrol **80a** (0,14 g, 43% com relação a **21**). Eluindo-se com soluções mais polares extraíram-se misturas complexas de difícil análise, não estudadas.



**Pirrol **80a****

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3312$  m, larga ( $\nu\text{N-H}$ ), 3090 f e 3008 m ( $\nu\text{C-H}$  cpr.), 2957 m ( $\nu\text{C-H}$ ), 2862 f ( $\nu\text{C-H}$ , -OCH<sub>3</sub>), 1767 FF ( $\nu\text{C=O}$ , -COOR), 1443 F ( $\delta\text{C-H}$ ).

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,69-1,49 (m, 5H), 3,71 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 6,09 (s, 1H), 10,08 (sl, 1H).

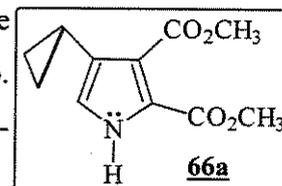
Análise Elementar, para C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>:

Calculado (%): C, 59,19; H, 5,83; N, 6,28.

Encontrado (%): C, 59,14; H, 5,79; N, 6,23.

**5.13 - Reação da azirina **3a** com o butinodioato de dimetila **65** e hexacarbonilmolibdênio(0)**

Em um balão de 100 mL, contendo 10 mmol da azirina **3a** em 50 mL de tolueno, adicionaram-se 2,84 g (2 mmol) de butinodioato de dimetila **65** e 2,64 g (10 mmol) de hexacarbonilmolibdênio(0), sob agitação. Agitou-se a solução por 72 h a 50°C, resfriou-se e os voláteis foram eliminados por destilação de passo curto sob vácuo. Foram obtidos 3,26 g de um óleo escuro que foi cromatografado em coluna ( $d_i = 4 \times 50$  cm) com 200 g de alumina neutra (grau de atividade I, segundo Brockmann). A eluição desta com solução de hexano:diclorometano 2:1 separou 0,191 g (43%) de cristais incolores do 2,3-dicarbometoxi-4-ciclopropilpirrol **66a** (pf 165-166°C).

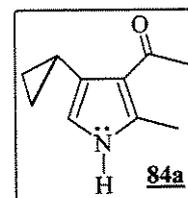


#### 5.14 - Preparação de pirróis a partir da azirina **3a** e compostos $\beta$ -dicarbonilados em presença de acetilacetato de níquel (II)

Efetuar-se reações da azirina **3a** recém-preparada com os compostos  $\beta$ -dicarbonilados em quantidades equimolares e à temperatura ambiente, agitando-se por 72 h, na presença de acetilacetato de níquel(II). Eliminaram-se os voláteis no vácuo e adicionaram-se 5 mL de acetona, filtrando-se a seguir. Ao filtrado adicionaram-se 40 mL de água e os cristais do pirrol obtidos foram filtrados e lavados com 3x10 mL de água, sendo recristalizados da acetona com água e secados a vácuo por 2 h..

##### 5.14.1 - Reação de **3a** com acetilacetona em presença de acetilacetato de níquel(II)

À solução de 0,01 mol da azirina **3a** em 50 mL de tolueno, foram adicionados 1 g (10 mmol) de acetilacetona e 20,7 mg (0,08 mmol) de acetilacetato de níquel(II). Seguindo-se o método geral, foram obtidos 0,63 g (39%) de cristais incolores de 2-metil-3-acetil-4-ciclopropilpirrol **84a** (pf 124-125°C).



##### **Pirrol **84a****

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3210 F$ , larga ( $\nu\text{N-H}$ ), 3113  $m$  ( $\nu\text{C-H}$ ), 3080  $m$  e 3005  $f$  ( $\nu\text{C-H}$  cpr.), 2995  $m$  ( $\nu\text{C-H}$ ), 1620  $FF$  ( $\nu\text{C=O}$ ), 1573  $m$  ( $\nu\text{C=C}$ ), 1470  $F$  e 1445  $F$  ( $\nu\text{C=N}$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,32-1,43 (m, 4H), 1,43-2,11 (m, 1H), 2,39 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 6,16 (s, 1H), 7,87 (sl, 1H).

$^{13}\text{C-RMN}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,21 (t), 9,14 (d), 14,88 (q), 30,92 (q), 114,10 (d), 120,98 (s), 127,16 (s), 166,06 (s), 136,68 (s), 196,56 (s).

EM (70 eV):  $m/e = 163$  ( $\text{M}^+$ , 63%), 148 (100%), 135 (48%), 120 (42%), 106 (9%), 91 (11%), 77 (16%), 65 (9%), 51 (8%), 43 (24%), 28 (13%).

**Análise Elementar**, para  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ :

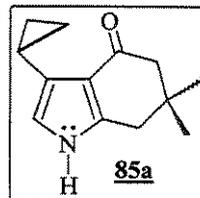
Calculado (%): C, 73,62; H, 7,98; N, 8,59.

Encontrado (%): C, 73,58; H, 7,93; N, 8,53.

##### 5.14.2 - Reação de **3a** com dimedona em presença de acetilacetato de níquel(II)

1,4 g (10 mmol) de 5,5-dimetilcicloexano-1,3-diona (dimedona) e 20 mg (0,077 mmol) de

acetilacetato de níquel(II) foram reagidos com 10 mmol da azirina **3a** em 50 mL de tolueno, segundo o método geral. Isolaram-se 0,827 g de um óleo amarelo-alaranjado, que foi purificado por CLC ( $d_i = 2 \times 30$  cm) com alumina neutra (100 g, grau de atividade I segundo Brockmann). Eluiu-se inicialmente com he-



xano:diclorometano 3:1 e depois, em proporção de 1:1 obtendo-se 0,422 g (21%) de cristais amarelo-pálido do pirrol **85a** (pf 216-217°C).

### Pirrol **85a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3230$  m, larga ( $\nu\text{N-H}$ ), 3080 f ( $\nu = \text{C-H}$ ), 3050 f e 3005 f ( $\nu\text{C-H}$  cpr.), 2955 m ( $\nu\text{C-H}$ ), 1629 FF ( $\nu\text{C=O}$ ), 1610 m ( $\nu\text{C=C}$ ), 1574 FF ( $\nu\text{C=N}$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,39-1,44 (m, 4H), 1,05 (s, 6H), 1,56-2,24 (m, 1H), 2,05 (s, 2H), 2,23 (s, 2H), 5,56 (sl, 1H), 6,07-6,23 (m, 1H).

EM (70 eV):  $m/e = 203$  ( $\text{M}^+$ , 70%), 188 (20%), 153 (57%), 152 (100%), 148 (10%), 147 (46%), 138 (8%), 119 (22%), 118 (21%), 96 (19%), 83 (38%), 69 (14%), 67 (22%), 59 (8%), 55 (8%), 41 (14%), 38 (8%), 30 (9%).

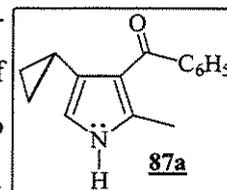
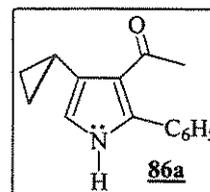
Análise Elementar, para  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$ ;

Calculado (%): C, 76,85; H, 8,37; N, 6,90.

Encontrado (%): C, 76,82; H, 8,35; N, 6,86.

### 5.14.3 - Reação de **3a** com a benzoiacetona em presença do acetilacetato de níquel(II)

Reagiram-se 10 mmol de azirina **3a**, 20 mg (0,077 mmol) de acetilacetato de níquel(II) e 1,62 g (10 mmol) de benzoiacetona em 50 mL de tolueno, como no método geral. O produto recristalizado foi então, purificado por CLC ( $d_i = 2 \times 30$  cm) em alumina neutra (100 g, grau de atividade I, segundo Brockmann). Eluiu-se primeiro com hexano:diclorometano (2:1) separando-se cristais incolores do 2-fenil-3-acetil-4-ciclopropilpirrol **86a** (0,395 g, 18%), com pf de 152-153°C. Então, com hexano:diclorometano 1:2 e separou-se o iso-mero 2-metil-3-benzoi-4-ciclopropilpirrol **87a** (0,147 g, 7%) com pf de 139-140°C.



### Pirrol **86a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3175$  F, larga ( $\nu\text{N-H}$ ), 3112 m e 3003 m ( $\nu = \text{C-H}$ ), 3015 m ( $\nu\text{C-H}$  cpr.), 2928 f ( $\nu\text{C-H}$ ), 1625 FF ( $\nu\text{C=O}$ ), 1605 m ( $\nu\text{C=C}$ ), 1460 FF ( $\delta = \text{C-H}$ ), 714 F e 593 F ( $\delta\text{C=C}$  arom.).

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,33-1,00 (m, 4H), 1,87-2,33 (m, 1H), 2,19 (s, 3H), 6,31-6,47 (m, 1H), 7,35 (s, 5H), 8,32 (sl, 1H).

<sup>13</sup>C-RMN (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7,60 (t), 8,12 (d), 30,79 (q), 114,57 (d), 122,31 (s), 128,21 (d), 128,77 (d), 128,93 (d), 133,04 (s), 136,87 (s), 196,81 (s).

**Análise Elementar**, para C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO;

Calculado (%): C, 80,00; H, 6,67; N, 6,22.

Encontrado (%): C, 79,97; H, 6,65; N, 6,18.

#### **Pirrol **87a****

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,11-0,63 (m, 4H), 1,09-1,65 (m, 1H), 2,06 (s, 3H), 5,95 (m, 1H), 7,02-7,88 (m, 5H), 9,92 (sl, 1H).

EM (70 eV): m/e= 225 (M<sup>+</sup>, 56%), 210 (100%), 197 (61%), 182 (20%), 167 (13%), 152 (7%), 139 (5%), 132 (4%), 127 (7%), 115 (9%), 105 (9%), 98 (4%), 89 (4%), 77 (17%), 69 (4%), 63 (5%), 58 (6%), 51 (6%), 43 (25%).

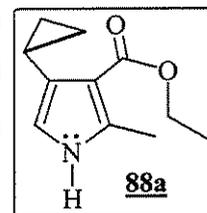
**Análise Elementar**, para C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO;

Calculado (%): C, 80,00; H, 6,67; N, 6,22.

Encontrado (%): C, 79,95; H, 6,68; N, 6,20.

#### **5.14.4 - Reação de **3a** com o acetilacetato de etila em presença de acetilacetato de níquel(II)**

A reação de 1,3 g (10 mmol) de acetilacetato de etila e 20 mg (0,077 mmol) de acetilacetato de níquel(II) com 10 mmol da azirina **3a** em 50 mL de tolueno, como no método geral, não formou cristais após adição de água. Extraiu-se então a solução aquosa com 3x20 mL de diclorometano, concentrando-se a fase orgânica. O concentrado foi purificado como na reação anterior obtendo-se assim 95 mg (5%) de cristais incolores de 2-metil-3-carbetoxi-4-ciclopropilpirrol **88a** (pf 138-139°C).



#### **Pirrol **88a****

IV (pastilha, KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)= 3265 *m*, larga (νN-H), 3125 *f* (ν=C-H), 3060 *f* e 3007 *f* (νC-H cpr.), 2925 *f* (νC-H), 2982 *m* (νC-H, RCH<sub>2</sub>O-), 1720 *FF* (νC=O, -COOR), 1594 *m* (νC=C).

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,16-0,94 (m, 4H), 1,21 (t, 3H, *J*= 7,2 Hz), 1,73-2,04 (m, 1H), 2,12 (s, 3H), 4,15 (q, 2H, *J*= 7,2 Hz), 6,21-6,36 (m, 1H), 9,76 (sl, 1H).

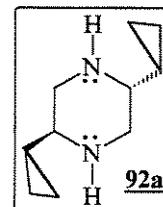
**Análise Elementar**, para C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO;

Calculado (%): C, 74,58; H, 8,48; N, 7,91.

Encontrado (%): C, 74,53; H, 8,44; N, 7,88.

### **5.15 - Reação da pirazina 63a com o ácido trifluorometanossulfônico em benzeno**

Em um balão de 50 mL dissolveram-se 0,653 g (4,08 mmol) da pirazina **63a** em 20 mL de benzeno, adicionando-se 1,35 g (8,98 mmol) de ácido trifluorometanossulfônico à temperatura ambiente. A emulsão amarela foi refluxada por 2h atingindo coloração rósea. Filtrou-se em placa porosa D-4 e o solvente foi evaporado no vácuo. Adicionaram-se 25 mL de água ao resíduo, extraíndo-se com 3x10 mL de diclorometano. O extrato foi lavado com 3x10 mL de solução de KOH a 1% e secado com sulfato de magnésio monoidratado, concentrando-se a seguir. O concentrado foi cromatografado em coluna (d<sub>i</sub>= 2,5x30 cm) com 50 g de alumina neutra (grau de atividade III, segundo Brockmann). Eluiu-se com solução de hexano:diclorometano 20:1, sendo separado como produto principal 0,55 g (81%) do 2,5-diciclopropil-1,4-diazacicloexano **92a** sob a forma de um óleo amarelo-claro.



#### **1,4-diaziacicloexano 92a**

IV (filme, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3305 \text{ m}$ , larga ( $\nu\text{N-H}$ ), 3092 *f* e 3012 *f* ( $\nu\text{C-H cpr.}$ ), 2988 *m* ( $\nu\text{C-H}$ ).

<sup>1</sup>H-RMN (100 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,21-0,87 (m, 8H), 0,91-1,29 (m, 2H), 2,70-2,98 (m, 2H), 3,15-3,35 (m, 4H), 5,1 (sl, 2H).

<sup>13</sup>C-RMN (75,46 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2,66 (t), 3,61 (t), 8,50 (t), 15,51 (d) e 66,79 (d).

**Análise Elementar**, para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>;

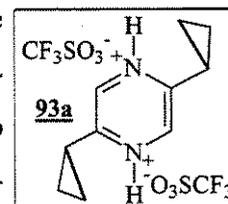
Calculado (%): C, 72,29; H, 10,84; N, 16,87.

Encontrado (%): C, 72,25; H, 10,87; N, 16,81.

### **5.16 - Reação da pirazina 63a com o ácido trifluorometanossulfônico em diclorometano à temperatura ambiente**

Em um balão Schlenk de 50 mL foram agitados 0,32 g (2 mmol) de **63a** com 0,60 g (4 mmol) de ácido trifluorometanossulfônico em 30 mL de diclorometano à temperatura ambiente por 2 h. A solução inicialmente verde-clara descoloriu-se lentamente, sendo filtrada em placa po-

rosa D-4 e concentrada em evaporador rotativo, observando-se a formação de cristais incolores. Os cristais foram filtrados e lavados com hexano frio, sendo dissolvidos em diclorometano em ebulição. A solução foi estocada no congelador por 24 h e os cristais de bis(trifluorometanossulfonato) de 2,5-diciclopropil-1,4-pirazínio **93a** formados (0,914 g, 100%) apresentaram pf 237-248°C, decompondo-se durante a fusão.



### Sal de pirazínio **93a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3355 \text{ m} (\nu\text{N-H}), 3096 \text{ f e } 3009 \text{ f} (\nu\text{C-H cpr.}), 3045 \text{ m} (\nu\text{C-H, arom.}), 2986 \text{ F} (\nu\text{C-H}), 2483 \text{ F, larga} (\nu\text{C=N}^+\text{-H, arom.}), 1633 \text{ F} (\nu\text{C=C e } \nu\text{C=N, arom.}), 1362 \text{ F e } 1167 \text{ F} (\nu\text{S=O}).$

$^1\text{H-RMN}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,10-1,61 (m, 8H), 1,14-2,59 (m, 2H), 8,59 (s, 2H), 8,63-8,84 (m, 2H).

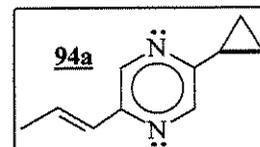
**Análise Elementar**, para  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6$ :

Calculado (%): C, 31,30; H, 3,04; N, 6,09; S, 13,91.

Encontrado (%): C, 31,27; H, 3,01; N, 6,06; S, 13,86.

### 5.17 Reação da pirazina 63a com o ácido trifluorometanossulfônico em tolueno a refluxo

Refluxaram-se 0,254 g (1,58 mmol) da pirazina **63a** e 0,238 g (1,58 mmol) de ácido trifluorometanossulfônico em 20 mL de tolueno durante 20 h. Concentrou-se a solução em um evaporador rotativo e adicionaram-se 30 mL de água, extraíndo-se a fase aquosa com 3x10 mL de clorofórmio. Lavou-se a fase orgânica 3x10 mL de solução aquosa de KOH a 1% e secou-se com sulfato de magnésio monoidratado. Após concentrada, forneceu um óleo amarelo-escuro, que foi cromatografado em CLC utilizando-se uma coluna com  $d_i = 1$  cm contendo alumina neutra (grau de atividade III, segundo Brockmann). A eluição com hexano:diclorometano em proporção de 10:1 permitiu separar cristais (0,22 g, 87%) amarelo-pálido (pf 57-59°C) de 2-ciclopropil-5-(propen-1'-il)-1,4-pirazina **94a**, separando-se também uma mistura complexa de oligômeros (~17 mg) bem como 25 mg (~10%) do composto de partida **63a**.



### Composto **94a**

IV (pastilha, KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3094 \text{ ff e } 3004 \text{ f} (\nu\text{C-H cpr.}), 2922 \text{ FF} (\nu\text{C-H}), 1643 \text{ F, larga,} (\nu\text{C=C e } \nu\text{C=N, arom.}).$

<sup>1</sup>H-RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 0,71-1,22 (m, 4H), 1,22-1,68 (m, 1H), 1,73-2,40 (m, 3H),  
6,23-7,02 (m, 1H), 7,22-7,62 (m, 1H), 8,20-8,48 (m, 2H).

**Análise Elementar**, para C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>;

Calculado (%): C, 75,00; H, 7,50; N, 17,50.

Encontrado (%): C, 74,94; H, 7,48; N, 17,44.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) A. Hassner e F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2869 (1968).  
b) F. W. Fowler, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press ed., New York, vol. 13, 1971, p. 45.  
c) G. A. Hortmann, D. A. Robertson e D. K. Gillard, *J. Org. Chem.*, **37**, 322 (1972).  
d) W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen e H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1679 (1973).  
e) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 371 (1976).  
f) K. Dietliker, U. Schmid, G. M-Müller e H. Heimgartner, *Chimia*, **32**, 164 (1978).  
g) A. Padwa, Th. J. Blaclock P. H. J. Carlsen e M. Pulwer, *J. Org. Chem.*, **44**, 3281 (1979).  
h) H. Heimgartner, *Chimia*, **33**, 111 (1979).  
i) H. Quast, *Heterocycles*, **14**, 1677 (1980).  
j) V. Nair, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Small Ring Heterocycles, Part I*; Hassner A., Ed.; Wiley Interscience: New York, 1983; p 215.  
k) A. Hassner, N. H. Wiegand e H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.*, **65**, 3213 (2000).  
l) T. Sakai, I. Kawabata, T. Kishimoto, T. Ema e M. Utaka, *J. Org. Chem.*, **62**, 4906 (1997).  
m) F. Palácios, A. M. O. de Retana, J. I. Gil e J. M. Ezpeleta, *J. Org. Chem.*, **65**, 3213 (2000).  
n) T. M. V. D. Pinho e Melo, C. S. J. Lopes, A. M. d'A. R. Gonsalves, A. M. Beja, J. A. Paixão, M. R. Silva e L. A. da Veiga, *J. Org. Chem.*, **67**, 66 (2002).
2. a) T. F. Molinski e C. M. Ireland, *J. Org. Chem.*, **53**, 2103 (1988).  
b) C. E. Salomon, D. H. Williams e D. J. Faulkner, *J. Nat. Prod.*, **58**, 1463 (1995).
3. T. W. Miller, E. W. Tristram e F. J. Wolf, *J. Antibiot.*, **24**, 48 (1971).
4. a) F. A. Davis, G. V. Reddy e H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3651 (1995).  
b) F. A. Davis, H. Liu, C. -H. Liang, G. V. Reddy, Y. Zhang, T. Fang e D. D. Titus, *J. Org. Chem.*, **64**, 8929 (1999).

5. L. Gentilucci, Y. Grijzen, L. Thijs e B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4665 (1995).
6. a) D. J. Anderson e A. Hassner, *Synthesis*, 483 (1975).  
b) M. T. Barroso e A. Kascheres, *J. Org. Chem.*, **64**, 49 (1999).  
c) T. L. Gilchrist, *Aldrichimica Acta*, **34**, 51-55 (2001).
7. P. F. dos Santos Filho, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP (1982).
8. a) M. J. Alves e T. L. Gilchrist, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7579 (1998).  
b) T. L. Gilchrist e R. Mendonça, *Synlett.*, 1843 (2000).  
c) G. L'abbé, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 775 (1975).  
d) G. Smolinsky e C. Pryde, *J. Org. Chem.*, **33**, 2411 (1968).
9. a) A. Hassner, C. A. Bunnell e K. Haltiwanger, *J. Org. Chem.*, **43**, 57 (1978).  
b) L. A. Ortellado G. Z., *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP (1981).
10. a) P. W. Neber, A. Burgard, *Ann. Chem.*, **493**, 281 (1932).  
b) D. J. Cram e M. J. Hatch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 33 (1953).  
c) G. Smolinsky, *J. Org. Chem.*, **27**, 3557 (1962).  
d) R. F. Parcell, *Chem. Ind. (London)*, 1396 (1963).
11. P. F. dos Santos Filho e U. Schuchardt, *J. Organomet. Chem.*, **263**, 385 (1984).
12. L. S. Hegedus, T. Hayashi e W. H. Harlington, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7747 (1978) e referências ali citadas.
13. a) B. M. Trost, *Tetrahedron*, **33**, 2615 (1977)  
b) B. M. Trost, N. R. Schmuft e M. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5979 (1980) e referências ali citadas.

14. H. Alper, C. P. Perera e F. R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1289 (1981).
15. K. Nakanishi e P. H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., London, 1977.
16. a) A. D. Ketley e J. A. Braatz, *J. Organometal. Chem.*, **9**, P5 (1967).  
b) A. D. Ketley, J. A. Braatz e J. Craig, *Chem. Commun.*, 1117 (1970).
17. T. Shono, T. Yoshimura, Y. Matsumura e R. Oda., *J. Org. Chem.*, **33**, 876 (1968).
18. G. Albelo e M. F. Rettig, *J. Organomet. Chem.*, **42**, 183 (1972).
19. G. Albelo, G. Wiger e M. F. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4510 (1975).
20. H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Setukowski e Y-H. Tsay, *Chem. Ber.*, **110**, 1763 (1977).
21. H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, D. Wolff e P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2276 (1970).
22. M. S. Lupin, J. Powell e B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, **1410**, (1966).
23. D. M. Adams e P. J. Chandler, *J. Chem. Soc., A*, **588**, (1969).
24. J. Powell e B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, **583**, (1968).
25. D. Perrault, M. Drouin, A. Michel e P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **31**, 2740 (1992).
26. a) J. R. Boehm, D. J. Doonan e A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4845 (1976).  
b) L. S. Benner e A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6099 (1978).

27. H. Alper e J. F. Prickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 483 (1976).
28. R. Breslow, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 565 (1968).
29. a) J. V. Cuevas e G. García-Herbosa, *Inorg. Chem. Comm.*, 1, 372 (1998).  
b) X-Q. Zhu, Y-Ch. Liu e J-P. Cheng, *J. Org. Chem.*, 64, 18980 (1999).  
c) R. Noyori, M. Yamakawa e S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.*, 66, 7931 (2001).
30. a) R. G. Pearson, H. B. Gray e F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 787 (1960).  
b) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, J. Wiley & Sons, N. York, pp. 77-79 (1988) e literatura ali citada.
31. a) J. C. Hayes e N. C. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5570 (1982).  
b) E. C. Ashby, X. Sun e J. L. Duff, *J. Org. Chem.*, 59, 1270 (1994).
32. H. Werner, G. T. Crisp, P.W. Jolly, H.-J. Kraus e C. Krüger, *Organometallics*, 2, 1369 (1983).
33. T. Isumi e H. Alper, *Organometallics*, 1, 322 (1982).
34. U. Schuchardt, P. Faria dos Santos F<sup>o</sup> e W. Mazalla Jr., *Proceedings of the First IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Chemistry*, Abstract of posters 11, Fort Collins, USA, 1981.
35. U. Schuchardt e Th. H. Liese, 9<sup>o</sup> *Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Lisboa, Portugal, 1984, pg. 1493.
36. H-RMN Generator; *ACD - Advanced Chemistry Development Inc.*, 133 Richmond St. W., Toronto, Canada M5H 2L3 (Copyright © 1994-1998).
37. B. Bosnich, *Aldrichimica Acta*, 31, 76-83 (1998).

38. J. W. Faller e Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1579 (1991).
39. G. Babu e P. T. Perumal, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5025 (1997).
40. G. Babu e P. T. Perumal, *Tetrahedron*, **54**, 1627 (1998).
41. a) S. D. Larsen e P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1768 (1985).  
b) P. A. Grieco, S. D. Larsen e W. F. Fobare, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1975 (1986).
42. M. A. McCarrick, Y.-D. Wu, e K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **58**, 3330 (1993).
43. F. Fringuelli e A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, J, Wiley & Sons, N. York, 1990, pp. 9-10.
44. F. Palacios, I. P. Heredia e G. Rubiales, *J. Org. Chem.*, **60**, 2384 (1995).
45. D. L. Boger, *Tetrahedron*, **39**, 2869 (1983).
46. S. M. Bachrach e M. Liu, *J. Org. Chem.*, **57**, 6736 (1992).
47. a) S. Danishefsky e J. F. Kerwin Jr., *J. Org. Chem.*, **47**, 3183 (1982).  
b) S. Danishefsky, J. F. Kerwin Jr. e S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 358 (1982).  
c) M. Bednarski e S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3716 (1983).  
d) M. Bednarski e S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7060 (1986).
48. G. A. Molander e R. M. Rzasa, *J. Org. Chem.*, **65**, 1215 (2000).
49. E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, J. D. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4845 (1971).
50. H. Alper, J. E. Prickett e S. Wollowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4330 (1977).

51. A. Inada, H. Heimgartner e H. Schmid, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 2983 (1979).
52. P. F. dos Santos Filho e U. Schuchardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 647 (1977).
53. a) R. V. Stevens, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 193 (1977).  
b) A. Burritt, J. M. Coxon e P. J. Steel, *J. Org. Chem.*, **60**, 7670 (1995).
54. a) J. B. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1174 (1929).  
b) J. B. Cloke, L. H. Baer, J. M. Robbins e G. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2155 (1945).
55. a) T. Hudlicky, T. M. Kutchan e S. M. Naqvi, *Organic Reactions*, Vol. 33, Ed. A. S. Kende, J. Wiley & Sons, New York, 1985, pp. 247-335.  
b) M. Nendel, D. Sperling, O. Wiest e K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **65**, 3259 (2000).  
c) H. E. Zimmerman e D. W. Wilson, *J. Org. Chem.*, **60**, 692 (1995).  
d) R. K. Boeckman Jr., M. D. Shair, J. R. Vargas e L. A. Stolz, *J. Org. Chem.*, **58**, 1295 (1993).  
e) J. E. Baldwin, S. Bonacorsi, R. G. Carlson e F. D. Graber, *J. Org. Chem.*, **58**, 981 (1993).
56. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales e J. A. Pople, *Gaussian 94, Revisión E.3*, Gaussian, Inc., Pittsburg - PA, USA (1995).
57. Q. Shen, C. Wells, M. Traetteberg, R. K. Bohn, A. Willis e J. Knee, *J. Org. Chem.*, **66**, 5840 (2001).

## Anexo I

# PREPARAÇÃO DE ALGUNS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

### A.1 - Introdução:

Durante a execução do presente trabalho foram empregados diversos complexos de metais de transição, que foram testados como reagentes ou catalisadores potenciais de reações frente aos derivados ciclopropânicos sintetizados, descritos em capítulos anteriores, dos quais esperava-se que agissem como ligantes.

Alguns destes complexos, tais como:  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e o  $\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , foram utilizados diretamente após secagem sob vácuo, ou, no estado em que foram adquiridos no comércio; outros foram eventualmente purificados, quando necessário. Um certo número, entretanto, teve de ser preparado com base em procedimentos experimentais descritos na literatura, empregando-se precursores comerciais, partindo-se, em geral, dos correspondentes cloretos do metal de transição.

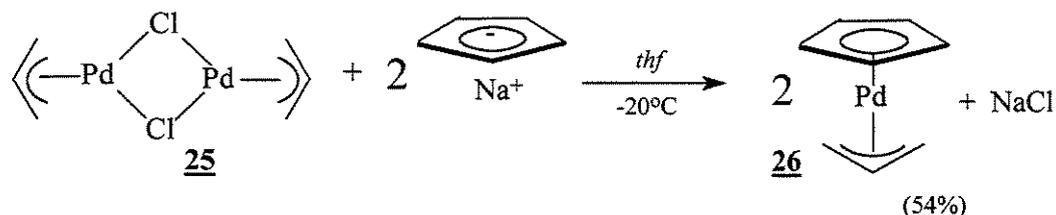
A apresentação dos procedimentos de preparação dos complexos organometálicos descrita na parte experimental, segue a seqüência em que estes foram preparados para serem testados como possíveis catalisadores frente aos derivados ciclopropânicos bifuncionais, disponíveis ao longo do tempo de trabalho, na medida das necessidades e em função dos resultados então obtidos.



**A.2.2 -  $(\eta^3\text{-alil})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{paládio(II)}$  26**

Para a preparação do complexo 26, seguiu-se o método descrito inicialmente por *B. L. Shaw*<sup>5</sup> e revisado por *Tatsuno et al*<sup>4</sup>. Seguindo-se este procedimento, reagiu-se bis( $\eta^3\text{-alil}$ )di- $\mu$ -clorodipaládio(II) 25 com ciclopentadieneto de sódio recentemente preparado em *thf* (ESQUEMA A.B), a  $-20^\circ\text{C}$ . O  $(\eta^3\text{-alil})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{paládio(II)}$  26 obtido, é pouco estável à temperatura ambiente, sendo observado um rendimento de 54%, inferior ao citado na literatura (80%)<sup>5</sup>. Esta diferença no rendimento se deve principalmente a dificuldades encontradas na etapa de purificação do produto\*.

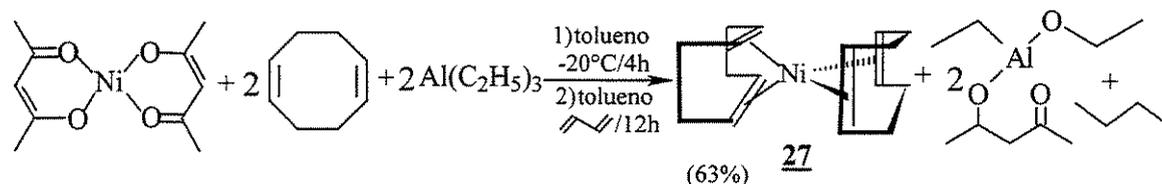
ESQUEMA A.B



**A.2.3 - bis(cicloocta-1,5-dieno)níquel(0)** 27

Utilizando-se acetilacetonato de níquel recristalizado de tolueno, preparou-se o complexo 27 por reação, a  $-20^\circ\text{C}$ , com cicloocta-1,5-dieno e trietilalúminio, como agente redutor, seguindo-se o método descrito por *Wilke et al*<sup>7,8</sup> (ESQUEMA A.C). Porém o rendimento (63%) foi inferior ao da literatura (89%), devido à falta de um sistema de filtração que permitisse trabalhar a baixas temperaturas.

ESQUEMA A.C

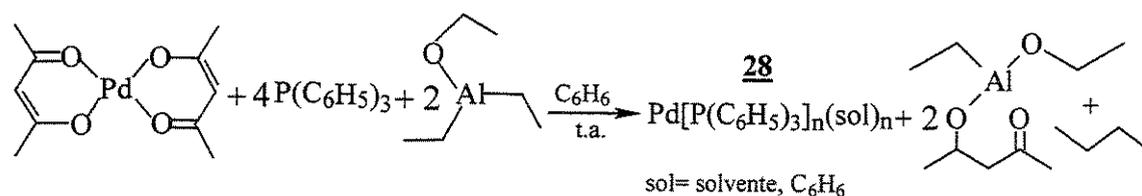


\* A purificação deste complexo requeria a utilização de um sistema de filtração que não era disponível à época, sendo empregado então um sistema adaptado.

#### A.2.4 - (trifenilfosfina)paládio(0) 28

Este complexo, que pode ser representado como  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{sol})_n$  e foi preparado no momento do uso pela reação de trifenilfosfina com bis(pentano-2,5-dionato) de paládio(II), em proporção de 4:1, *in situ* (ESQUEMA A.D), de acordo com o procedimento descrito na literatura<sup>9-11</sup>, sem ser isolado ou caracterizado.

##### ESQUEMA A.D

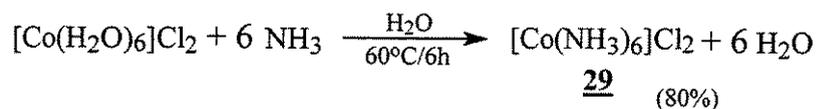


#### A.2.5 - Preparação do (η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32

##### A.2.5.1 - Cloreto de hexamincobalto(II) 29

O cloreto de hexaaquocobalto(II) em solução aquosa, isenta de oxigênio, foi saturada com gás amônia, a quente (ESQUEMA A.E), levando à formação do complexo cloreto de hexamincobalto(II) **29**, de cor púrpura, com rendimento de 80%, em concordância com a literatura (78-86%)<sup>12,13</sup>.

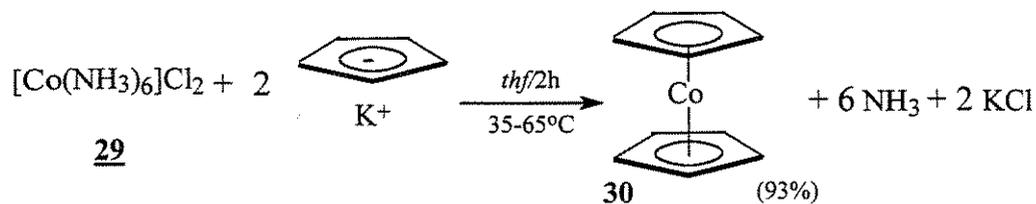
##### ESQUEMA A.E



##### A.2.5.2 - bis(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)cobalto(II) 30

Reagindo-se o cloreto de hexamincobalto(II) **29** com ciclopentadieneto de potássio, recentemente preparado em *thf* seco (ESQUEMA A.F), obteve-se o correspondente complexo **30**, que foi facilmente purificado por sublimação sob vácuo, com rendimento de 93%, semelhante ao descrito na literatura (86-96%)<sup>14,15</sup>.

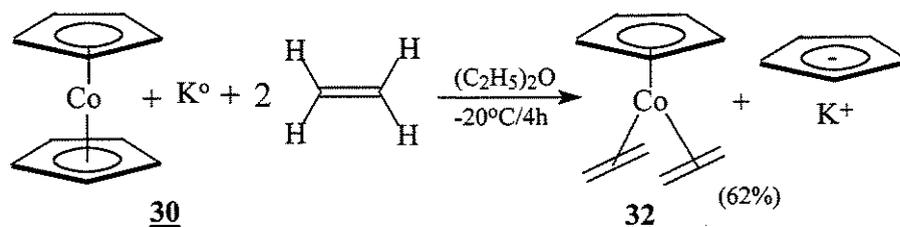
ESQUEMA A.F



**A.2.5.3 - ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(II) 32**

A reação do bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto(II) **30**, primeiramente com potássio metálico finamente particulado e depois com etileno, a  $-20^\circ\text{C}$  em éter etílico seco (ESQUEMA A.G), levou à obtenção do complexo **32**, que foi isolado a essa temperatura e posteriormente, recristalizado do hexano a  $-78^\circ\text{C}$ , sendo facilmente identificado por  $^1\text{H-RMN}$  (FIGURA C.19). O rendimento observado de 62%, inferior ao descrito na literatura (85%)<sup>16,17</sup>.

ESQUEMA A.G

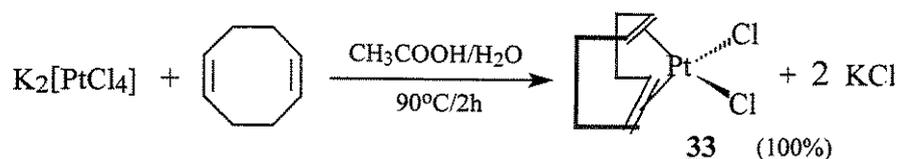


**A.2.6 - Preparação do bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) 34**

**A.2.6.1 - Dicloro(cicloocta-1,5-dieno)platina(II) 33**

O tetracloroplatinato de potássio dissolvido em solução de água e ácido acético (3:1), reagiu facilmente com o cicloocta-1,5-dieno a  $90^\circ\text{C}$  (ESQUEMA A.H), para formar o complexo **33** com rendimento quantitativo, idêntico ao da literatura<sup>18</sup>. Esta mesma reação, quando realizada em 1-propanol<sup>19</sup> não formou o complexo **33** em quantidade apreciável.

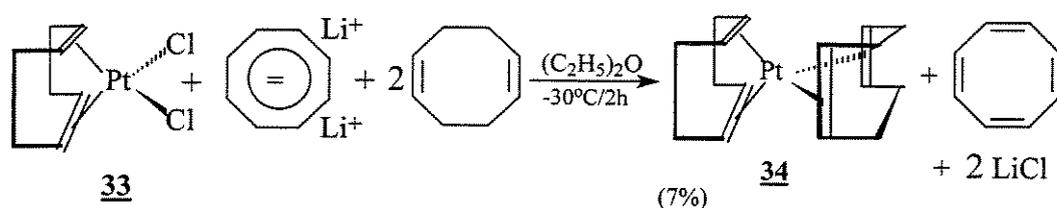
ESQUEMA A.H



A.2.6.2 - bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) 34

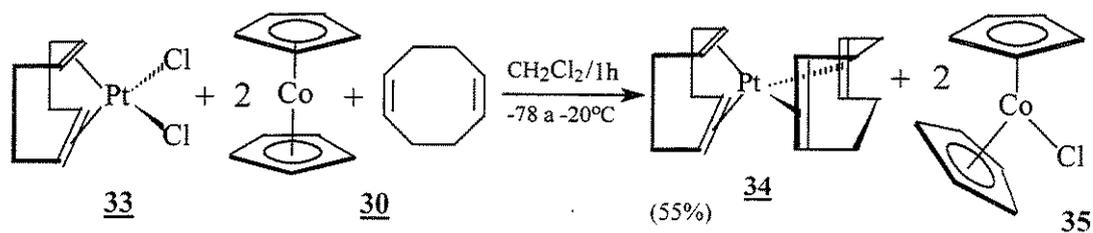
Inicialmente tentou-se preparar o complexo **34**, segundo o método descrito por Stone *et al*<sup>20,21</sup>, reagindo-se o dicloro(cicloocta-1,5-dieno)platina(II) **33** com ciclooctatetraenato de lítio e excesso de cicloocta-1,5-dieno (ESQUEMA A.I). Porém o rendimento observado foi de apenas 7%, inferior àquele descrito na literatura (40-60%).

ESQUEMA A.I



Melhores resultados (55%) foram obtidos, reagindo-se **33** com bis(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)cobalto(II) **30** e excesso de cicloocta-1,5-dieno em diclorometano seco (ESQUEMA A.J), como descrito por Herberich *et al*<sup>22</sup> (rend. 70-78%). Parte do produto desta reação ficou retido na coluna de sílica durante a etapa de purificação junto com o clorobis(η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)cobalto(III) **35** formado como subproduto da reação.

ESQUEMA A.J



## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimentos e métodos

Nesta etapa do trabalho, utilizaram-se técnicas padronizadas para reações sob atmosfera inerte, típicas para complexos organometálicos sensíveis à umidade e ao oxigênio do ar<sup>23</sup>. Em tais reações, foram invariavelmente empregados solventes previamente tratados e secados com fita de sódio metálico e benzofenona como indicador, sendo posteriormente destilados sob atmosfera inerte. Estes solventes são descritos como *solventes secos*.

