

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

REAÇÃO DA 2-FENIL-1-AZIRINA
DIANTE DE COMPOSTOS DE FERRO

Dissertação de Mestrado
Otavio Aloisio Maldaner

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS
1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

REAÇÃO DA 2-FENIL-1-AZIRINA
DIANTE DE COMPOSTOS DE FERRO

por

OTAVIO ALOISIO MALDANER

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Inorgânica, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Ciências.

CAMPINAS

1980

A realização deste trabalho se tornou possível graças a bolsa de estudos que me foi concedida, pelo período de 2 anos e 8 meses, pelo ÖKUMENISCHES STUDIENWERK e.v., e pela minha inclusão no Plano Institucional de Capacitação Docente (PICD/FIDENE), durante o mesmo período.

À Maridalva,

pela presença e incentivo.

Aos meus filhos Adriano e Juliano,

pelo carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Aos colegas, funcionários e professores e Direção do Instituto de Química da UNICAMP, que me ouviram, ajudaram, ensinaram e criaram condições.

Ao Marco pela orientação durante os dois anos e meio.

Ao Ulf e ao Pedro pelas valiosas sugestões na realização do trabalho experimental.

À Cândida, pelo auxílio na cromatografia.

À Mina pela ajuda permanente no laboratório.

Ao Vanderlei e Corinta, pela hospitalidade .

Ao William, pela datilografia.

À BASF, pelo ferro-pentacarbonilo.

À Fundação Alexander von Humboldt, pela vidraria e diversos reagentes.

Ao Departamento de Pesquisa da Rhodia, pelas análises CHN.

ABREVIATURAS CORRENTEMENTE USADAS NO TEXTO

Cp	= (η^5 -C ₅ H ₅)
Ph	= (C ₆ H ₅) ou fenila
HMO	= teoria do orbital molecular
2FA	= 2-fenil-1-azirina
THF	= tetrahidrofurano
Bz	= benzeno
T. amb.	= temperatura ambiente
acac	= acetilacetonato
F _p ⁻	= [(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂] ⁻
F _p ⁺	= [(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂] ⁺
i.v.	= infravermelho
u.v.	= ultravioleta
S.G.60 PF	= Sílica Gel 60 PF ₂₅₄₊₃₆₆ para placa preparativa
S.G.60	= Sílica Gel (0,063 - 0,200 mm)
Al 60 PF	= Alumina 60 PF ₂₅₄ tipo E para placa preparativa
Dipy	= dipiridil
GBI	= Glioxal-bis(t-butylimina)
DMSO	= Dimetil-sulfóxido
DAD	= diazadienos
py	= piridina
RF	= rate front
Et	= etila
Me	= metila
L	= ligante
lit.	= literatura
PF	= ponto de fusão

RESUMO

Após 1975 muitos trabalhos foram publicados, por diversos grupos de pesquisadores, onde foram usados complexos de metais de transição para catalisar e/ou induzir reações com 1-azirinas. Alguns complexos metálicos com azirinas coordenadas, mantendo o anel intacto, foram isolados.

As pesquisas com compostos de ferro iniciaram em 1976 sendo usado $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para induzir reações com 1-azirinas. As reações deste complexo com as azirinas produziram compostos orgânicos, com pequeno rendimento, e complexos ferro carbonilados com fragmentos de 1-azirinas.

No presente trabalho fizemos a investigação de reações de compostos de ferro com a 2-fenil-1-azirina (2FA). As reações e as operações de purificação foram todas realizadas sob atmosfera de argônio e em solventes secos e degaseados pois era intenção isolar possíveis compostos com a azirina coordenada ao ferro. Estudou-se sistematicamente o comportamento da 2FA com diversos compostos de ferro, abrangendo ferro carbonilos ($[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$), complexos nitrogenados de ferro ($(\text{dipy})\text{FeCl}_2$, $(\text{dipy})_2\text{FeCl}_2$, $(\text{GBI})\text{FeCl}_2$), também $(\text{acac})_2\text{Fe}(\text{II})$ e cloretos de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$. Nenhum complexo de ferro com a 2FA coordenada foi isolado. Em todas as reações induzidas pelo ferro houve a formação de compostos orgânicos, geralmente com pequeno rendimento, devido à abertura do anel azirínico. Observou-se que os diversos compostos de ferro utilizados não catalisam reações da 2FA, mesmo na presença de outros ligantes, ao contrário de complexos de outros metais como o Ni e o Co.

A presença de ligantes doadores de elétrons pode impedir a reação como acontece com o $(\text{dipy})\text{FeCl}_2$ e o $(\text{dipy})_2\text{FeCl}_2$. Apesar dos ligantes retiradores de elétrons facilitarem a reação, a reação não é seletiva, havendo a formação de um grande número de compostos instáveis. A dimerização da 2FA ocorre muitas vezes, com a formação da pirazina e do pirrol correspondentes e a maior parte da 2FA sofre polimerização constituindo-se uma massa que não se conseguiu fracionar. Notou-se

ainda que o ferroceno, não reage com a 2FA.

A ruptura do anel da 2FA quando coordenada ao ferro foi interpretada em termos da fraca interação de orbitais ligantes do metal com orbitais π^* da azirina. A 2FA não possui orbitais de simetria apropriados para interagir com o metal por retro-doação de elétrons. A formação de um complexo intermediário nitreno-ferro criaria condições para que houvesse a interação por retro-doação. No entanto, como este composto seria muito instável a reação prossegue com a ruptura da ligação metal-ligante.

ABSTRACT

Since 1975, many papers from different research groups have appeared on the use of transition metal complexes as catalysts or inductors for reactions with 1-azirines. Also, several complexes with 1-azirines as ligands were isolated.

The use of iron compounds began in 1976, when $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ was used to induce reactions with 1-azirines. These reactions produce organic compounds in low yield as well as iron-carbonyl complexes containing azirine fragments as ligands.

In this work we investigated the reaction of iron compounds with 2-phenyl-1-azirine (2FA). The reactions and purifications were all carried out under an argon atmosphere and in dry degared solvents, to permit possible product isolation. In this sistematic study we used the following iron compounds: the ironcarbonyls $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ and $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, the nitrogenated iron complexes dipy FeCl_2 , $(\text{dipy})_2\text{FeCl}_2$, $(\text{GBI})\text{FeCl}_2$ as well as $(\text{acac})_2\text{Fe}(\text{II})$, FeCl_2 and FeCl_3 . We were unable to isolate compounds with the 2FA coordinated to iron. In all reactions we observed the formation of organic products in low yields, due to ring opening. In contrast to Ni and Co compounds we observed that the iron compounds do not catalyze reactions of 2FA, even in the presence of the different ligands we used.

The presence of electron releasing ligands precludes the reaction, as is the case with dipy FeCl_2 and $(\text{dipy})_2\text{FeCl}_2$. Although the reaction occurs with electron accepting ligands, it is not selective, producing a large number of unstable compounds. The dimerization of 2FA occurs frequently with the formation of the corresponding pyrazine and pyrrol. A large fraction of the 2FA undergoes polimerization, which could not be fractioned. We also observed that ferrocene does not react with 2FA.

The ring opening of 2FA when coordinated to iron was interpreted in terms of the weak interaction of the metal bonding orbitals with the azirine π^* orbitals. The symmetry of these precludes back-donation. The formation of a nitrene-iron complex intermediate permits back-donation, but, due

to the low stability of this intermediate, the reaction continues with the opening of the iron ligand bond.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
INTRODUÇÃO	1
Capítulo I	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
Capítulo II	
PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1. Métodos e técnicas usados	41
2.2. Aparelhos usados	41
2.3. Preparação de substâncias e reações realizadas .	42
2.3.1. Preparação de 2-fenil-1-azirina (2FA) ..	42
2.3.2. Preparação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	42
2.3.3. Reação de 2FA com $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	43
2.3.4. Preparação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ (F_p^-)	43
2.3.5. Reação de F_p^- com 2FA	44
2.3.6. Preparação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$	46
2.3.7. Preparação de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	47
2.3.7.3. Reações de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ com 2FA	49
2.3.8. Reações de FeCl_2 anidro com 2FA	51
2.3.9. Reação de ferroceno com 2FA	54
2.3.10. Preparação de $(2,2'\text{-dipy})_2\text{FeCl}_2$ e sua rea <u>ç</u> ão com 2FA	55
2.3.11. Preparação de $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ e sua rea <u>ç</u> ão com 2FA	55
2.3.12. Preparação de glioxal-bis-(t-butilimina) (GBI)	56

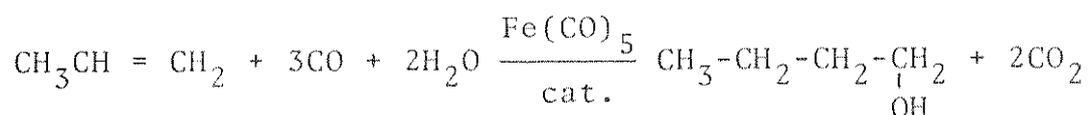
2.3.13. Preparação de glioxal-bis-(t-butilimina) dicloroferro ^{II} -(GBI)FeCl ₂	56
2.3.14. Reações de (GBI)FeCl ₂ com 2FA	56
2.3.15. Reações de (acac) ₂ Fe ^{II} com 2FA	58
 Capítulo III	
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	60
3.1. Preliminares	60
3.2. Discussão e comentários sobre as reações realiza das	62
3.2.1. Método geral de obtenção de 1-azirinas .	62
3.2.2. Reação de 2FA com [CpFe(CO) ₂] ₂	63
Sequência 1	64
3.2.3. Reações de 2FA com [CpFe(CO) ₂] ⁻	65
3.2.4. Reações de 2FA com F _p ⁺	69
Sequência 2	70
3.2.5. Reações de 2FA com FeCl ₂	81
Quadro 2	83
3.2.6. Reação de 2FA com ferroceno	85
3.2.7. Reação de 2FA com (DAD)FeCl ₂ e (DAD) ₂ FeCl ₂	86
3.2.8. Reação de (acac) ₂ Fe ^{II} com 2FA	88
CONCLUSÃO	91
ANEXO I	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

INTRODUÇÃO

A grande produção industrial, iniciada no século passado, criou a necessidade de se produzir, em grande escala, substâncias novas já que a natureza não as fornecia com a abundância exigida pelos novos tempos. Houve, então, grande evolução nas descobertas químicas no século XIX, principalmente na fabricação de corantes e na produção de substâncias básicas, especialmente soda cáustica e ácido sulfúrico. O maior ou menor domínio destas técnicas de transformação, ao lado do acesso à matéria-prima, possibilitou a formação de grandes grupos econômicos que até hoje dominam a indústria química (1).

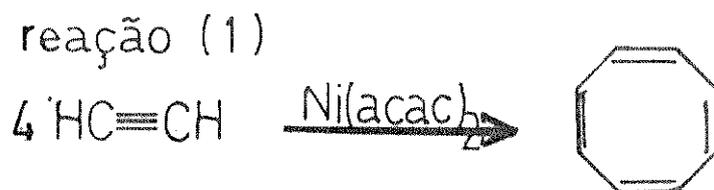
Os excelentes resultados práticos alcançados com as descobertas da Química fizeram com que ela fosse tratada com destaque tanto nos laboratórios industriais quanto nas universidades. Eram conhecidos muitos fatos químicos, isolados ou interrelacionados, embora não houvesse explicações mais profundas do comportamento das substâncias diante de determinados reagentes ou em determinadas condições. Mais tarde, com o aprofundamento de teorias eletrônicas e do conhecimento da estrutura das moléculas, foi possível um estudo mais racional das transformações químicas. Nesta época, as pesquisas acadêmicas começaram a ter maior importância e graças a elas foram sintetizadas substâncias de grande utilidade na indústria química e farmacêutica. Na Alemanha, por exemplo, havia muito intercâmbio entre a indústria e a Universidade e é graças ao domínio da Química Orgânica que este país surge como potência mundial.

A introdução de compostos com metais, para as sínteses orgânicas, cresceu muito na primeira metade do século XX. De início os compostos de Grignard foram usados amplamente e só por volta de 1930 os metais de transição tiveram conhecida a sua utilidade nas sínteses orgânicas. Nesta época era feita a carbonilação de olefinas utilizando-se $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como catalisador (2). O ferropentacarbonilo também teve grande importância industrial, até 1940, para a obtenção de compostos hidroxilados segundo a seguinte reação (2).