Os solventes tipo hidrocarboneto foram previamente agitados com ácido sulfúrico concentrado, para eliminar compostos oxigenados e sulfurados, sendo, em seguida, tratados com solução aquosa de permanganato de potássio 2 mol.dm<sup>-3</sup> para oxidar as olefinas que pudessem estar presentes. Posteriormente, foram lavados com solução de bicarbonato de sódio e secados como descrito acima. Tais solventes foram estocados em balões Schlenk sob peneira molecular 4 Å ativada e atmosfera de argônio.

Os éteres utilizados foram previamente tratados e estocados sob sódio metálico/benzofenona, sendo destilados sob atmosfera inerte momentos antes das reações.

A vidraria utilizada foi *degasada* sob vácuo e aquecimento com soprador térmico ou bico de Bunsen antes das reações, para remover traços de umidade de sua superfície interna. Depois de resfriada, foi introduzido argônio, desoxigenado por meio de catalisador BTS<sup>24</sup> e secado com hidróxido de potássio e peneira molecular 4 Å ativada.

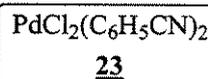
Os reagentes empregados foram sempre tratados previamente ao seu uso. Entretanto, quando mencionado, foram utilizados no estado em que foram adquiridos. Os reagentes sólidos foram *previamente secados* sob vácuo por um período de 2-4 h à temperatura ambiente, ou sob aquecimento brando, antes de sua utilização. Os reagentes líquidos foram *degasados* resfriando-se rapidamente com nitrogênio líquido e submetendo-se ao vácuo por três vezes consecutivas antes de seu uso.

O vácuo empregado durante as operações supramencionadas, salvo especificado, foi o da linha de vácuo-argônio acoplado a um manômetro de mercúrio e utilizado em conjunto com uma bomba, cujo vácuo nominal era de  $\sim 5 \times 10^{-3}$  mmHg.

## A.1 - Síntese dos complexos organometálicos de metais de transição

### A.1.1 - Dicloreto de paládibis(benzonitrila) 23

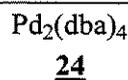
Em um balão de uma boca, com capacidade de 125 mL, munido de um condensador de refluxo, colocaram-se 2,39 g (13,47 mmol) de dicloreto de paládio e 65 mL de benzonitrila. Aqueceu-se a 100°C durante 2 h, sob agitação, sendo então filtrado a quente. Resfriou-se à temperatura ambiente e adicionaram-se 150 mL de éter de petróleo sob agitação. Filtraram-se os sólidos formados em funil com placa porosa D3. O complexo **23** assim obtido foi lavado com 3x25 mL de éter de petróleo e secado ao ar. O rendimento observado para o dicloreto de paládibis(benzonitrila) **23** foi de 4,96 g (96%) [Lit.<sup>2</sup> 90%].



IV(pastilha, KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3050 *ff* ( $\nu$  C-H arom.), 2230 *F* ( $\nu$  C≡N), 1490 e 1450 *m* ( $\nu$  C=C arom.), 693 e 760 *F* ( $\delta$  C-H arom.).

### A.1.2 - Bis(dibenzilidenacetona)paládio(0) 24

Colocou-se em um balão Schlenk de 250 mL degasado, munido de entrada para gases e condensador de refluxo, 5,30 g (18,15 mmol) de tetracloropaladito de sódio, 21,24 g (90,75 mmol) de dibenzilidenacetona e 150 mL de metanol. Aqueceu-se até 60°C sob agitação durante 2 h, sendo então, adicionados 10 g de acetato de sódio e desligado o aquecimento. Atingida a temperatura ambiente (~3 h), filtraram-se os sólidos e lavou-se com 3x25 mL de acetona. Após secar os sólidos no vácuo, observou-se para a bis(dibenzilidenacetona)paládio(0) **24** um rendimento de 10,07 g (96%) [Lit.<sup>3</sup> 100%].

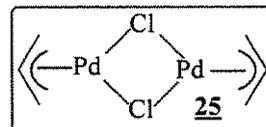


### A.1.3 - Síntese do ( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) 26

#### A.1.3.1 - Bis ( $\eta^3$ -alil)di- $\mu$ -clorobispaládio(II) 25

A um balão de três bocas com capacidade de 250 mL foram adaptados uma entrada para gases e um condensador de refluxo com uma válvula de saída para gases. Colocaram-se 10 mL

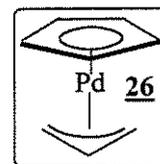
de água, 4,44 g (25,37 mmol) de dicloreto de paládio e 2,95 g (50 mmol) de cloreto de sódio. Após 15 min de agitação, adicionaram-se à temperatura ambiente, 60 mL de metanol e 6,4 mL (67 mmol) de 3-cloro-1-propeno. Borbulhou-se monóxido de carbono na solução durante 1 h, sob agitação, e o conteúdo do balão foi despejado sobre 300 mL de água. Extraíu-se com 3x35 mL de clorofórmio e os extratos combinados foram lavados com 3x75 mL de água, sendo secados posteriormente sob cloreto de cálcio em escamas. Evaporou-se o solvente e o bis( $\eta^3$ -alil)di- $\mu$ -clorobispaládio(II) **25** (4,35 g, 94%) foi secado a vácuo, apresentando um pf de 156°C [Lit.<sup>4</sup> tf 155-156°C; rend. 93%].



<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 3,03 (d, 4H anti,  $J=12$  Hz), 4,10 (d, 4H sin,  $J=7,1$  Hz), 5,48 (t, 2H).

#### A.1.3.2 - ( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) **26**

Em um balão de três bocas ao qual adaptou-se um funil de adição, uma entrada para gases e uma rolha, foram colocados 0,99 g (2,7 mmol) de bis( $\eta^3$ -alil)di- $\mu$ -clorobispaládio(II) **25**. Adicionaram-se 15 mL de benzeno e 15 mL de *thf*, resfriando-se a solução a -20°C. Adicionaram-se (30 min), 10 mL (5,4 mmol) de solução recém-preparada de ciclopentadieneto de sódio, agitando-se por 1 h. Deixou-se atingir lentamente a temperatura ambiente e agitou-se por mais 1 h. Re-moveram-se os solventes sob vácuo (~50 mmHg) e retomou-se com hexano seco. Filtrou-se sob atmosfera inerte usando-se papel de filtro previamente seco. O solvente do filtrado foi evaporado sob vácuo, fornecendo 0,62 g (54%) do complexo ( $\eta^3$ -alil)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)paládio(II) **26** (td 155-157°C) [Lit.<sup>4</sup> td 155-156°C; 80%].

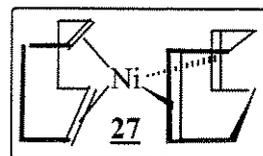


<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= 2,14 (d, 2H anti,  $J=11,0$  Hz), 3,11 (d, 2H sin,  $J=6,0$  Hz), 4,63 (m, 1H), 8,1 (s, 5H).

#### A.1.4 - Bis(cicloocta-1,5-dieno)níquel(0) **27**

A um balão de três bocas, com capacidade de 500 mL foram adaptados, um termômetro para baixas temperaturas, uma rolha na boca central e uma conexão de Claisen com um funil de adição de 125 mL e válvula de óleo, bem como um condensador de gases. Degasou-se o disposi-

tivo e introduziram-se 64,4 mL (0,53 mol) de cicloocta-1,5-dieno\*, 28,27 g (0,11 mol) de bis(pentano-2,4-dionato) de níquel(II) anidro\* e 50 mL de tolueno seco. Adaptou-se um agitador mecânico na boca central e colocou-se uma mistura de gelo-seco/etanol no condensador. Agitou-se o conteúdo do balão a -10°C por alguns minutos e introduziram-se ~12 mL de butadieno seco previamente condensado\*. Gotejou-se (1,5 h) uma solução de 32,5 mL (0,24 mol) de trietilalúminio em 35 mL de tolueno seco, sob agitação intensa, mantendo-se a temperatura a -10°C. Agitou-se por 1 h a 0°C e deixou-se se atingir vagarosamente a temperatura ambiente. Eliminou-se o condensador e agitou-se nessas condições durante 15 h. Resfriou-se a -15°C sob agitação, durante 2 h, retirando-se a seguir o agitador. Substituiu-se o termômetro por um sistema de filtração Schlenk com placa porosa D3 e filtrou-se rapidamente a frio. Os cristais amarelo-limão formados foram lavados com 2x25 mL tolueno frio e secados sob vácuo a 25°C por 2 h. O rendimento do bis(cicloocta-1,5-dieno)níquel(0) **27** foi de 19,06 g (63%) [Lit.<sup>7,8</sup> 89%].



<sup>1</sup>H-RMN (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm)= 1,38 (s, 16 H), 3,64 (s, largo, 8H).

#### **A.1.5 - Complexo trifenilfosfinapaládio(0) 28**

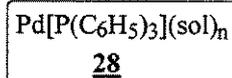
O complexo **28**, Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](sol)<sub>n</sub>, foi preparado e usado *in situ*, sem ter sido isolado ou caracterizado, reagindo-se bis(pentano-2,5-dionato) de paládio(II) e trifenilfosfina em proporção de 1:4 com dupla quantidade molar de etoxidietilalúminio em benzeno seco<sup>10</sup>. Em uma típica reação, colocaram-se num balão Schlenk de 50 mL degasado, 1,048 g (4 mmol) de trifenilfosfina e 0,304 g (1 mmol) de bis(pentano-2,5-dionato) de paládio(II), secando-se a vácuo durante 6 h à temperatura ambiente. Adicionaram-se então, 0,26 g (2 mmol) de etoxidietilalúminio de uma só

\* O cicloocta-1,5-dieno foi secado e destilado com etoxidietilalúminio, pouco antes de iniciar da reação.

^ O bis(pentano-2,4-dionato) de níquel(II) anidro foi preparado a partir do reagente comercial diidratado, por destilação azeotrópica da água de hidratação com tolueno, sendo posteriormente seco sob vácuo por 12 horas à temperatura ambiente.

\* O butadieno foi seco passando-se por KOH em lentilhas antes de ser condensado usando-se um condensador com de gelo-seco em acetona. Sua função na reação foi a de impedir a decomposição do complexo bis(cicloocta-1,5-dieno)níquel(0) pela manutenção da atmosfera redutora.

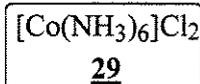
vez à temperatura ambiente e sob agitação constante. Agitou-se por mais 1 h e a solução do complexo **28** assim obtida foi utilizada diretamente na reação com o substrato.



#### **A.1.6 - Síntese do ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32**

##### **A.1.6.1 - Cloreto de hexamincobalto(II) 29**

Dissolveram-se 50 g (0,21 mol) de cloreto de hexaaquocobalto(II) em 80 mL de água, num balão Schlenk de 500 mL e agitou-se intensamente, a ebulição, durante 10 minutos. Em seguida, introduziu-se, gás amônia de um cilindro, deixando-se esfriar até 60°C sob agitação constante e filtrou-se a essa temperatura sob atmosfera de amônia\*. Resfriou-se em banho de gelo e sal grosso por 2 h sob constante fluxo de amônia, até que toda a solução e os cristais adquirissem coloração “vermelho-carne”, filtrando-se a seguir sob pressão de amônia. Tais cristais, separados por filtração, foram lavados primeiramente com 3x15 mL de etanol, e depois, com 3x15 mL de éter etílico. Ambos os solventes foram previamente degasados e saturados com amônia. Os cristais do complexo cloreto de hexamincobalto(II) **29**, obtidos deste modo (39 g; 80%), foram secados sob uma lenta corrente de amônia seca, à temperatura ambiente [Lit.<sup>15,16</sup> 78-86%].

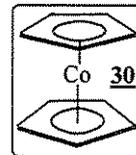


##### **A.1.6.2 - Bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto(II) 30**

Em um balão Schlenk de 500 mL de uma boca, previamente degasado, foram reagidos 30 mL (0,365 mol) de ciclopentadieno e 4,8 g (0,21 mol) de sódio metálico em 80 mL de *thf* seco. Adicionaram-se a seguir 22,18 g (0,096 mol) de cloreto de hexamincobalto(II) **29**, adaptando-se então um condensador de refluxo com válvula de óleo. Aqueceu-se cuidadosamente até 35-40°C,

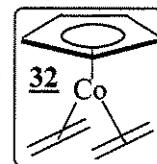
\* O sucesso desta reação depende em grande parte da manutenção de uma atmosfera de amônia durante todas as operações da reação e na estocagem do produto, com a finalidade de se evitar a entrada de ar e conseqüente oxidação parcial, para formar o cloreto de hexamincobalto(III) de cor azul-turquesa. Por este motivo, todos os solventes a serem empregados com este complexo devem ser previamente degasados e saturados com amônia.

quando começou a evolução de  $\text{NH}_3$ , que terminou após 2 h do início, à temperatura de  $65^\circ\text{C}$ . A solução foi destilada sob argônio e os sólidos foram transferidos para um sublimador. O complexo bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto(II) **30** sublimou entre  $60$ - $200^\circ\text{C}$  sob vácuo, com rendimento de 16,89 g (93%) [Lit.<sup>16</sup> 90-96%].



#### A.1.6.3 - ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) 32

A um balão de três bocas, com volume de 500 mL, degasado, foram adaptados um borbuhador de gases, uma válvula de óleo e uma rolha. Foram introduzidos 175 mL de éter etílico seco, 3,80 g (91,6 mmol) de potássio metálico\* e 15,69 g (83,02 mmol) de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto(II) **30**. Sob agitação, borbulhou-se um suave fluxo de etileno seco\* a  $-20^\circ\text{C}$  durante 15 h. Filtraram-se e lavaram-se os sólidos a  $-20^\circ\text{C}$  com 3x25 mL de éter etílico frio. Evaporou-se o solvente do filtrado sob vácuo e os sólidos obtidos foram lavados com 6x25 mL de hexano seco, à temperatura ambiente. Abaixou-se a temperatura desta solução a  $-78^\circ\text{C}$  e os cristais formados após 8 h foram filtrados e secados sob vácuo nessa temperatura. O rendimento do complexo ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis(etileno)cobalto(I) **32** foi de 9,15 g (62%) [Lit.<sup>18</sup> 85%].



$^1\text{H-RMN}$  (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 0,63 (m, 4H), 2,49 (m, 4H), 4,23 (s, 5H).

#### A.1.7 - Síntese do bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) 34

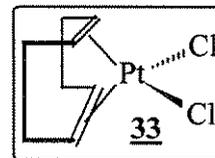
##### A.1.7.1 - Dicloro(cicloocta-1,5-dieno)platina(II) 33

Em um balão de 500 mL colocaram-se 150 mL de água, 50 mL de ácido etanóico, 12 mL (98 mmol) de cicloocta-1,5-dieno e 5 g (12,05 mmol) de tetracloroplatinato de potássio. Adaptou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se a  $90^\circ\text{C}$  sob agitação durante 2 h, quando a cor

\* O potássio metálico foi fundido em tolueno seco a quente sob intensa agitação e atmosfera inerte, obtendo-se um sólido metálico finamente particulado. Resfriou-se *sem agitação* e o solvente foi removido por filtração. As pequenas esferas de potássio metálico foram secadas sob vácuo sendo imediatamente utilizadas.

\* O etileno empregado foi secado passando-se por dois tubos em "U" em série, contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro em escamas e KOH em lentilhas, respectivamente.

alaranjada da solução desapareceu. Concentrou-se essa solução sob vácuo (50 mmHg) até um terço do volume inicial e deixou-se esfriar. Filtraram-se os cristais incolores formados (placa porosa D3), lavados com 2x15 mL de etanol e secados ao ar. O rendimento do complexo dicloro(1,5-ciclooctadieno)platina(II) **33** foi de 4,08 g (100%) [Lit.<sup>20</sup> 96%].



#### A.1.7.2 - Bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) 34

##### Método A:

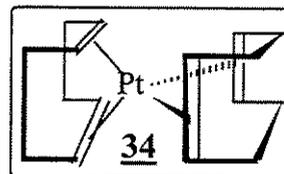
Em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL, previamente degasado, ao qual foram adaptados uma entrada para gases, um termômetro de baixas temperaturas e um funil de adição de 50 mL com válvula de óleo, foram colocados 4,43 g (11,8 mmol) de dicloro(cicloocta-1,5-dieno)platina(II) **33**, previamente seco a vácuo por 4 h. Adicionaram-se ao balão, 15 mL (0,123 mol) de cicloocta-1,5-dieno seco, recentemente destilado sob argônio. No funil de adição colocaram-se 30 mL de uma solução recém preparada de ciclooctatetraeneto de di-lítio\*. Resfriou-se o meio reacional a -30°C e a solução foi adicionada (1 h) sob agitação enérgica. Aumentou-se a temperatura até -10°C e agitou-se por mais 1 h. Evaporaram-se os líquidos sob vácuo até secura e extraíram-se os sólidos com 6x50 mL de tolueno seco. Filtrou-se esta solução, passando-se por uma coluna de 10 cm de alumina (grau de atividade II, segundo Brockmann), concentrando-se a vácuo até um volume de 15 mL. Os cristais formados foram filtrados, lavados com 3x5 mL de tolueno seco e frio, secados-se sob vácuo por 1 h a 20°C. O rendimento de bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) **34** foi de 340 mg (7%) [Lit.<sup>22</sup> 40-60%].

##### Método B:

Em um balão Schlenk de 50 mL previamente degasado colocou-se 1,0 g (3,5 mmol) de dicloro(cicloocta-1,5-dieno)platina(II) **33** que tinha sido previamente secado a vácuo por 2h. Sob atmosfera inerte e a -78°C introduziram-se 10 mL (81,6 mmol) de cicloocta-1,5-dieno seco e recentemente destilado, 10 mL de diclorometano seco e 1,32 g (7,0 mmol) de bis( $\eta^5$ -ciclo-

\* A solução de ciclooctatetraeneto de dilítio foi preparada reagindo-se 2,7 mL (24 mmol) de ciclooctatetraeno, recentemente destilado sob gás inerte, com 1 g (143 mmol) de lítio metálico em lâminas, em 60 mL de éter etílico seco, durante 24 h a 0°C. A suspensão foi decantada e a metade do volume do sobrenadante foi utilizada na reação.

pentadienil)cobalto(II) **30**. Agitou-se por mais 15 minutos e deixou-se aumentar a temperatura até  $-30^{\circ}\text{C}$ . Agitou-se então por mais 1 h até atingir  $-20^{\circ}\text{C}$  e adicionaram-se 100 mL de éter etílico seco a essa temperatura. Filtrou-se com uma coluna de alumina neutra (contendo 7% de água e degasada previamente), sob atmosfera de argônio. Esfriou-se o filtrado a  $-78^{\circ}\text{C}$  durante 24 h e os cristais formados foram filtrados e lavados com 3x50 mL de éter etílico seco a  $-78^{\circ}\text{C}$ . O bis(cicloocta-1,5-dieno)platina(0) **34** assim obtido, foi secado a vácuo durante 4 h, sendo o rendimento observado de 0,67 g (55%) [Lit.<sup>24</sup> 70-78%].



<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= 2,19 (m, 16 H), 4,20 (m, 8H,  $J_{\text{Pt-H}}= 55$  Hz).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

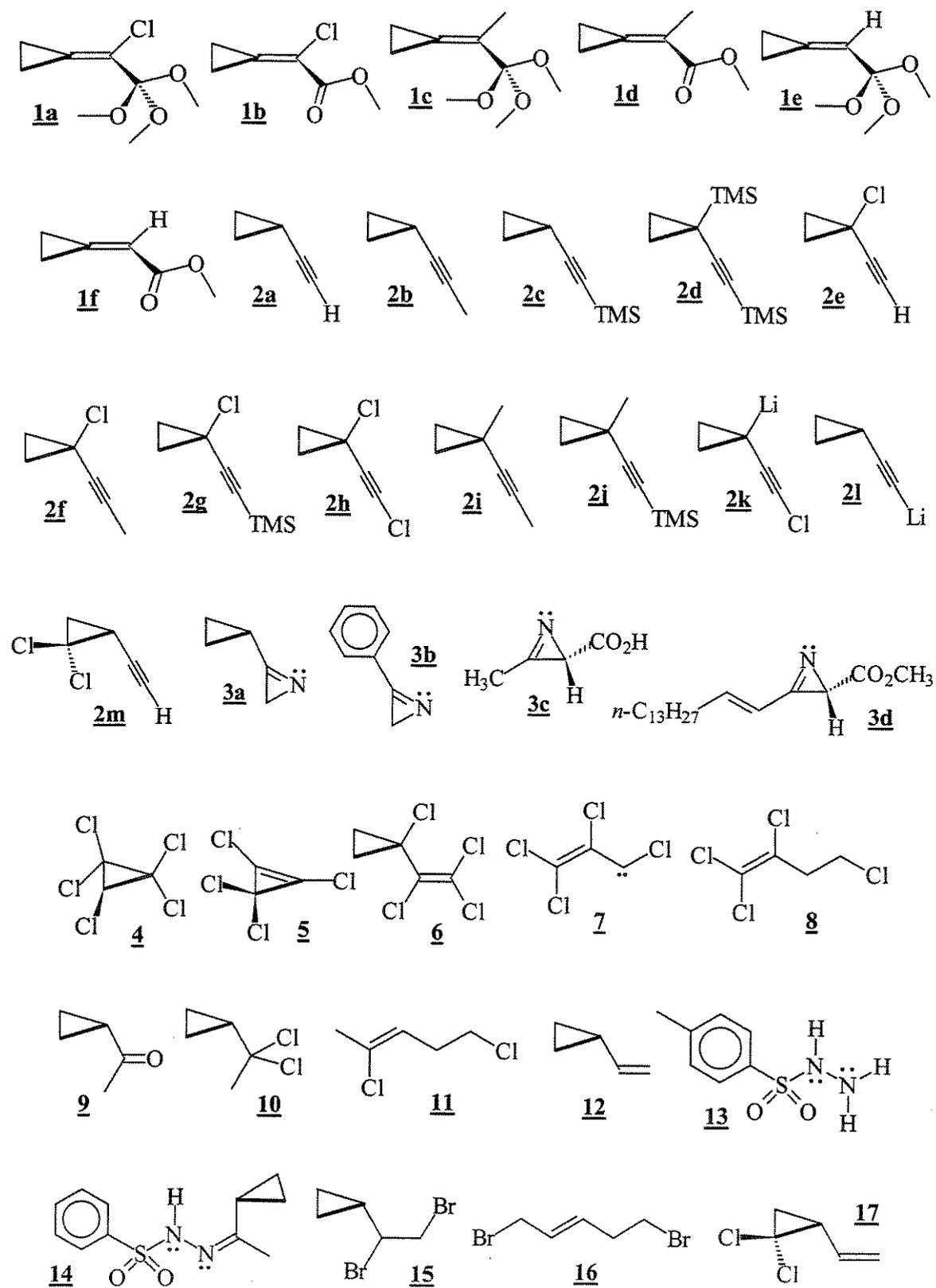
1. F. R. Hartley, *Organometal. Chem. Rev.*, **A6**, 119 (1970).
2. M. S. Kharasch, R. C. Seyler e F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).
3. Y. Takhashi, Ts. Ito, S. Sakai e Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1065 (1970).
4. Y. Tatsuno, T. Yoshida e S. Otsuka, *Transition Metal Organomet. Comp.*, 220 (1978).
5. B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, 247 (1960).
6. W. T. Dent, R. Long e A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1585 (1964).
7. B. Bogdanovic, M. Króner e G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 1 (1966).
8. R. A. Schunn, *Inorganic Synthesis*, **XV**, 5 (1974).
9. L. Malatesta e S. Cenini, “*Zerovalent Compounds of Metals*”, Academic Press, N. York (1974).
10. U. F. Schuchardt, “*Anais do 6º Simpósio Ibero-americano de Catálise*”, Rio de Janeiro, RJ, p.1275 (1978).
11. A. von Grosse e J. M. Mavity, *J. Org. Chem.*, **5**, 106 (1940).
12. W. Biltz e B. Fetkenheuer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **89**, 97 (1914).
13. G. Brauer, “*Handbook of preparative Inorganic Chemistry*”, 2<sup>nd</sup> Ed., O. Glemser Ed., Academic Press, New York, Vol. II (1965), p.1516.

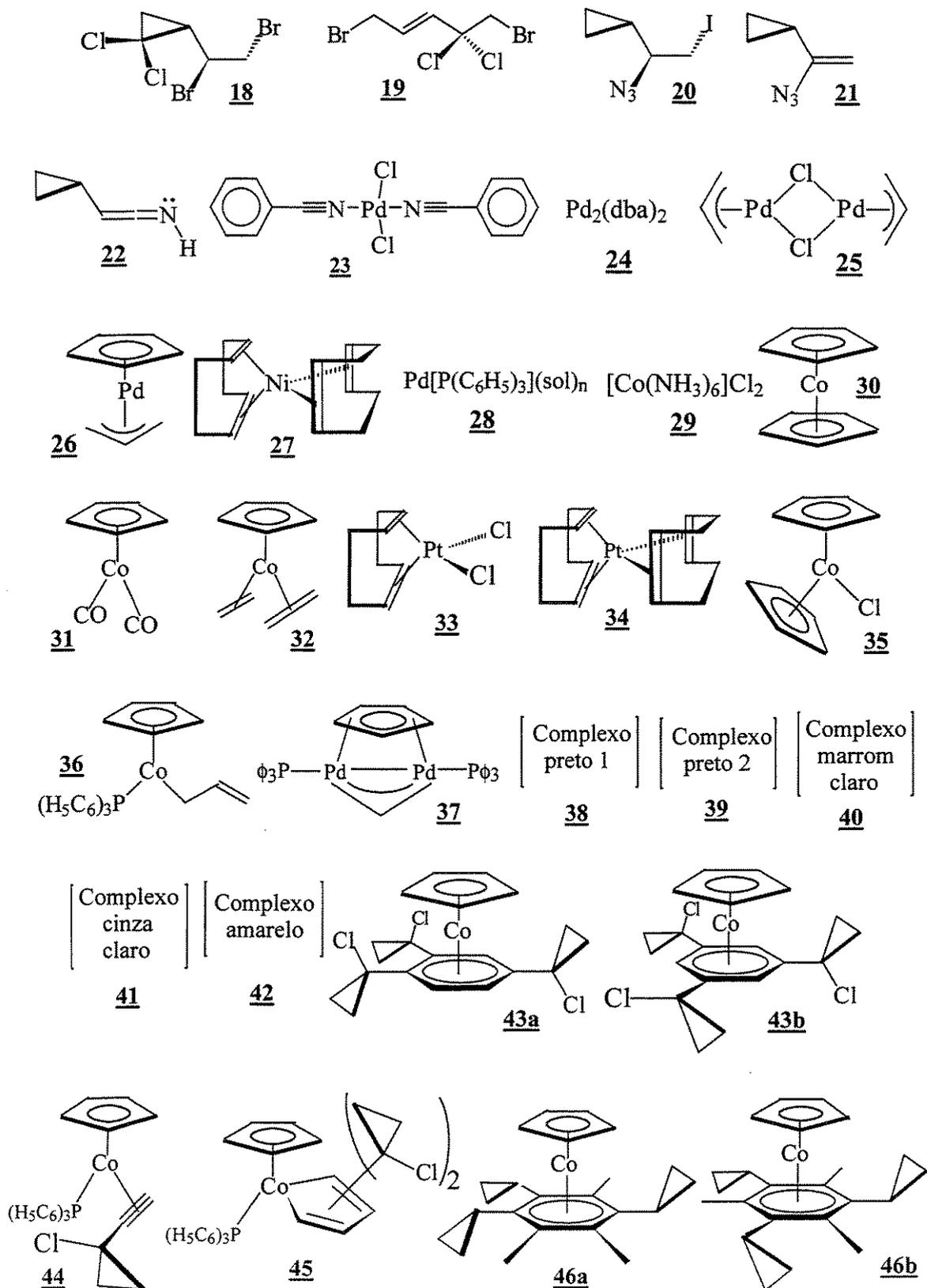
14. J. F. Cordes, *Chem. Ber.*, **95**, 3084 (1962).
15. G. Wilkinson, F. A. Cotton e J. M. Birmingham, *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, **2**, 109 (1956).
16. K. Jonas, E. Deffense e D. Habermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 716 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* 1005 (1983).
17. D. Habermann, *Tese de Doutorado*, Universidade do Ruhr, Bochum, RFA (1980).
18. J. X. McDermott, J. F. White e G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6521(1976).
19. J. Chatt, L. M. Vallarino e L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 2496 (1957).
20. M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer e F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 271 (1977).
21. M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer e F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3 (1975).
22. G. E. Herberich e B. Heßner, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 638 (1979).
23. O. L. Alves, *Quim. Nova*, **9(4)**, 276 (1986).
24. F. R. Meyer e G. Ronge, *Angew. Chem.*, **52**, 637 (1937).

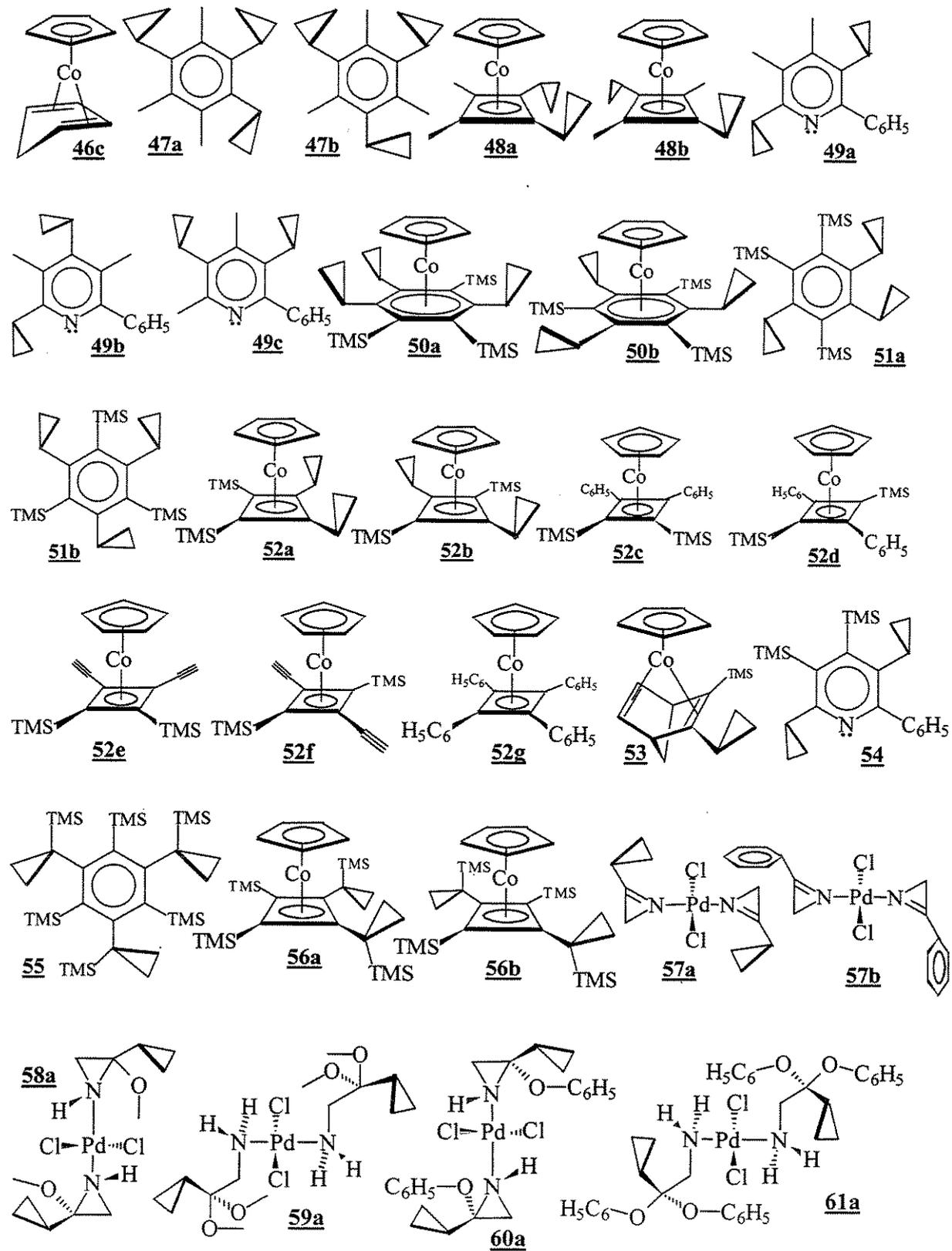
## **Anexo II**

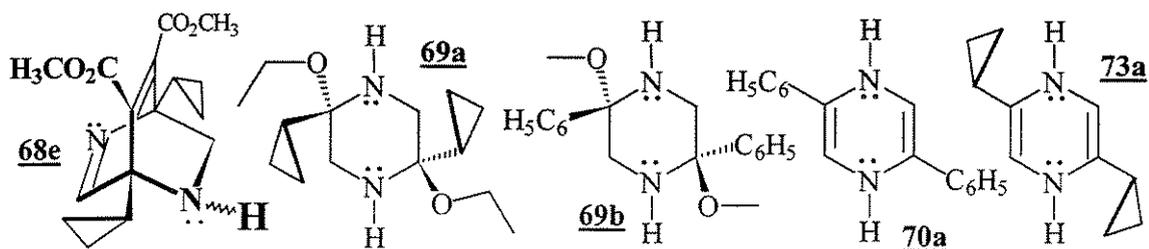
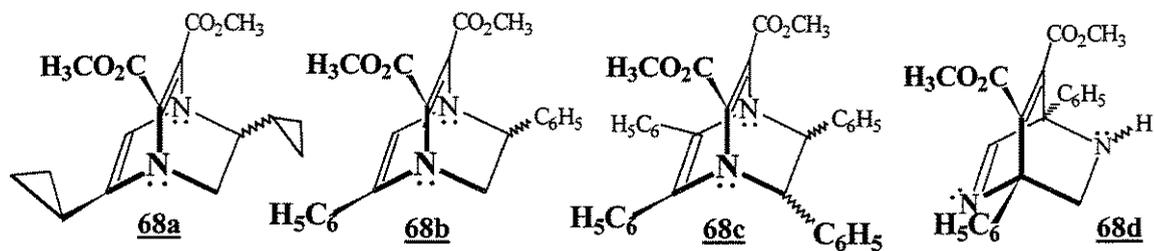
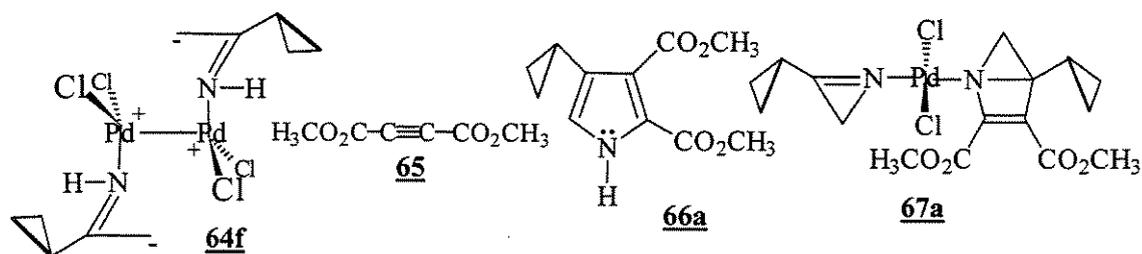
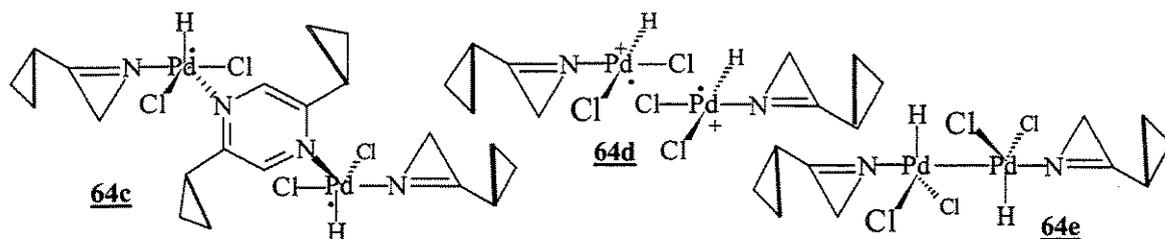
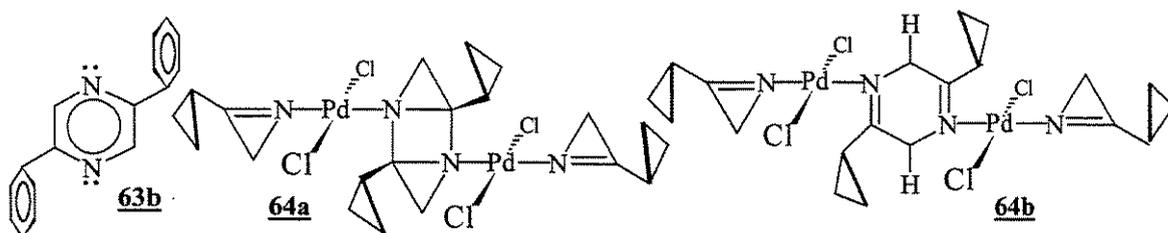
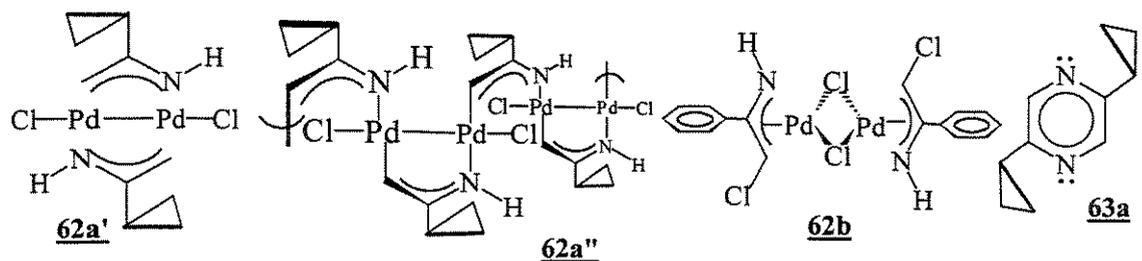
### **RELAÇÃO DE ESTRUTURAS**

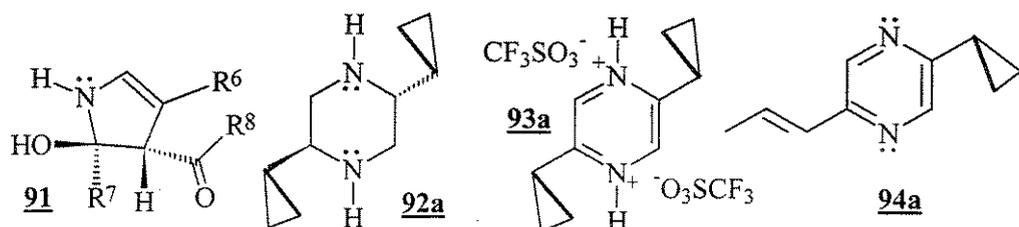
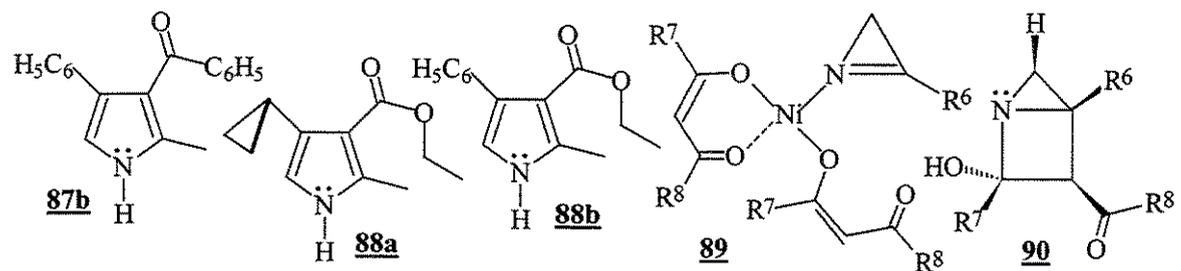
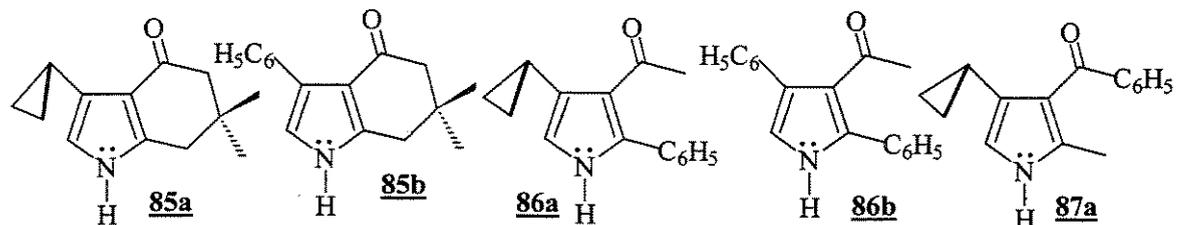
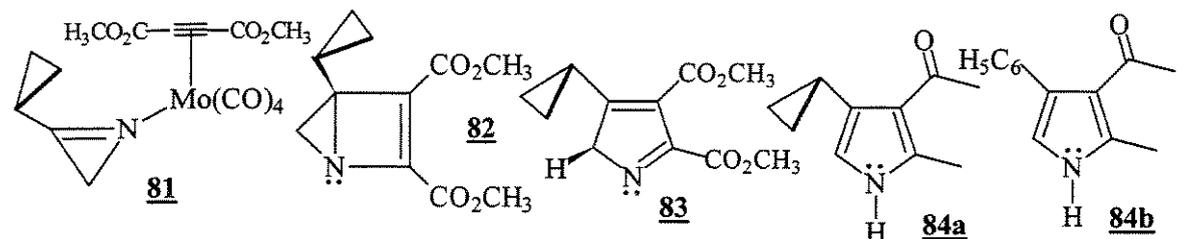
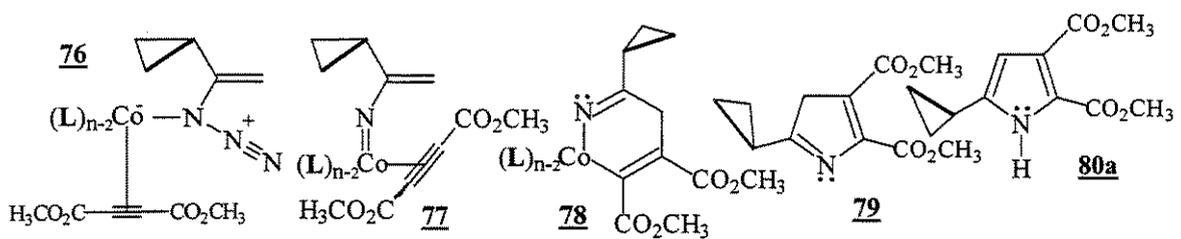
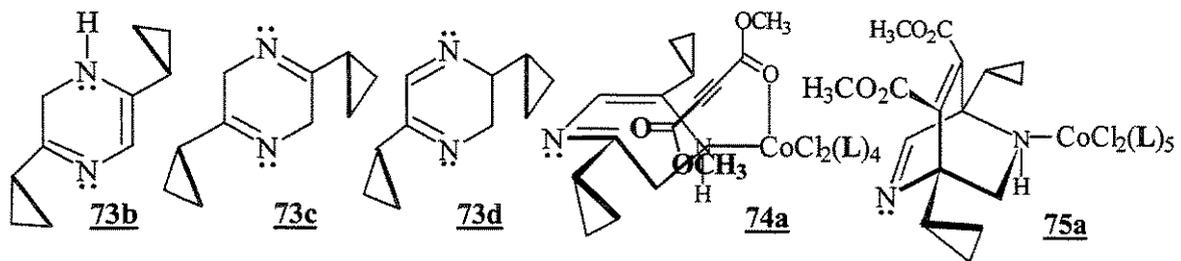
### **EMPREGADAS**











## **Anexo III**

# **ESPECTROS DE ALGUNS COMPOSTOS PREPARADOS NESTE TRABALHO**

## **Espectros de Infravermelho**

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

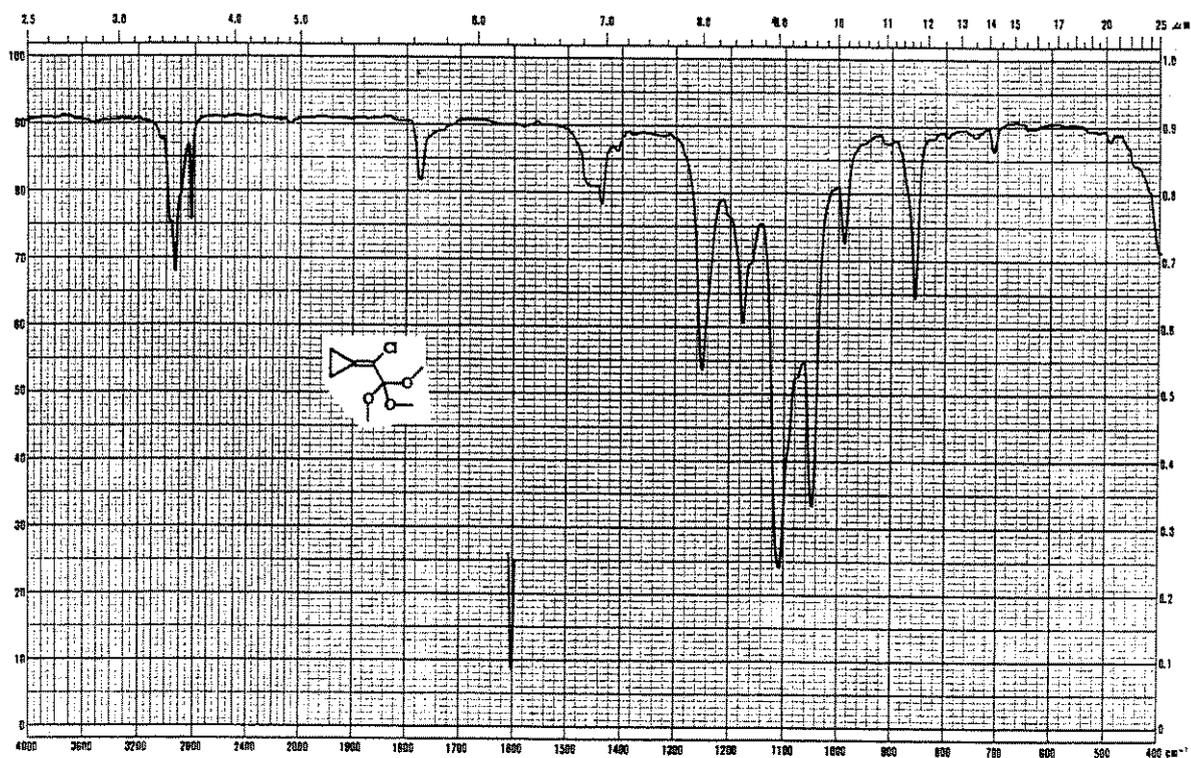


FIGURA A.1: espectro de IV do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)ortoacetato de metila **1a**.

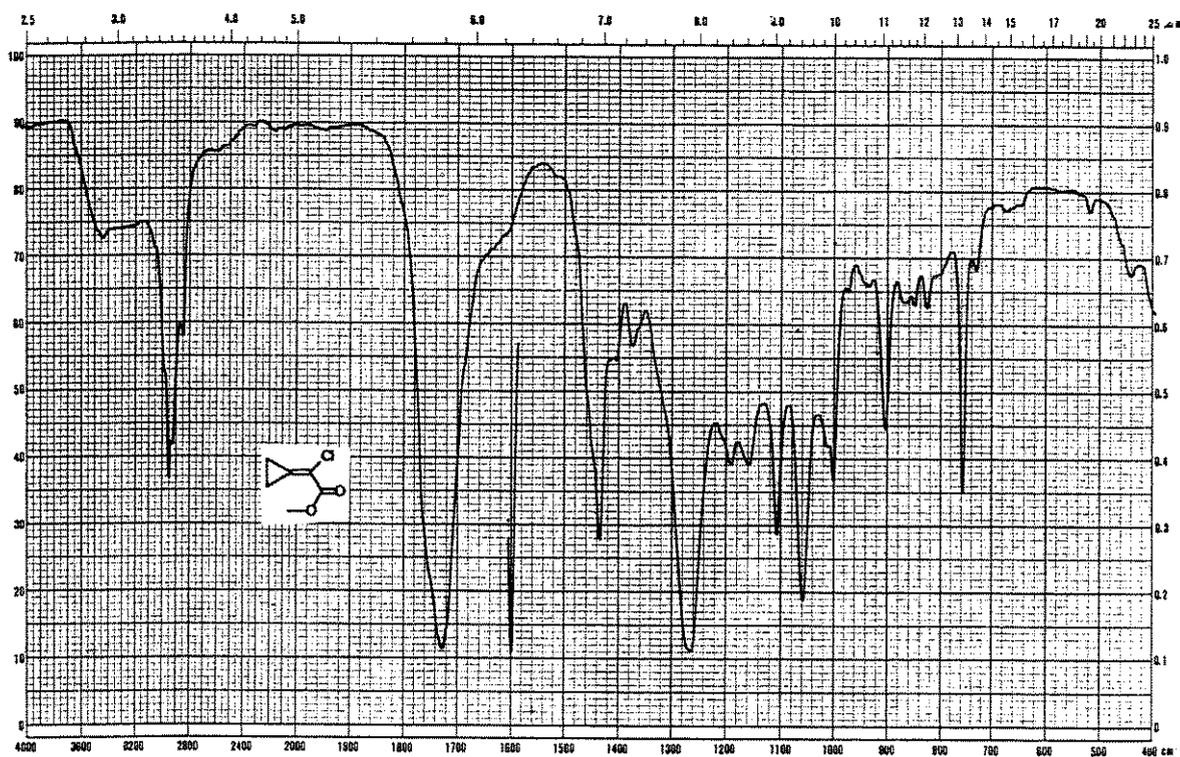


FIGURA A.2: espectro de IV do  $\alpha$ -cloro- $\alpha$ -(ciclopropiliden)acetato de metila **1b**.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

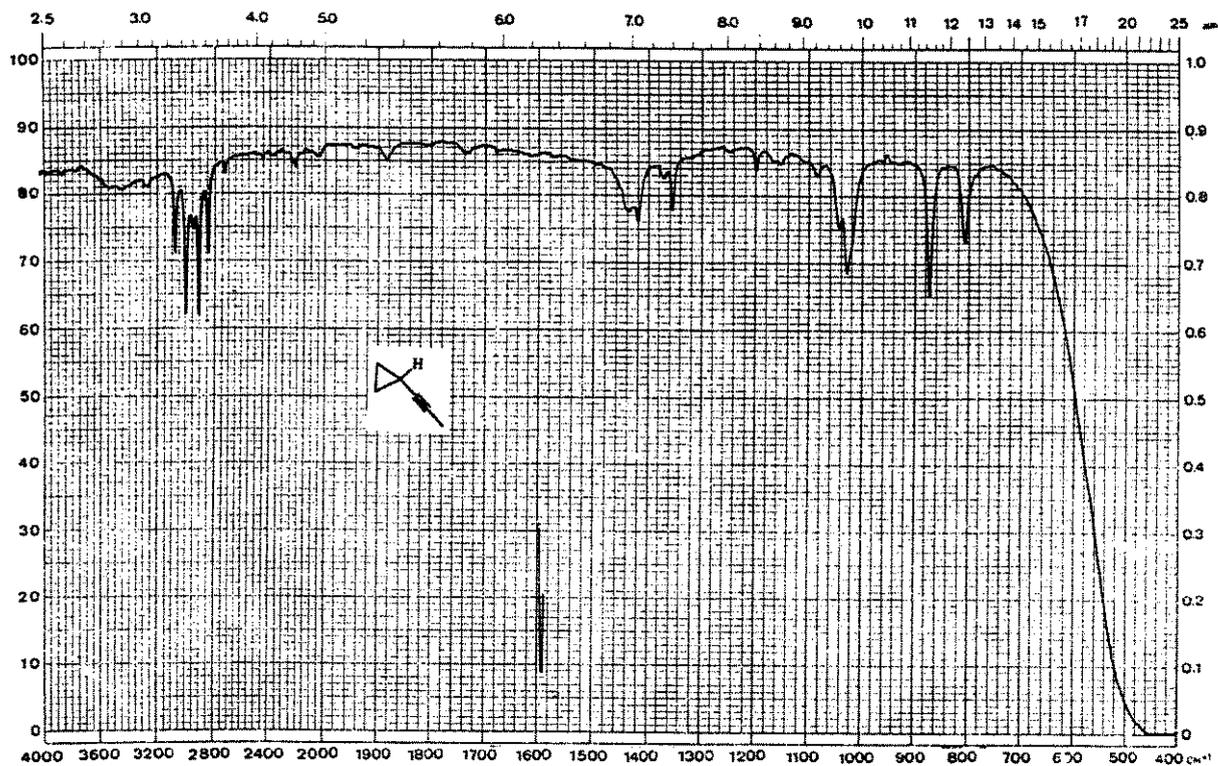


FIGURA A.3: espectro de IV do propilciclopropano 2b.

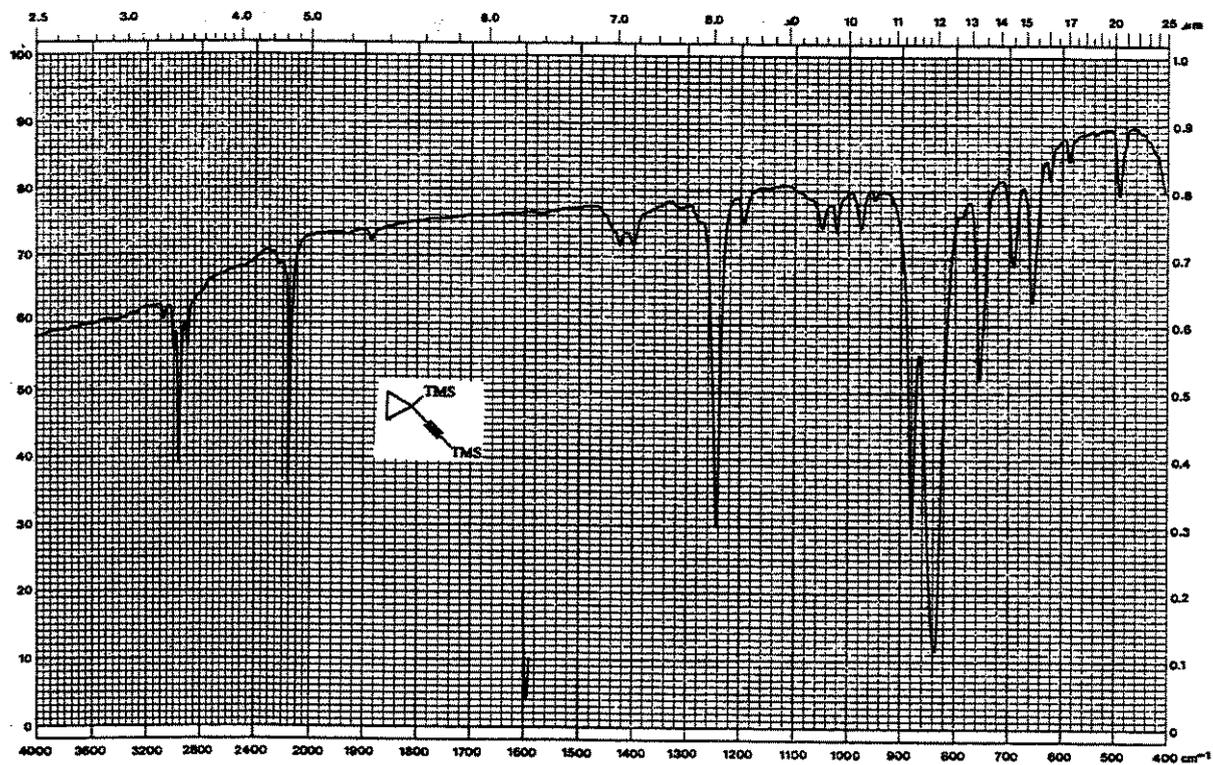


FIGURA A.4: espectro de IV do 1-trimetilsilil-1-(trimetilsililetinil)ciclopropano 2d.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

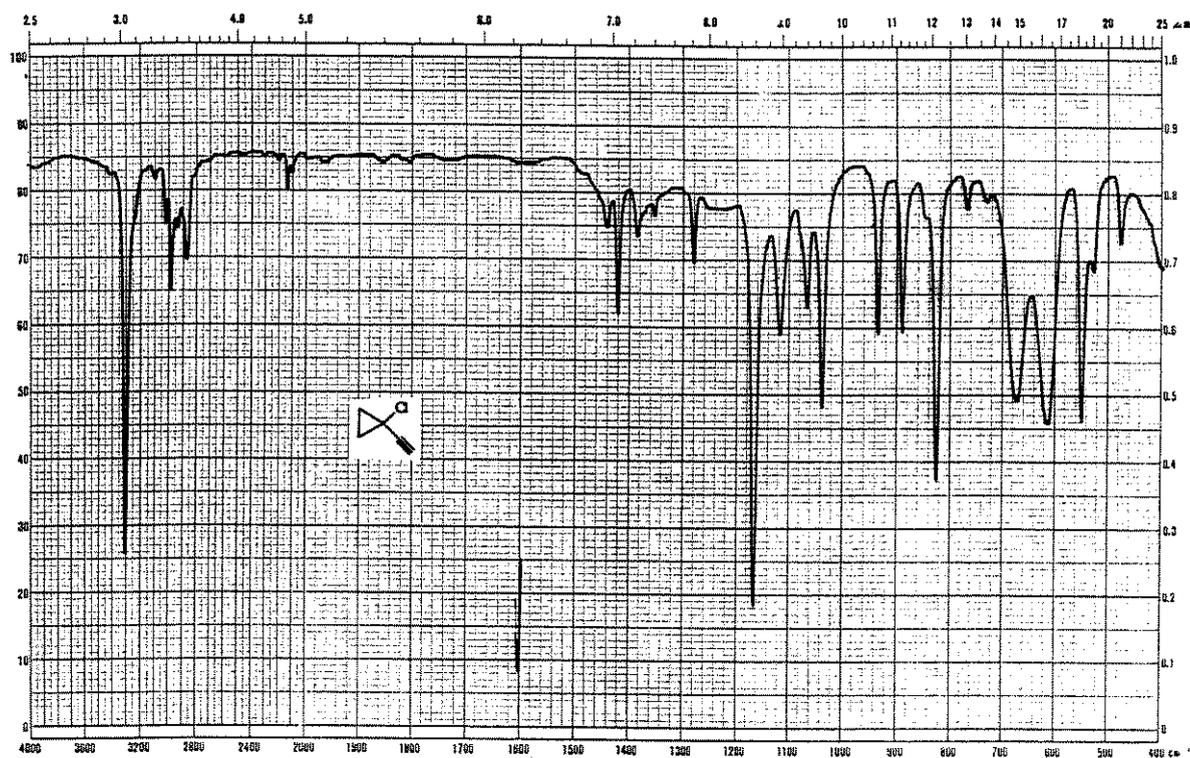


FIGURA A.5: espectro de IV do 1-cloro-1-etinilciclopropano 2e.

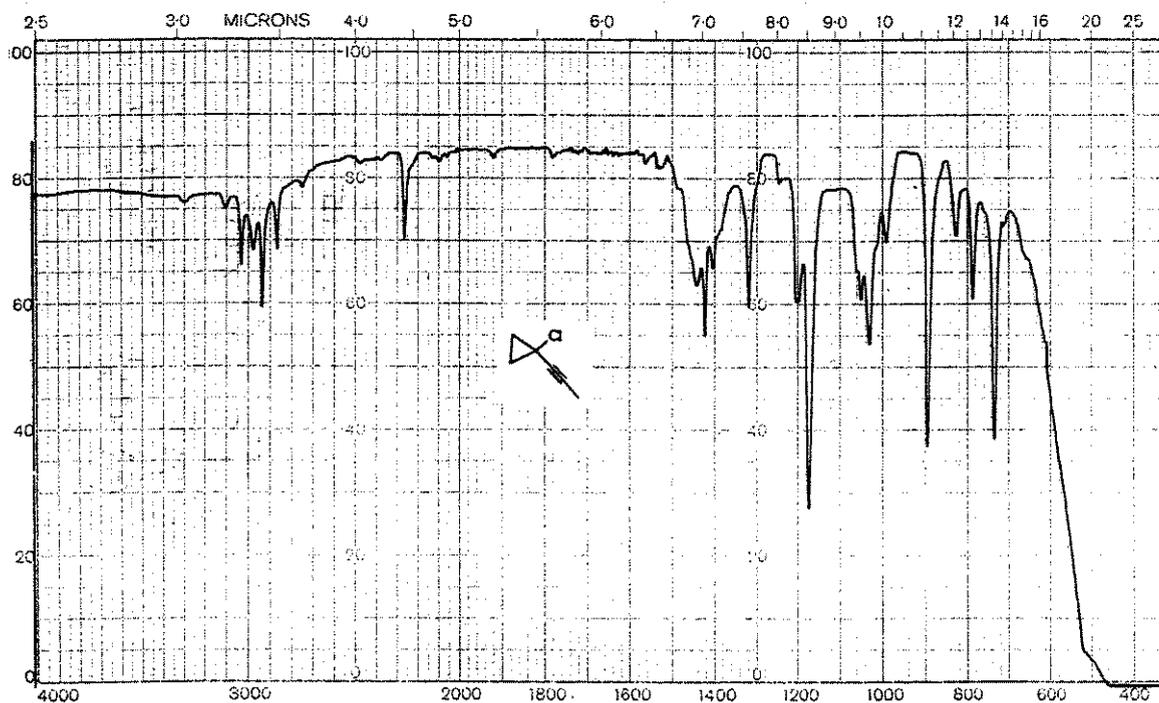


FIGURA A.6: espectro de IV do 1-cloro-1-(propin-1'-il)ciclopropano 2f.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

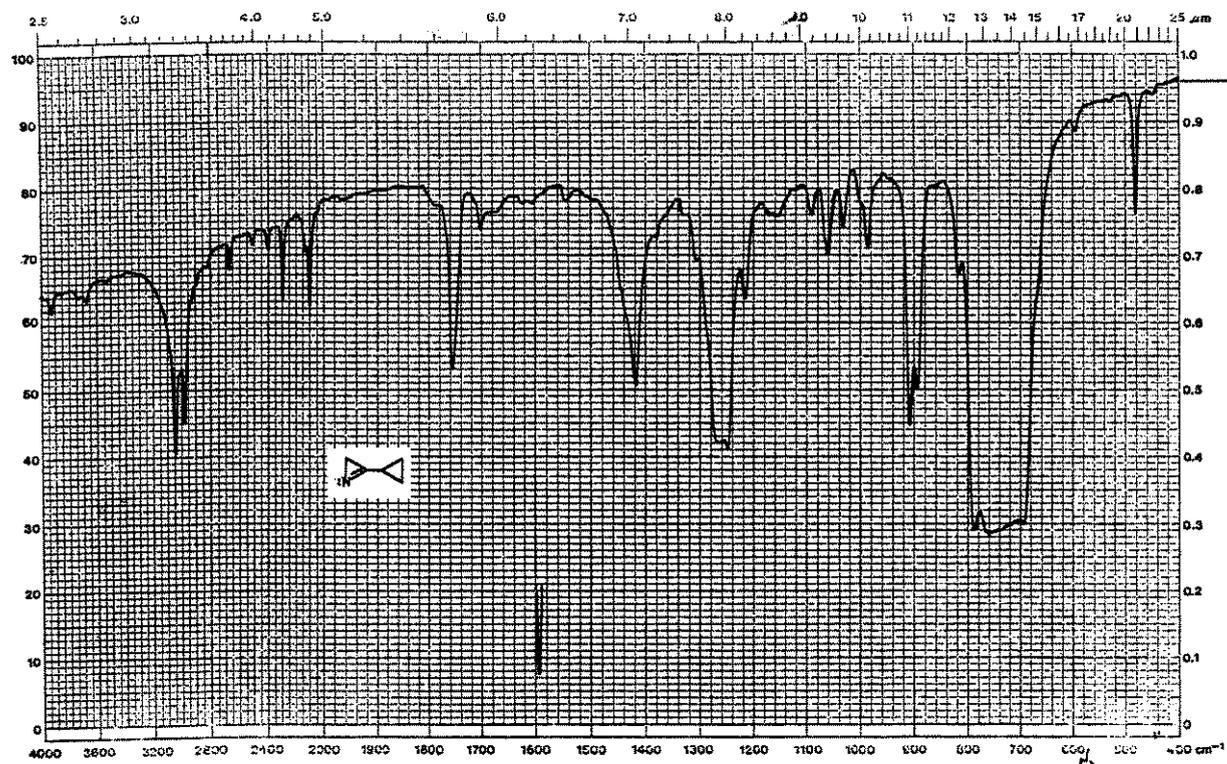


FIGURA A.7: espectro de IV da 3-ciclopropil-2H-azirina 3a.

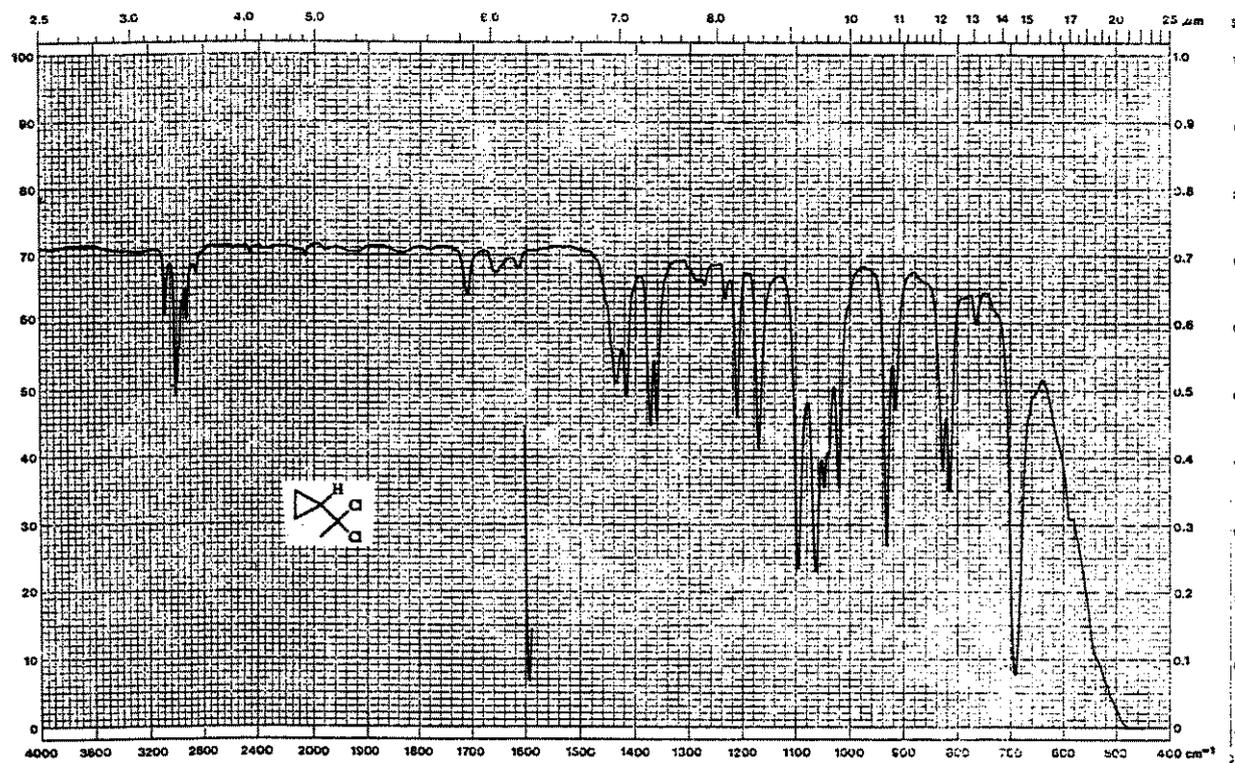


FIGURA A.8: espectro de IV do (1,1-dicloroetil)ciclopropano 10.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

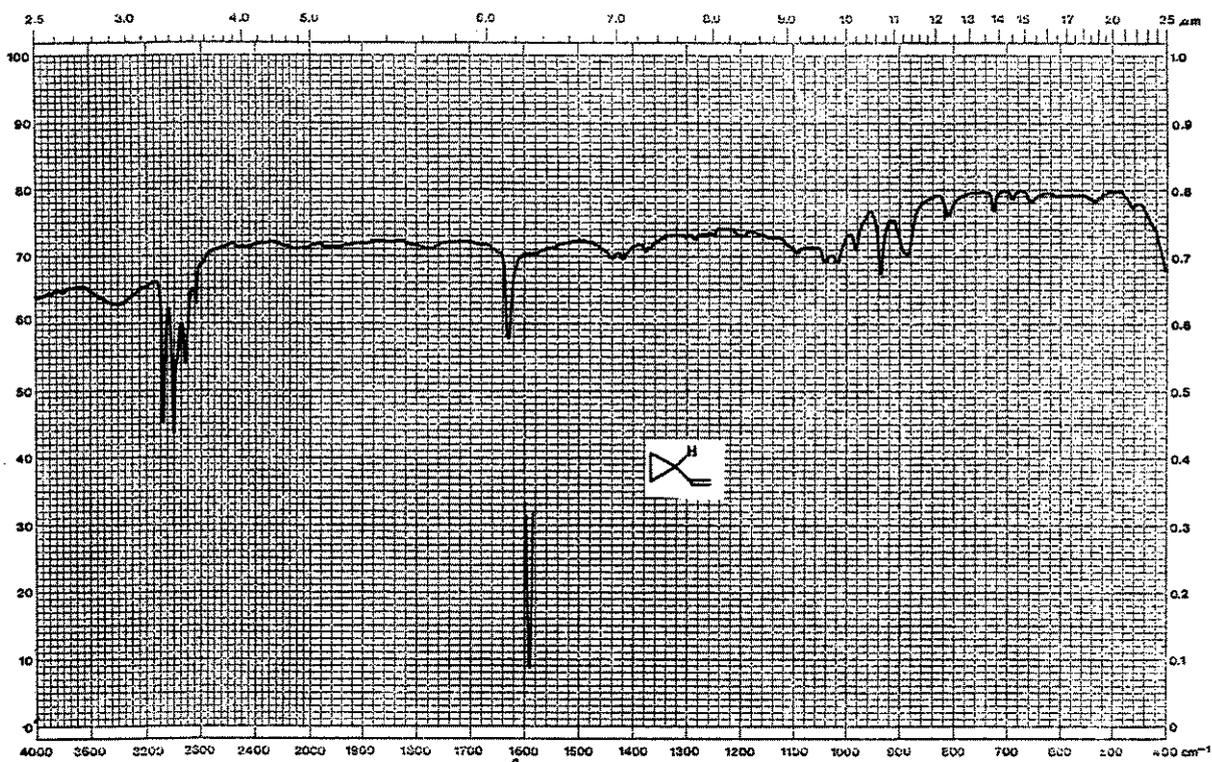


FIGURA A.9: espectro de IV do vinilciclopropano 12.

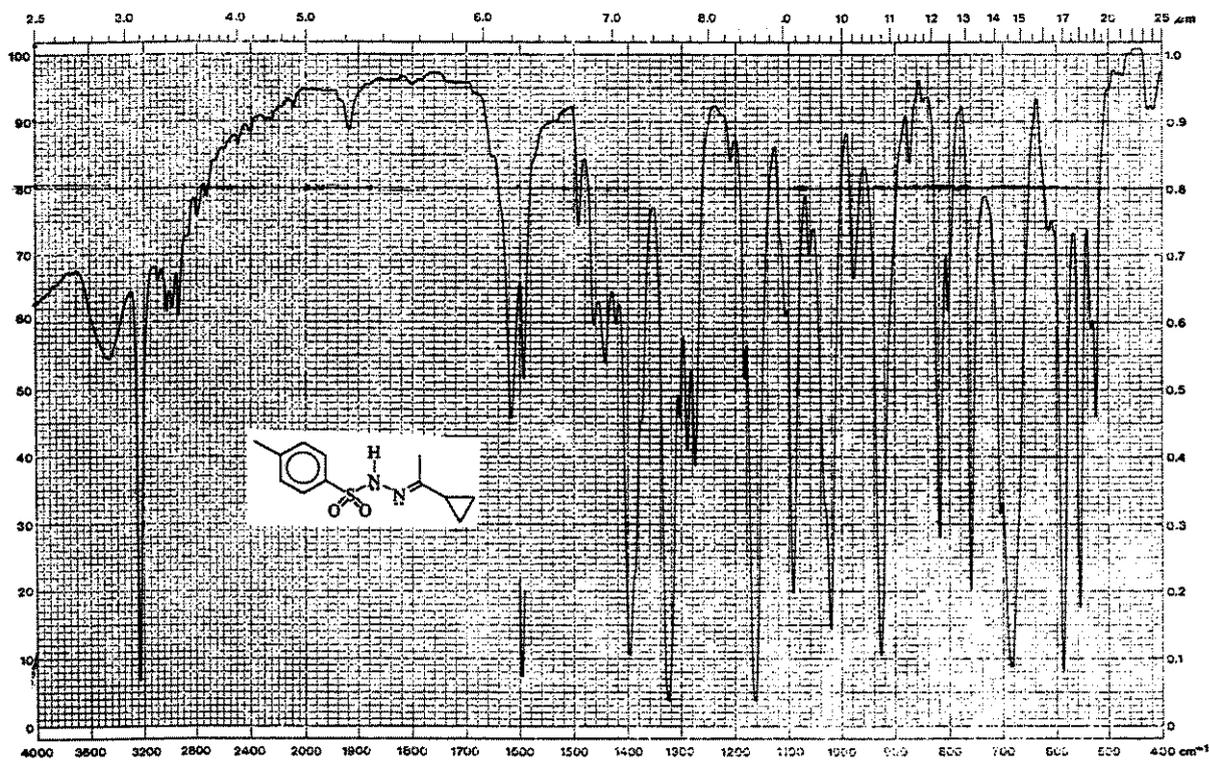


FIGURA A.10: espectro de IV da *p*-toluenossulfonidrazona do acetilciclopropano 14.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

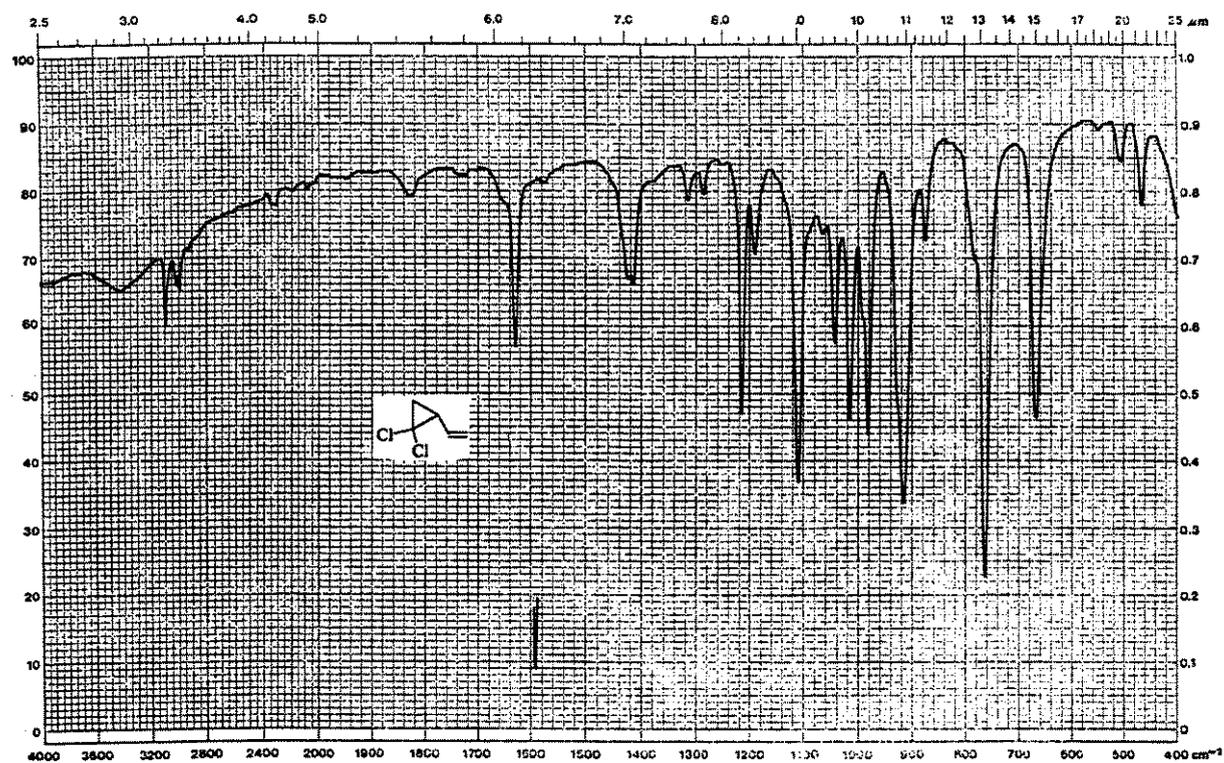


FIGURA A.11: espectro de IV do 1,1-dicloro-2-(vinil)ciclopropano 17.

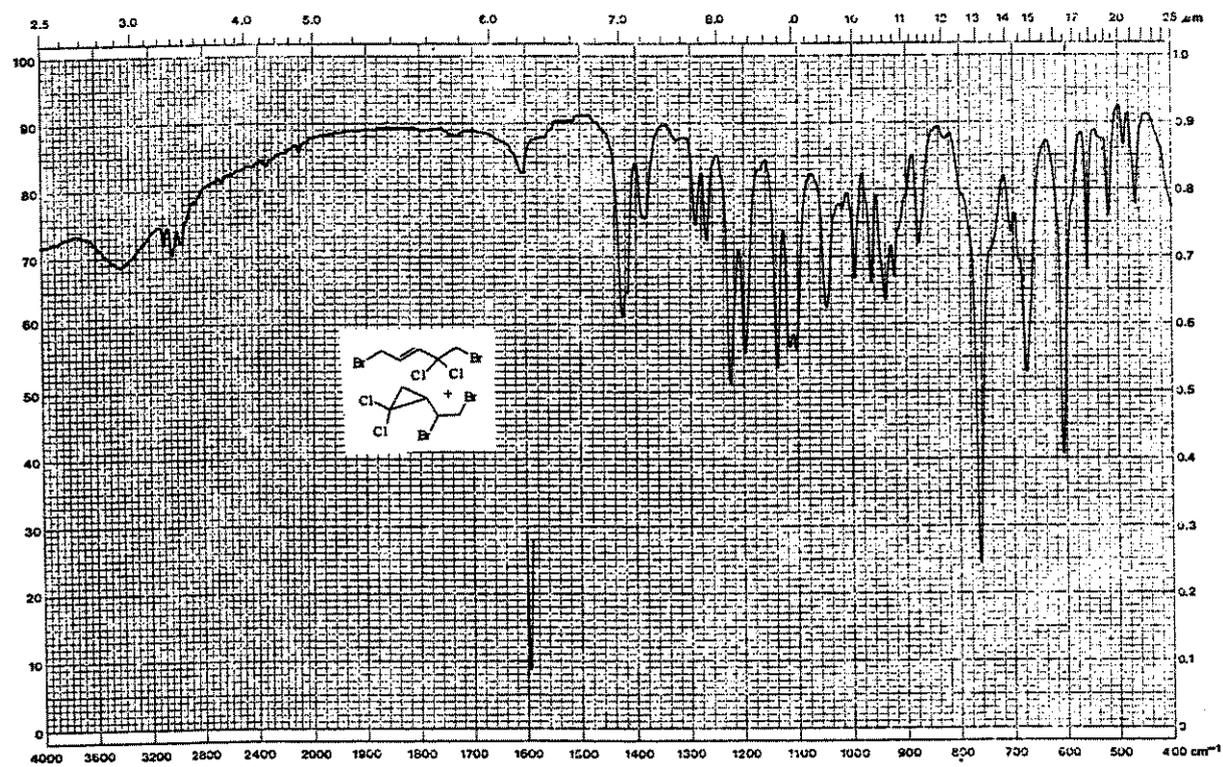


FIGURA A.12: espectro de IV da mistura de compostos dibromados 18 e 19.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

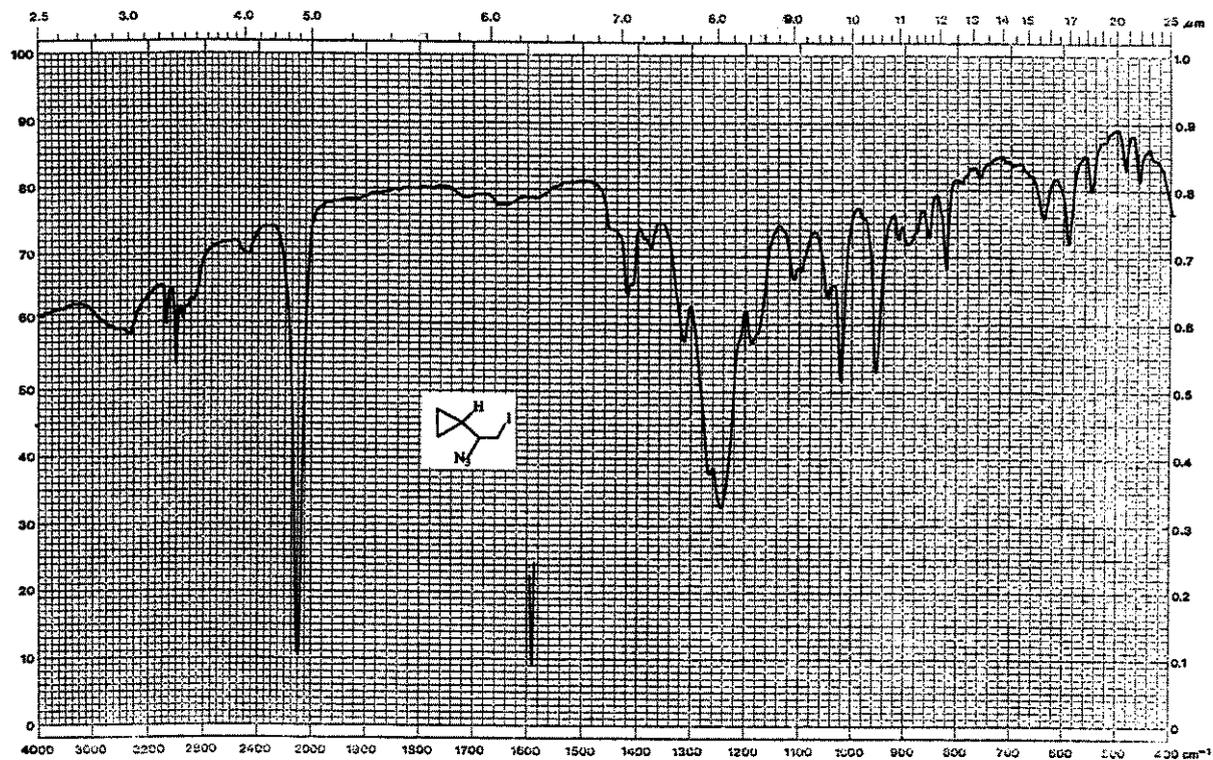


FIGURA A.13: espectro de IV do (1-azido-2-iodoet-1-il)ciclopropano 20.