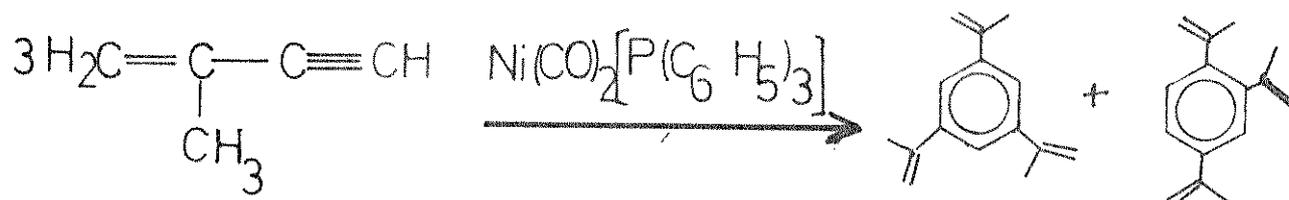


Uma outra aplicação importante, e de grande sucesso no uso de compostos metálicos em sínteses orgânicas teve grande interesse científico ainda antes da Segunda Guerra Mundial. Trata-se do uso de metais que catalisam processos para a obtenção de compostos cíclicos (3).

W. Reppe (4) conseguiu realizar uma ciclooligomerização, envolvendo reações de ciclização de compostos acetilênicos, na presença de Ni, obtendo ciclooctatetraeno (conforme reação 1) e compostos aromáticos (conforme reação 2).



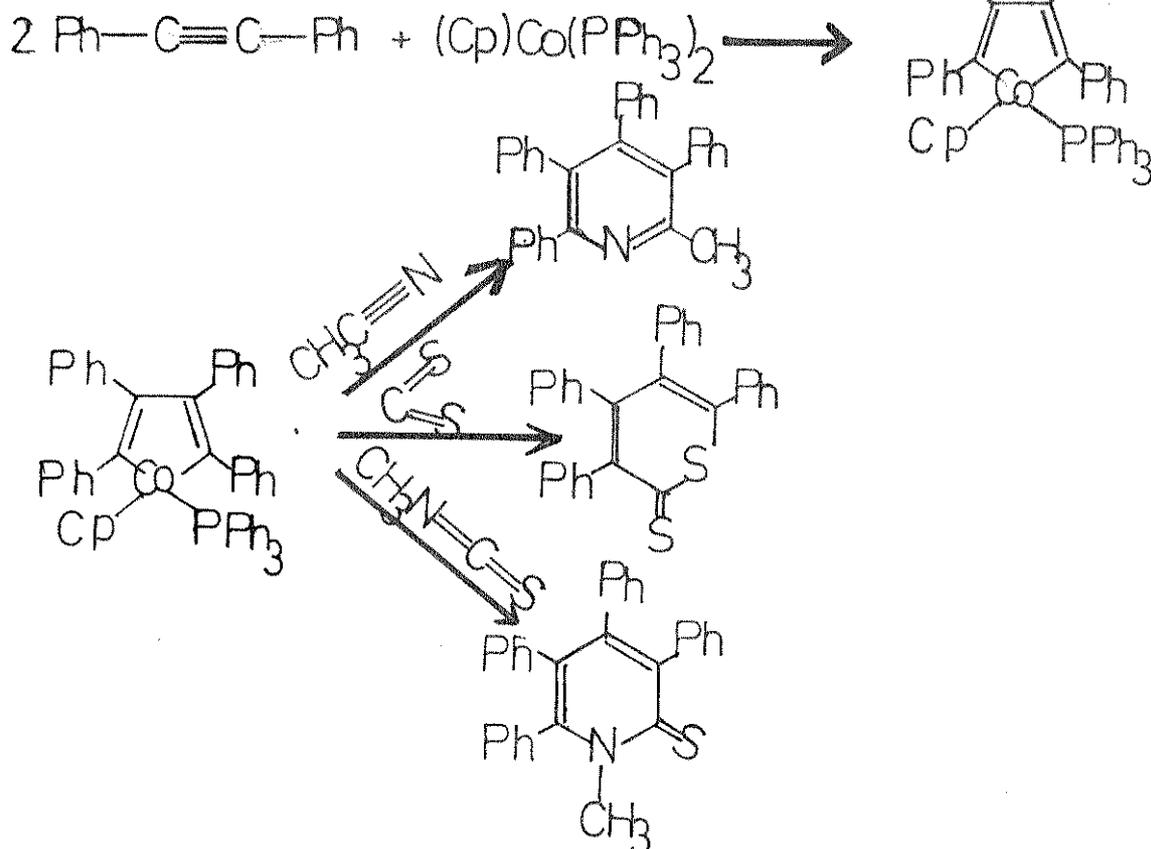
reação(2)



Para explicar a última reação representada, foi proposto um intermediário metalociclopentadieno (5).

A reação de compostos acetilênicos com cobaltociclopentadienilbis(trifenilfosfina) permite obter um complexo cobaltociclopentadieno (6). Reações posteriores com este complexo produzem heterocíclicos de grande interesse (7) (conforme reação 3).

reação(3)



Com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, um grande impulso foi dado no uso de complexos de metais de transição. Situa-se nesta linha a polimerização de olefinas catalisadas com um composto de titânio e alquil-alumínio. Esta descoberta foi um marco importante no desenvolvimento da pesquisa, tanto acadêmica quanto industrial (2).

Outra contribuição importante foi a síntese de compostos carbonílicos pelo processo WACKER, onde se utilizaram cloretos de paládio ou de cobre como catalisadores. Esta descoberta iniciou as pesquisas com metais nobres para sínteses orgânicas. Deve-se ressaltar que os meios acadêmicos só se interessaram por esta síntese depois que ela se tornou um sucesso industrial.

Houve uma grande produção, nos anos 50 e 60, de pesquisas em laboratórios acadêmicos, não diretamente voltados para a pesquisa aplicada, e cujos resultados não foram utilizados em processos industriais. Nestes laboratórios, usando-se metais, foram obtidos "compostos orgânicos impossíveis de se obter por métodos de sínteses tradicionais" (2) e compostos conhecidos que eram sintetizados antes com métodos mais sofisticados.

Nos últimos anos continua intensa a pesquisa usando metais de transição para sínteses orgânicas induzidas ou catalisadas, com muitos grupos se dedicando a este trabalho nos centros mais desenvolvidos da química.

Os metais de transição têm algumas características que os tornam úteis em sínteses orgânicas (2). Pode-se enumerar:

1. ter grande afinidade por substratos simples (CO, olefinas, acetilênicos, hidrogênio) podendo ativá-los formando complexos. Em outras palavras oferecem um sítio para sínteses que não podem ser obtidas de outra forma;

2. doar ou receber elétrons adicionais, mudando sua valência, número de oxidação e número de coordenação;

3. estabilizar uma série de espécies químicas, através de coordenação σ ou π . Esta estabilização pode ser desejável para orientar reações posteriores.

As três características citadas contribuem para um papel catalítico importante, devido à capacidade que os metais de transição têm para mudar o sentido da transformação.

O uso de metais de transição em sínteses orgânicas permanece ainda muito empírico, como se pode concluir dos estudos feitos e da maneira como se obteve determinado sucesso. Não se pode dizer, claramente, porque determinada reação acontece com um complexo de certo metal e não com outro. Não se pode inferir, com certeza, porque com um metal a reação se processa de uma forma e com outro metal ela acontece de maneira completamente diferente. O mesmo se pode dizer de um ligante diante de determinado metal.

O metal, objeto de estudo do presente trabalho, é o ferro. Muitas pesquisas foram realizadas nos últimos anos sobre os compostos organometálicos de ferro, principalmente com ligantes nitrogenados. Geralmente, estes ligantes se coordenam através do par de elétrons livres do nitrogênio. Alguns compostos obtidos, contendo ligantes diimínicos, mostram proprie

dades catalíticas (8).

Os ligantes diimínicos não são estáveis na forma livre mas têm boa estabilidade na forma complexada com Fe(II). Explica-se esta estabilidade em termos da deslocalização eletrônica no grupamento diimínico do ligante e pela retrodoação eletrônica dos elétrons dos orbitais d, $t_{2g}\pi$, ocupados do metal para os orbitais π^* vazios dos ligantes (9).

Os complexos correspondentes, com ligantes heterocíclicos nitrogenados têm boa estabilidade. Cotton e Troupp obtiveram, por exemplo, complexos derivados monosubstituídos do ferropentacarbonilo do tipo $LFe(CO)_4$, com L = piridina ou pirazina, fazendo a reação destes ligantes com diferroeneacarbonilo em THF (10). Estes ligantes são conhecidos como bons doadores σ e maus aceptores π . Mesmo assim os compostos são estáveis pois a presença de CO(s) na molécula podem "acomodar" os elétrons da retro-doação. Isto se comprova pela diminuição do comprimento da ligação Fe-C na posição axial (10), quando um ligante doador σ ocupa uma posição axial.

Os anéis de 3 membros despertaram crescente interesse na década de 70 como reagentes extremamente úteis para obter compostos orgânicos novos. Situam-se nesta linha, as olefinas que apresentam tensão e as azirinas. Reações de ciclooligomerização e cooligomerização destas olefinas são catalisadas por vários metais de transição (3). As reações de 2 FA com metais de transição também têm sido bastante estudadas recentemente. Este heterociclo de três membros forma um átomo de nitrogênio que, em princípio, poderia se coordenar ao ferro pelo par de

elétrons livres a exemplo do que ocorre com outros heterociclos nitrogenados e com a própria 2-fenil-azirina com outros metais.

O nosso objetivo neste trabalho foi pesquisar o comportamento da 2-fenil-azirina diante de compostos de ferro. Tentamos isolar e identificar os possíveis complexos ferro-azirina e também os compostos orgânicos que se formam na transformação da azirina catalisada ou induzida pelo ferro.

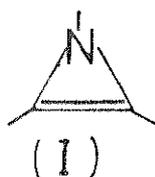
Após a pesquisa bibliográfica e após realizado o trabalho experimental, como se verá no relato, pode-se afirmar com convicção: é impossível prever a utilidade catalítica ou a reatividade química de um complexo. É necessário investigar cada caso. Podemos ter surpresas agradáveis ou desagradáveis.

Capítulo I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para termos uma idéia do comportamento e da utilidade de 1-azirinas nas sínteses orgânicas basta ver a farta literatura pertinente (11,12,13,14). Apresentamos aqui apenas as reações de azirinas induzidas e catalisadas por metais, em especial quando este metal for o ferro.

Azirina é o termo reservado ao anel de três membros com um átomo de nitrogênio e uma dupla ligação. Com esta estrutura encontramos dois isômeros, representados a seguir por (I) e (II).



Para designar estas estruturas encontramos duas nomenclaturas diferentes. Assim, (I) é denominado por 1H-azirina e (II) por 2H-azirina. A posição 1 do anel é o nitrogênio e a posição 2 é o carbono saturado. Esta é a nomenclatura aconselhada pela IUPAC e adotada em Chemical Abstracts. A segunda nomenclatura denomina (I) por 2-azirina e (II) por 1-azirina. Neste caso a posição 1 do anel continua sendo o nitrogênio e a posição 2 é do carbono insaturado. Neste trabalho usa-se apenas esta última nomenclatura. Quando se citam outros trabalhos que usam a primeira muda-se o nome aplicando a

segunda convenção.

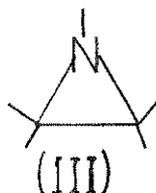
A 2-azirina é uma estrutura cíclica conjugada contendo 4π elétrons, o que, de acordo com a regra de Hückel, não dá um ciclo estável por deslocalização eletrônica. Na verdade não se isolou, até hoje, o isômero (I), embora já fosse proposto como intermediário em dois estudos feitos por C.W. Rees (15, 16). O fato se deve mais a uma situação eletrônica desfavorável do que à tensão do anel. Invoca-se a teoria HMO para explicar que a deslocalização produz um sistema π menos estável no anel do que na cadeia aberta correspondente (17).

A 1-azirina, estrutura representada por (II), é muito conhecida e possui boa estabilidade dependendo dos substituintes. Para as 1-azirinas mono-substituídas, a estabilidade é maior se o substituinte estiver na posição 2.

O primeiro método geral de síntese de 1-azirinas foi desenvolvido por G. Smolinsky, no início dos anos 60 (18,19). O método consiste na pirólise de azoteto de vinila, dando-se então a ciclização. Às vezes a pirólise é inconveniente, devido à polimerização que ocorre. Faz-se então a irradiação do azoteto de vinila obtendo-se 1-azirina.

A basicidade das 1-azirinas é relativamente pequena, apesar do par de elétrons livre do nitrogênio. Estudos de 2-fenil-3-metil-1-azirina em soluções aquosas de ácido perclórico mostram que o anel de três membros não é destruído com muita rapidez (20). Tratando-se as 1-azirinas com ácido perclórico anidro gera-se a azirina protonada (azirinium). O tratamento posterior desta espécie, com acetona e acetonitrila,

mostra a expansão do anel pela adição à dupla ligação carbono-oxigênio ou à tripla ligação carbono-nitrogênio (21). A adição de alguns ácidos, no entanto, não destrói o anel de três membros. Leonard e Zwanenburg obtiveram aziridina quando trataram 1-azirina com perclorado de piridínio em piridina (22). O mesmo produto é obtido quando se trata azirinas com cloretos de acilas em benzeno (23). As aziridinas são estruturas saturadas (III) e instáveis. Em solventes polares produzem oxazóis e dicloroamidas. Com metais já foram obtidos complexos estáveis (24).