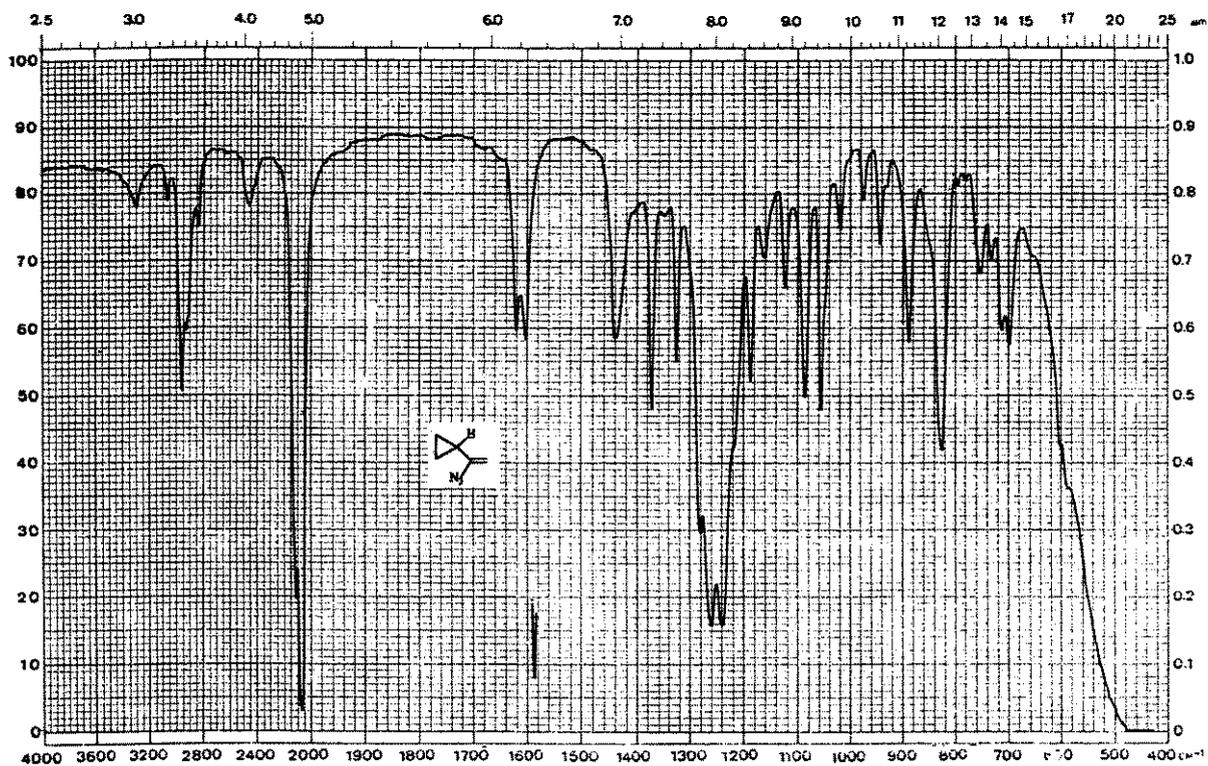


FIGURA A.14: espectro de IV do 1-azido-1-ciclopropileno 21.

ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.

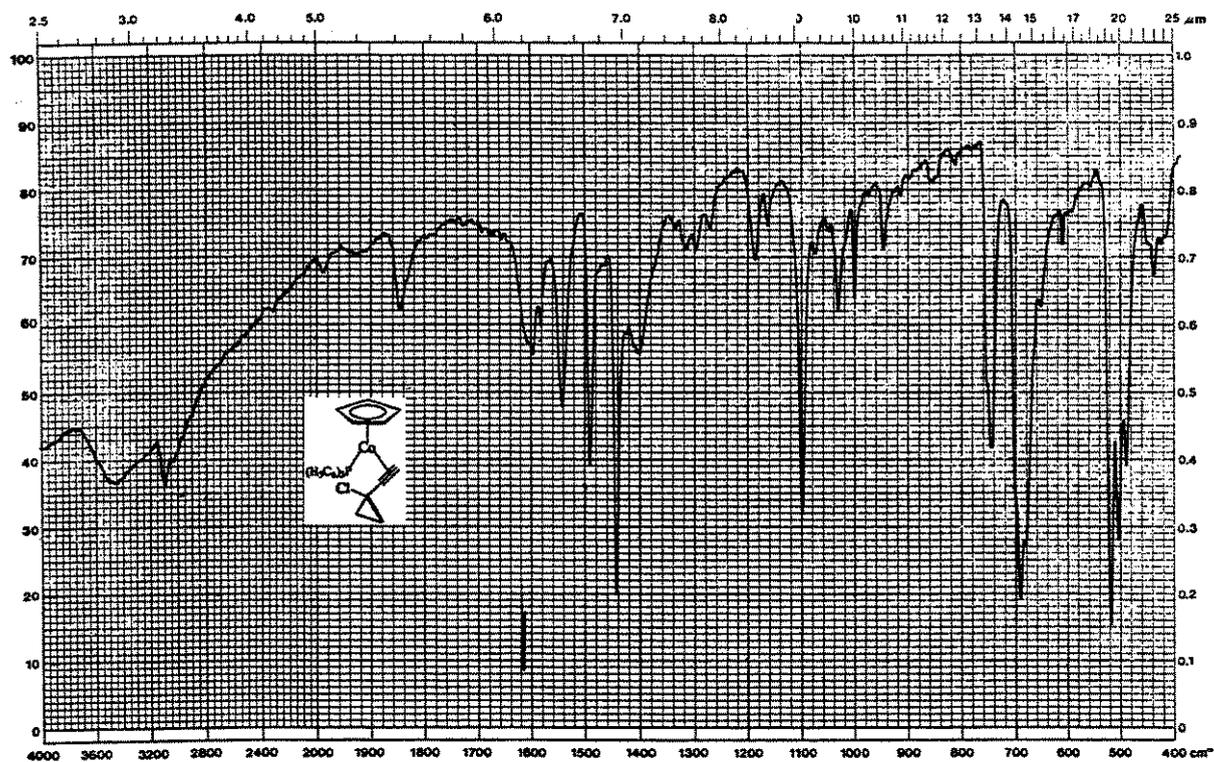


FIGURA A.15: espectro de IV do complexo 44.

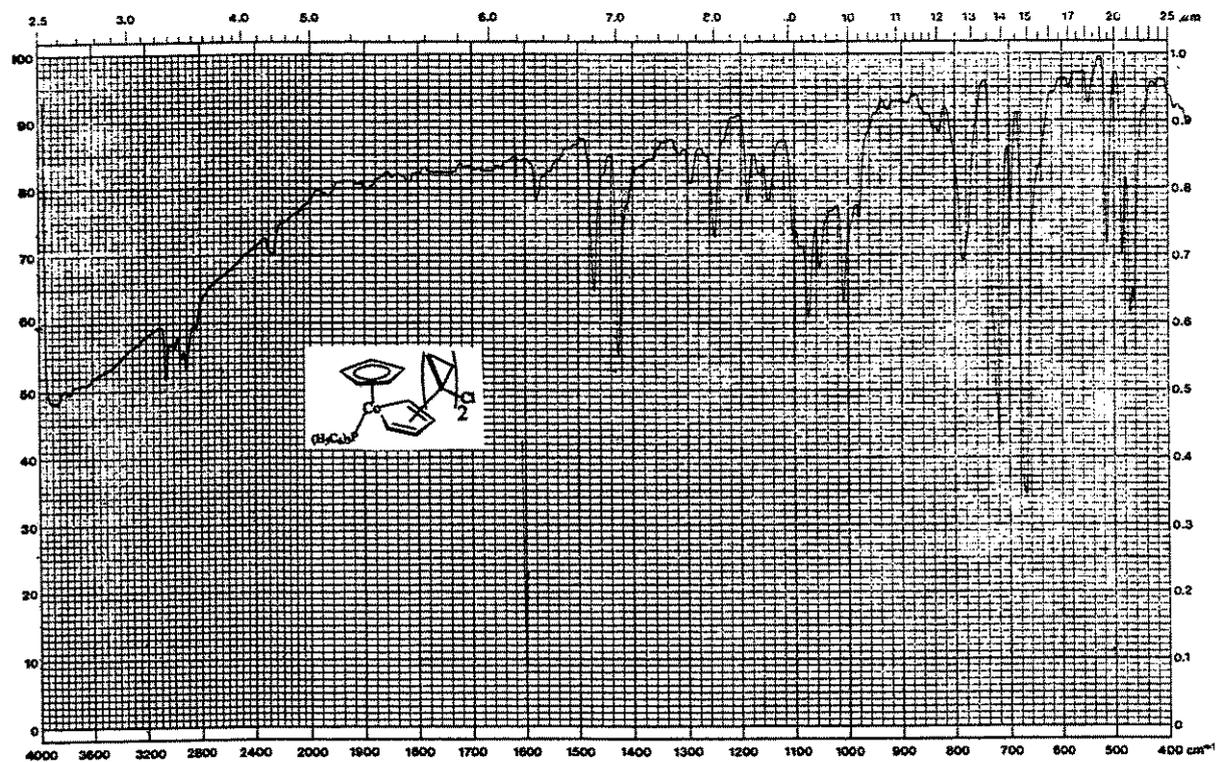


FIGURA A.16: espectro de IV do complexo 45.

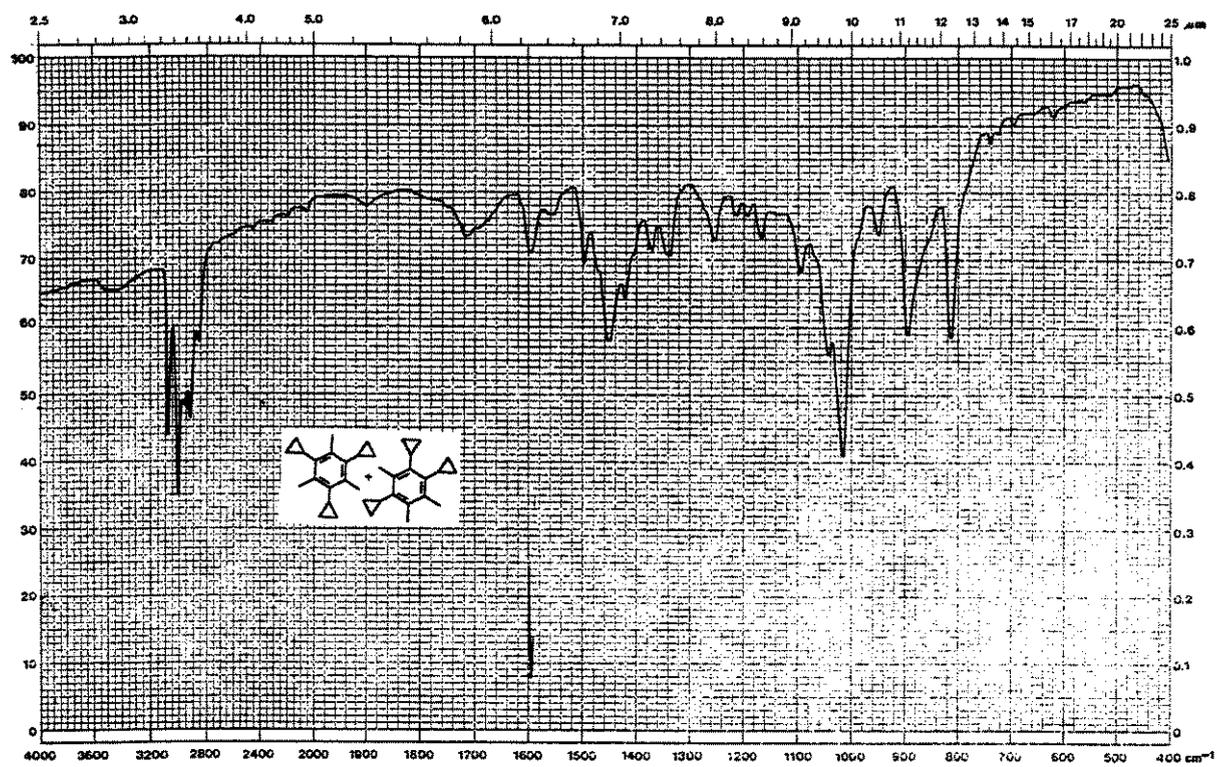


FIGURA A.17: espectro de IV da mistura de derivados benzênicos 47a e 47b.

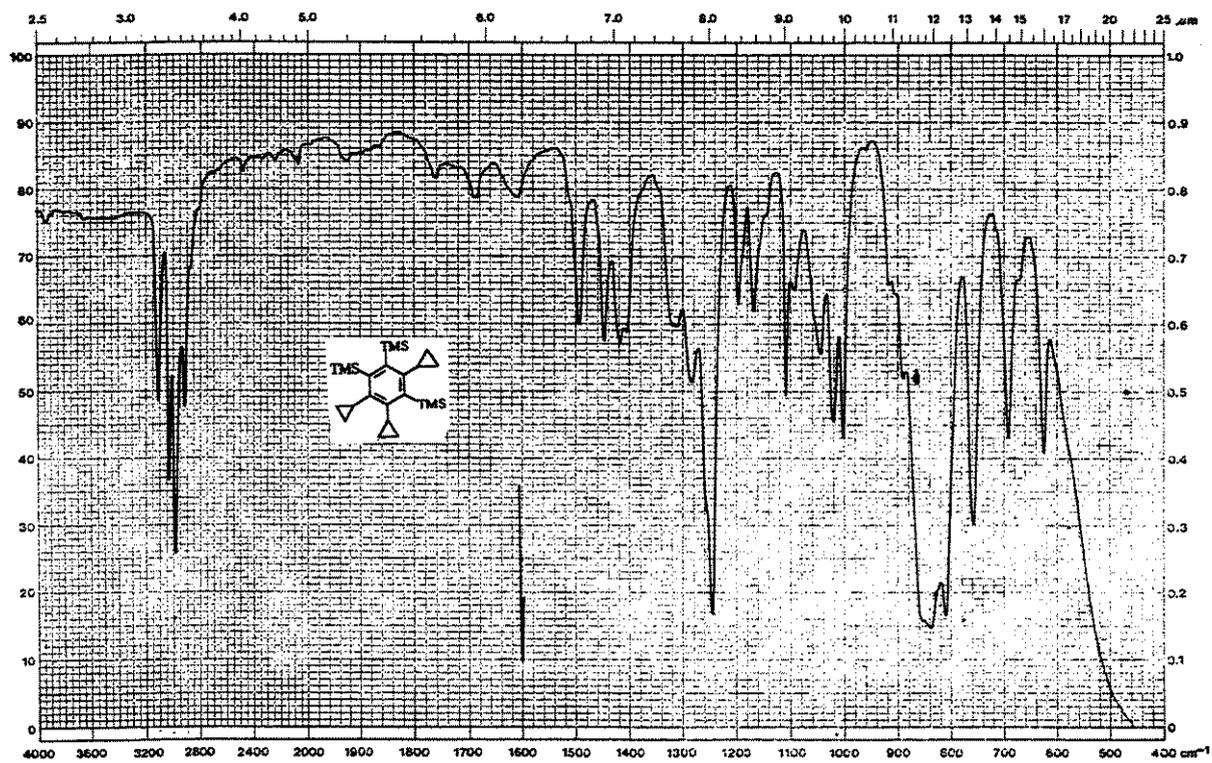


FIGURA A.18: espectro de IV do derivado benzênico 51a.

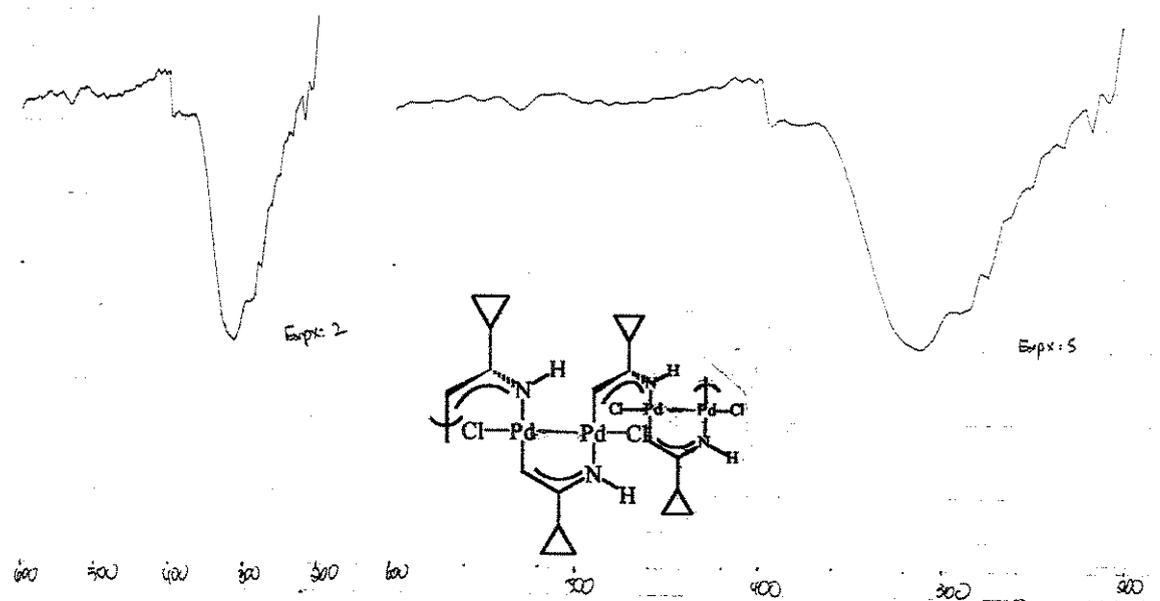


FIGURA A.19: espectro de IV do complexo 62a" (região de baixos números de ondas).

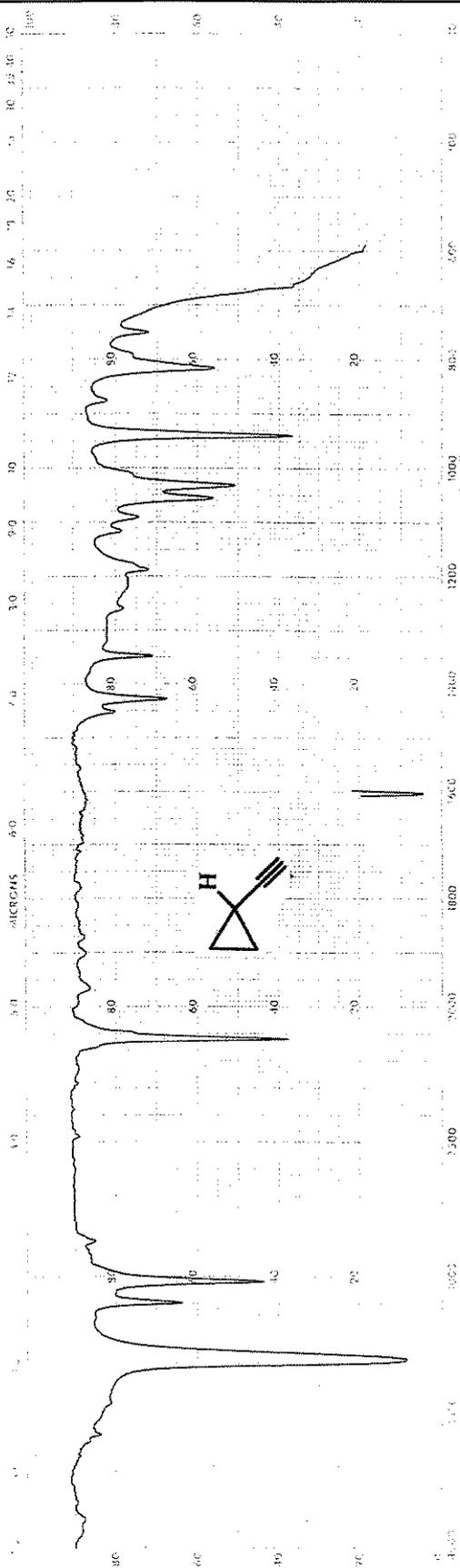


FIGURA A.20: espectro de IV do etilciclopropano **2a**.

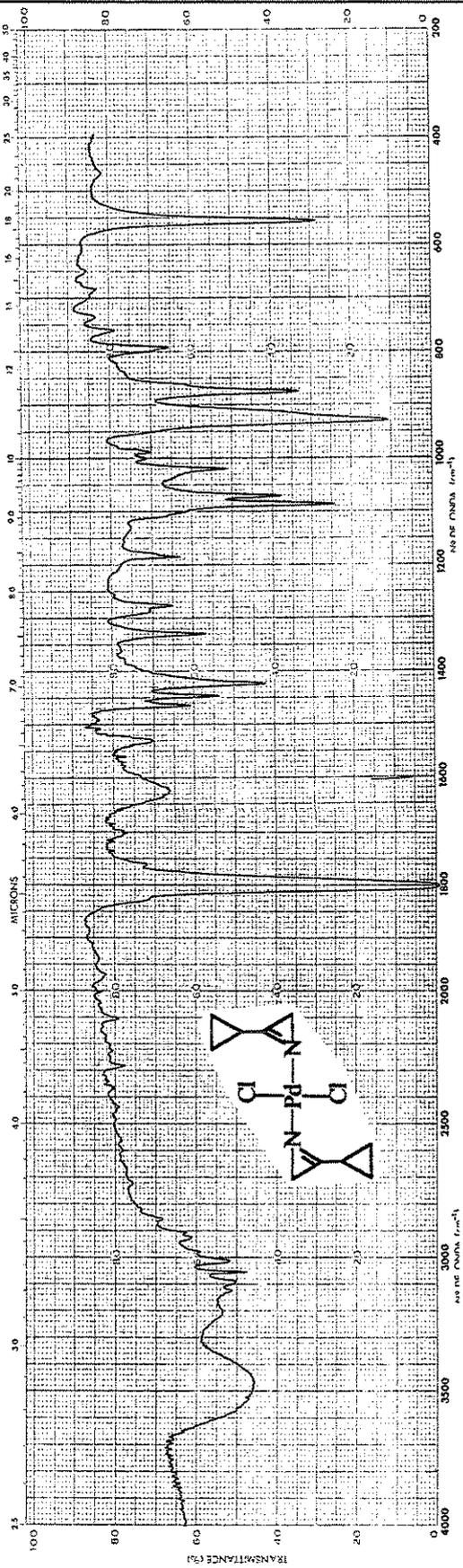


FIGURA A.21: espectro de IV do complexo **57a**.

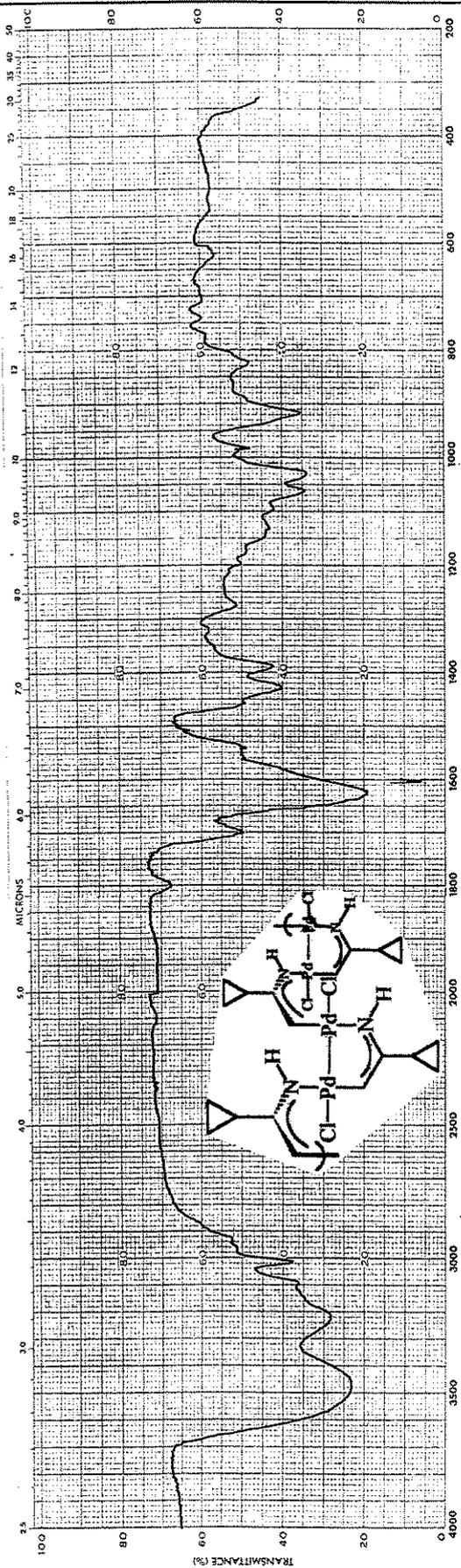


FIGURA A.22: espectro de IV do complexo 62a".

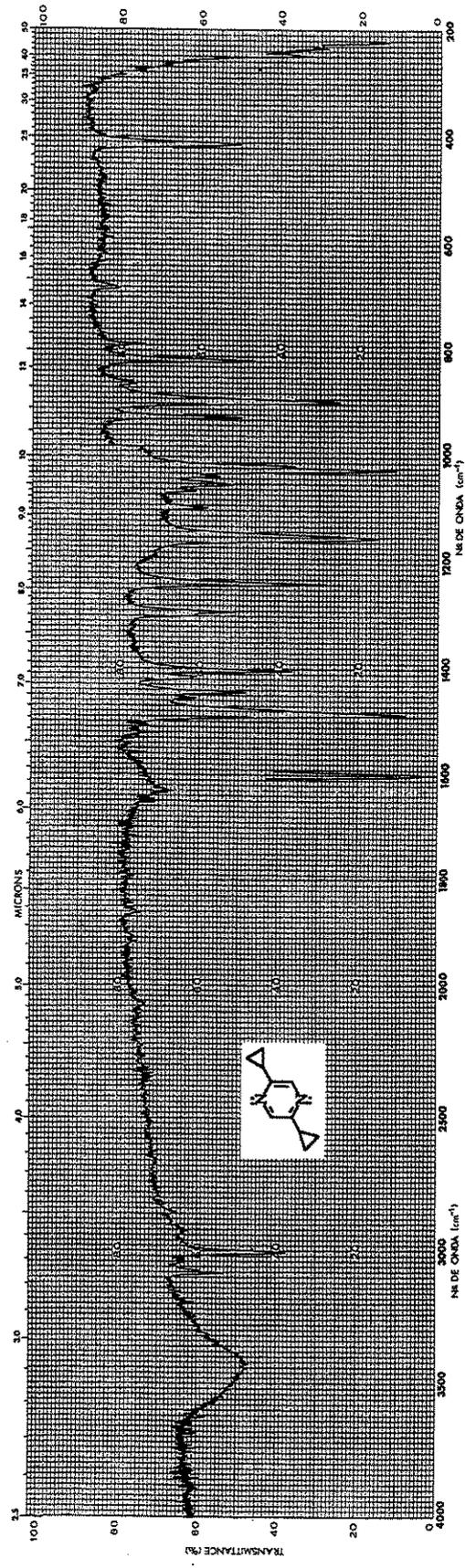


FIGURA A.23: espectro de IV da pirazina 63a.

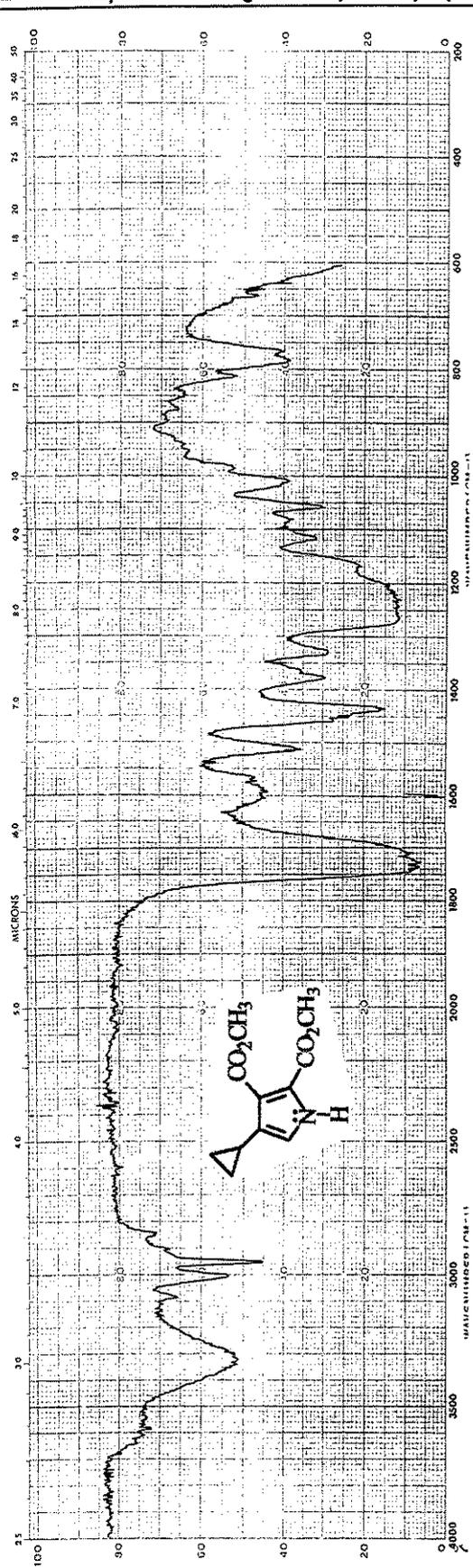


FIGURA A.24: espectro de IV do pirrol 66a.

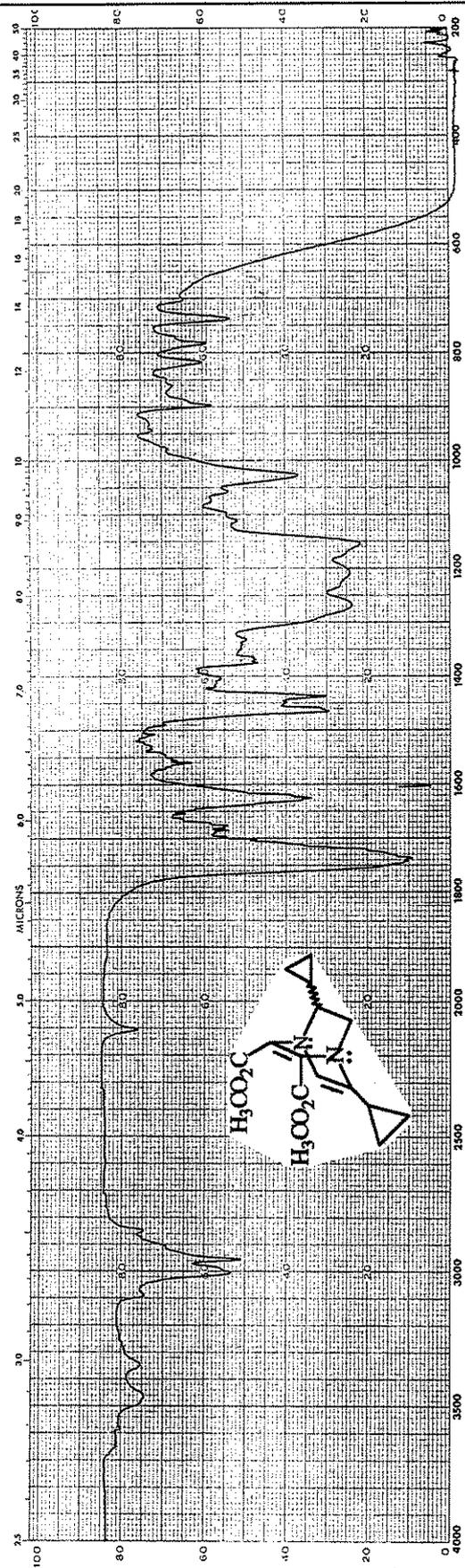


FIGURA A.25: espectro de IV do derivado bicyclico 68a.

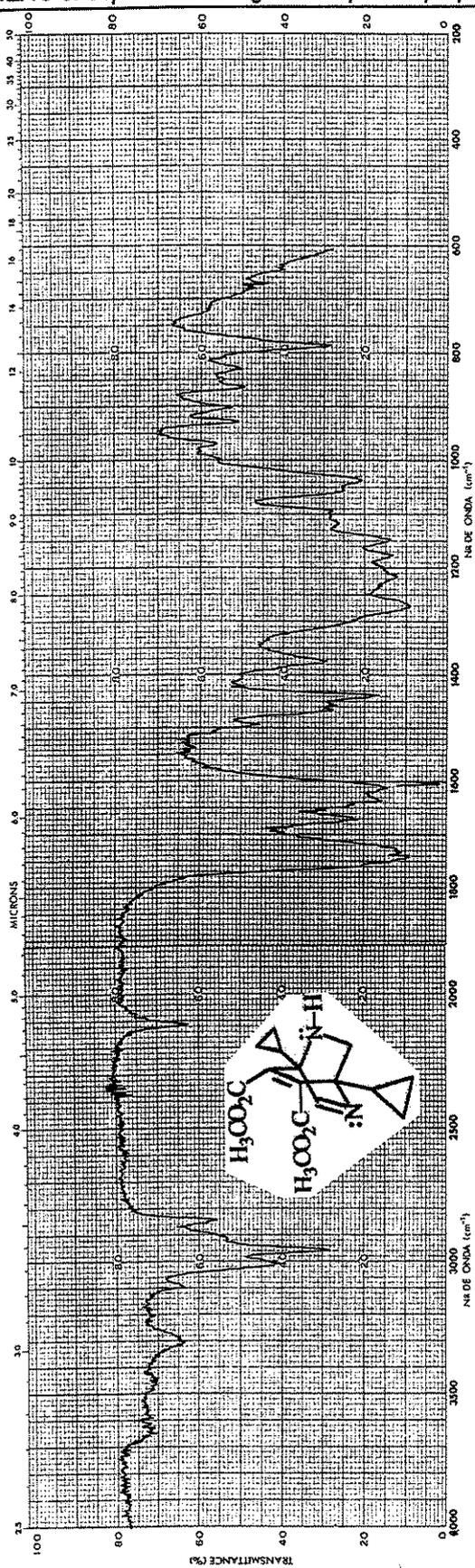


FIGURA A.26: espectro de IV do derivado bicíclico **68e**.

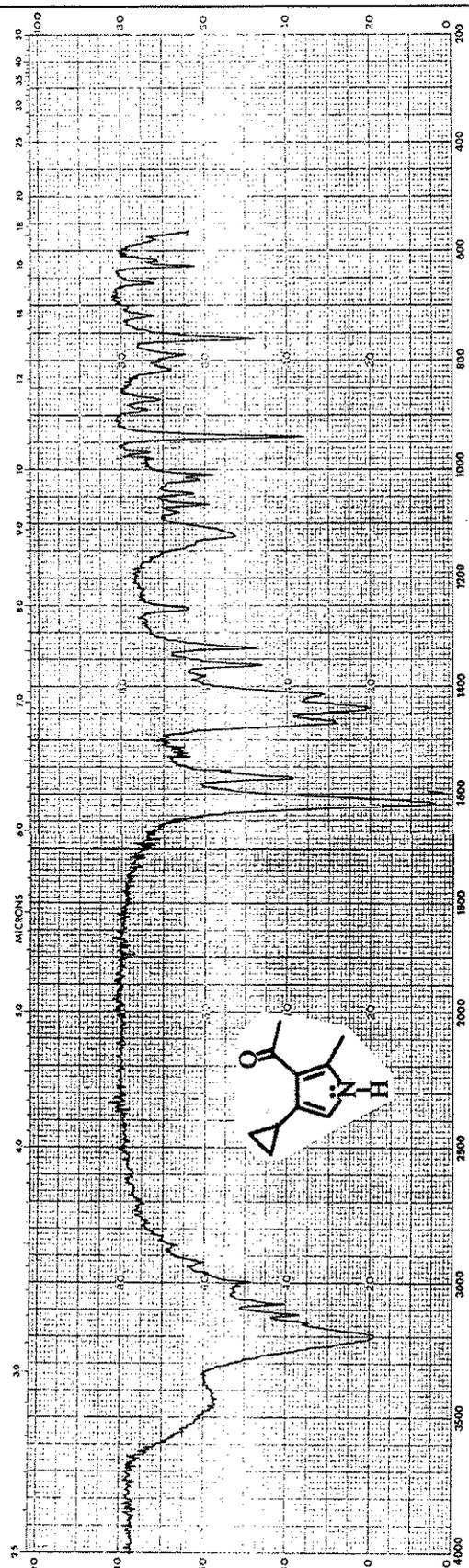


FIGURA A.27: espectro de IV do pirrol **84a**.

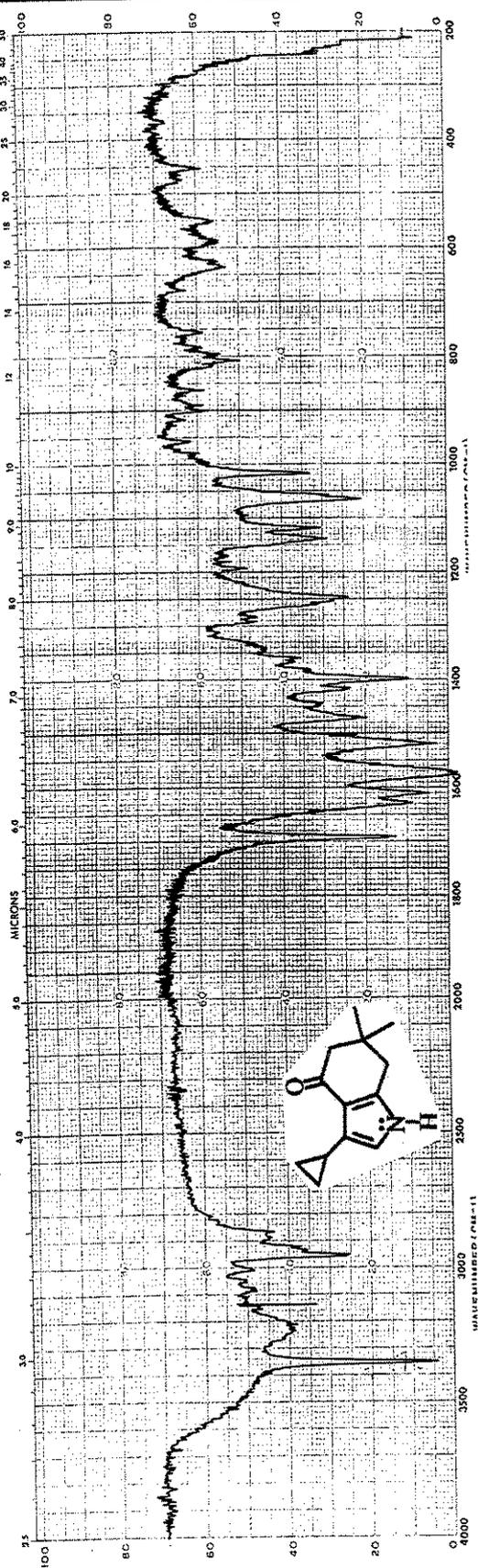


FIGURA A.28: espectro de IV do pirrol 85a.

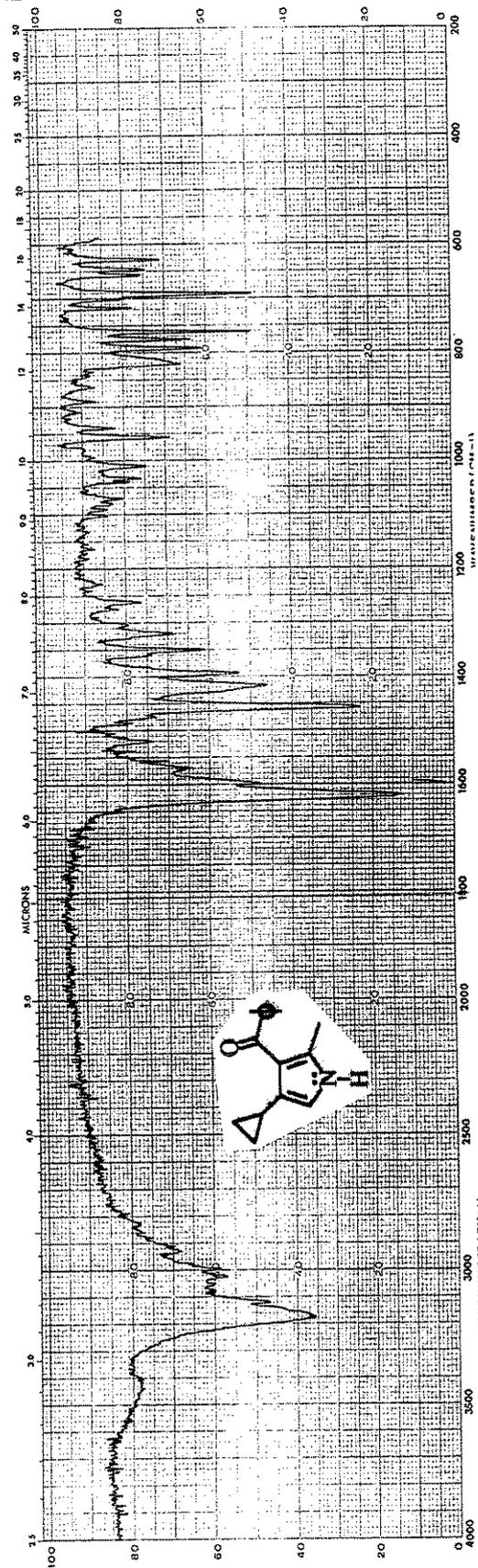


FIGURA A.29: espectro de IV do pirrol 87a.

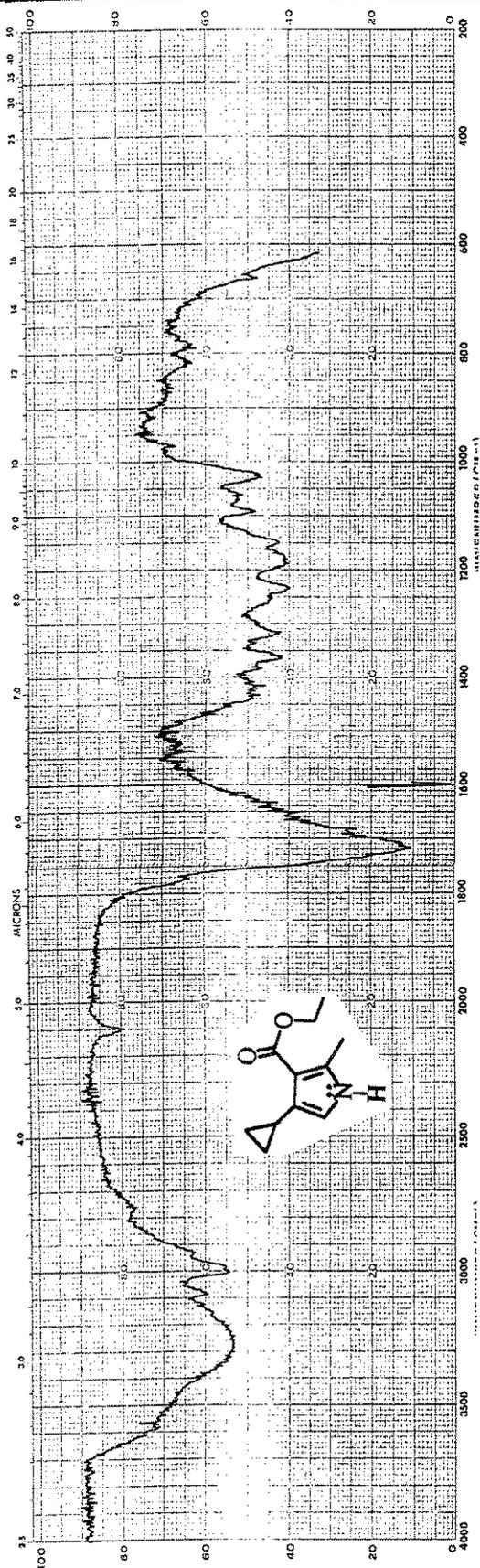


FIGURA A.30: espectro de IV do pirrol 88a.

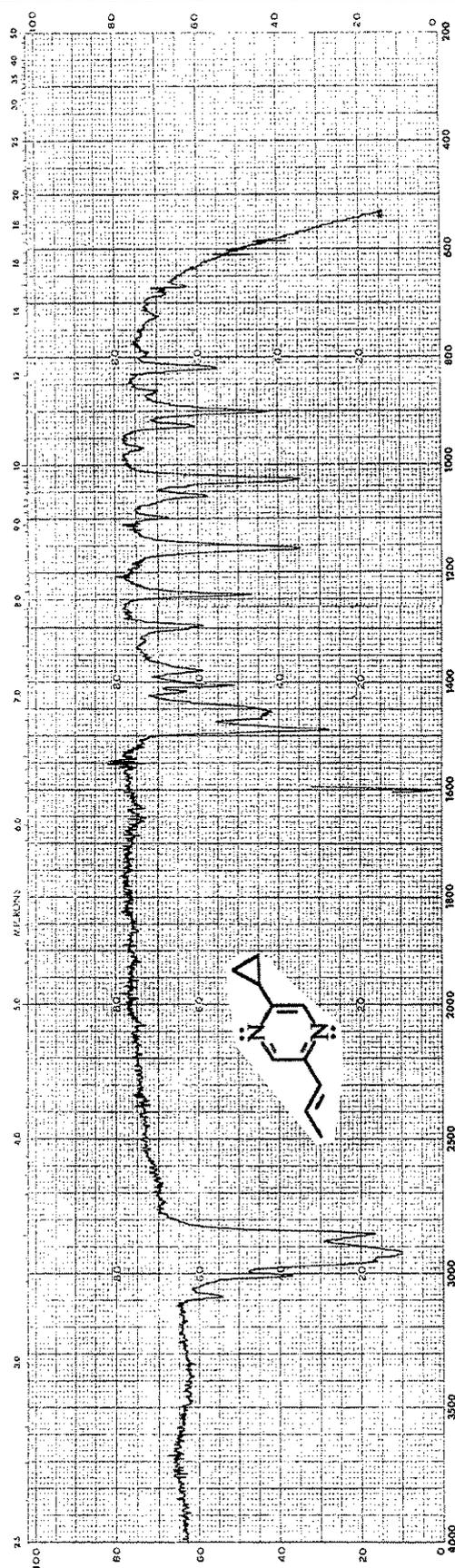


FIGURA A.31: espectro de IV da pirazina 94a.

## **Espectros de massa**

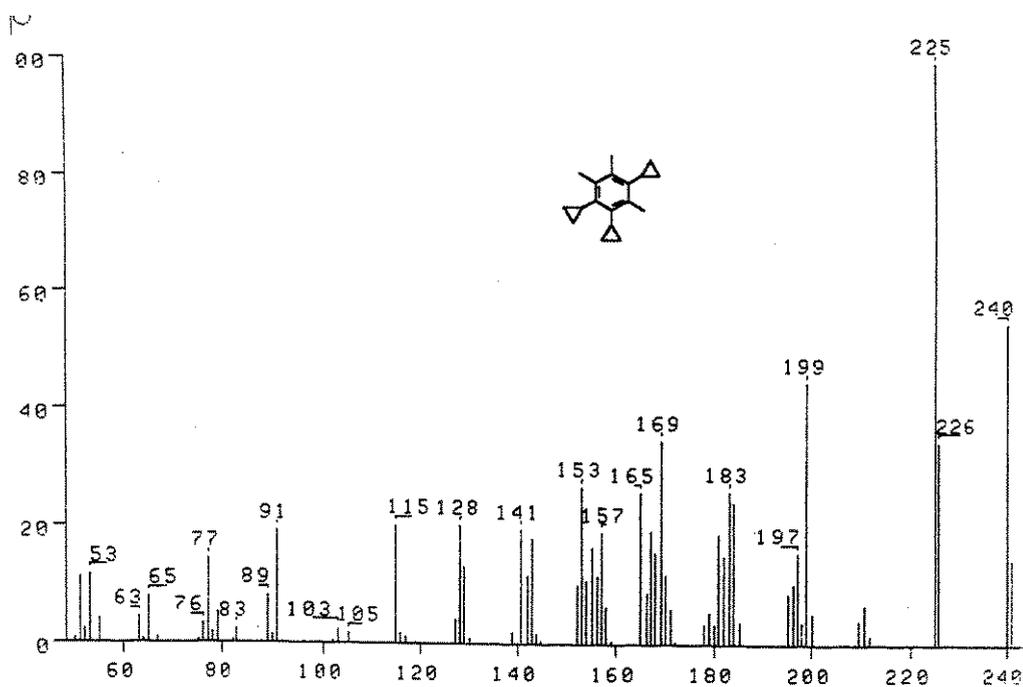


FIGURA B.1: espectro de massa do derivado benzênico **47a**.

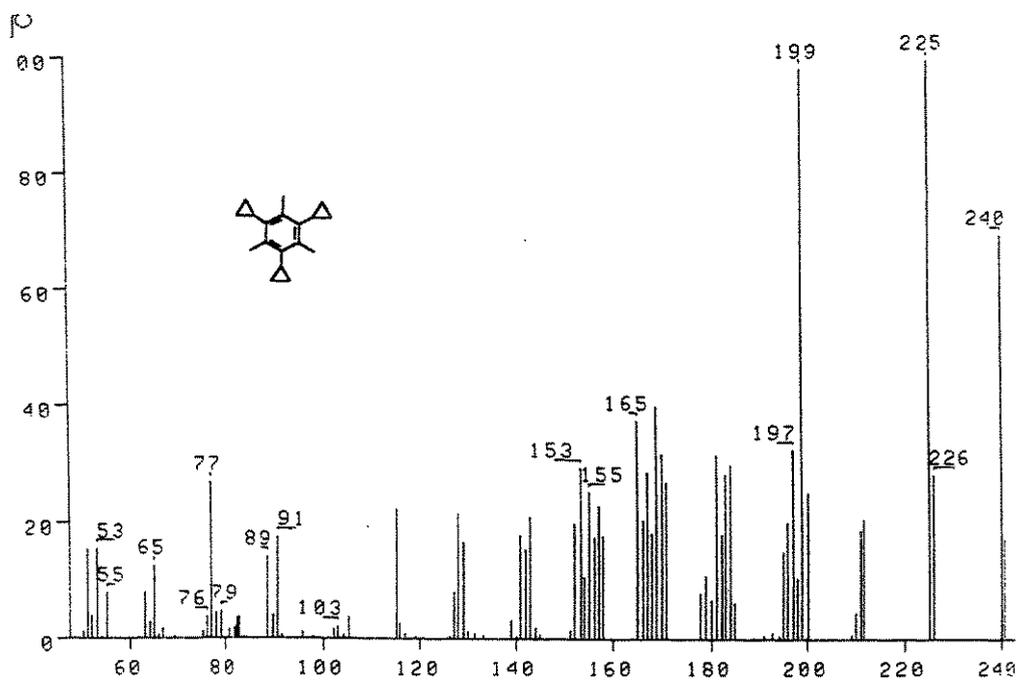


FIGURA B.2: espectro de massa do derivado benzênico **47b**.

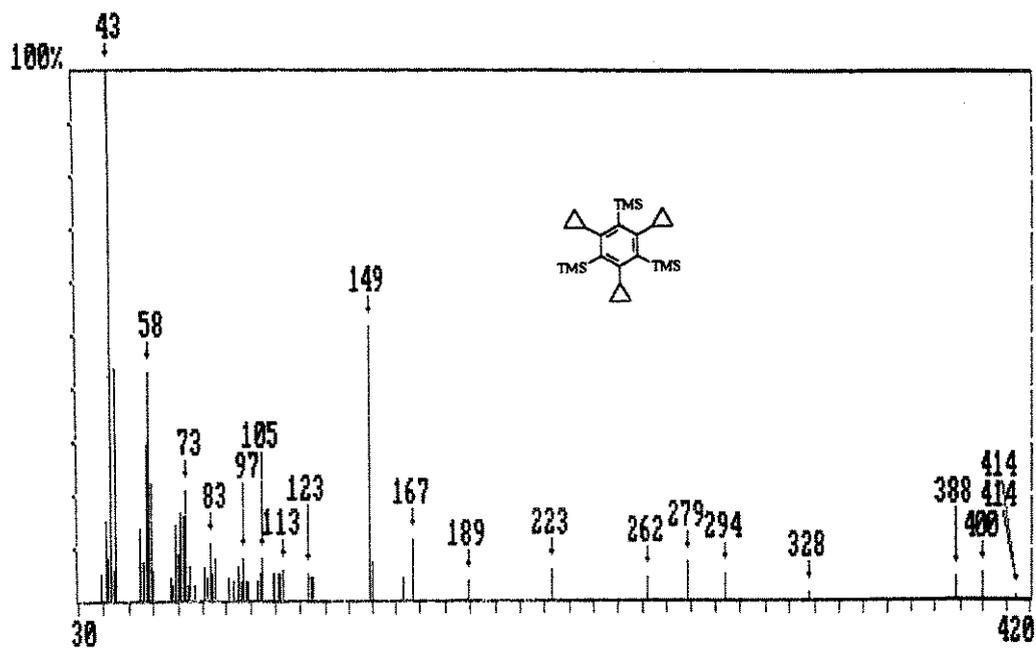


FIGURA B.3: espectro de massa do derivado benzênico **51b**.

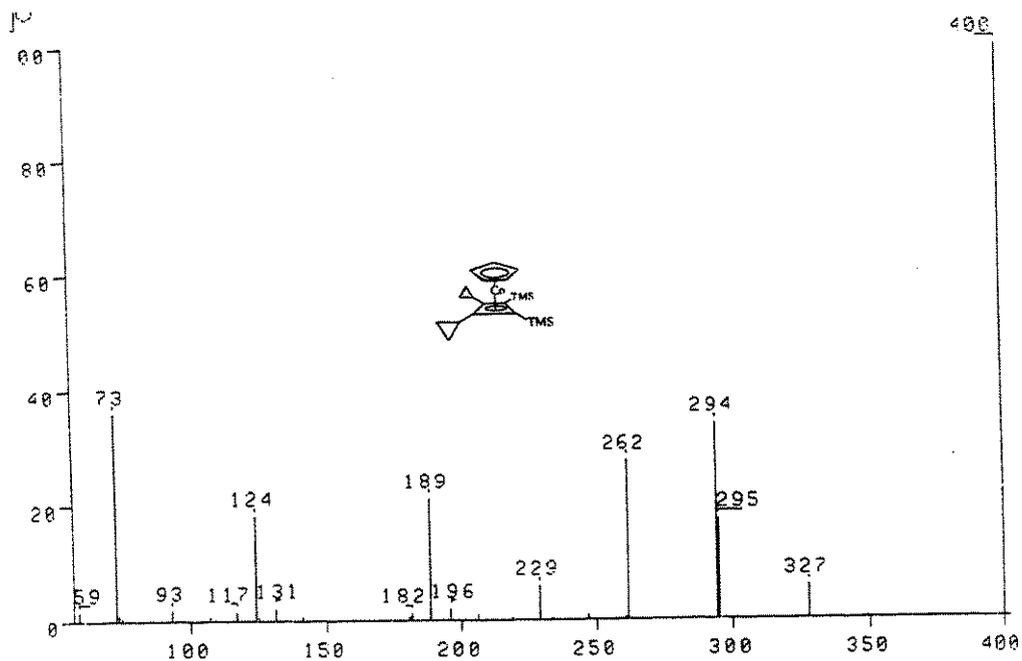
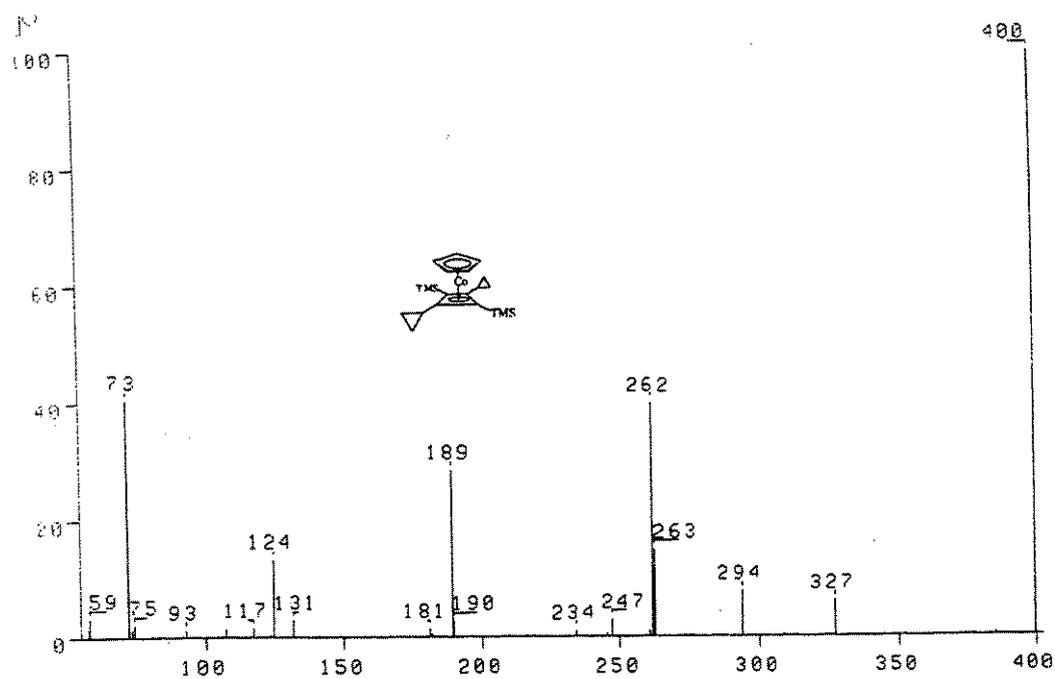
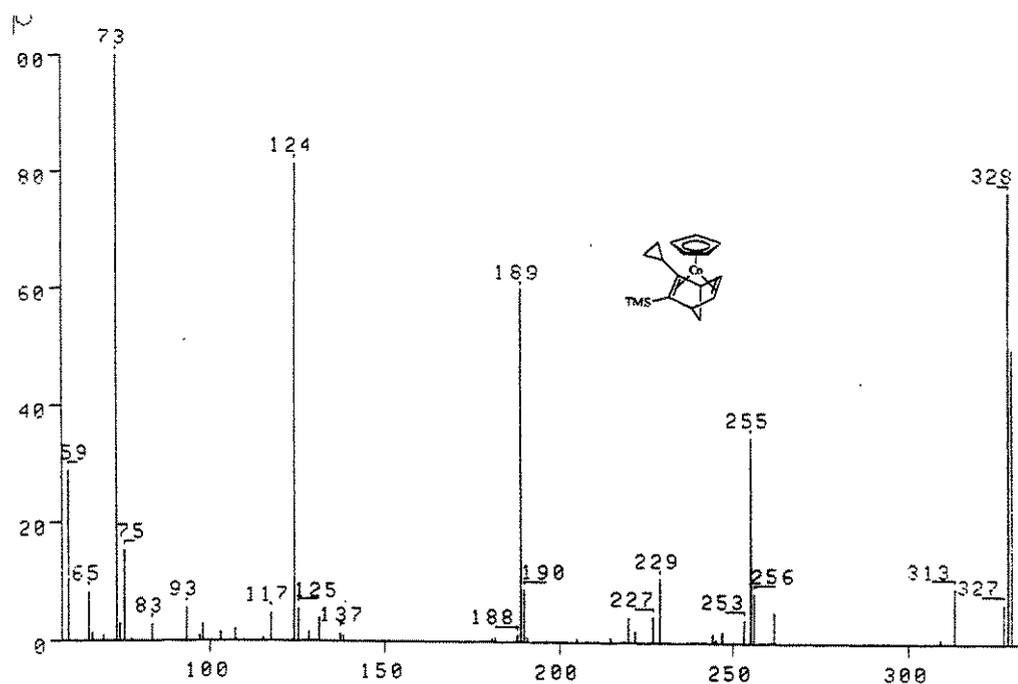


FIGURA B.4: espectro de massa do complexo **52a**.

**ANEXO 3: espectros de alguns compostos preparados neste trabalho.**



**FIGURA B.5:** espectro de massa do complexo **52b**.



**FIGURA B.6:** espectro de massa do complexo **53**.

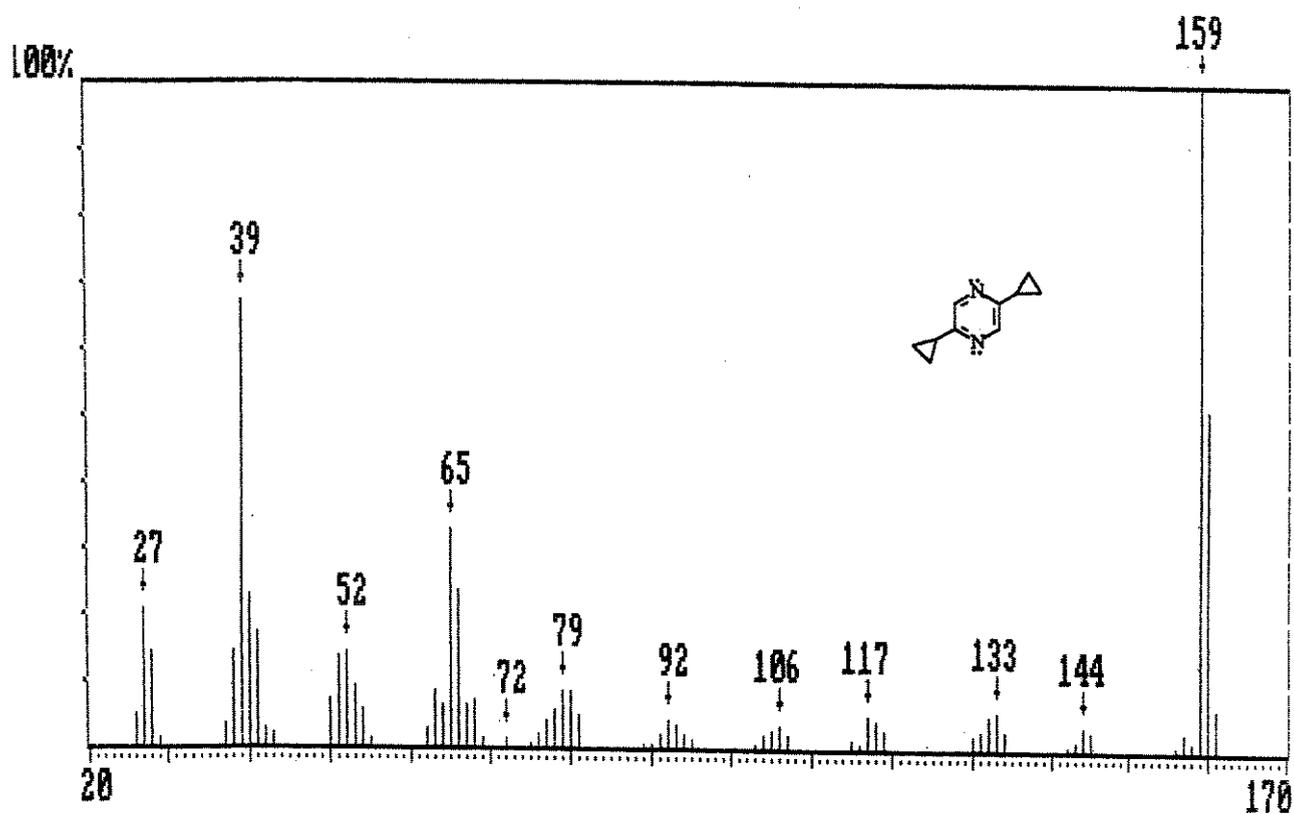


FIGURA B.7: espectro de massa da pirazina 63a.

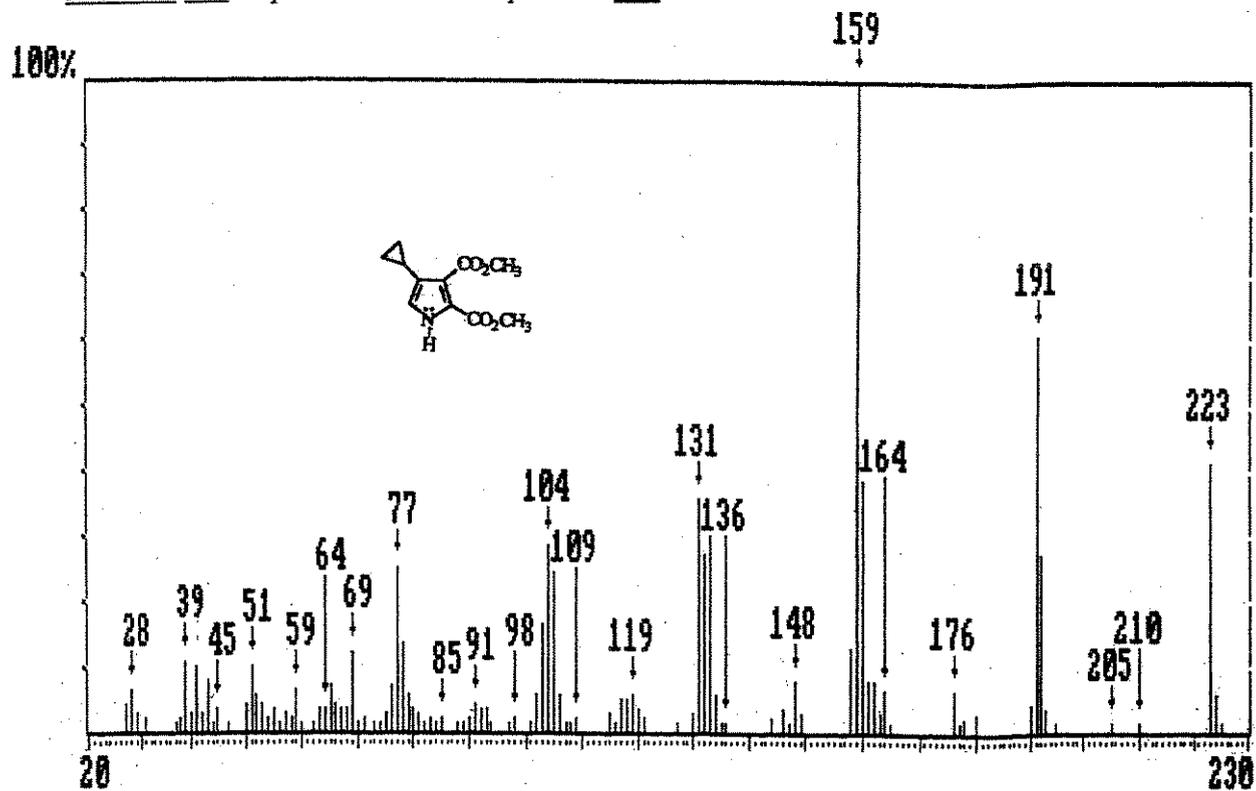


FIGURA B.8: espectro de massa do pirrol 66a.

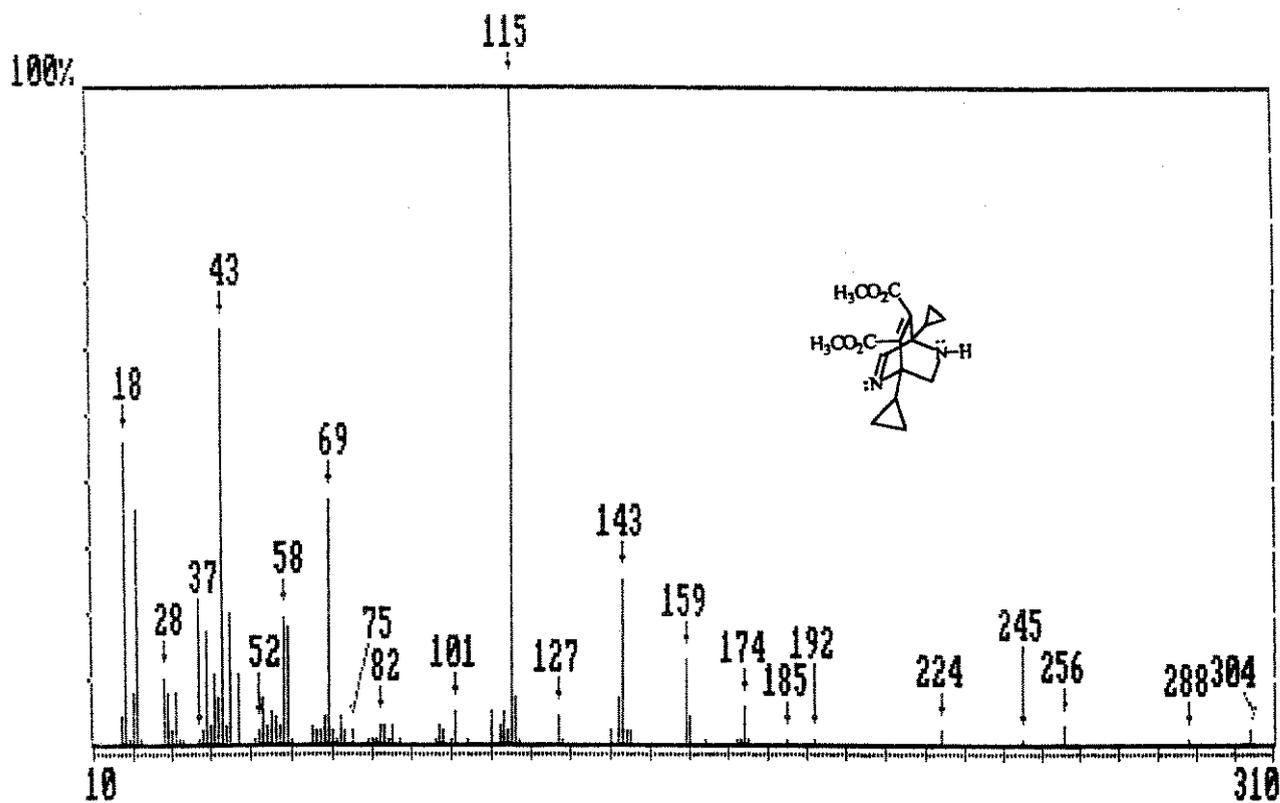


FIGURA B.9: espectro de massa do derivado bicyclico **68e**.

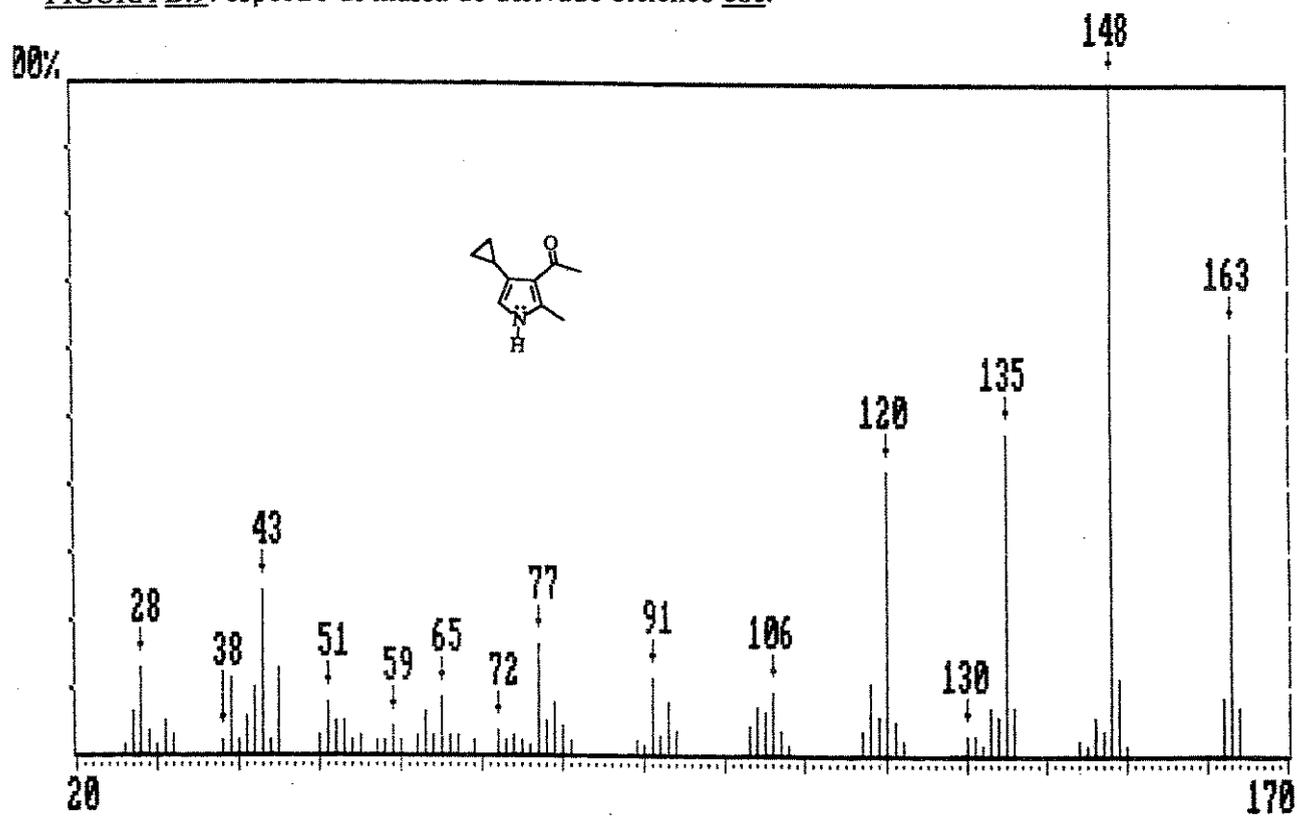


FIGURA B.10: espectro de massa do pirrol **84a**.

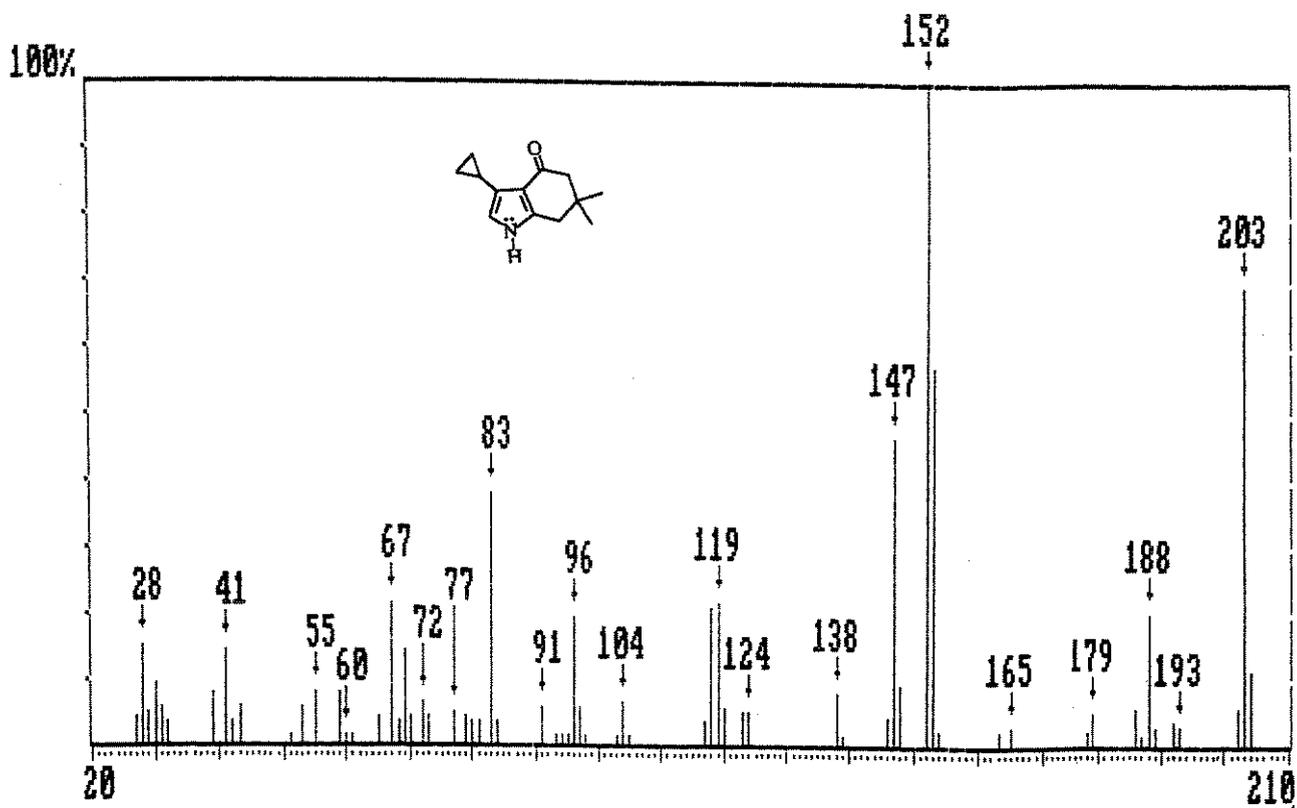


FIGURA B.11: espectro de massa do pirrol **85a**.