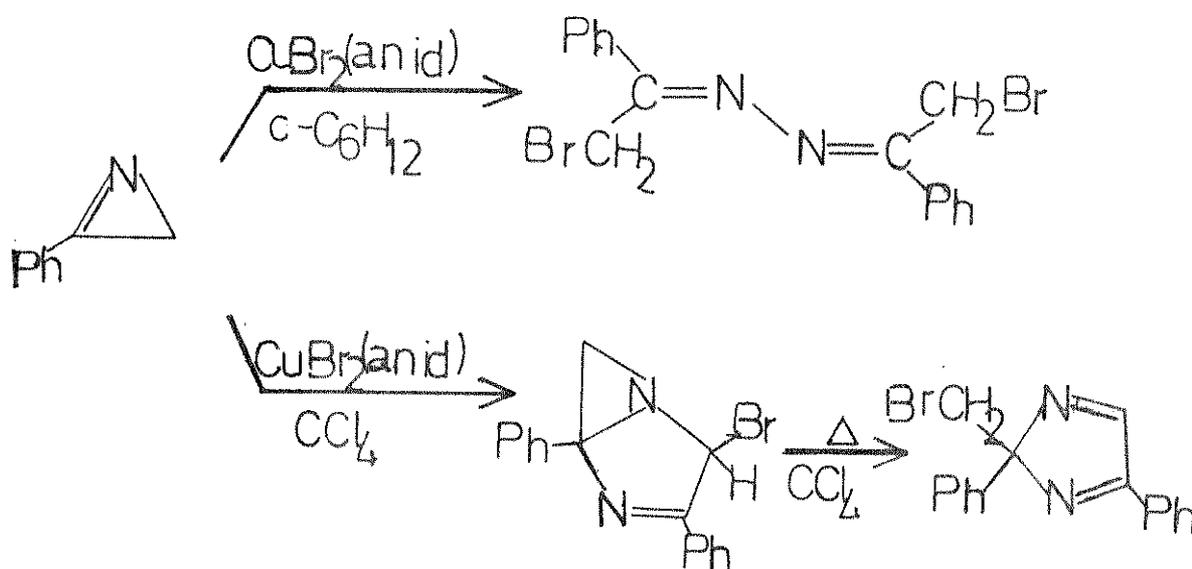
As azirinas podem ser reduzidas para aziridinas com LiAlH_4 . Com este processo, obtêm-se não só as aziridinas, como também se confirma a estrutura de uma determinada azirina (25)(19)(18).

Vale ressaltar, aqui, que o grande interesse despertado para o estudo de azirinas é o fato de elas serem um meio importante e conveniente de obtenção de heterociclos. A revisão de Anderson e Hassner (12), com as 64 referências que traz, mostra a extrema versatibilidade de 1-azirinas na obtenção de heterociclos novos ou já conhecidos. Também se obtêm compostos de cadeias abertas como produtos da reação. Nestes casos, postula-se um intermediário formado por cicloadição com posterior ruptura deste ciclo.

As reações de sínteses são sempre induzidas pela presença de um outro reagente, além da 1-azirina, em condições convenientes. Há casos, também, em que se induz a reação de 1-azirinas com diversos substratos através da cicloadição térmica ou fotoquímica.

Somente no início de 1975 se começou a usar metais de transição para induzir ou catalisar as reações com 1-azirinas. Taniguchi e col. (26) descobriram que a 2-fenil-1-azirina (2FA) reage com CuBr_2 sob condições suaves, produzindo dois tipos de dímeros bromados, dependendo do solvente (reação 4).

reação(4)



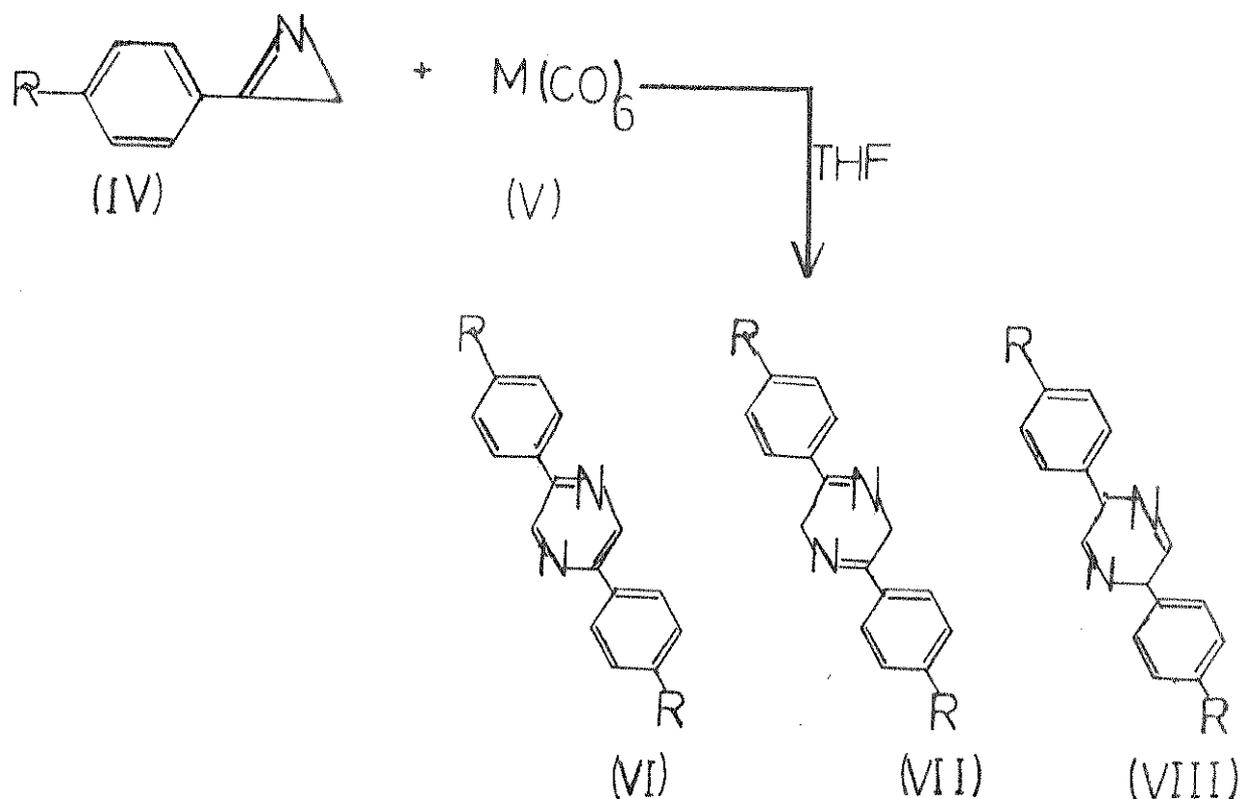
Também nesta época começou um profundo interesse pelo estudo da ruptura de anéis utilizando compostos carbonílicos metálicos (27,28,29). Já se conheciam rearranjos fotolíticos induzidos por $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (30). Tais fatos levaram a investiga-

ções sobre o comportamento de 2-aril-1-azirinas diante de complexos de metais de transição. Alper e Wollowitz (31) descobriram que os metal-hexacarbonilos ($M(CO)_6$) do grupo VI induzem dimerizações de 2-aril-1-azirinas. Os estudos revelaram que a reação acontecia em condições muito brandas, se comparadas com a ruptura de anéis feitas termo ou fotoliticamente. Três isômeros diferentes foram isolados na dimerização: 2,5-difenilpirazina (VI), 2,5-difenil-3,6-dihidropirazina (VII) e 3,6-difenil-3,6-dihidropirazina (VIII) (a denominação da estrutura (VIII), é na verdade, incorreta e foi corrigida pelos próprios autores para 2,5-difenil-1,6-dihidropirazina (32)). Quando $M = Mo$, os 3 isômeros são isolados e quando $M = Cr$ e W não se isolou o isômero (VII). Deve-se notar ainda que a reação com $W(CO)_6$ é muito mais lenta do que com $Mo(CO)_6$.

O mecanismo proposto por Alper e Wollowitz, para explicar a formação dos 3 produtos encontrados, envolve uma complexação π como primeiro passo (embora não descartem a possibilidade da complexação se dar pelo nitrogênio) e a seguir uma ruptura do anel na ligação C-C. Formam-se posteriormente as dihidropirazinas (VII) e (VIII), cuja deshidrogenação forma a pirazina (VI). Os estudos revelaram também que o composto (VI) é originário da deshidrogenação de (VII) e não de (VIII). Este comportamento pode ser explicado por impedimentos estéricos.

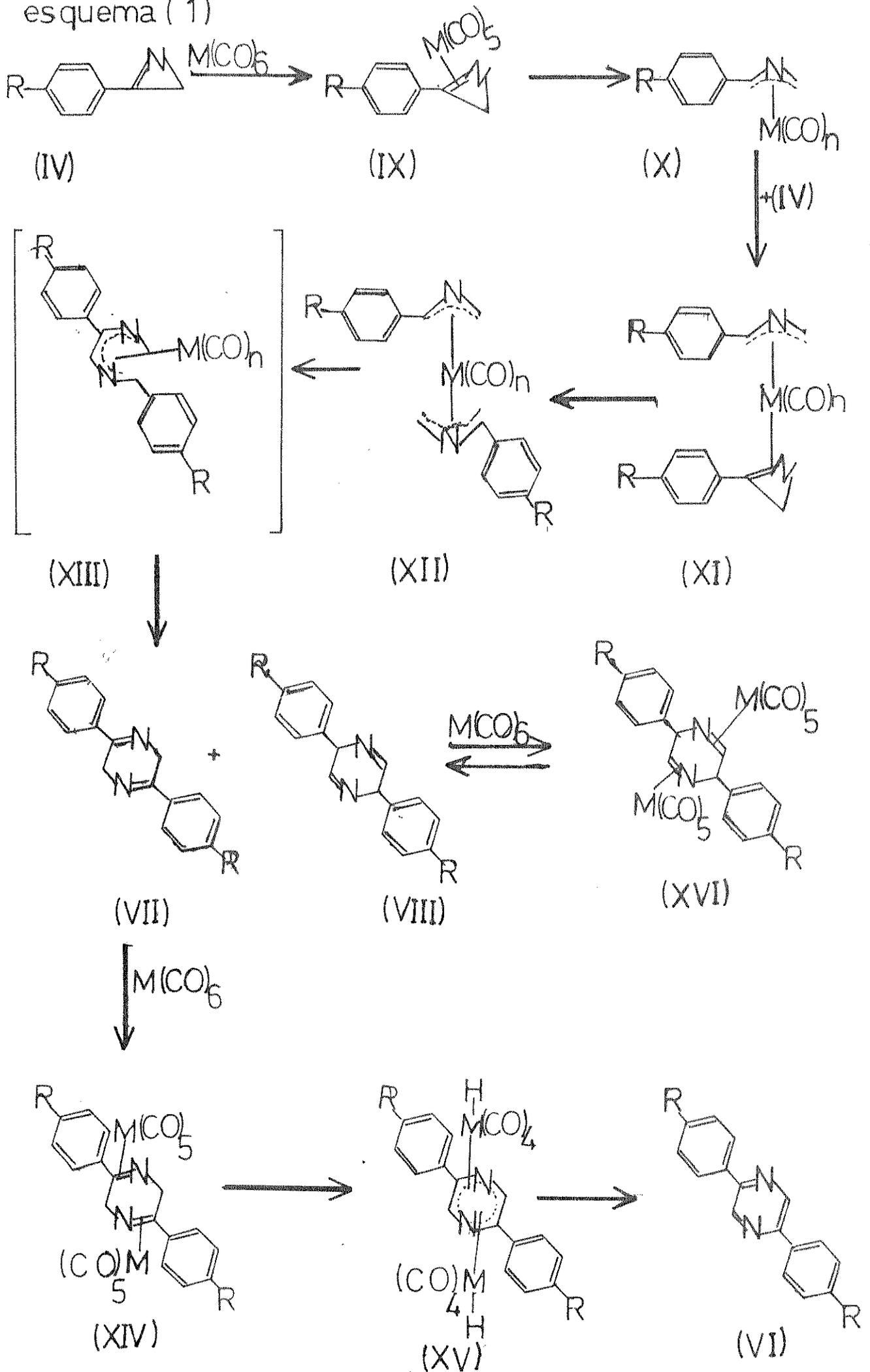
A reação de $M(CO)_6$ com 2-aril-1-azirina pode ser representada pela reação 5 e o mecanismo proposto, pelo esquema 1.

reação (5)

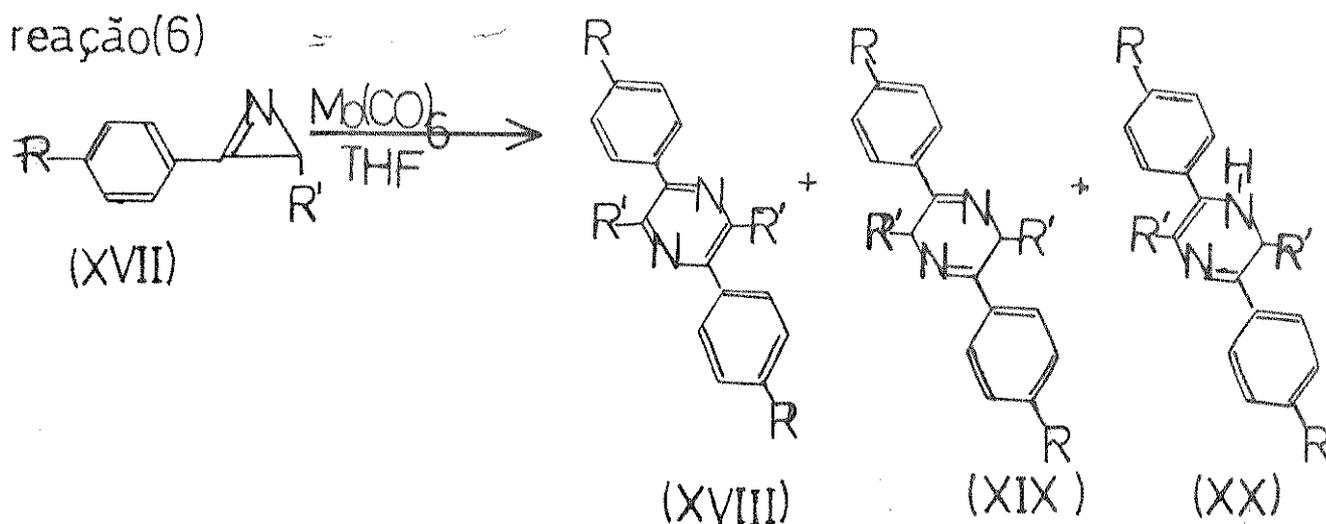


Estudos posteriores de Alper e col. (32) sobre a reação de 2-aryl-1-azirinas com $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) visaram elucidar a verdadeira posição de ruptura do anel de azirina, já que nos trabalhos anteriores haviam cogitado na ruptura inicial da ligação simples C-N (30), e C-C (31) tal como nas reações fotoquímicas (33). Na verdade, os produtos correspondem àqueles formados nas reações de termólise das 1-azirinas. Este trabalho de Alper e col. é orientado por duas propostas. Na primeira (reação 6) fazem 2-aryl-1-azirinas (XVII) não substituídas na posição 3 reagir com $Mo(CO)_6$ em THF à temperatura ambiente, obtendo principalmente 2,5-difenil-pirazinas (XVIII)

esquema (1)



e os isômeros 2,5-diaril-3,6-dihidropirazinas (XIX), 2,5-diaril-1,6-dihidropirazinas (XX), conforme representado na reação 6.

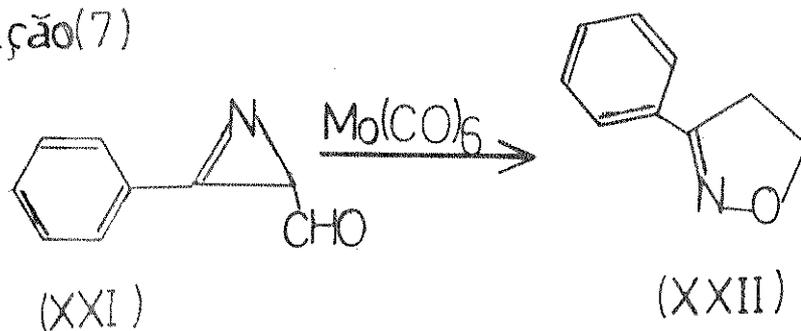


Na segunda proposta, procuram utilizar substituintes na posição 3 que sejam capazes de participar da reação por adição intra-molecular. Pelos produtos formados obtiveram uma evidência definitiva para a ruptura da ligação simples C-N, ao contrário do que havia sido concluído no trabalho anterior. Postularam então um complexo intermediário onde a azirina complexa através do nitrogênio. Com uma série de reações de excelente rendimento constituíram um ótimo método de síntese de heterociclos de interesse. O tratamento de 3-formil-2-fenil-1-azirina (XVII, onde R = H e R' = CHO) com Mo(CO)₆ em THF produz 3-fenilisoxazol (XXII) (reação 7).

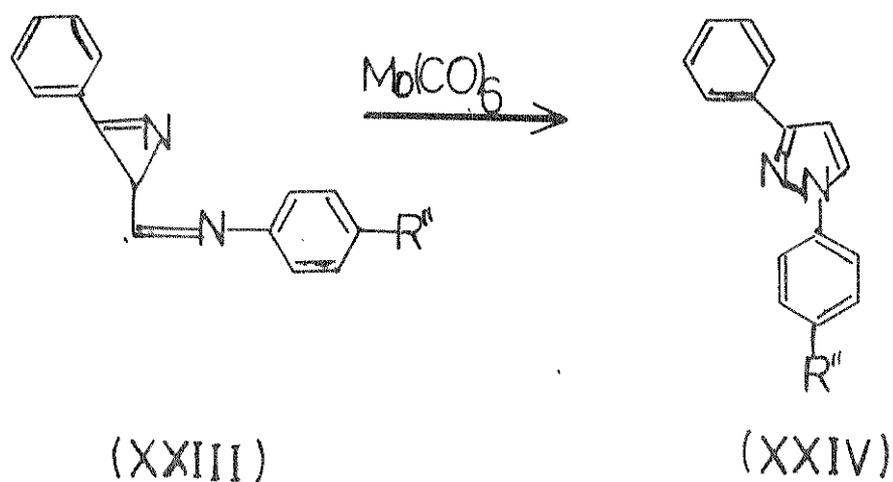
No mesmo trabalho Alper e Wolowitz descrevem que diversas N-ariliminas (XXIII) [(XVII, R = H, R' = CH₂ = NC₆H₄R''-P₆, R''=H, Cl, CH₃, OCH₃)] são convertidas em 1-aril-3-fenil-pirazóis (XXIV) com rendimentos entre 67-96 %, de acordo com a rea

ção 8.

reação (7)

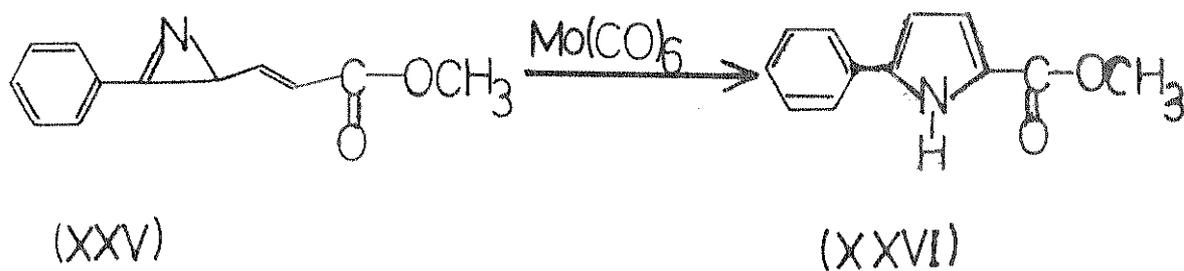


reação (8)



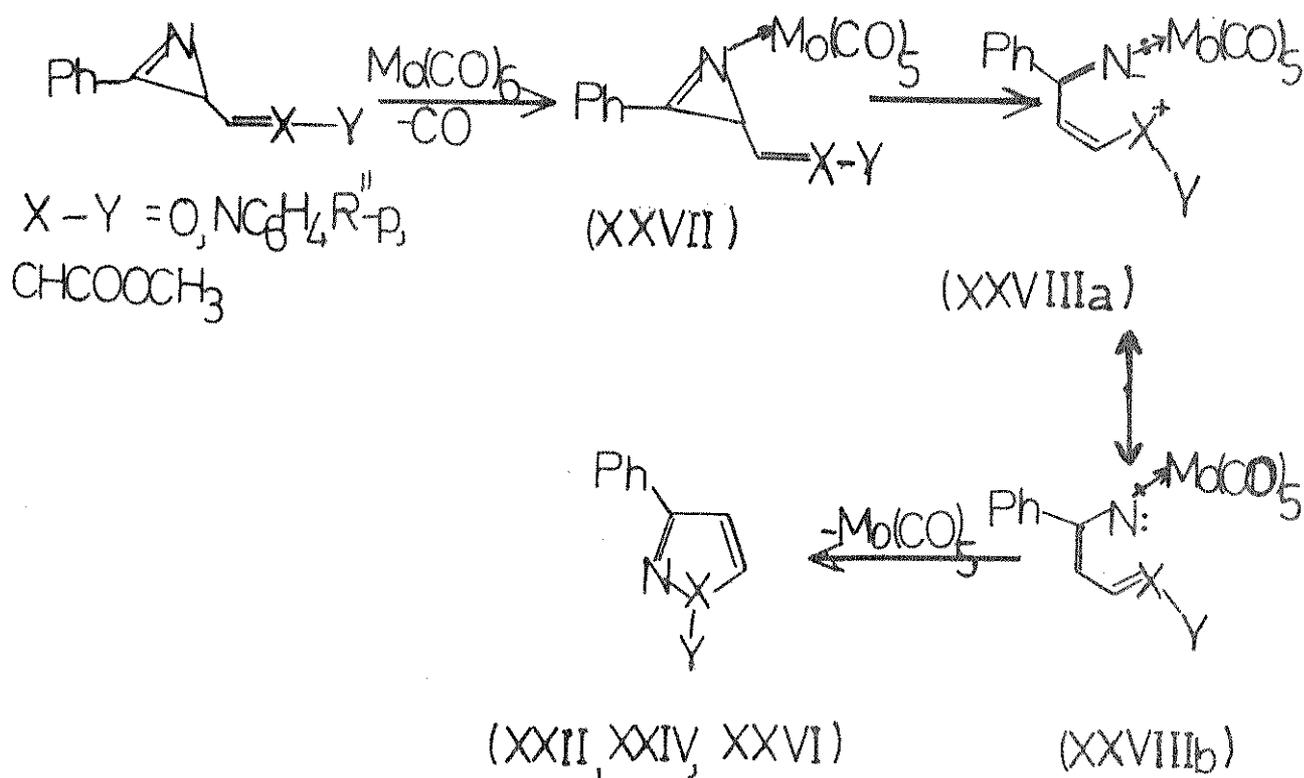
Ainda neste mesmo trabalho os autores descrevem uma reação semelhante envolvendo a transformação de (E)-2-fenil-1-azirina-3-acrilato (XXV) [XVII, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=(\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3)$] em 2-fenil-5-carbometoxi-pirrol (XXVI) com 91% de rendimento (reação 9).

reação (9)



Os resultados obtidos são consistentes com o intermediário nitreno (XXVII) segundo estudos qualitativos de velocidade variando R'. O mecanismo agora proposto está representado no esquema 2.

esquema (2)

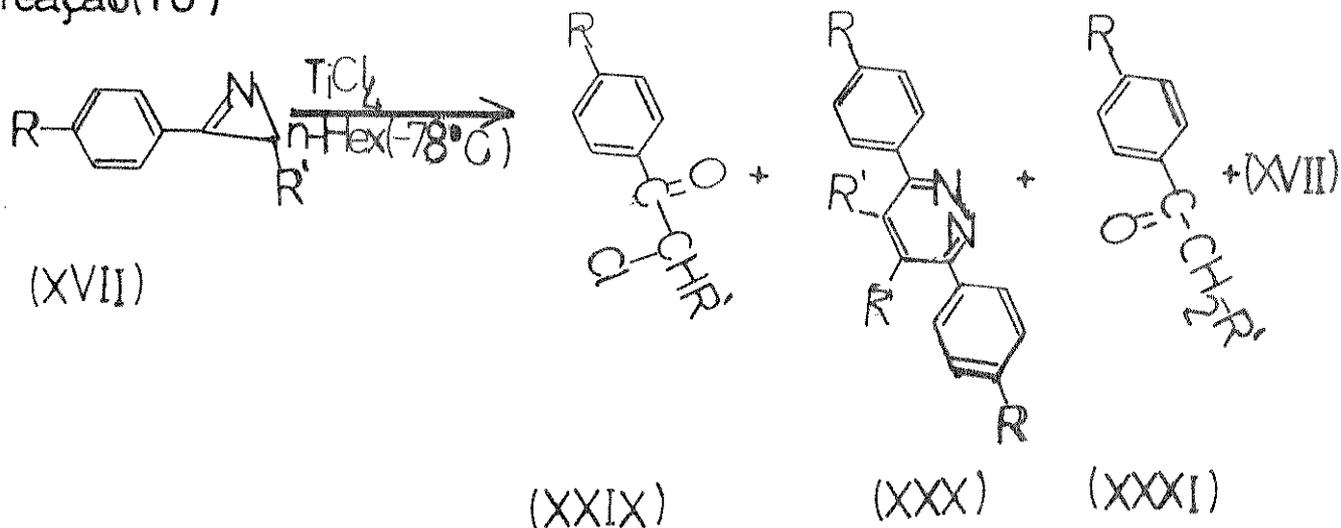


A reação de 2-aryl-azirinas com TiCl_4 em hexano a -78°C , na razão de 1:2 moles, produz α -cloro-cetona (XXIX) e piridazina (XXX) com pequeno rendimento. Na mesma reação produz-se também pequena quantidade de diaril-pirazina (XVIII) e mono-a-cetona (XXXI) (reação 10).