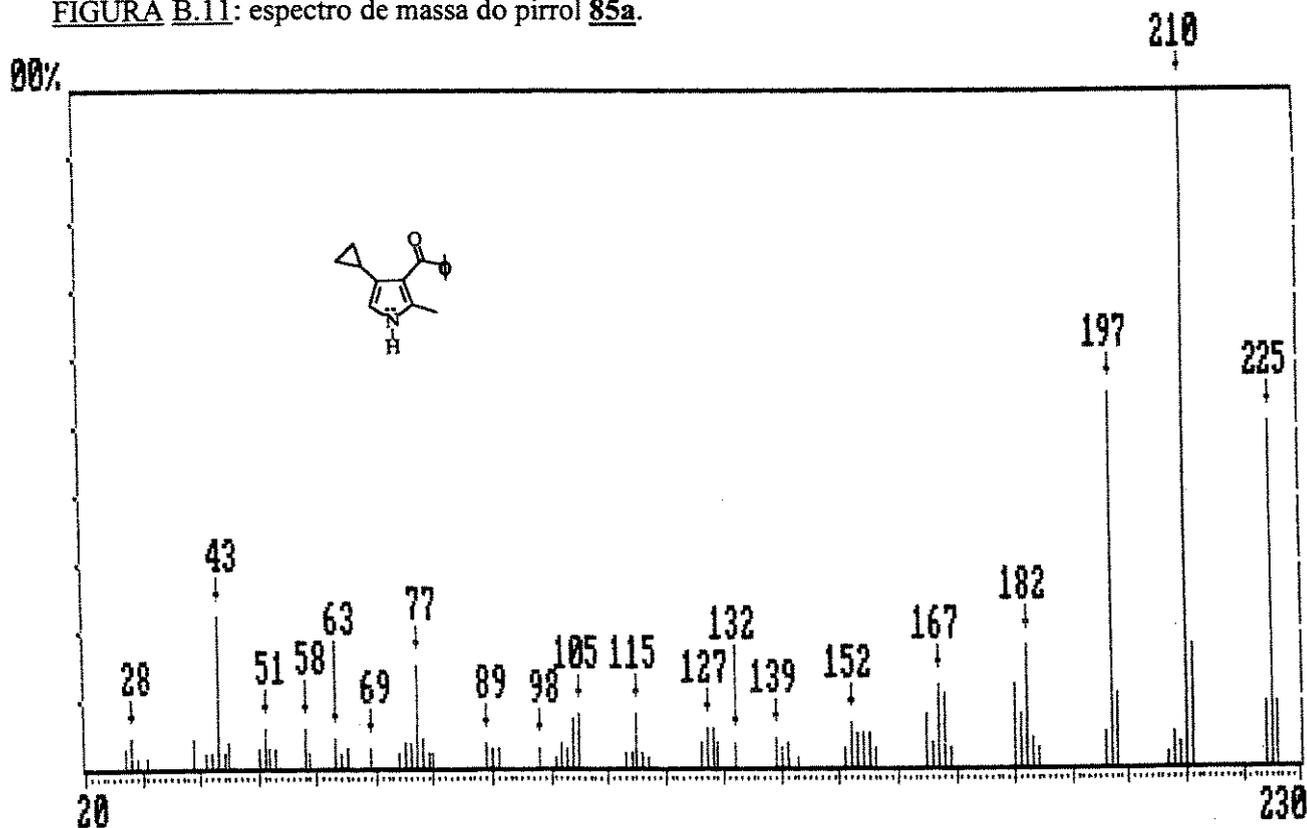


FIGURA B.12: espectro de massa da pirrol **87a**.

## **Espectros de ressonância magnética nuclear**

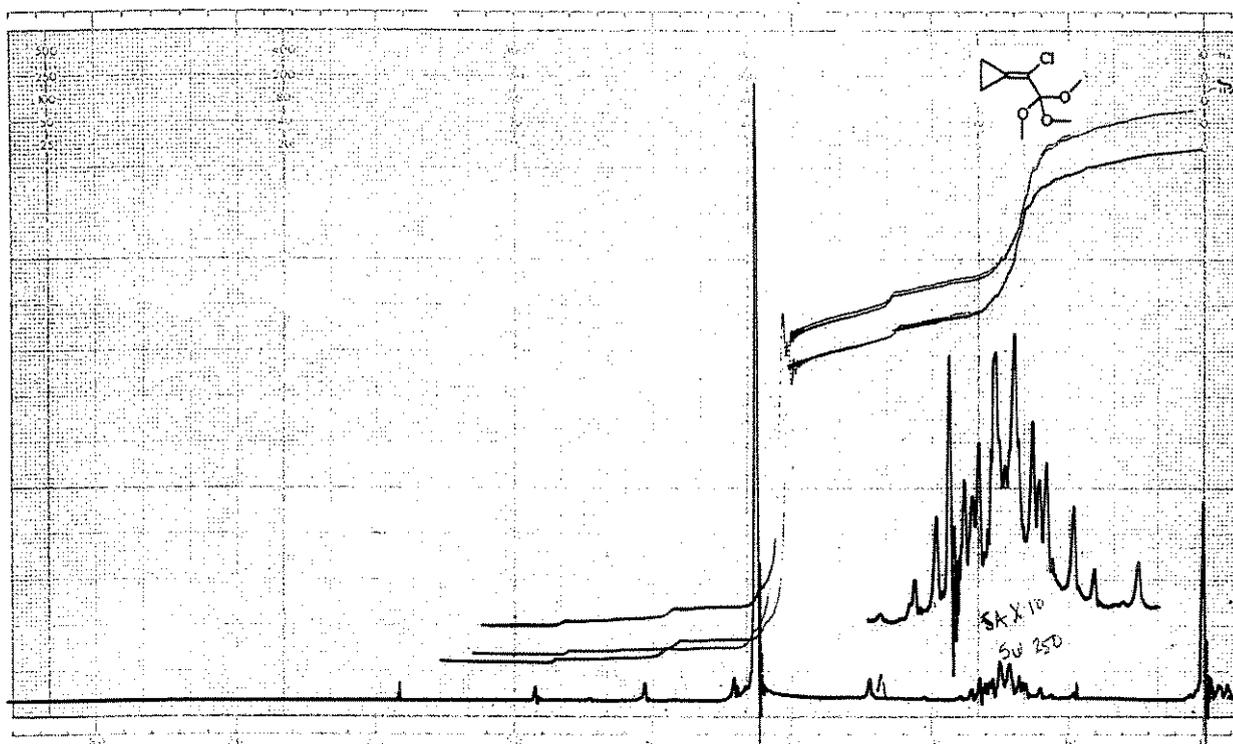


FIGURA C.1: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico **1a**, em CDCl<sub>3</sub>.

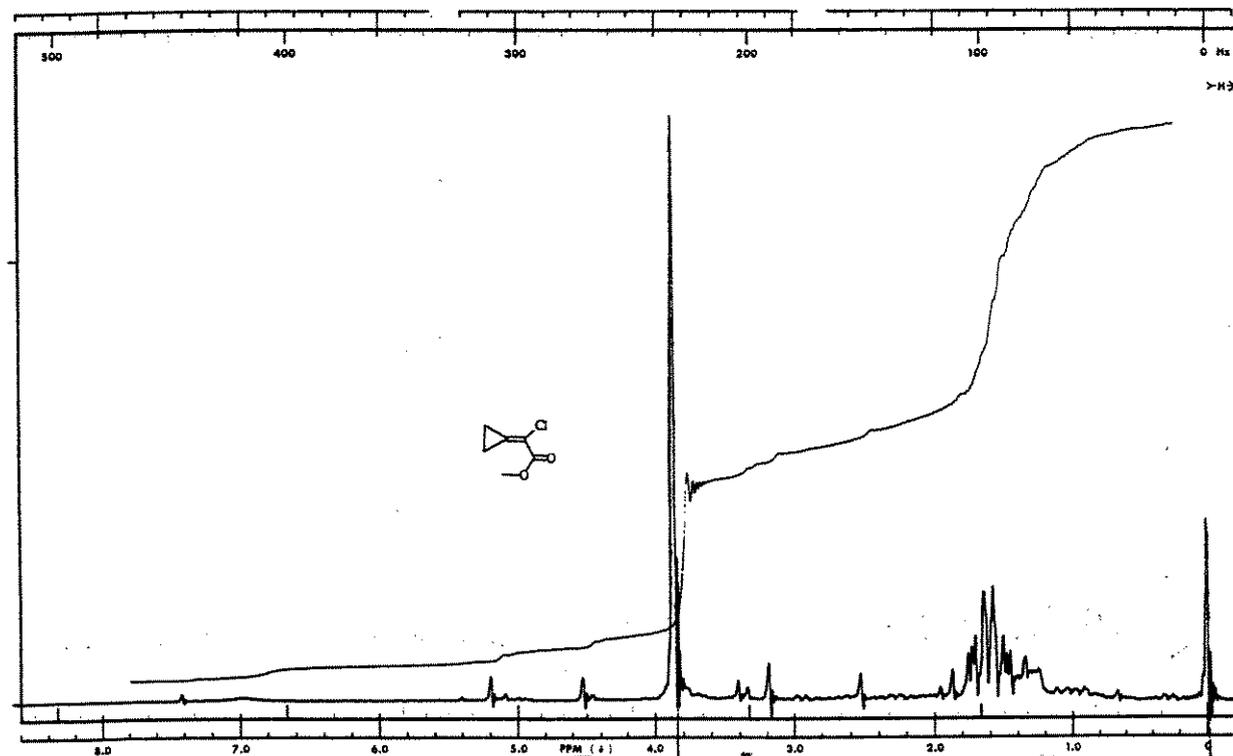


FIGURA C.2: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico **1b**, em CDCl<sub>3</sub>.

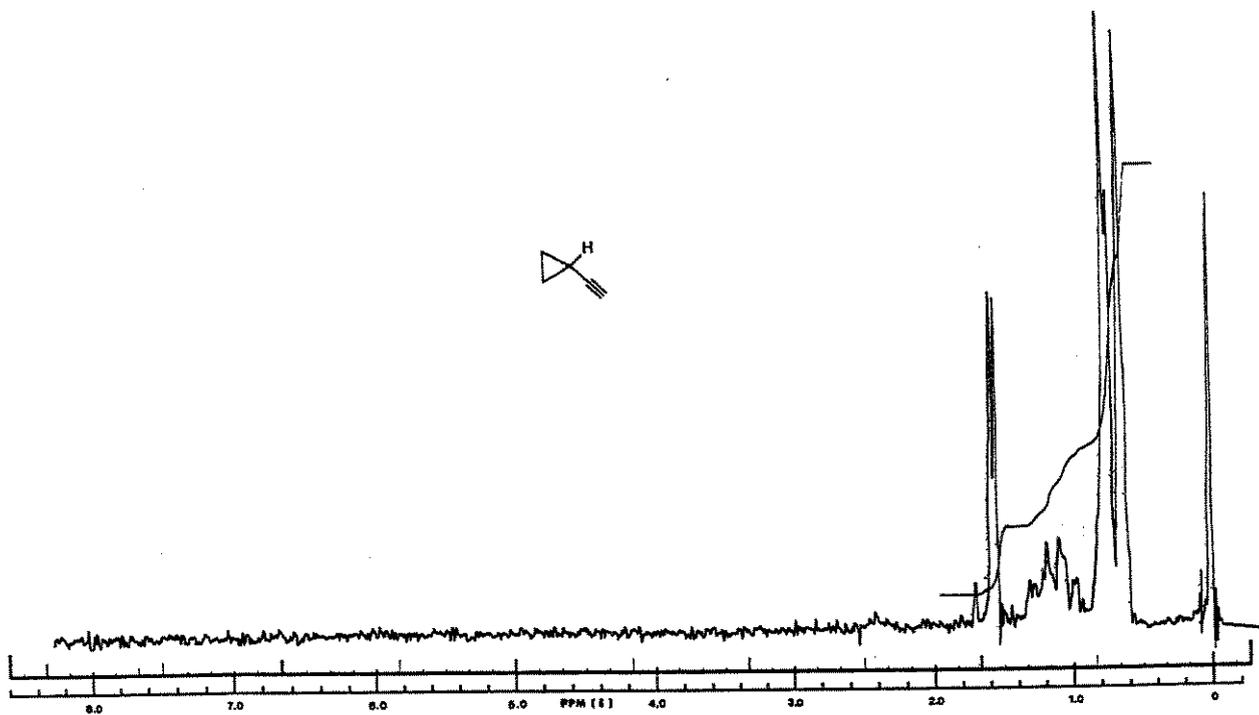


FIGURA C.3: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do etinilciclopropano **2a**, em CCl<sub>4</sub>.

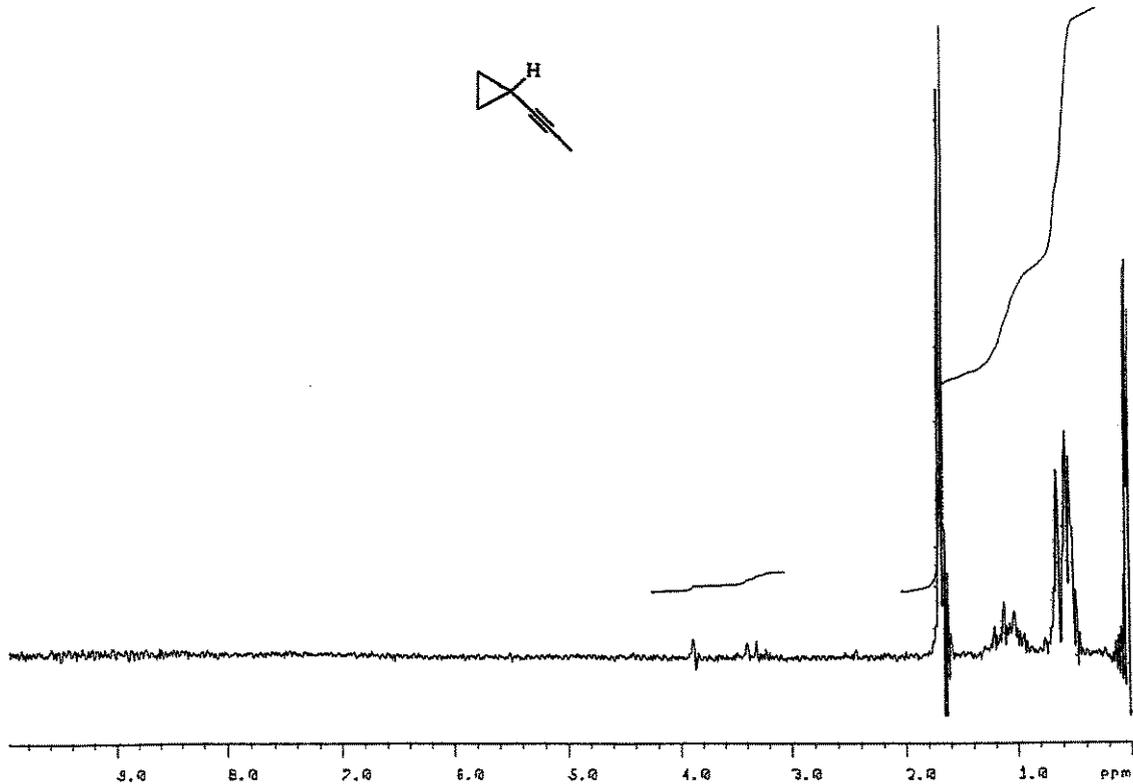


FIGURA C.4: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico **2b**, em CCl<sub>4</sub>.

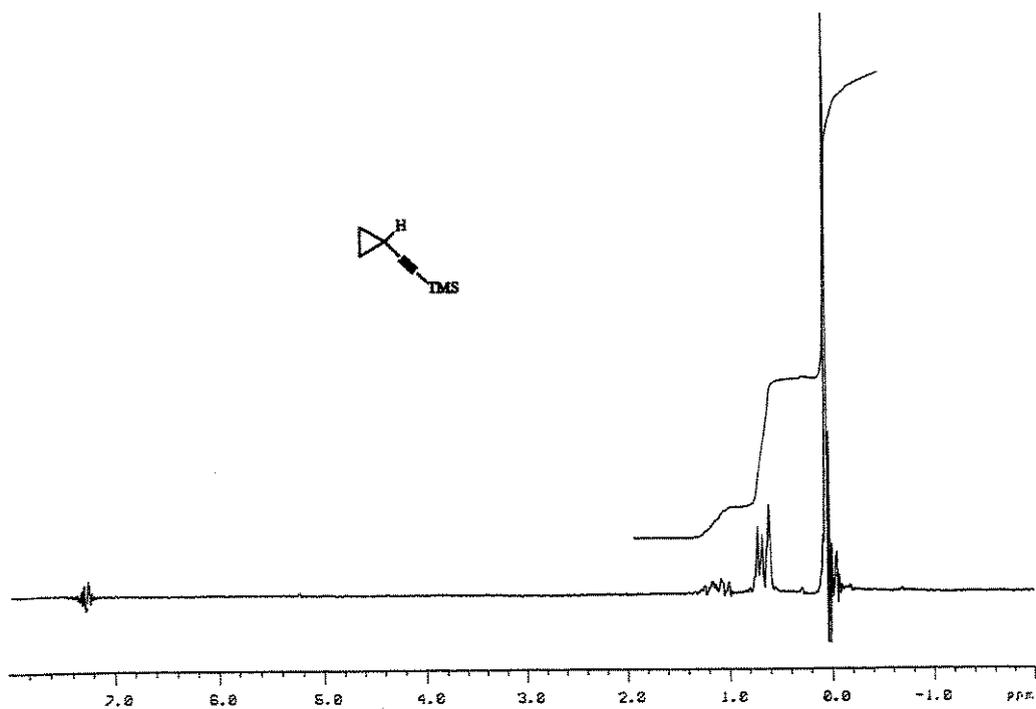


FIGURA C.5: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico 2c, em CCl<sub>4</sub>.

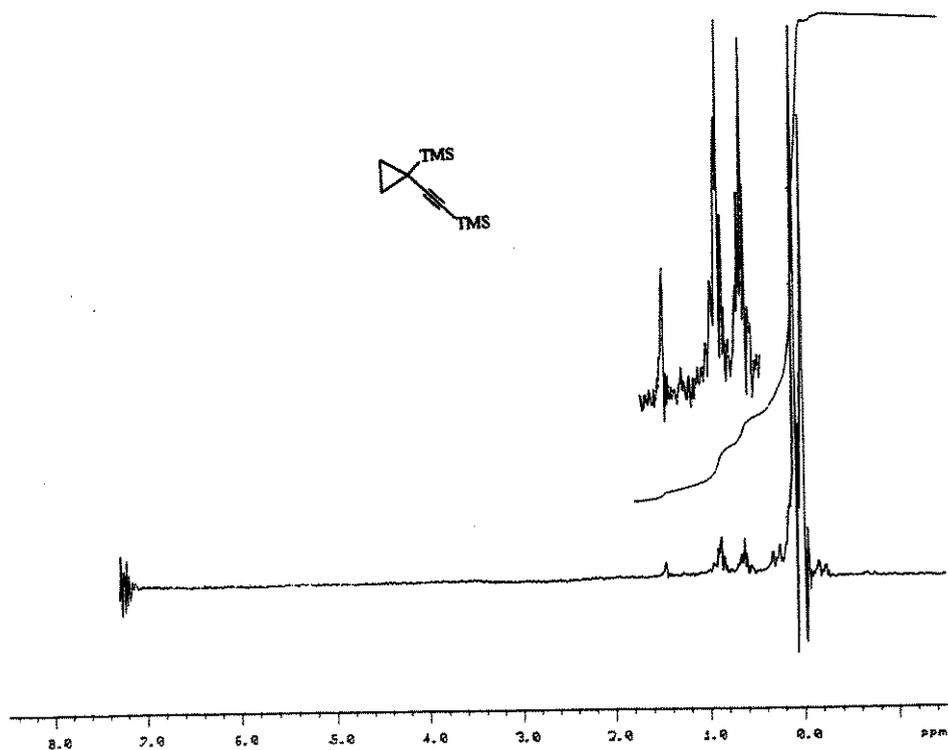


FIGURA C.6: Espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico 2d, em CCl<sub>4</sub>.

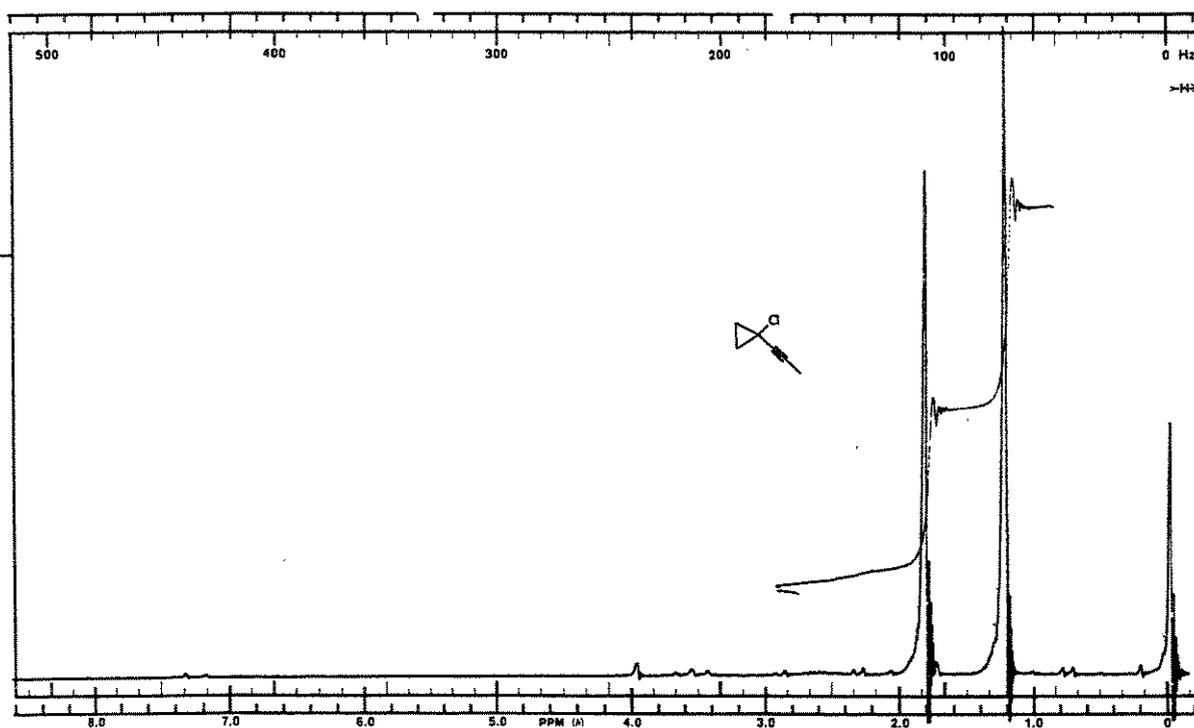


FIGURA C.7: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 2f, em CCl<sub>4</sub>.

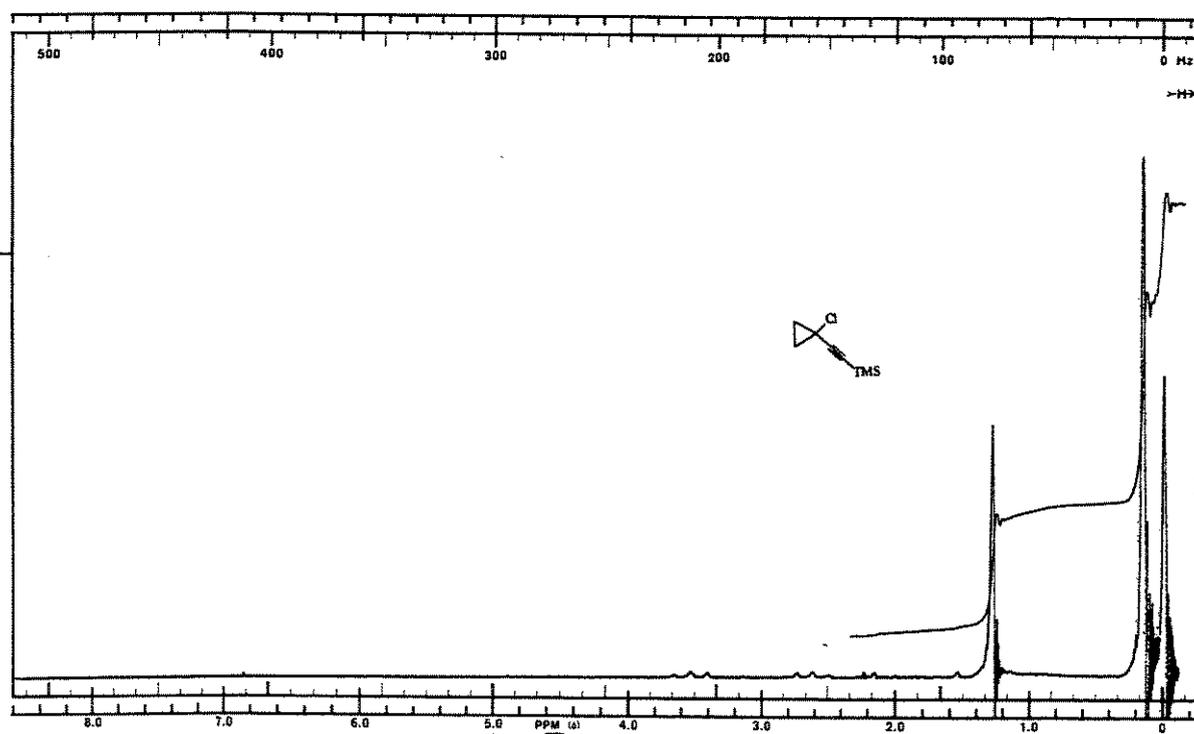


FIGURA C.8: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 2g, em CCl<sub>4</sub>.

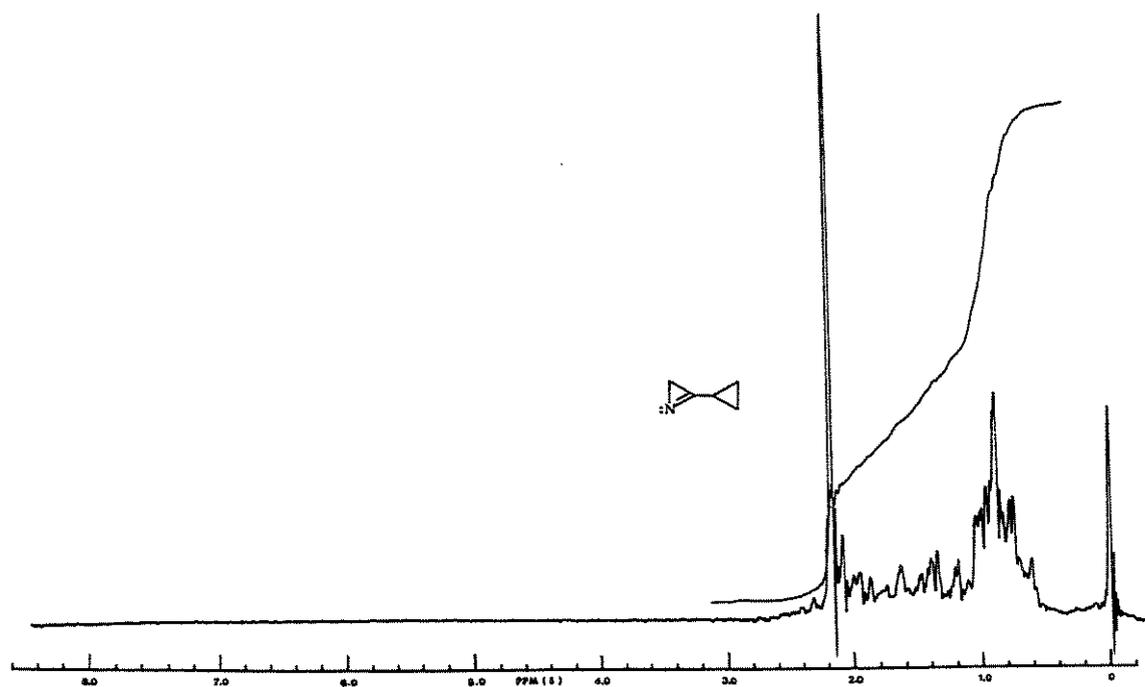


FIGURA C.9: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz da azirina 3a, em CDCl<sub>3</sub>.

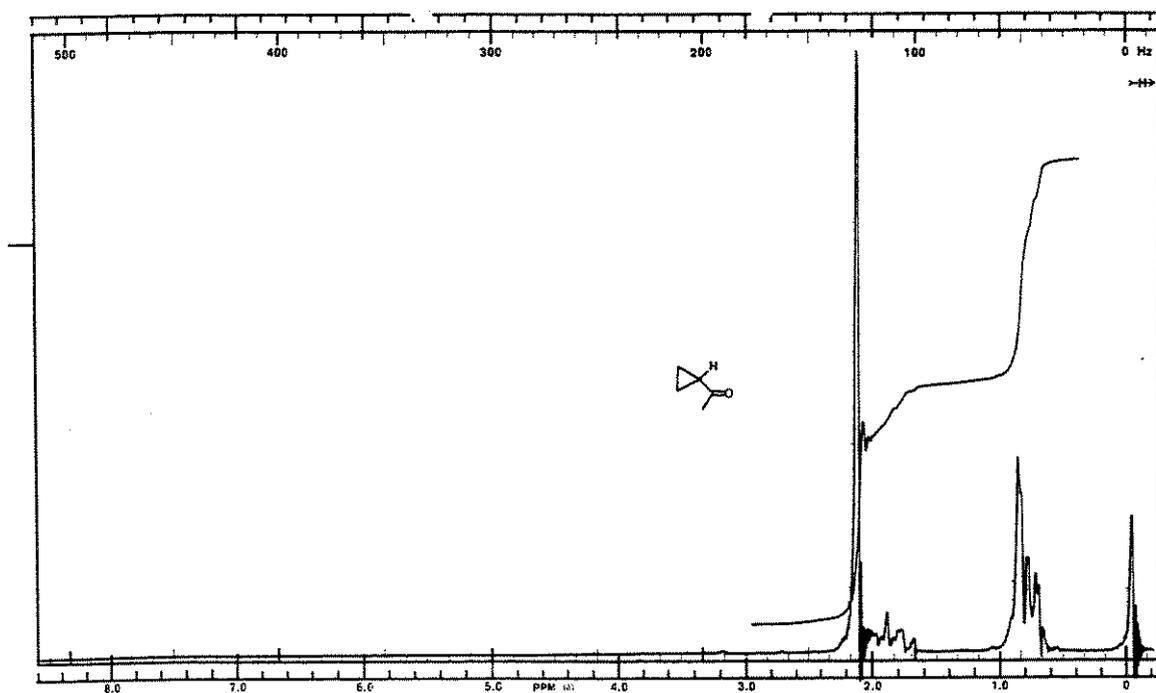


FIGURA C.10: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 9, em CCl<sub>4</sub>.

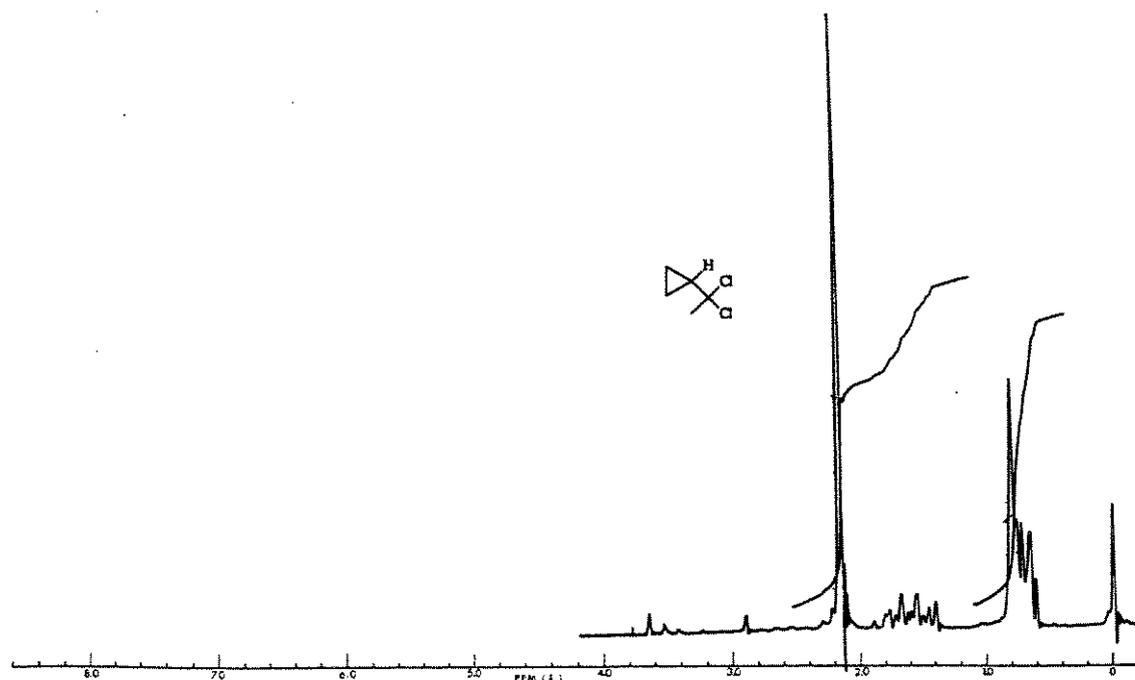


FIGURA C.11: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 10, em CCl<sub>4</sub>.

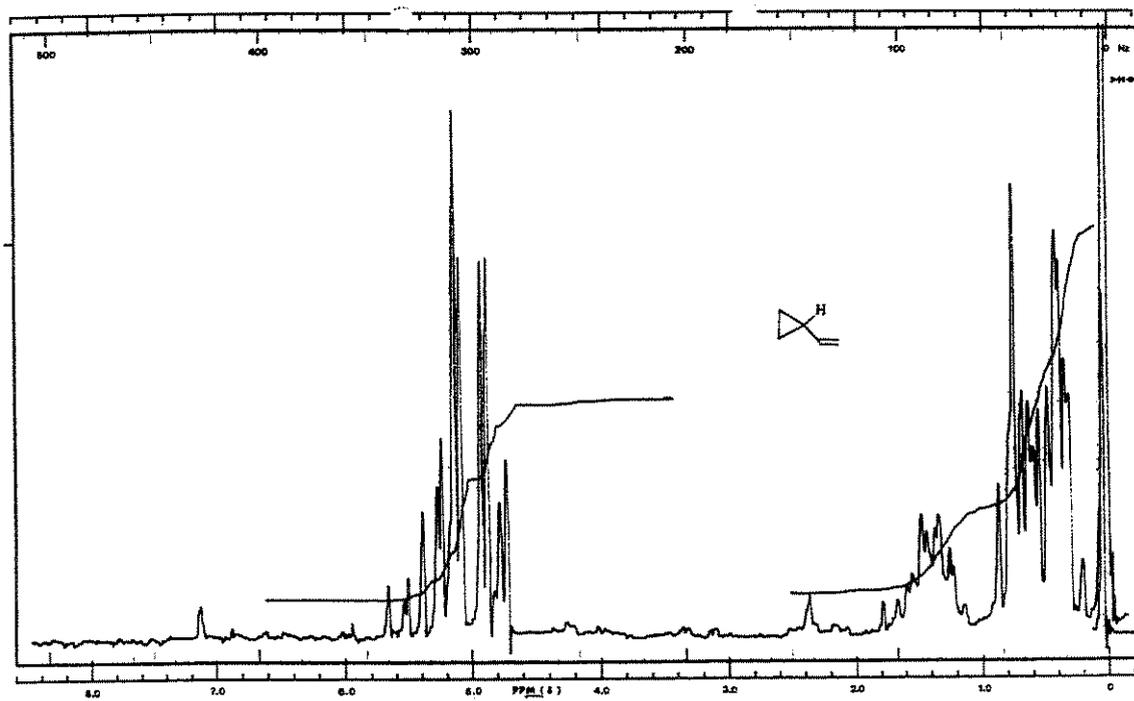


FIGURA C.12: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado vinilciclopropano 12, em CCl<sub>4</sub>.

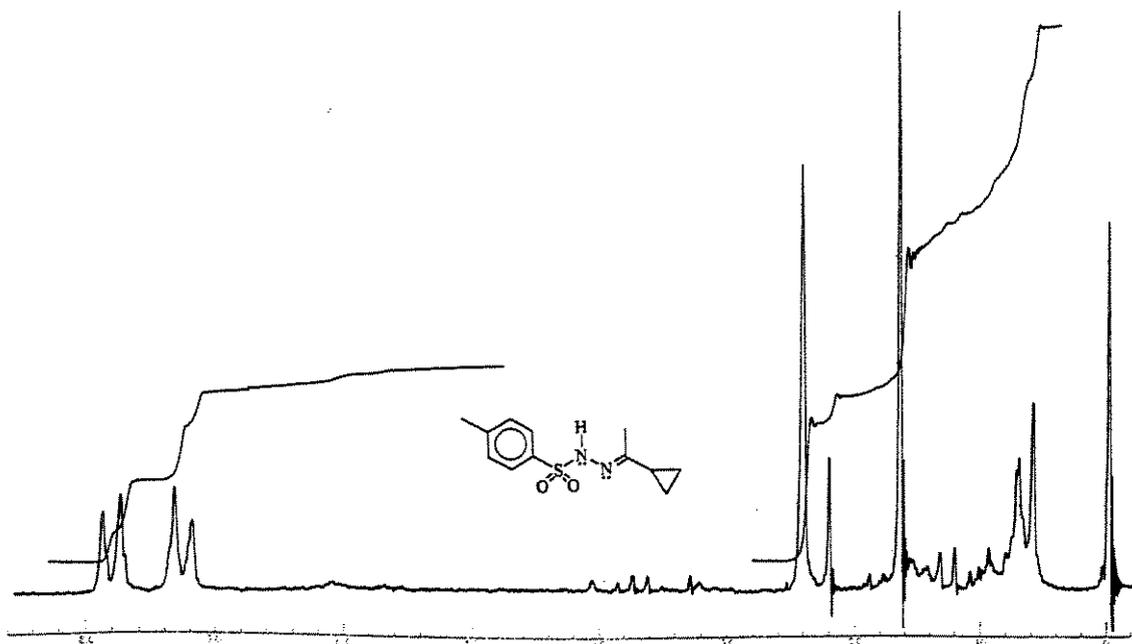


FIGURA C.13: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico **14**, em CDCl<sub>3</sub>.

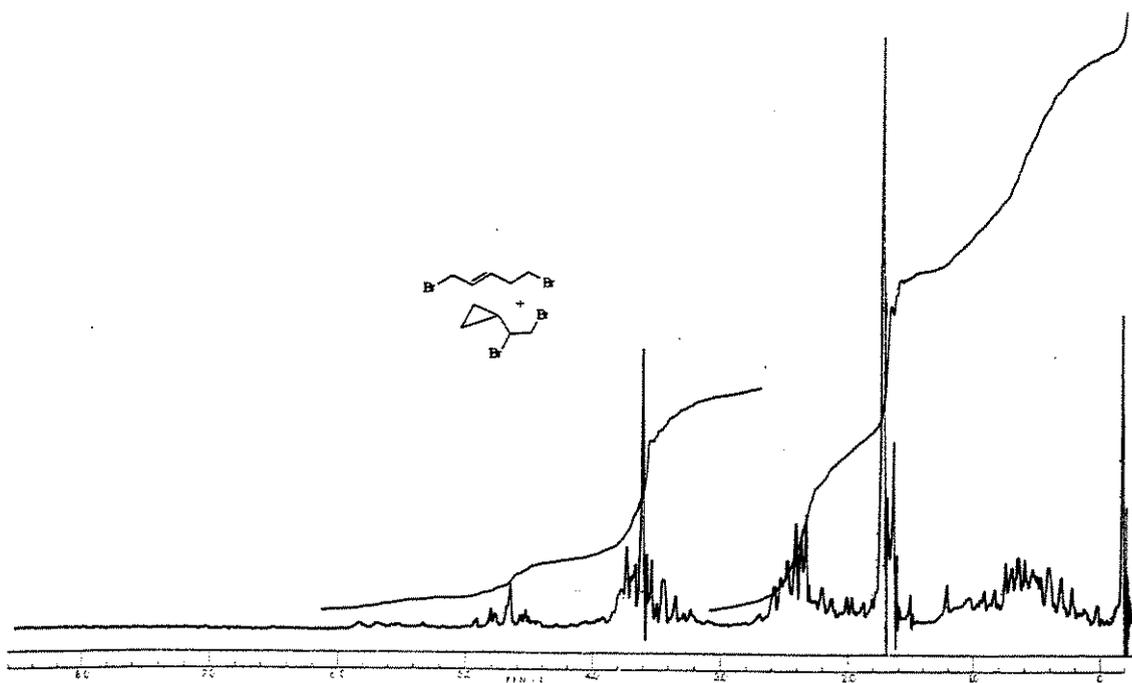


FIGURA C.14: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz da mistura dos compostos **15** e **16**, em CCl<sub>4</sub>.

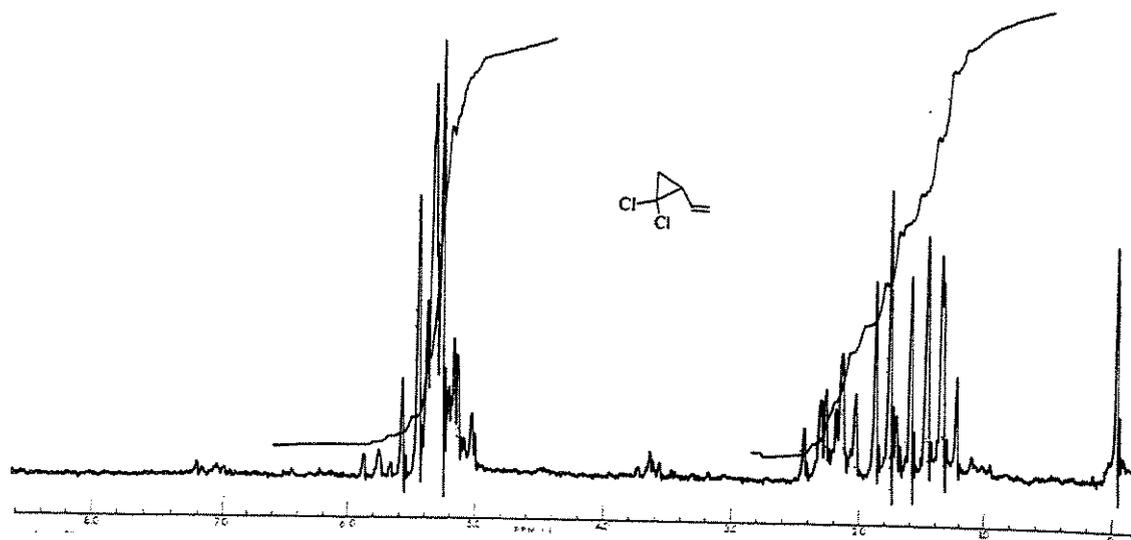


FIGURA C.15: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 17, em CCl<sub>4</sub>.

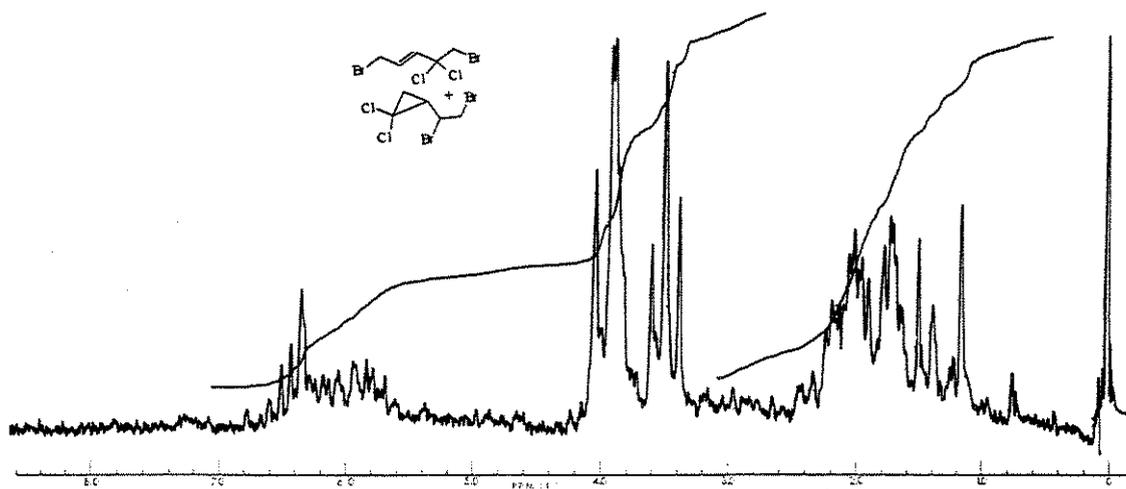


FIGURA C.16: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz da mistura dos compostos 18 e 19, em CCl<sub>4</sub>.

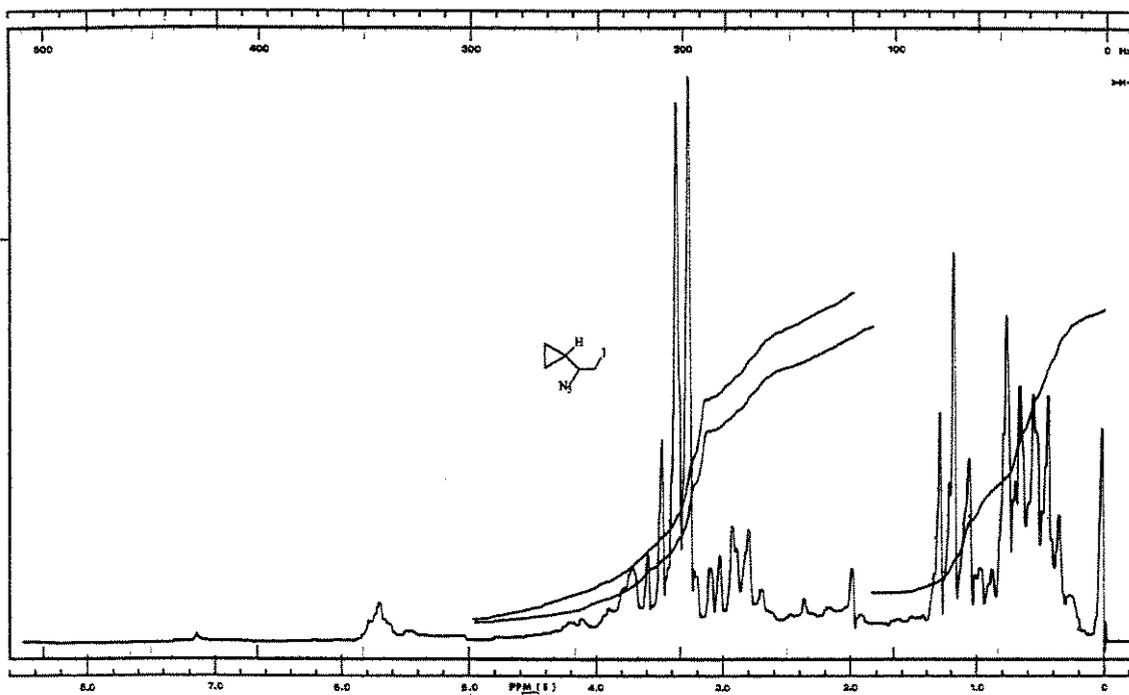


FIGURA C.17: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 60 MHz do derivado ciclopropânico 20, em CCl<sub>4</sub>.

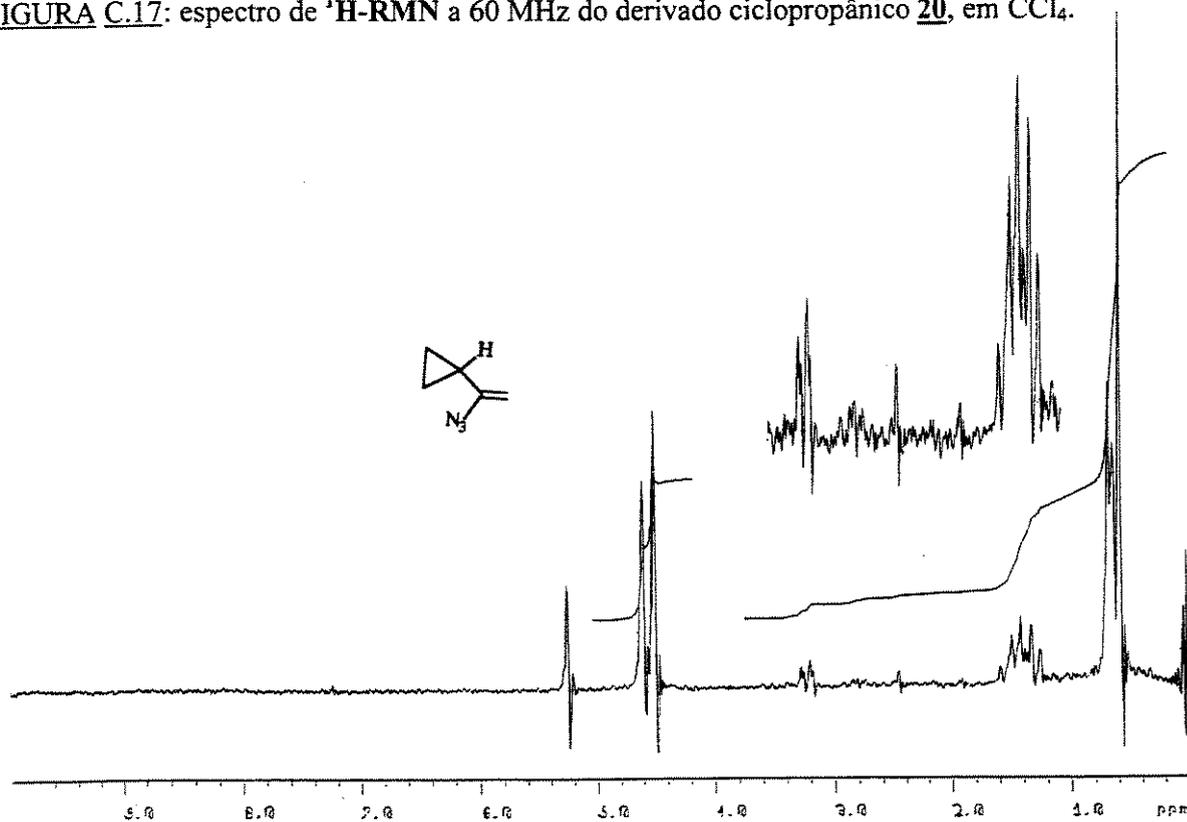


FIGURA C.18: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado ciclopropânico 21, em CCl<sub>4</sub>.

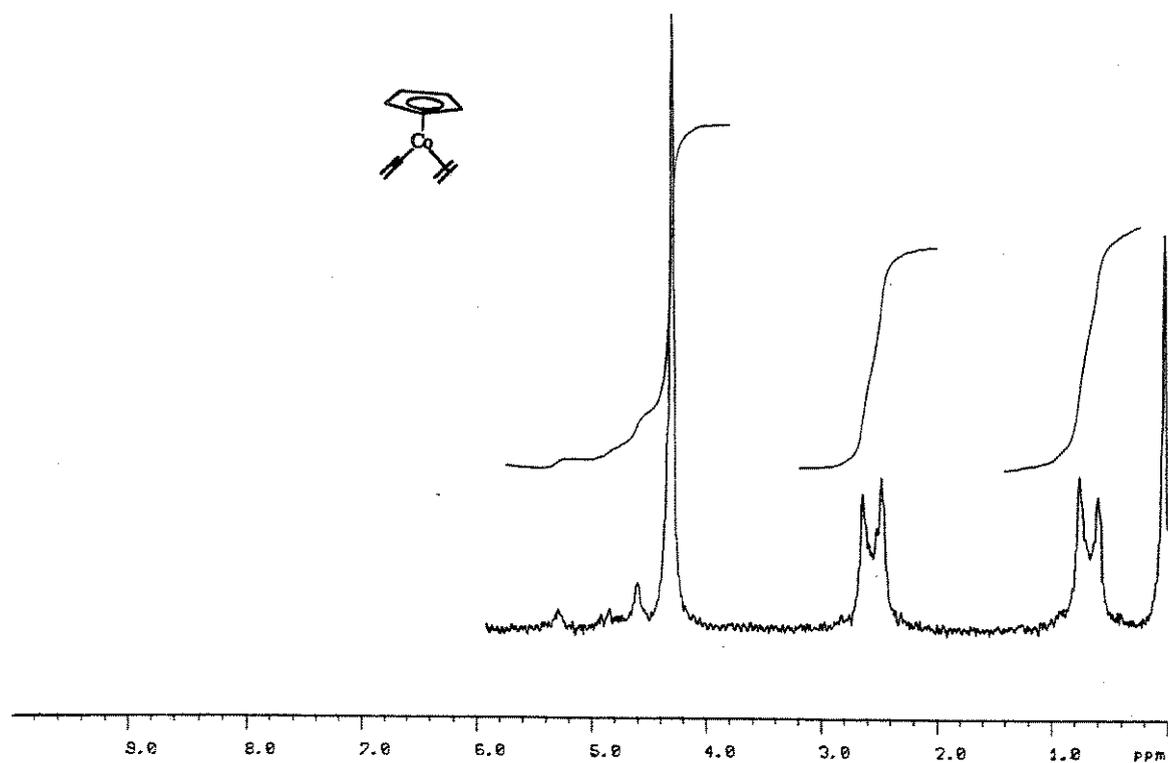


FIGURA C.19: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do complexo **32**, em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

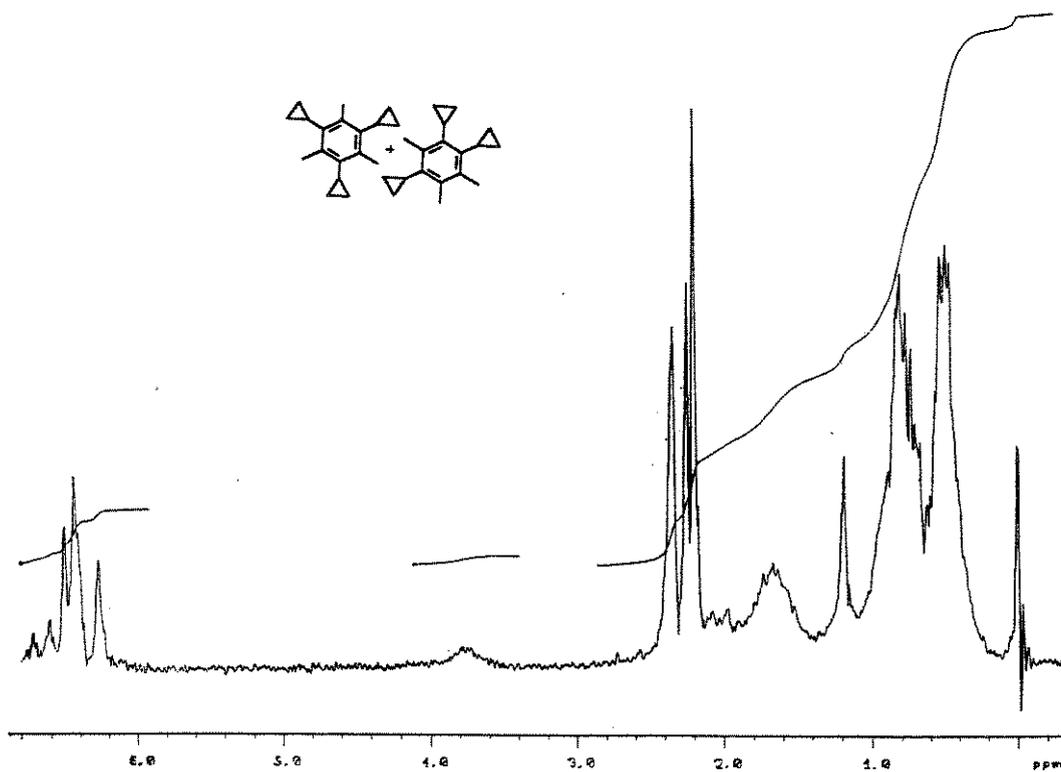


FIGURA C.20: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz da mistura de **47a** e **47b**, em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

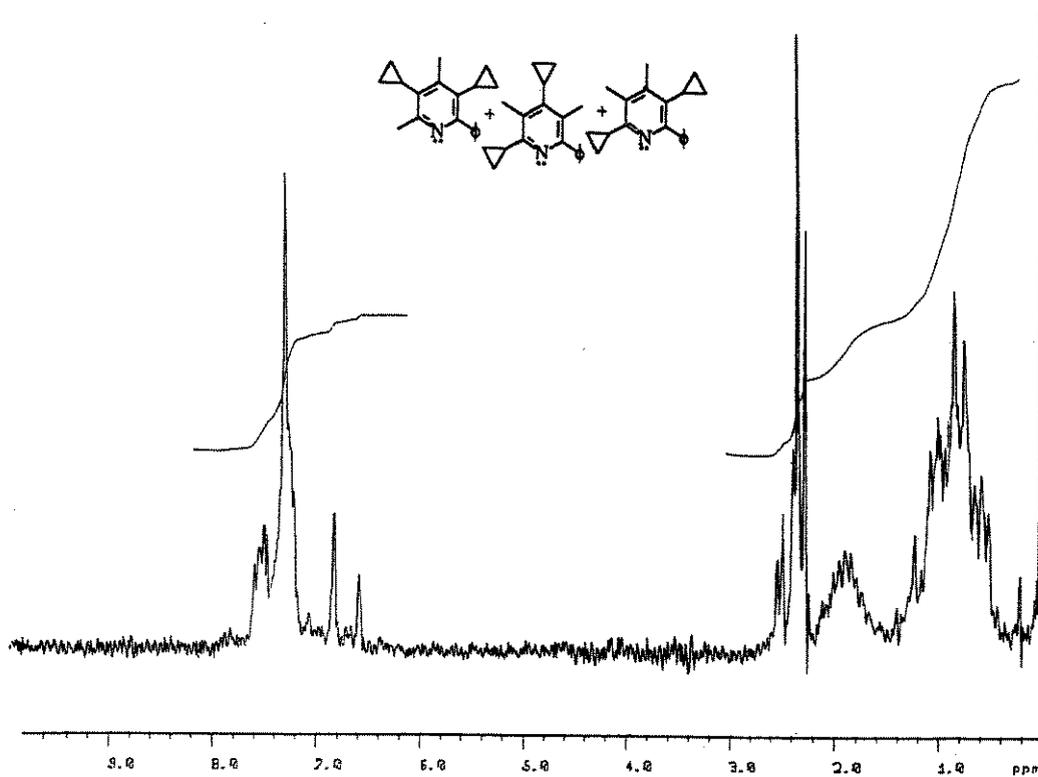


FIGURA C.21: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz da mistura de pirróis **49a**, **49b** e **49c**, em  $\text{CCl}_4$ .

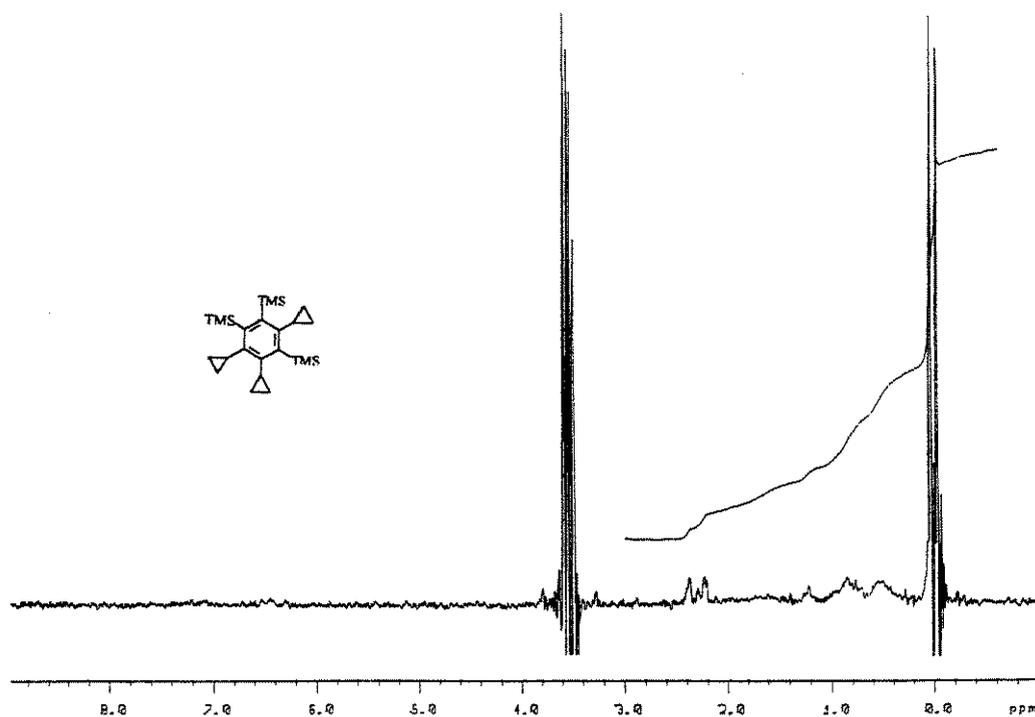


FIGURA C.22: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz do derivado benzênico **51a**, em  $\text{CCl}_4$ .

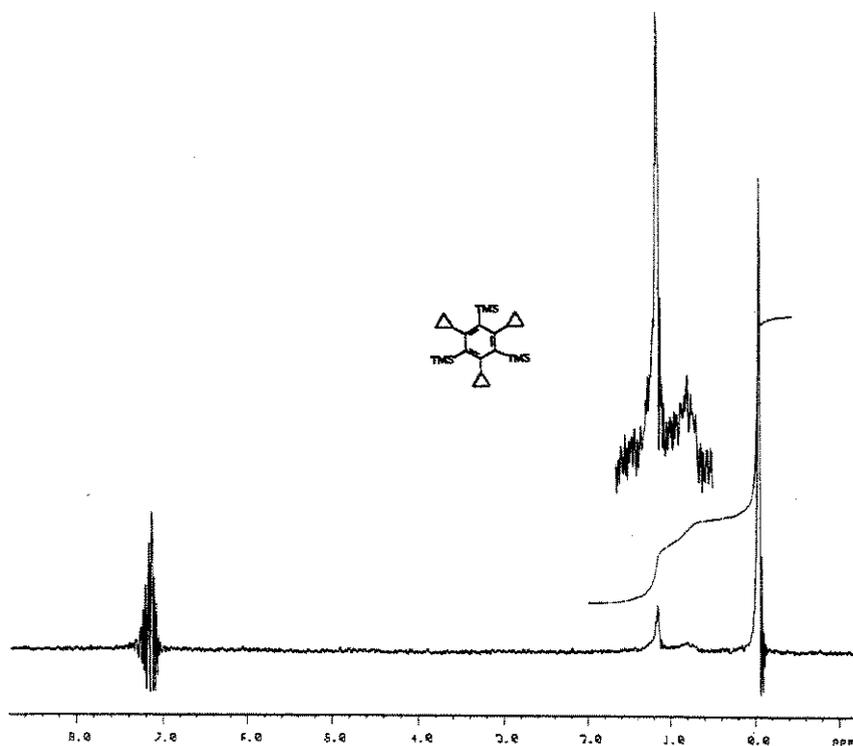


FIGURA C.23: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz do derivado benzênico **51b**, em  $\text{CCl}_4$ .

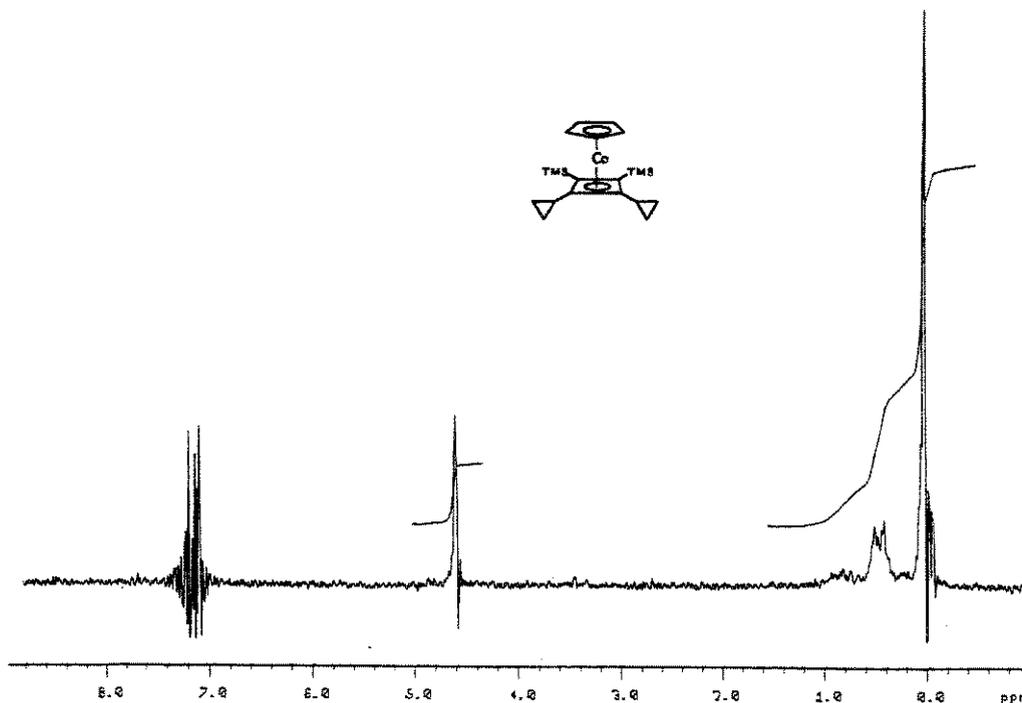


FIGURA C.24: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz do complexo **52a**, em  $\text{C}_6\text{D}_6$  (lock no H do  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ).

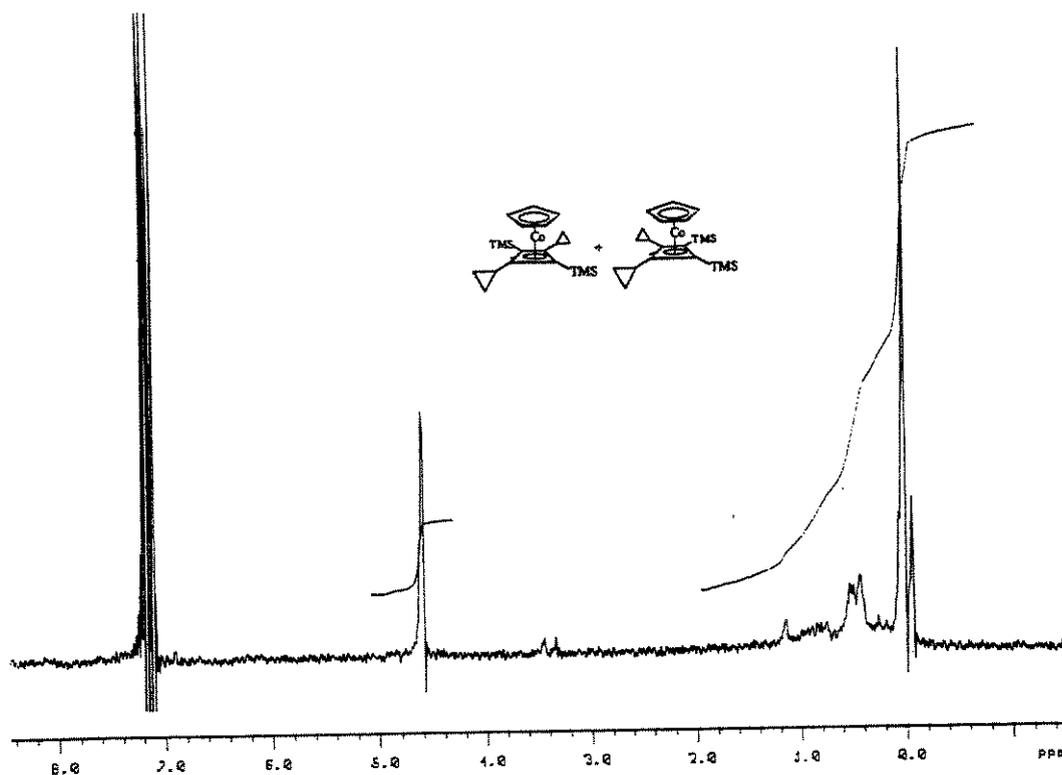


FIGURA C.25: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura de complexos **52a** e **52b**, em  $\text{C}_6\text{D}_6$  (lock no H do  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ).

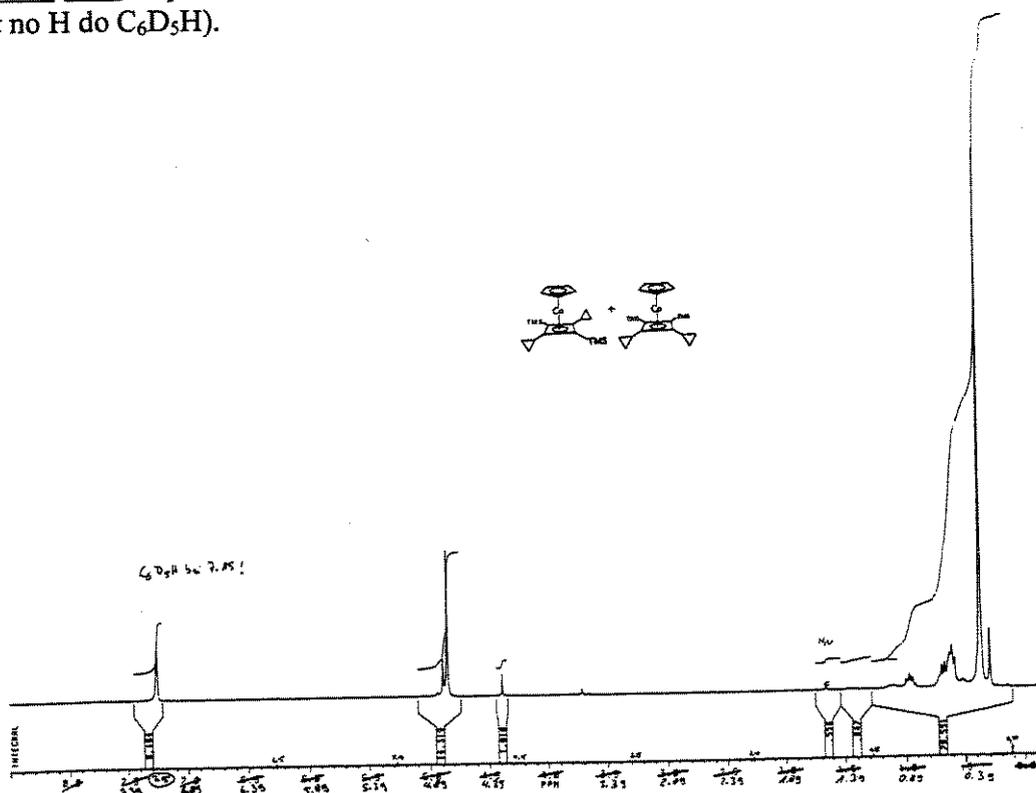


FIGURA C.26: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 270 MHz da mistura de complexos **52a** e **52b**, em  $\text{C}_6\text{D}_6$  (lock no H do  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ).

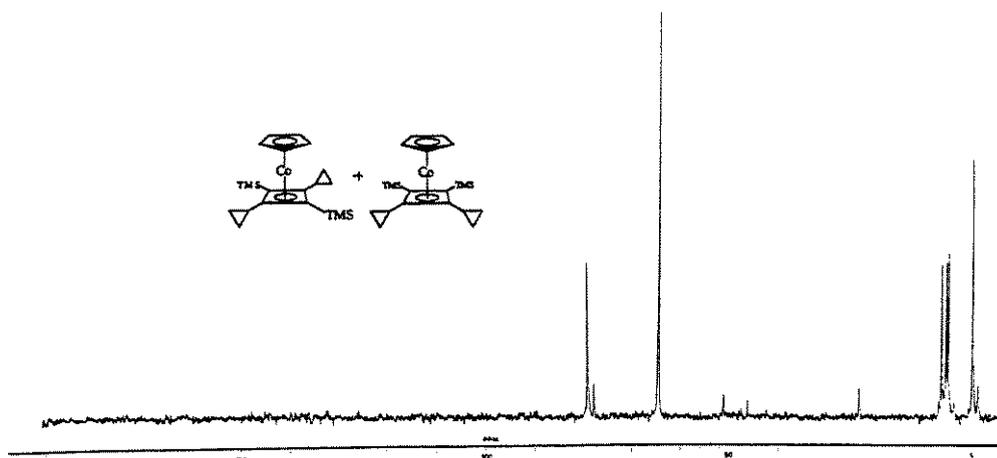


FIGURA C.27: espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 25 MHz desacoplado de prótons da mistura de complexos **52a** e **52b**, em  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

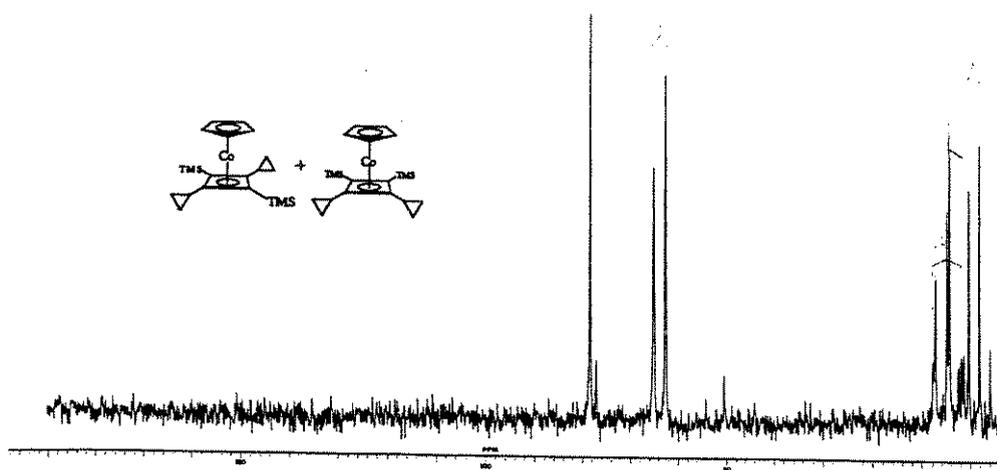


FIGURA C.28: espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 25 MHz acoplado aos prótons da mistura de complexos **52a** e **52b**, em  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

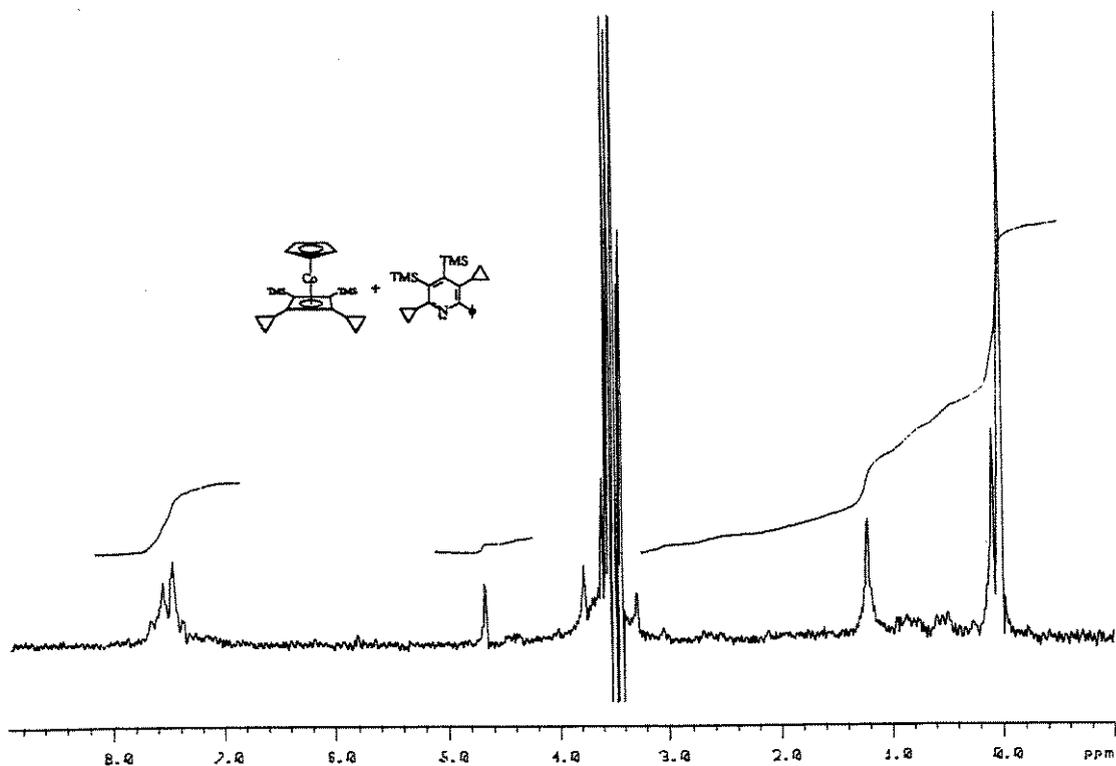


FIGURA C.29: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz da mistura piridina 54 e complexo 52a, em  $\text{C-Cl}_4$ /dioxano (lock nos H do dioxano).

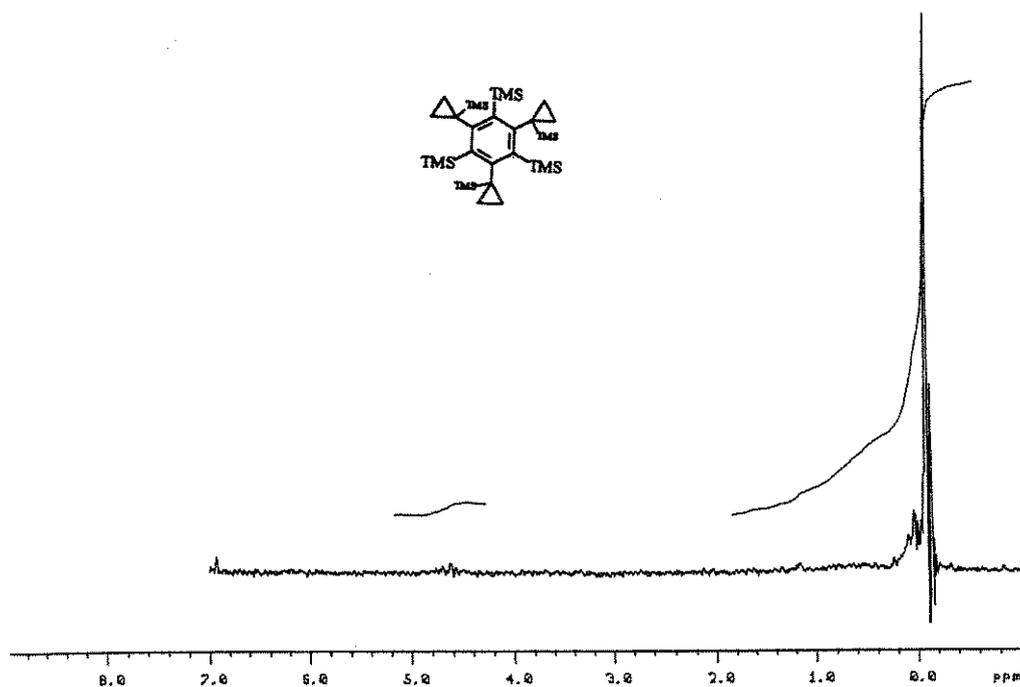


FIGURA C.30: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do derivado benzênico 55, em  $\text{CCl}_4$ .