Um mecanismo consistente com estes produtos isolados tam**ã**m envolve a ruptura da ligação simples C-N. Portanto, pare**ã**ce definitivamente afastada a hipótese de que metais induzam ã ruptura da ligação C-C como proposto pela primeira vez por

Alper (31).

reação(10)



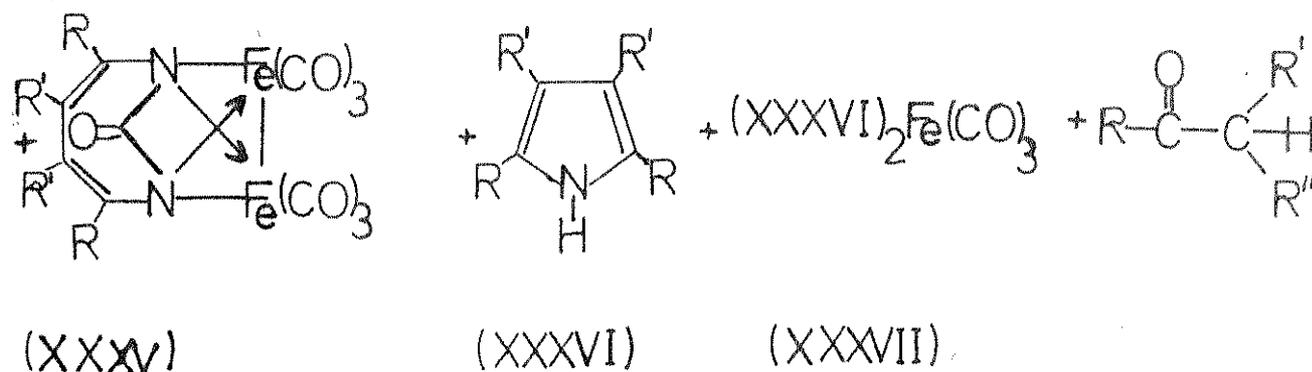
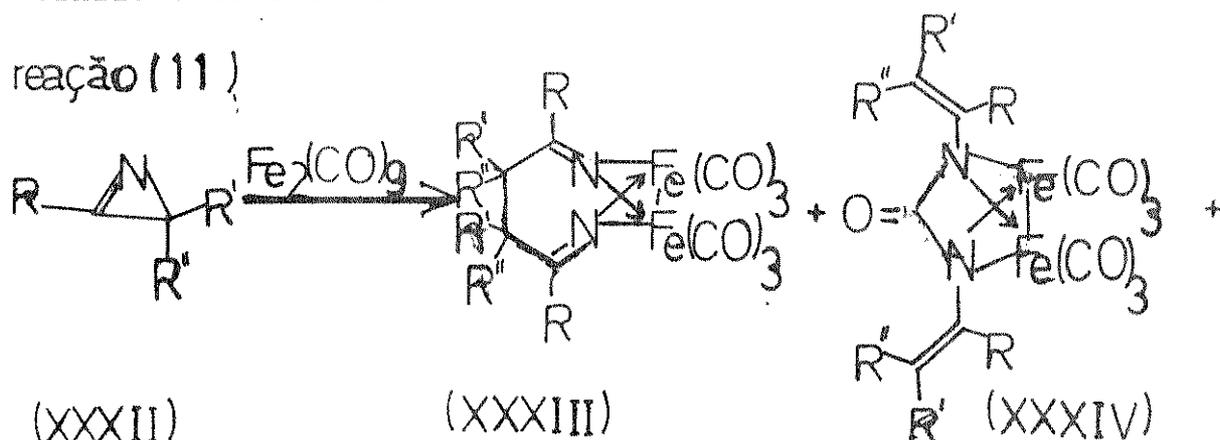
Já se conhecia o efeito do complexo diferro-eneacarbonilo sobre anéis com tensão (30) e de outros metal-carbonilos sobre o anel de 1-azirinas. Novamente o grupo do Alper reagiu 1-azirinas, mono, di e tri-substituídas na presença de $Fe_2(CO)_9$ (34,35). Foram isolados (XXXVI), cetonas, (XXXVII), complexos uréicos-diferro-hexacarbonilos (XXXIV), imino-diferro-hexacarbonilos (XXXIII) (reação 11). Quando reagiu o 1-azoteto de estireno, precursor da 2FA com $Fe_2(CO)_9$ o resultado foi o mesmo.

O mecanismo envolve como primeiro passo a formação de um complexo através do nitrogênio (XXXIX) e a seguir a ruptura da ligação simples C-N e a formação do complexo nitreno (XL) de acordo com o esquema 3.

Um novo estudo da reação de 1-azirinas, induzidas por diferroeneacarbonilo, foi feito por Heimgartner e col. (36). Pesquisaram principalmente a 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina e ob-

tiveram, entre outros, um produto de inserção, o complexo di-ferro-hexacarbonilo (XXXIV), o mesmo que Alper havia descrito. Os estudos revelaram também que se obtém um produto análogo quando se irradia azoteto de estirila na presença de diferroeneacarbonilo. O mesmo se diz da reação entre isocianato de vinila e diferroeneacarbonilo.

reação (11)



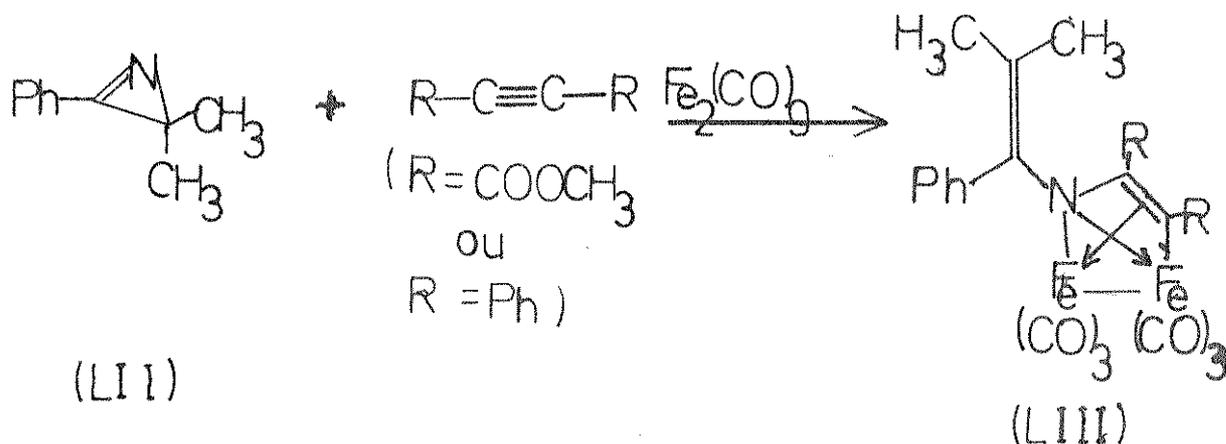
O mecanismo proposto por Heimgartner e col. também envolve o complexo intermediário, onde um nitreno coordena ao ferro (XL) como no mecanismo apresentado no esquema 3.

A irradiação do azoteto de estirila é feita, tanto no trabalho de Alper quanto no de Heimgartner e col., para confirmar a ruptura da ligação C-N simples do anel e formar o intermediário nitreno. Em ambos os trabalhos aparece a aceto-

fenona como produto, mas somente Heimgartner conseguiu isolar a 3,6-difenilpiridazina (LXV) com 1% de rendimento.

Novos produtos foram isolados na reação de 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina com derivados acetilênicos na proporção molar 1:1,2:2,3 (azirina, diferroeneacarbonilo e compostos acetilênicos, respectivamente) (reação 12). Foi isolado ainda o complexo hexacarbonilado (XXXIV) com 2,5% de rendimento e um complexo novo com 12% de rendimento (LIII).

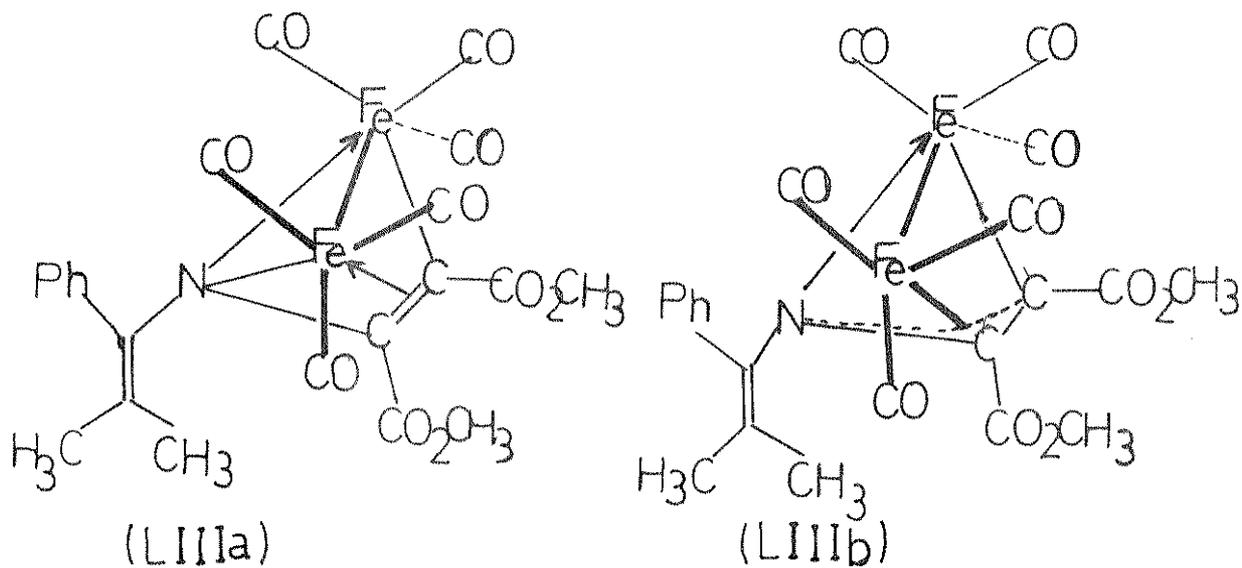
reação (12)



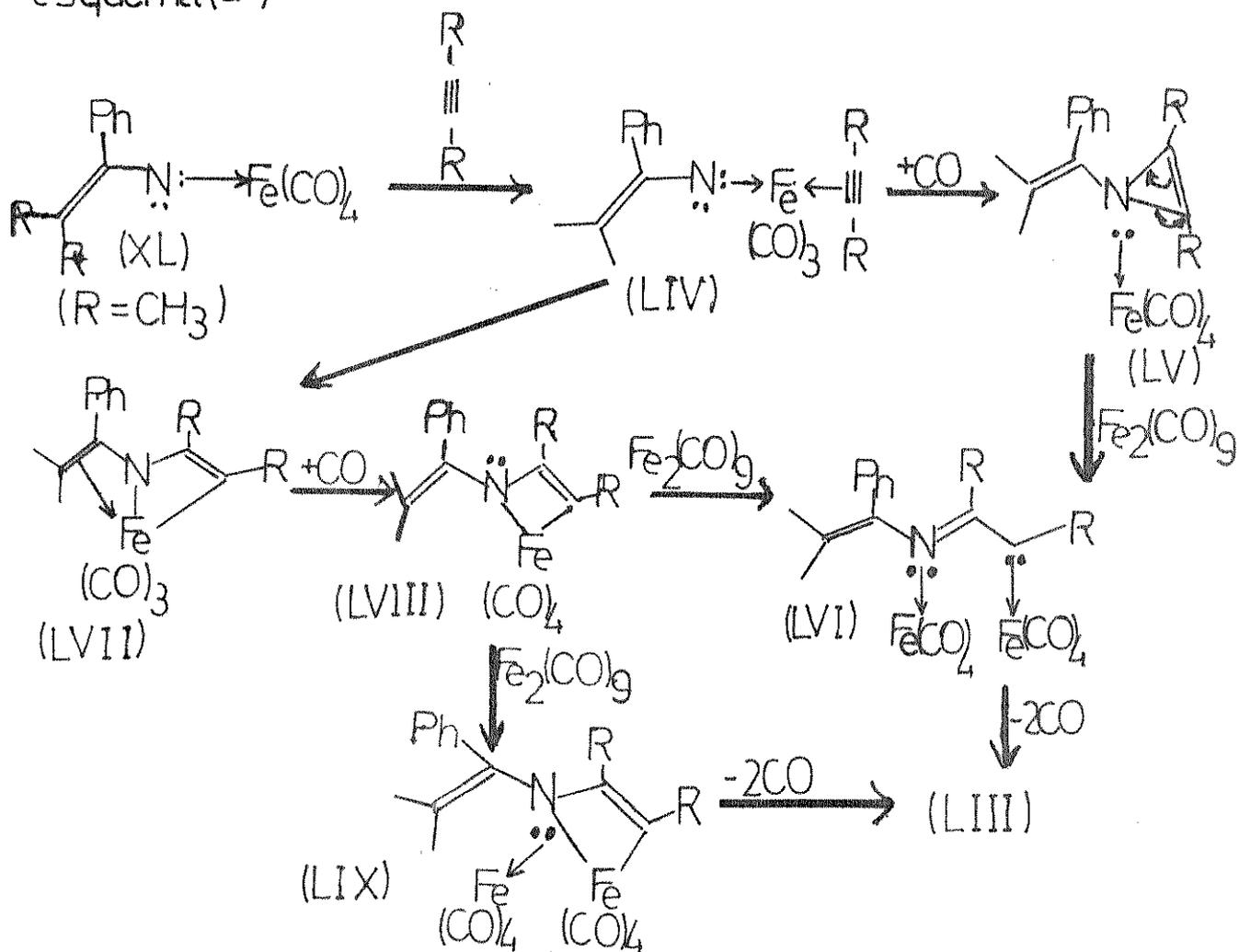
A determinação da estrutura de (LIII) por difração de Raio X indicou a fórmula estrutural (LIIIa) e (LIIIb). Nesta última estrutura aparece uma ligação π -alílica, com a participação do átomo de nitrogênio, com um dos átomos de ferro.