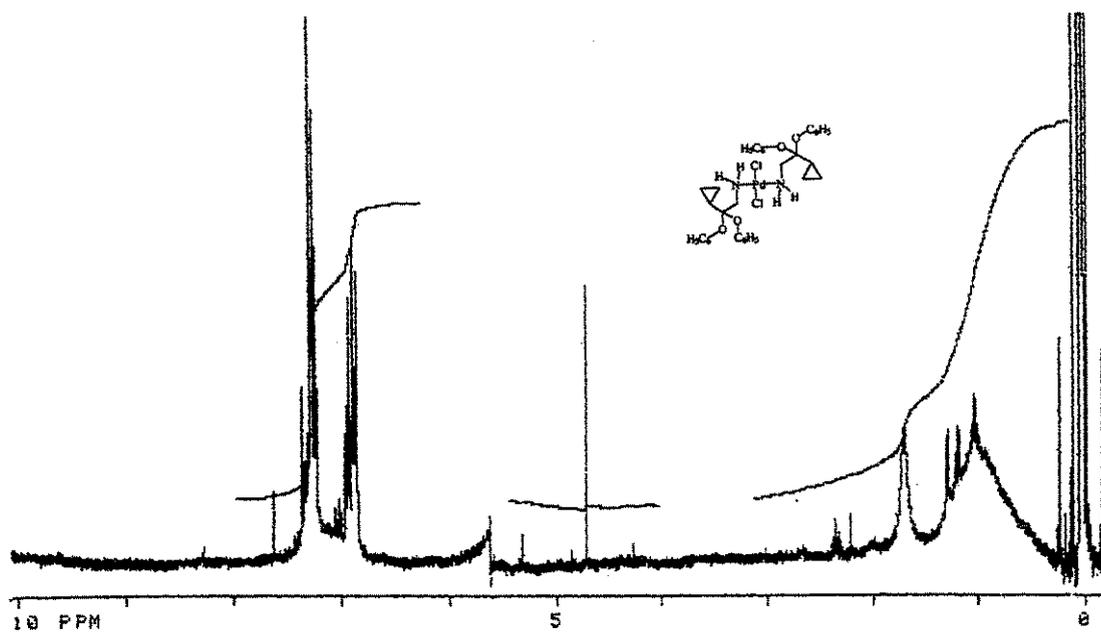


FIGURA C.33: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 300 MHz do complexo **61a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

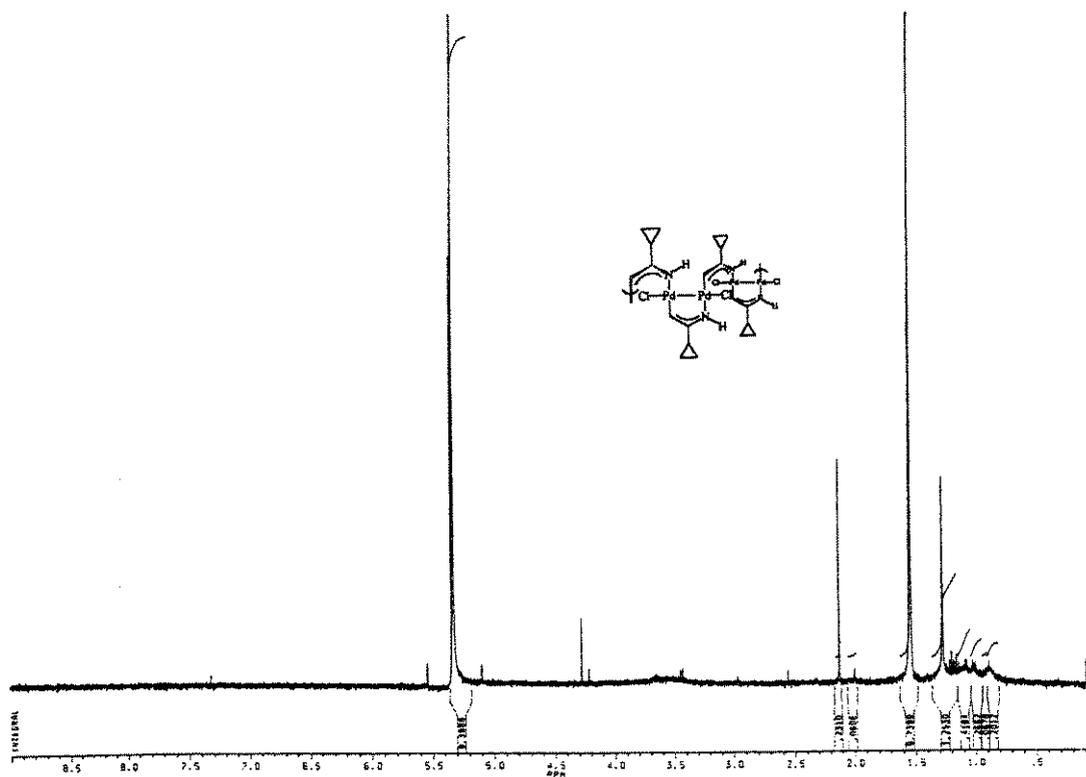


FIGURA C.34: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 400 MHz do complexo **62a''**, em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

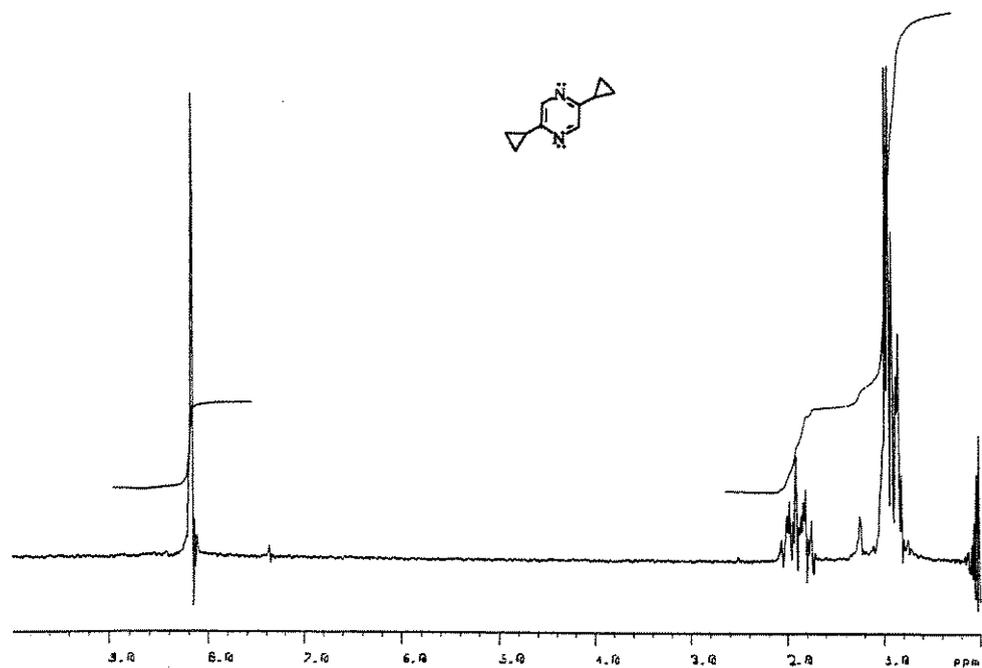


FIGURA C.35: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz da pirazina **63a**, em CDCl<sub>3</sub>.

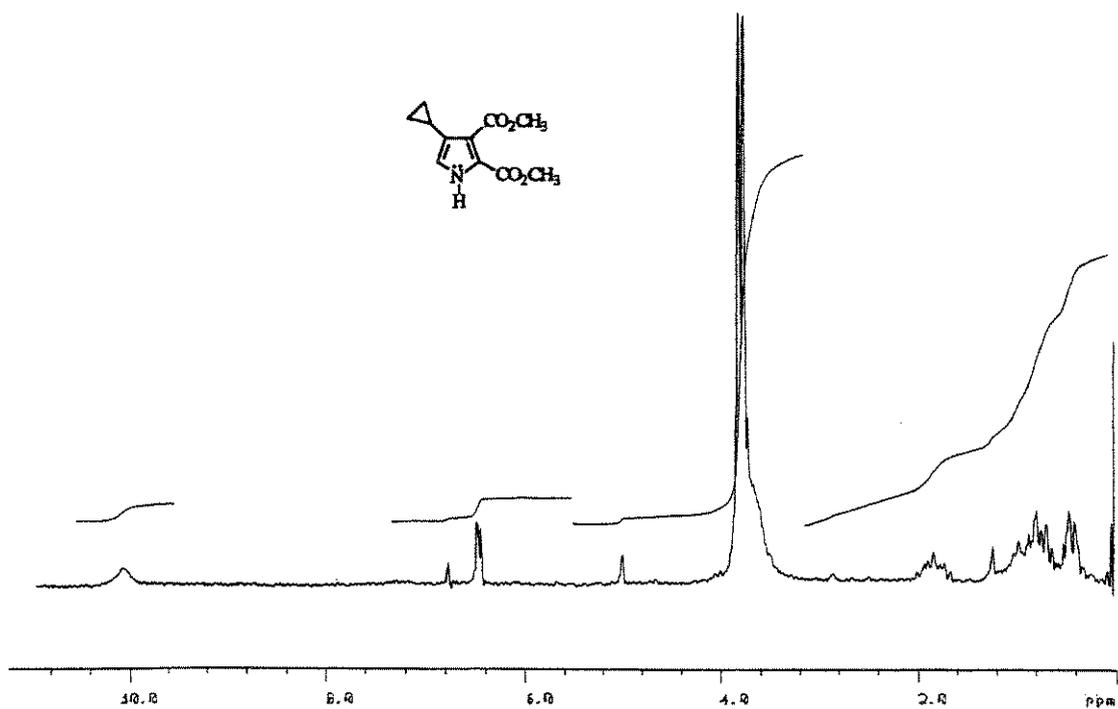


FIGURA C.36: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do pirrol **66a**, em CDCl<sub>3</sub>.

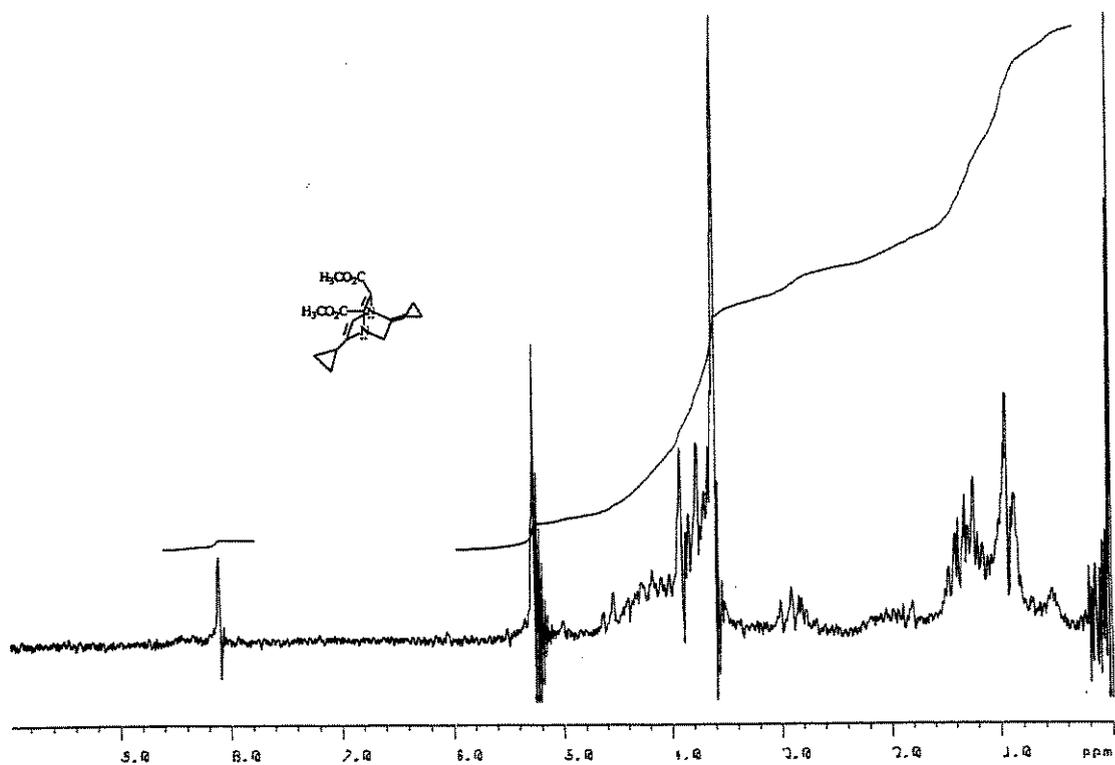


FIGURA C.37: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado bicyclico **68a**, em CCl<sub>4</sub>.

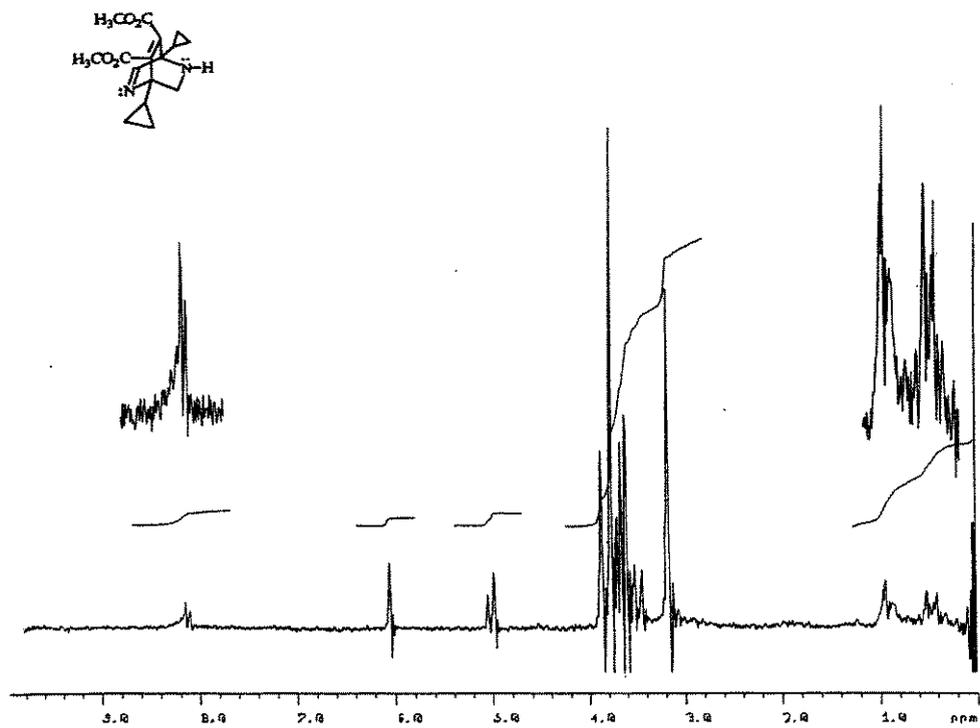


FIGURA C.38: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do derivado bicyclico **68e**, em CCl<sub>4</sub>.

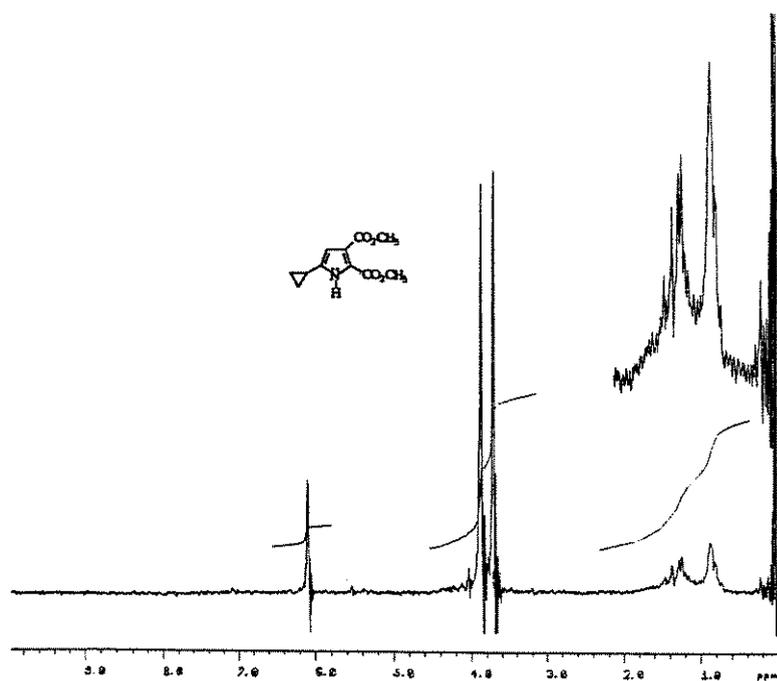


FIGURA C1.39: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz do pirrol **80a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

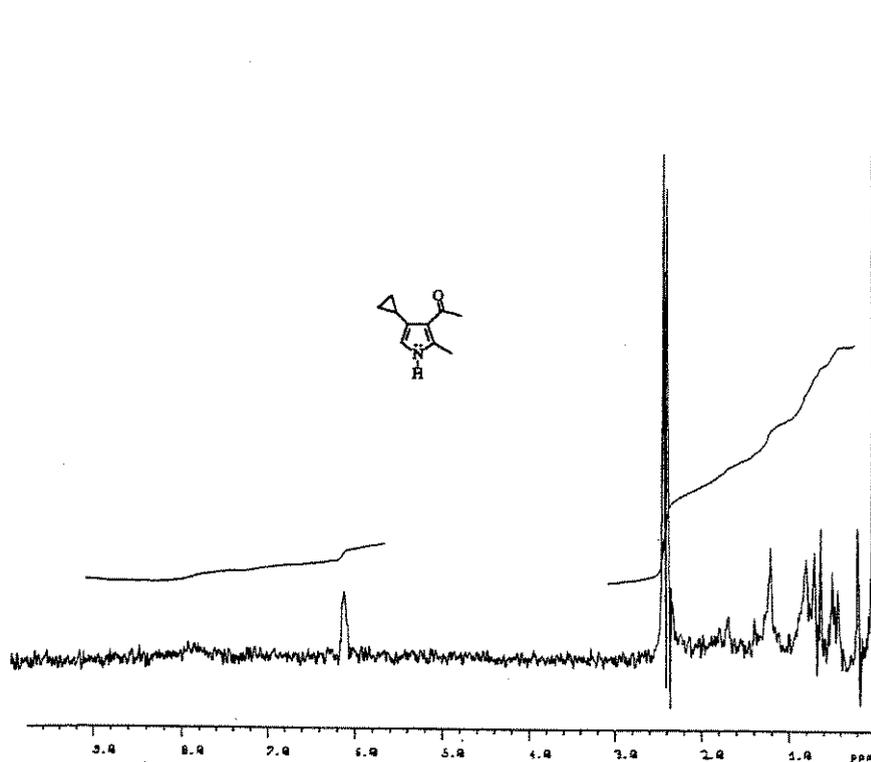


FIGURA C.40: espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 80 MHz do pirrol **84a**, em  $\text{CCl}_4$ .

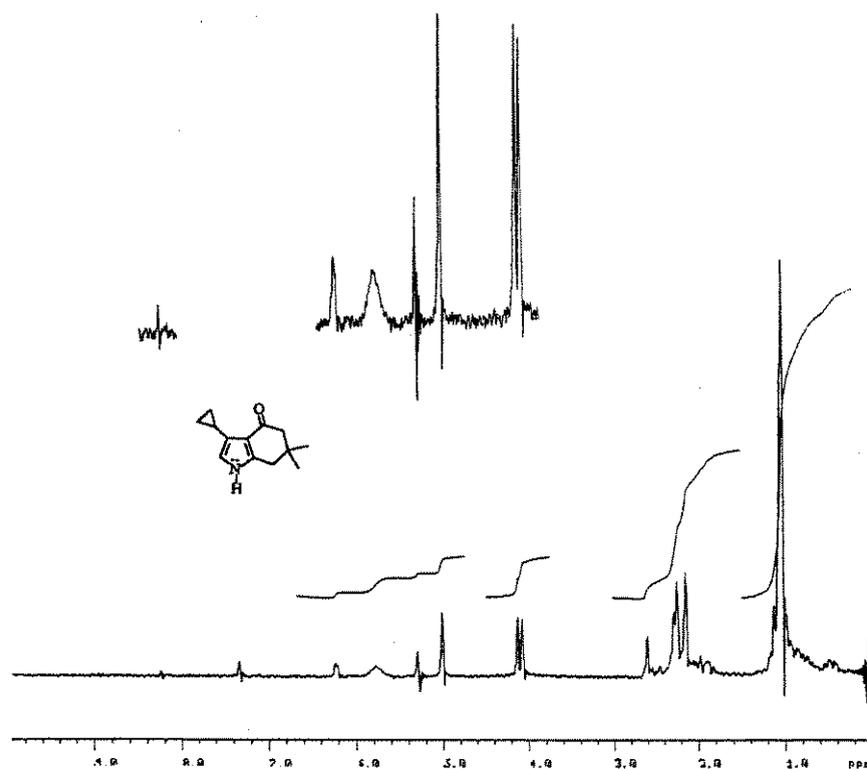


FIGURA C.41: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol **85a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

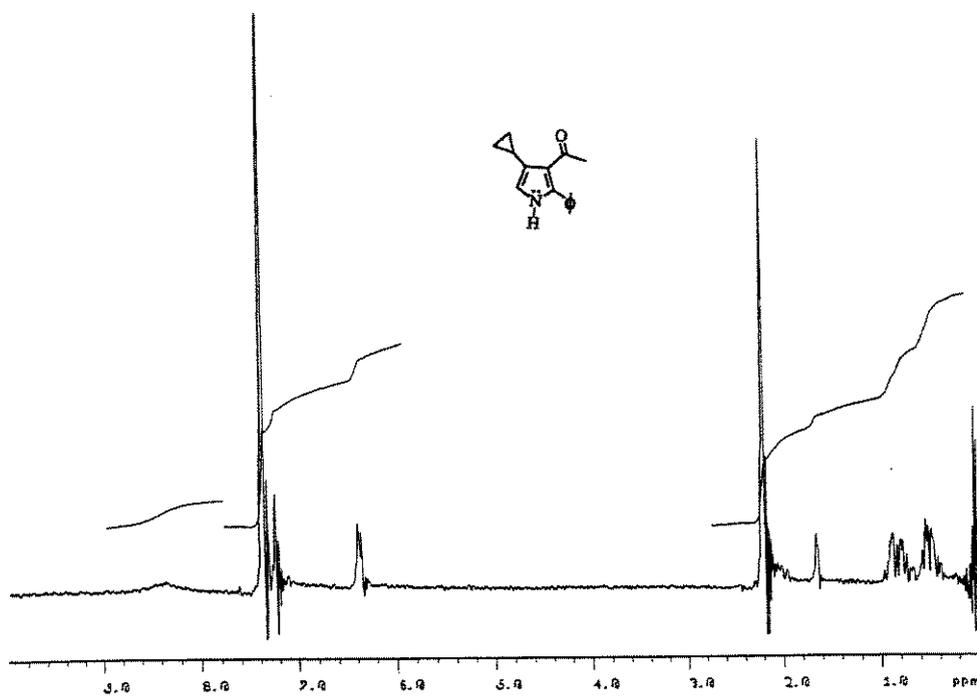


FIGURA C.42: espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 80 MHz do pirrol **86a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

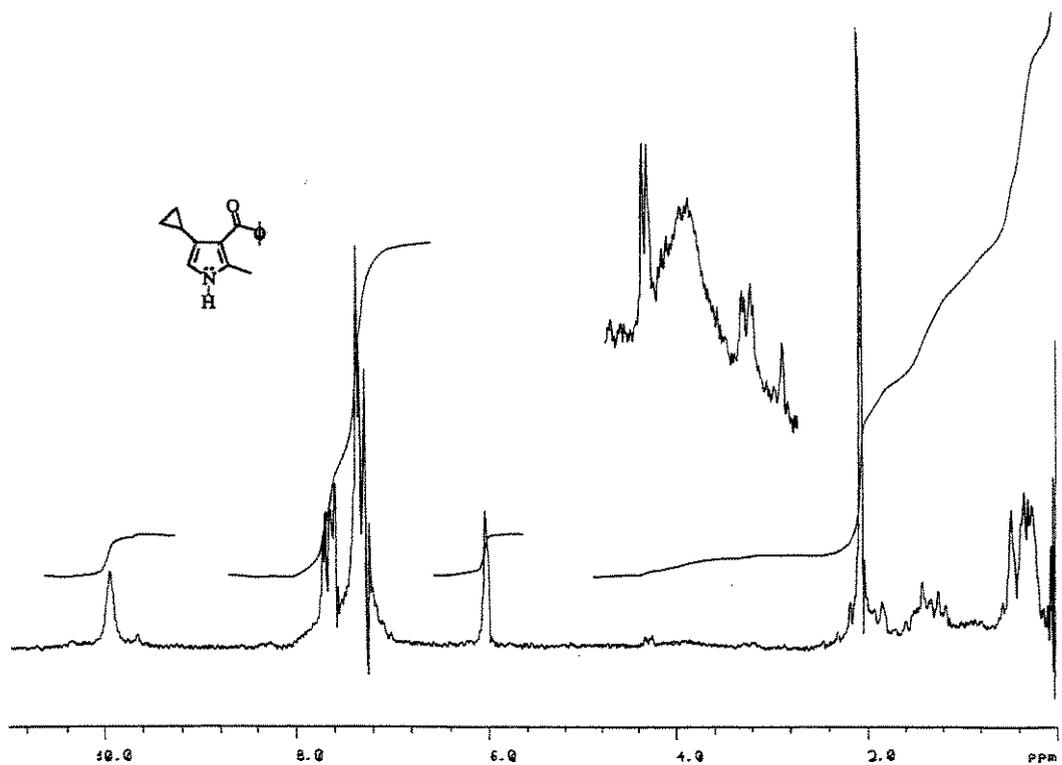


FIGURA C.43: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do pirrol 87a, em CDCl<sub>3</sub>.

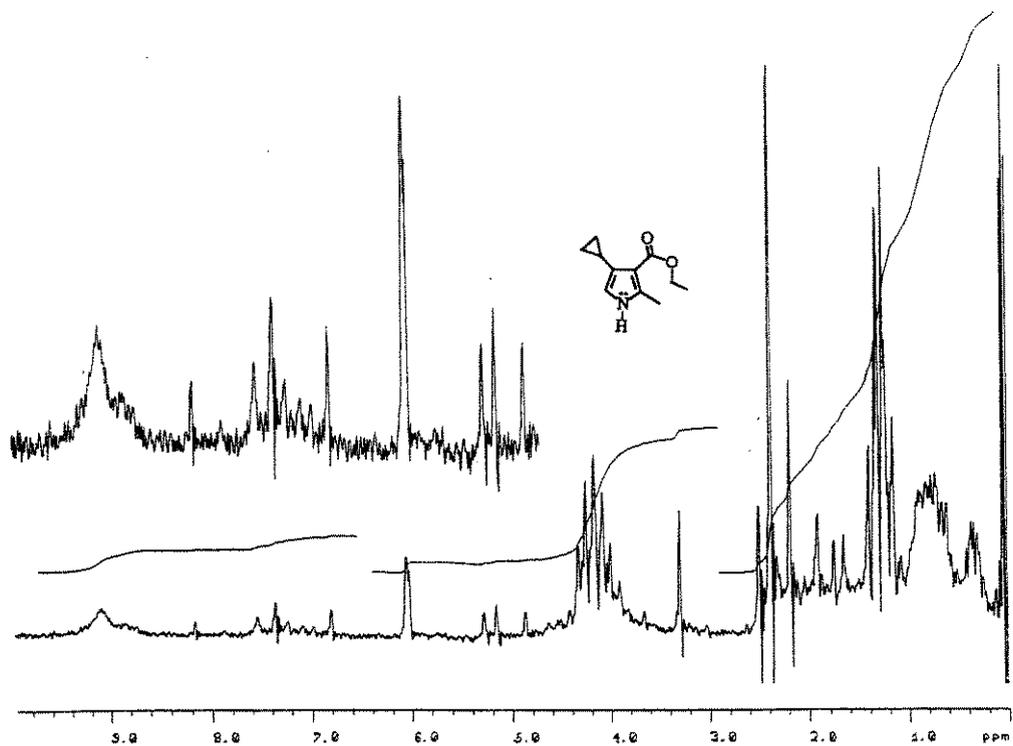


FIGURA C.44: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do pirrol 88a, em CDCl<sub>3</sub>.

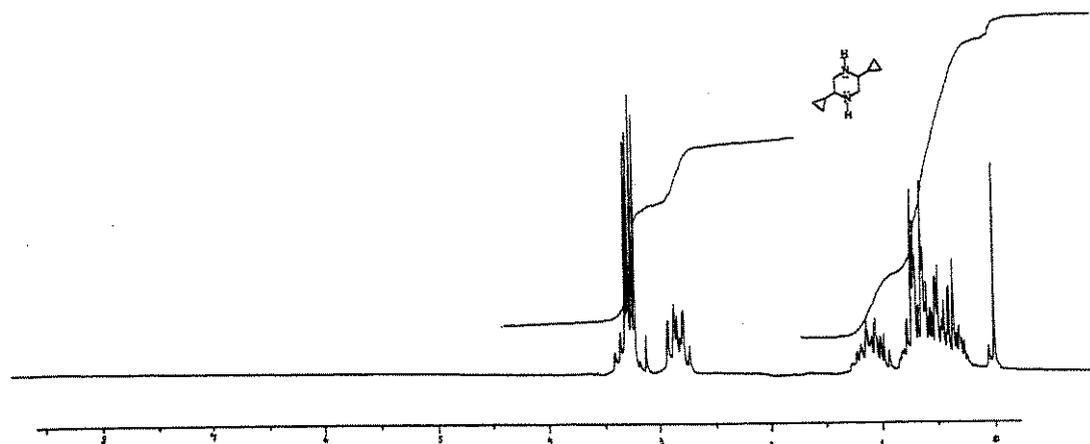


FIGURA C.45: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 100 MHz do 1,4-diazacicloexano 92a, em CCl<sub>4</sub>.

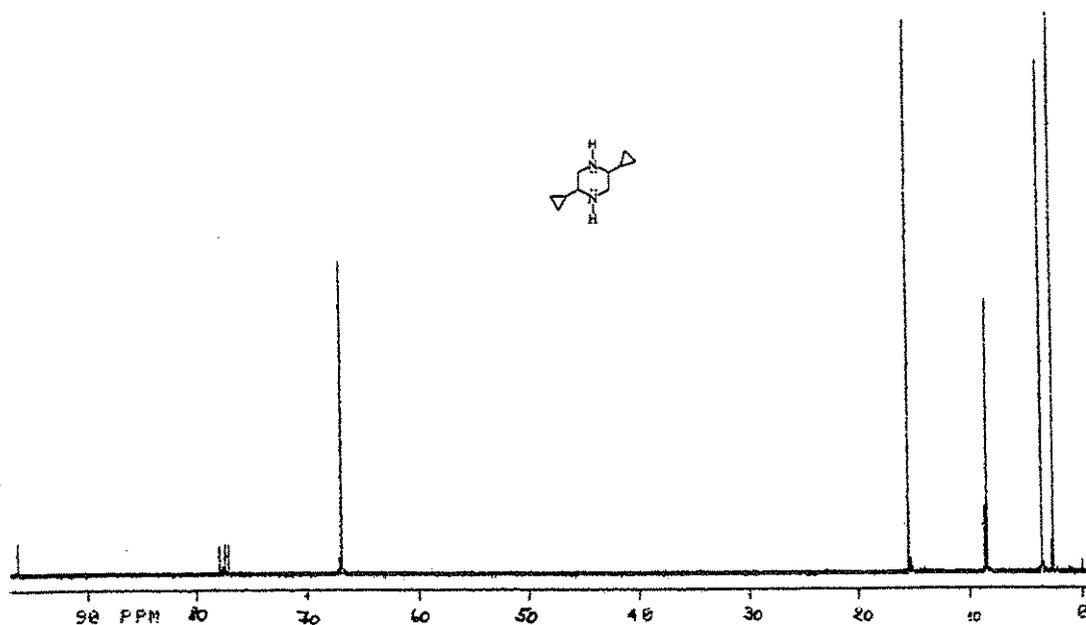


FIGURA C.46: espectro de <sup>13</sup>C-RMN desacoplado de prótons a 75 MHz do 1,4-diazacicloexano 92a, em CDCl<sub>3</sub>.

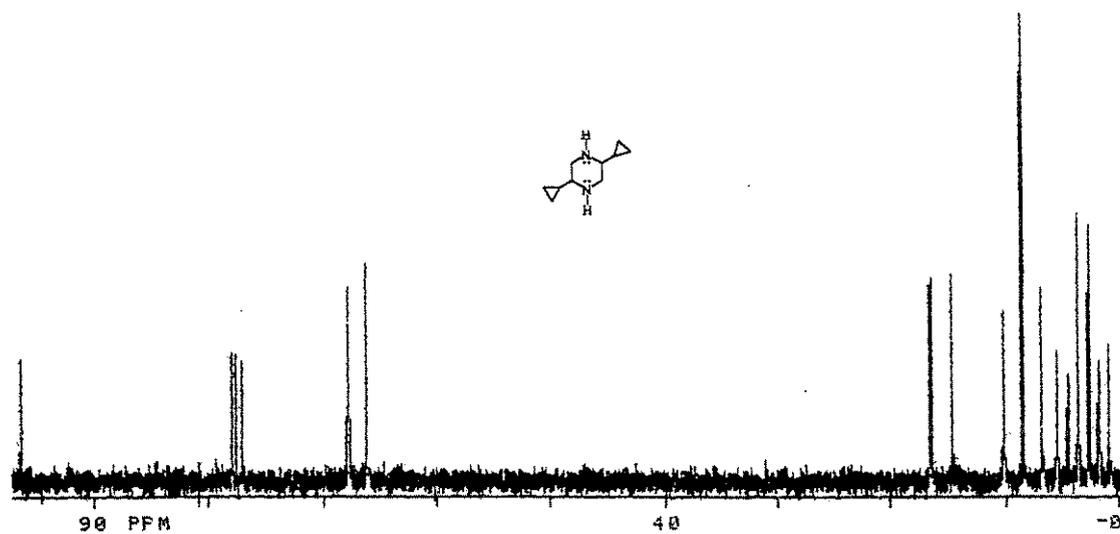


FIGURA C.47: espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de prótons fora da faixa a 75 MHz do 1,4-diazabicyclohexano **92a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

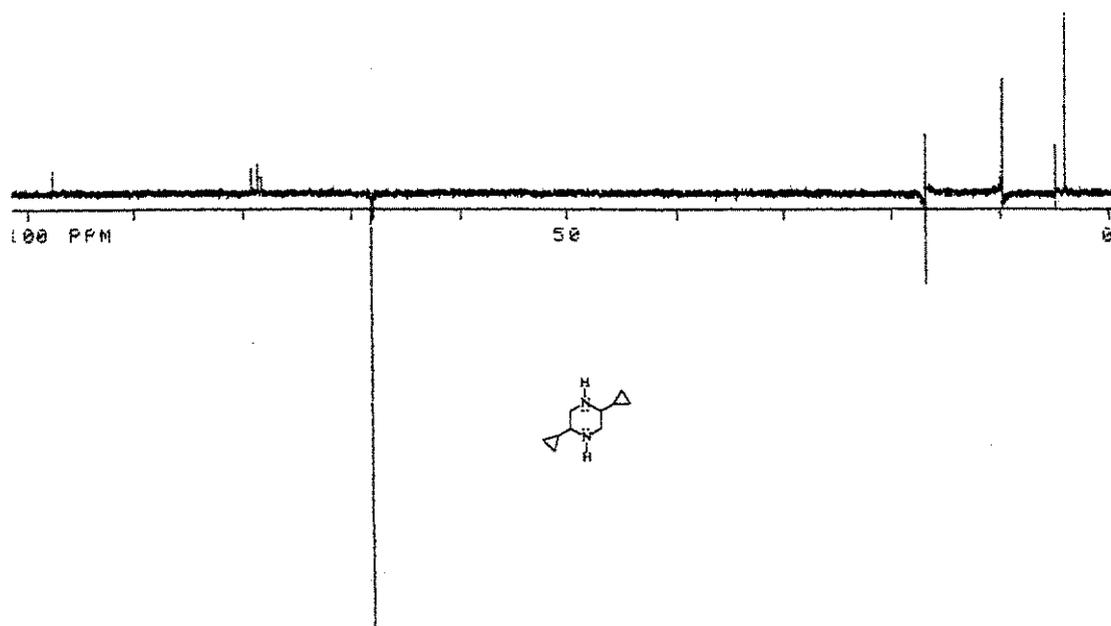


FIGURA C.48: espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN tipo DEPT a 75 MHz do 1,4-diazabicyclohexano **92a**, em  $\text{CDCl}_3$ .

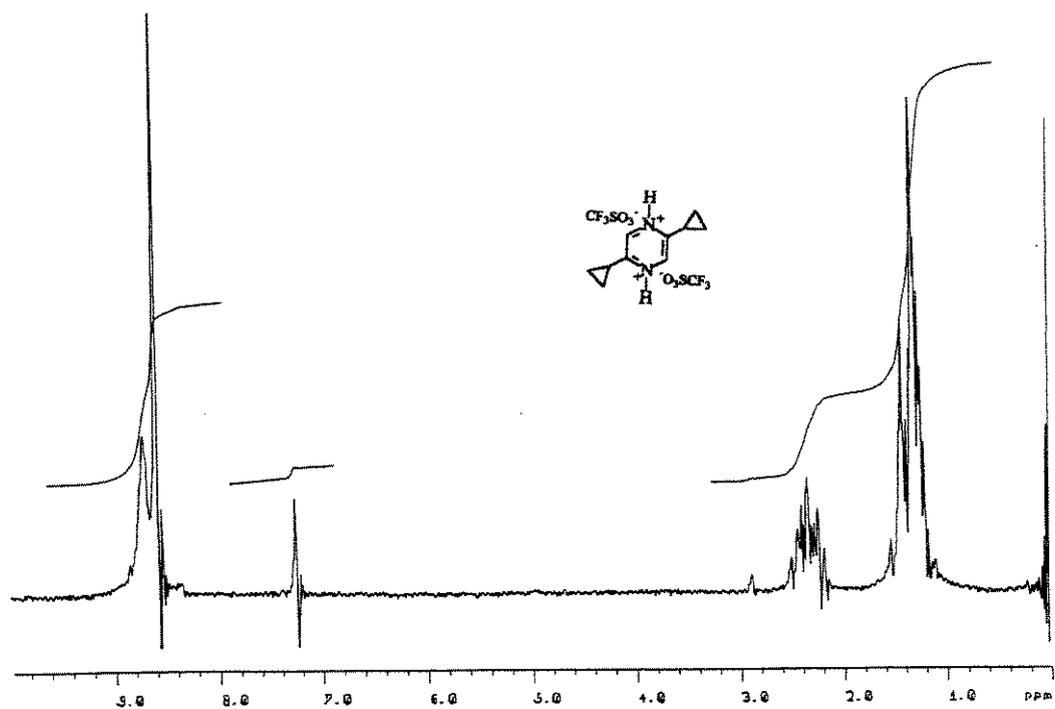


FIGURA C.49: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz do sal de 1,4-pirazínio **93a**, em CDCl<sub>3</sub>.

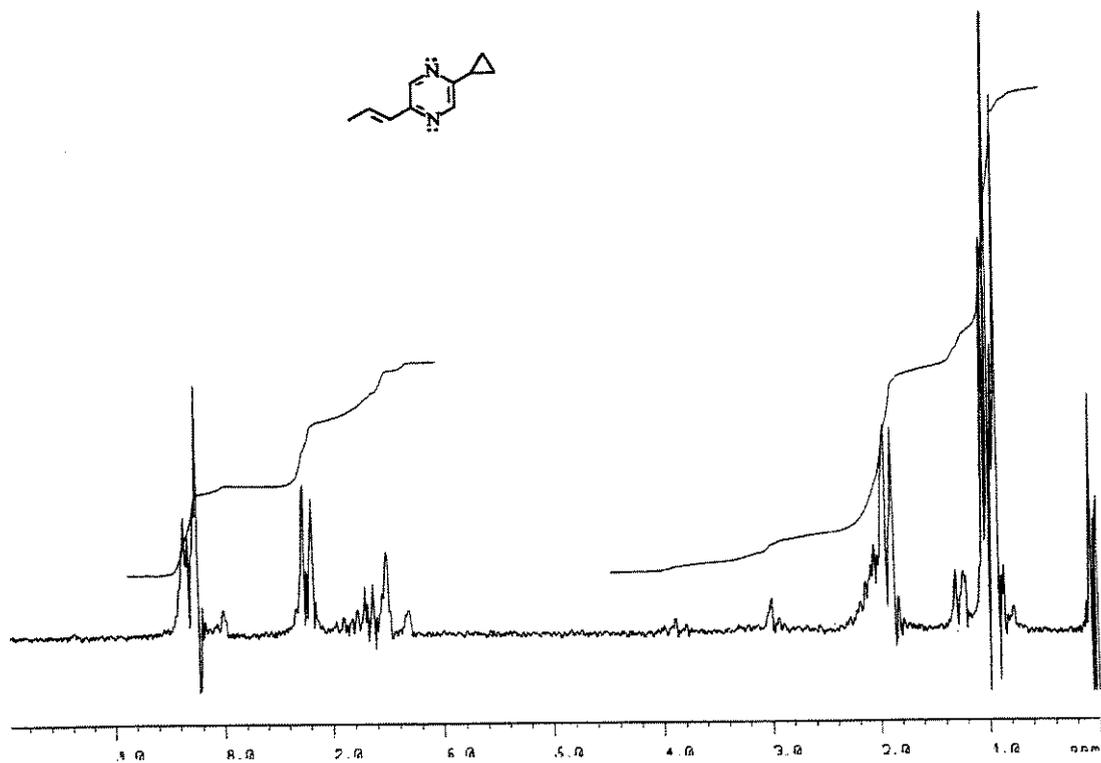


FIGURA C.50: espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 80 MHz da pirazina **94a**, em CDCl<sub>3</sub>.