O mecanismo de reação entre 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina e derivados acetilênicos na presença de diferroeneacarbonilo é apresentado no esquema 4.

É importante notar que Heimgartner apresenta um mecanismo alternativo para a formação do complexo (XXXIV), o mesmo

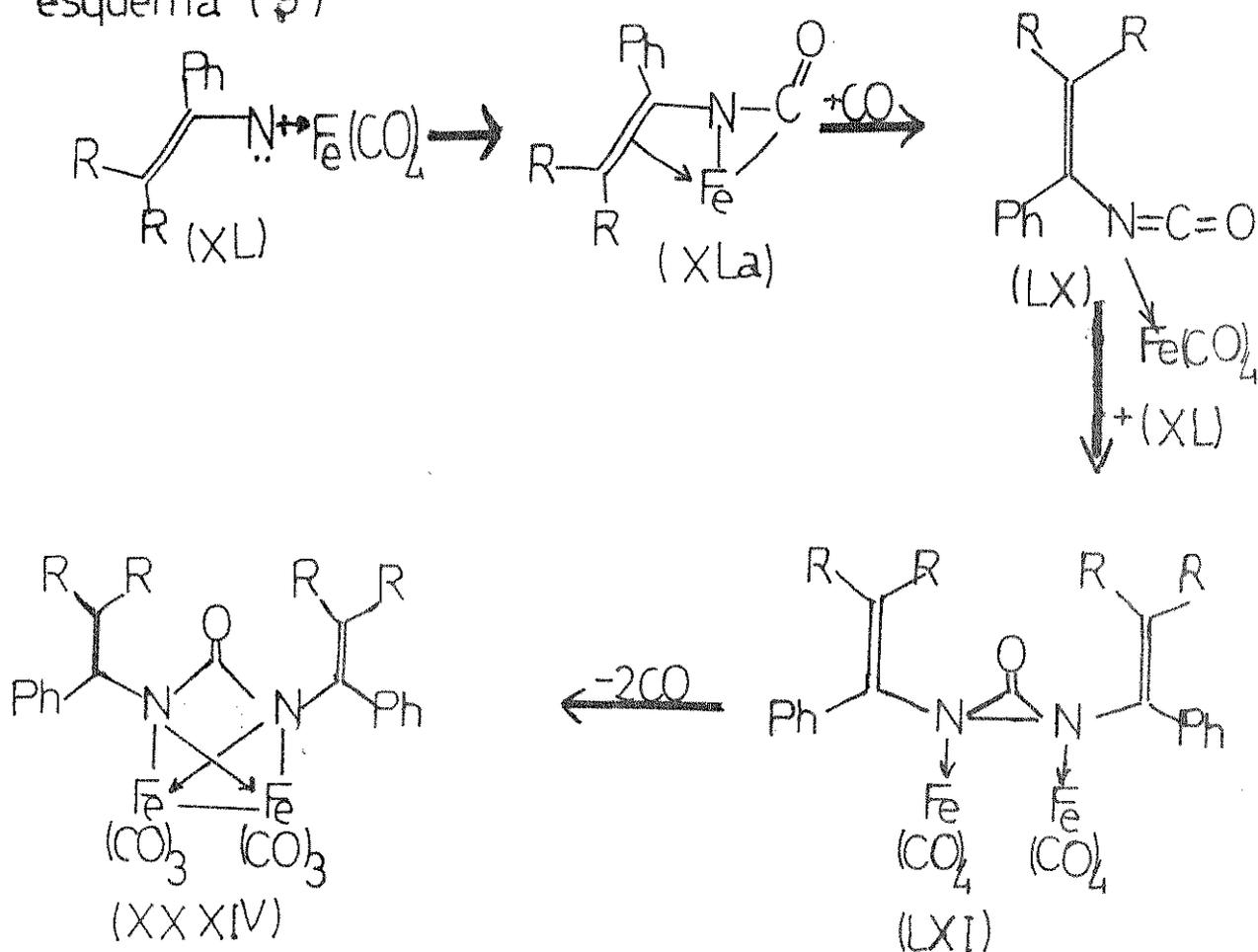


esquema (4)



obtido por Alper (reação 11). O primeiro passo continua sendo a formação do complexo nitreno (XL), a seguir postula um passo fundamentalmente diferente, a adição de CO ao ferro dando um complexo isocianato (LX) que combina com outra unidade de complexo nitreno (XL) formando (LXI), cuja decarbonilação dá o complexo (XXXIV) (conforme esquema 5).

esquema (5)

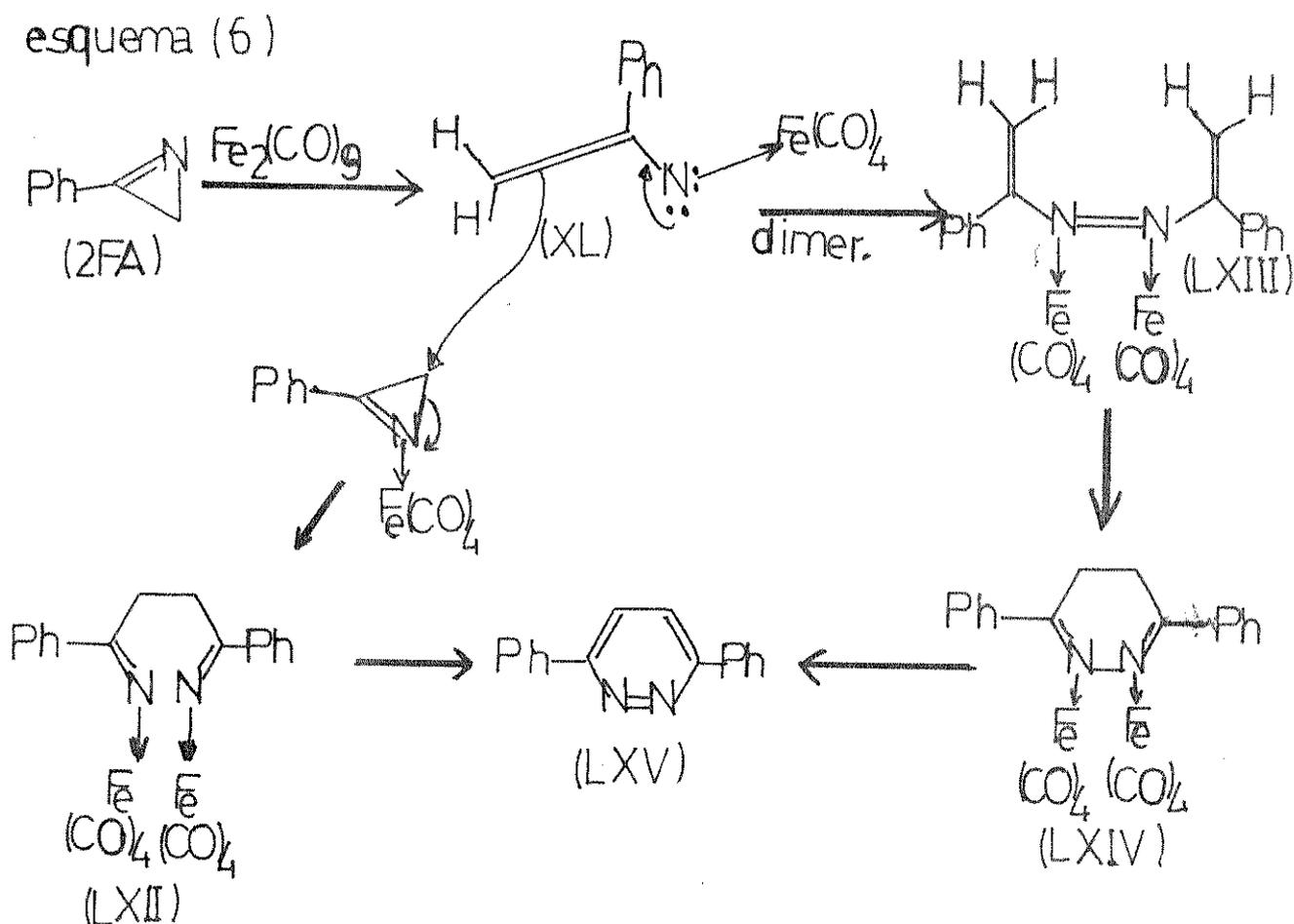


A formação de 3,6-difenil-piridazina (LXV) é discutida com algum detalhe, embora o seu rendimento seja muito pequeno. Vale a discussão, pois pode elucidar algum ponto obscuro deste tipo de reação.

A piridazina foi sintetizada, segundo Heimgartner, tan-

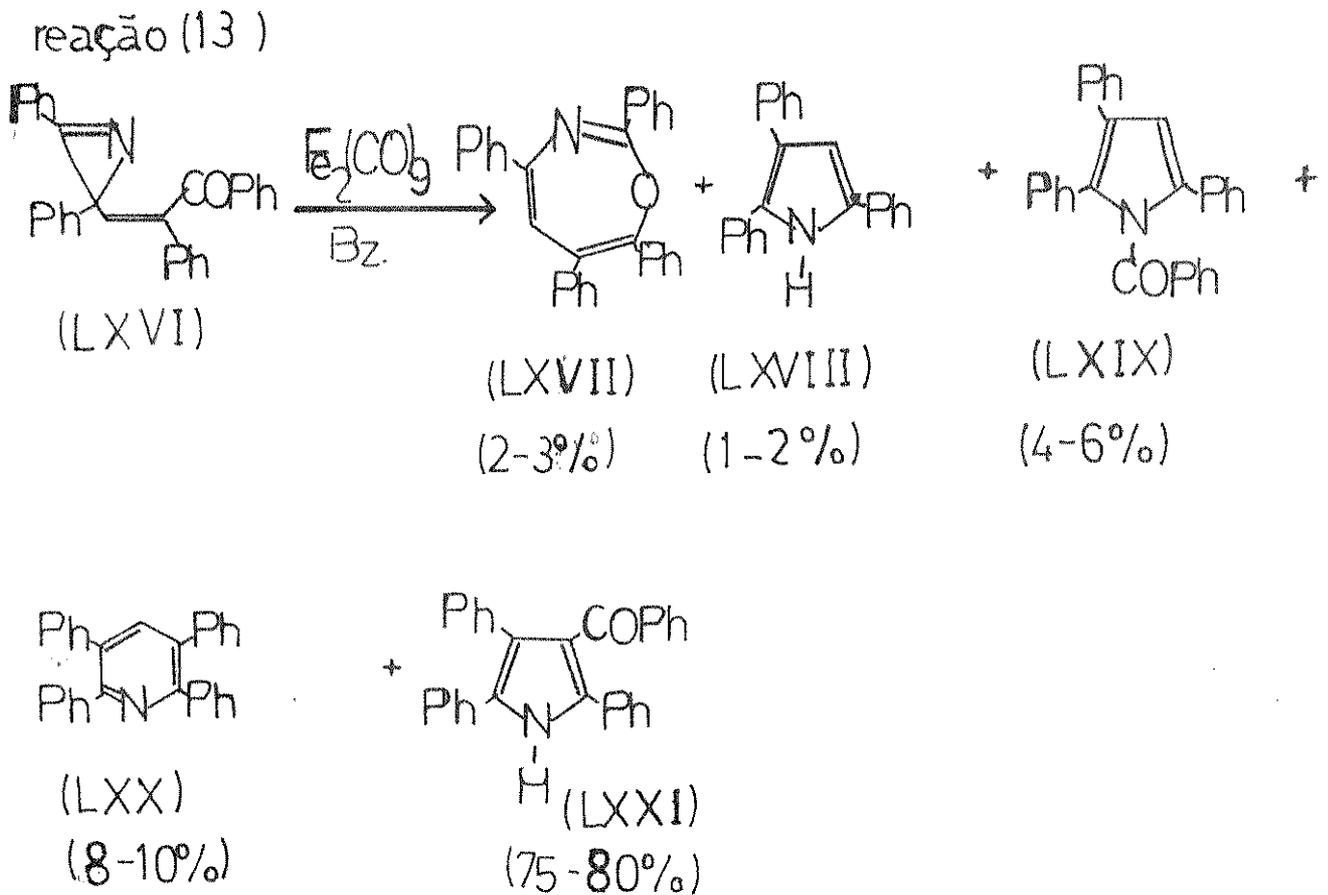
to na fotólise de azoteto de estirila na presença do complexo de ferro como na reação da azirina com o mesmo complexo (esquema 6). A única condição para que isto seja possível é que não pode haver substituintes na posição 3 da 1-azirina.

A impossibilidade de se obter a piridazina quando há substituintes na posição 3 deve-se provavelmente a efeitos de impedimento estérico.



Um novo trabalho, envolvendo a transformação de 1-azirinas, na presença de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ foi feito por Bellamy (37). Novamente é mostrada a grande influência que tem os substituintes da 1-azirina na relação dos produtos obtidos. Bellamy

reagiu 2-fenil-3-(2,3-difenil-1-azirina-2-il)acrilofenona (LXVI) com diferroeneacarbonilo em benzeno seco (reação 13). Foram isolados cinco produtos, um deles inesperado (LXX) e os outros "não constituem surpresa pois sempre são encontrados na reação de (LXVI) com $\text{Mo}(\text{CO})_6$ " (aqui, Bellamy faz referência a um trabalho a ser publicado).

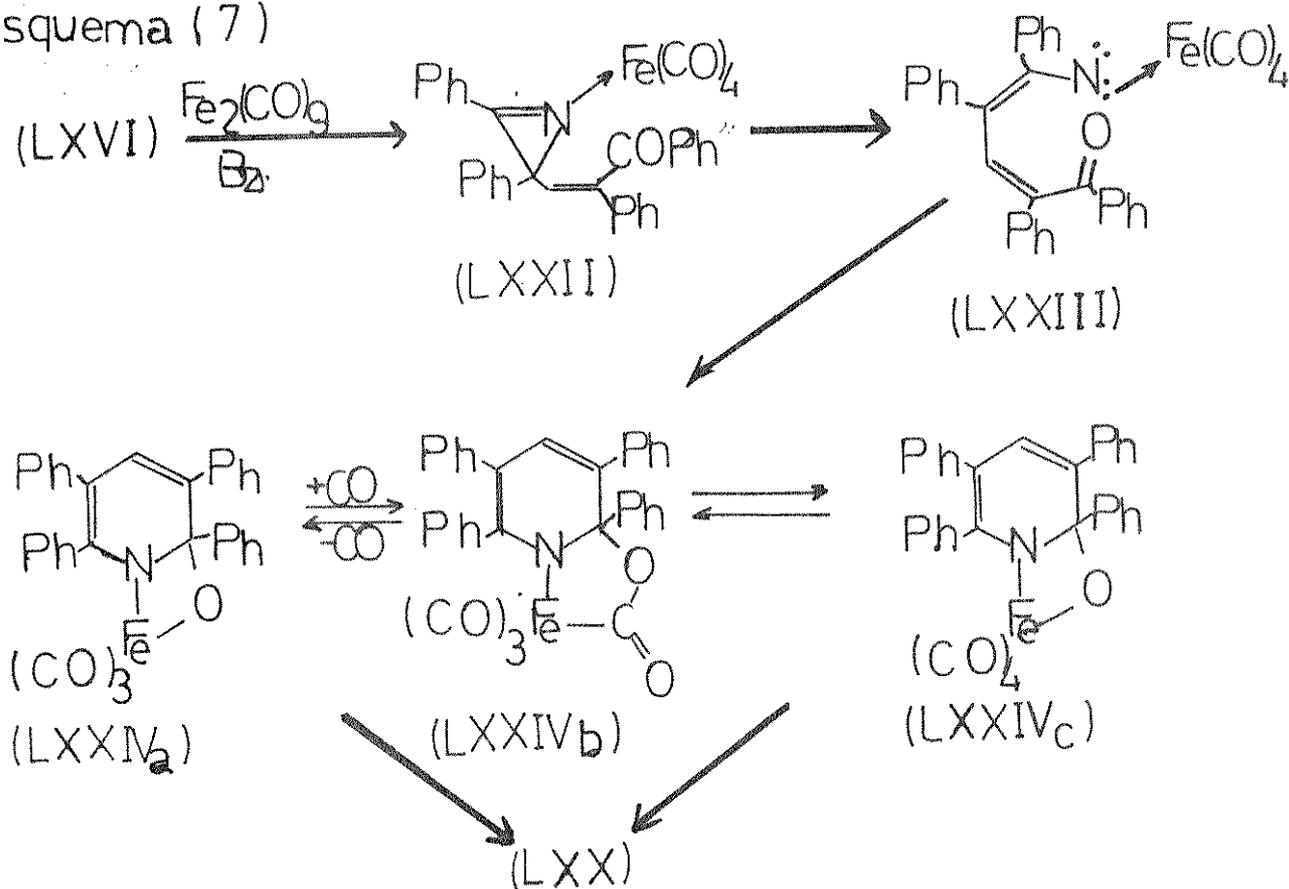


O mecanismo proposto para explicar a formação da piridina (LXX) (esquema 7) envolve a complexação da 1-azirina (LXVI) seguindo-se a ruptura da ligação C-N simples, como admitido nos trabalhos anteriores (32,35,36).

Com as primeiras reações de 1-azirinas envolvendo com-

plexos de metais de transição os resultados foram suficientemente interessantes para que fossem desenvolvidas novas investigações usando outros metais. Alper e Priekett (38) investigaram a reação de 1-azirinas com clorocarbonilbis(trifenilfosfina)ródio ou clorodicarbonil-ródio-dímero. Obtiveram 2-(2-*a*ril-vinil)indóis (LXXVI) partindo de 2-*a*ril-1-azirinas (LXXV) onde R = H, Me, OMe, Br (reação 14). O rendimento da reação ocorre num intervalo de 39-80%, dependendo de R.

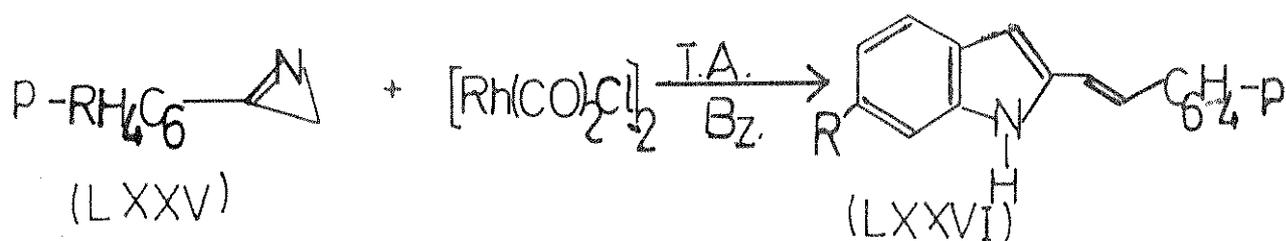
esquema (7)



Neste estudo, nota-se a influência, da concentração relativa dos reagentes, no produto da reação. Usando uma razão molar de 10:1, 1-azirina e ródio, o único produto achado foi o indol. Aumentando a concentração do complexo metálico sur-

gem outros produtos como 2,5-diaril-pirrol (traços), quando foi usado uma proporção 6-7:1. Aumentando mais a relação do complexo até 2:1, além de um complexo de ródio não identificado, o pirrol passa a ser o produto principal.

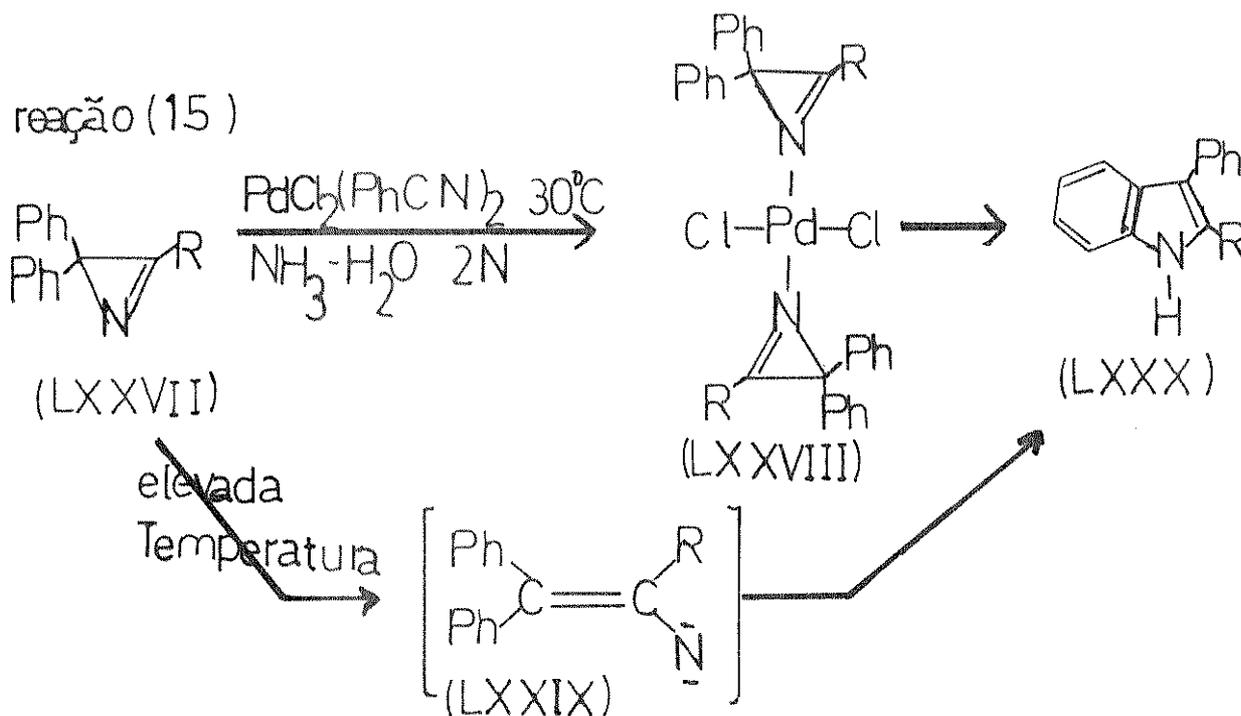
reação (14)



Os mesmos pesquisadores estudaram a reação de 2-aryl-1-azirinas com dicobaltooctacarbonilo. Como na reação anterior (reação 14), obtiveram 2-estiril-indóis num rendimento em torno de 90% (39).

A obtenção de indóis, partindo-se de 1-azirinas, através de reações induzidas ou catalisadas por metais de transição, foi também objeto de estudo de outros grupos de pesquisadores. Taniguchi e col. (40) usaram diclorobis(benzonitrila)-paládio II para induzir a reação de 3,3-difenil-1-azirina, com diversos substituintes diferentes na posição 2 (R = H, Me, Ph, p-MeC₆H₄) (reação 15). Os indóis obtidos são os mesmos já sintetizados antes por rearranjo térmico de 1-azirinas (41). A velocidade de formação indóis, através da reação com Pd II depende do substituinte na posição 2 da 1-azirina, assim como no rearranjo térmico. Isto indica, segundo a interpretação dos autores, que a abertura do anel se dá por ruptura da liga

ção simples C-N e é acelerada pela formação do complexo intermediário (LXXVIII). Dependendo das condições da reação e do substituinte na posição 2, pode-se isolar o complexo de 1-azirina-paládio, com o anel de 1-azirina fechado.

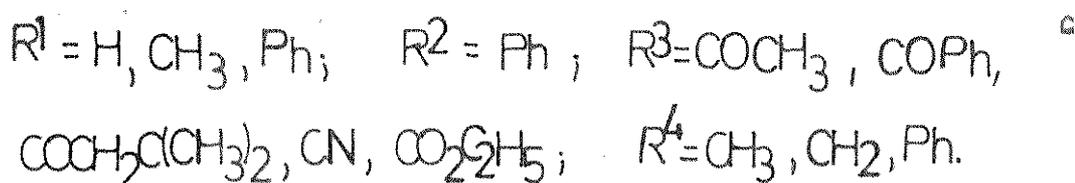
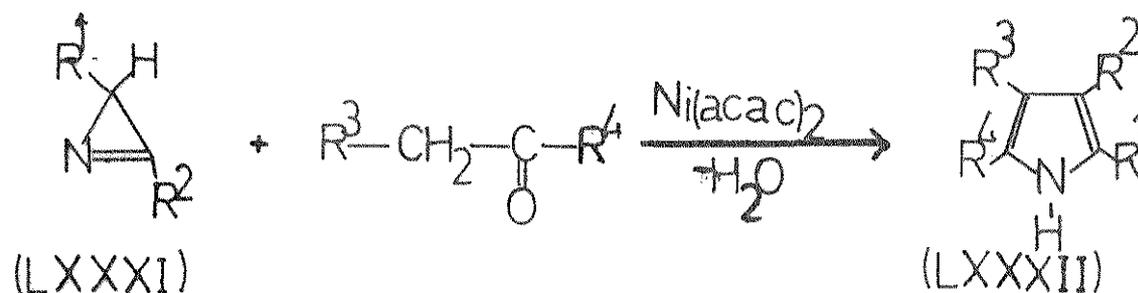


A importância da ação de metais de transição sobre a transformação de 1-azirinas já estava definitivamente confirmada quando U. Schuchardt e P. Faria dos Santos Filho descobriram um importante caminho para a síntese de pirróis através de 1-azirinas e cetonas ativadas, por ação catalítica de Ni (II) (42) com rendimento quantitativo na maioria dos casos (reação 16).

A mesma reação já fora estudada na ausência de catalisadores a 145°C (43). Além das condições relativamente enérgicas, o rendimento é menor que 50% e exige uma purificação por cromatografia devido às reações laterais que ocorrem. A sín-

tese catalítica é extremamente vantajosa, pois, o rendimento é quantitativo e não ocorrem reações laterais. O produto precipitado é analiticamente puro e apresenta rendimento quantitativo. Foi mostrado também que o mecanismo envolve a ruptura do anel na ligação dupla C=N, ao contrário da ruptura C-C na fotólise ou C-N simples como foi mostrado em mecanismos anteriores, citados no presente trabalho.

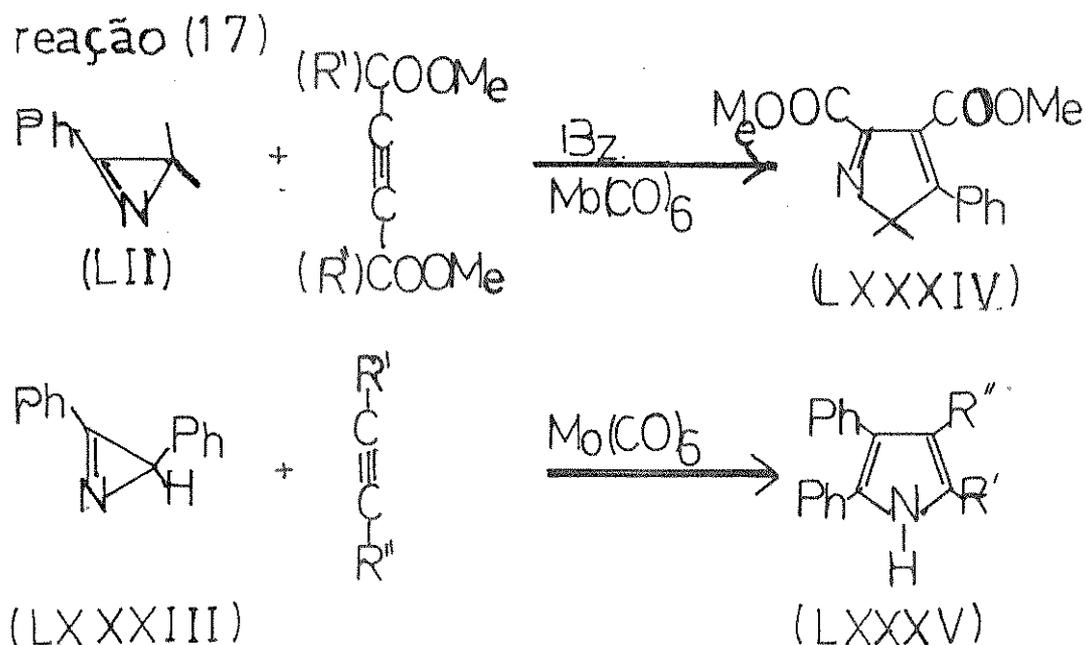
reação (16)



É importante notar ainda que a presença de pelo menos um hidrogênio na posição 3 da 1-azirina é necessária para que a reação ocorra nestas condições. Este fato foi interpretado no sentido de que o hidrogênio tem um papel essencial na reação. Isto se torna mais polêmico devido ao trabalho de Heimgartner e col. (44) que reagiram 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina e 2,3-difenil-1-azirina, na presença de derivados acetilênicos, com $\text{Mo}(\text{CO})_6$ em benzeno seco como solvente, produzindo pirróis. Já se conhecia a reação sem a presença de acetilênicos quando se obteve pirazinas (31,32).

A interpretação do mecanismo para a formação dos produtos também é feita assumindo a ruptura do anel na ligação dupla C=N, como no trabalho anterior (42). Na presença de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (44) os rendimentos são muito menores se comparados aos obtidos por reações semelhantes catalisadas por Ni (II) (42).

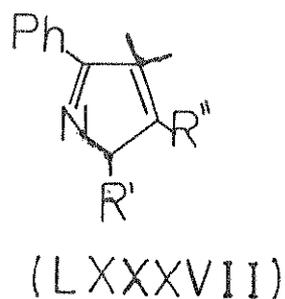
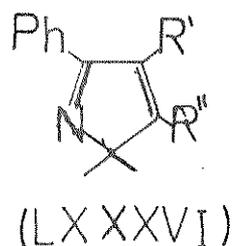
Reagindo 3,3-dimetil-2-fenil-1-azirina (LII), esteracetilenocarboxílico e $\text{Mo}(\text{CO})_6$, na razão molar de 1:2:1, por 3 dias em benzeno seco a 35-50°C, Heimgartner e col. obtiveram o 2H-pirrol (LXXXIV) (reação 17). Com a outra 1-azirina, 2,3-difenil-1-azirina (LXXXIII) estes autores obtiveram o pirrol (LXXXV) com o rendimento de 20%.



Este trabalho de Heimgartner e col. confirma a ruptura da dupla ligação C=N relacionando as estruturas dos 2H-pirróis obtidos pela reação induzida com $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e aqueles obtidos por fotólise de 1-azirinas em presença de derivados aceti

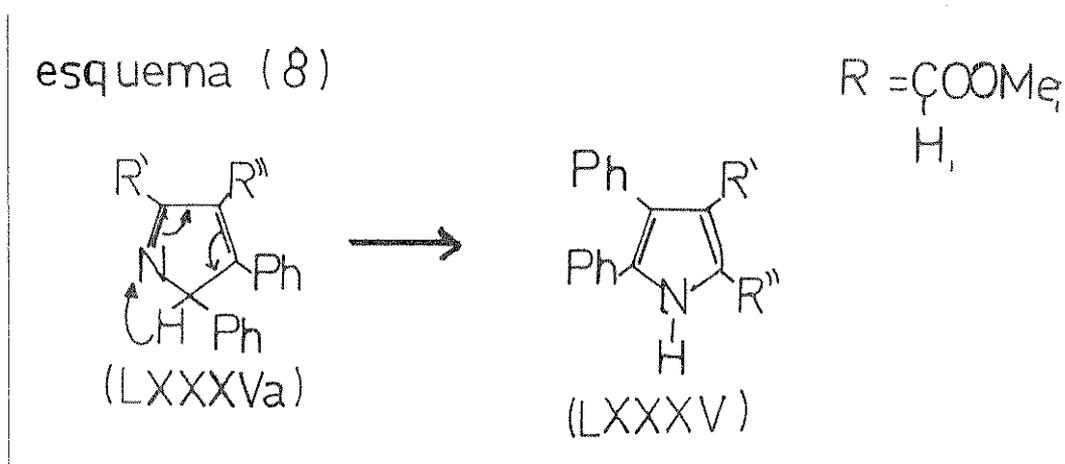
lênicos. Sabe-se que na fotólise ocorre a ruptura da ligação C-C (45).

O composto formado por fotólise é (LXXXVI) e o isômero que se formaria pela ruptura da ligação simples C-N é (LXXXVII).



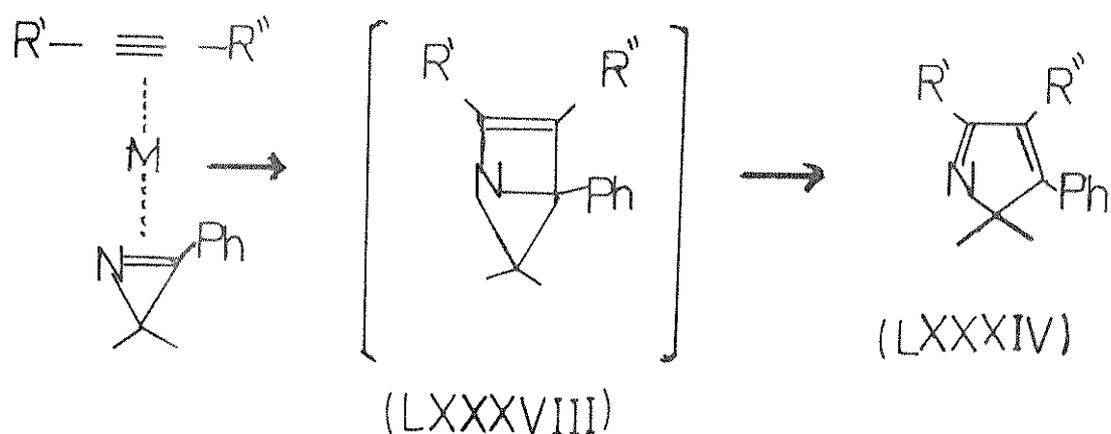
Dados de ^{13}C -RMN apontam para a estrutura (LXXXIV) como o produto formado na reação induzida por $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e a estrutura (LXXXVI) na fotólise (44).

Deve-se notar ainda que, mesmo na formação do pirrol, quando da reação de 2,3-difenil-1-azirina, forma-se inicialmente o 2H-pirrol (LXXXVa) e o hidrogênio migra posteriormente de acordo com o esquema 8.



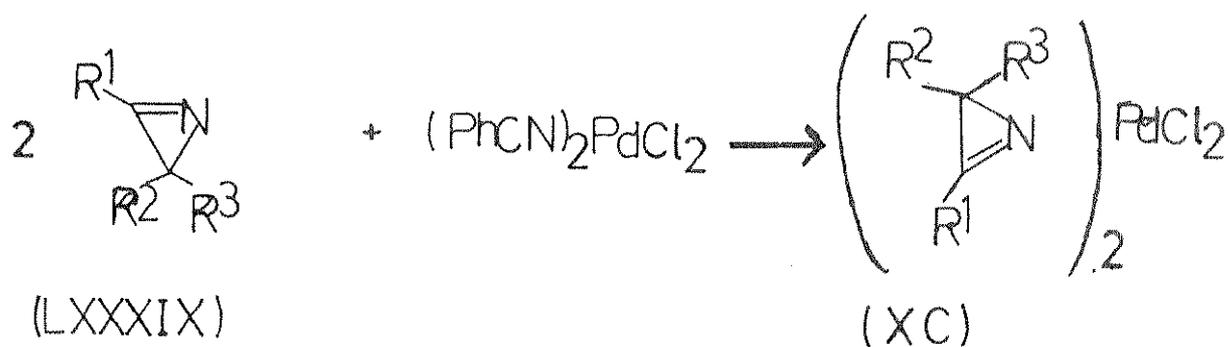
O mecanismo proposto envolve como intermediário um ciclo de 4 membros de acordo com o esquema 9.

esquema (9)



Os trabalhos desenvolvidos até aqui, reagindo 1-azirinas com metais, não haviam detectado complexos onde a 1-azirina se coordenasse com o metal, através do nitrogênio, mantendo o seu anel intacto. As tentativas neste sentido resultavam em compostos orgânicos, com a ruptura prévia do anel de três membros. Alguns complexos haviam sido isolados contendo fragmentos de 1-azirina reagida. Hassner e col. (40) demonstraram que as azirinas são capazes de agir como típicas bases de Schiff, coordenando-se através do par de elétrons livre do nitrogênio (reação 18) com rendimentos entre 44-91%.

reação(18)



O complexo análogo com platina pode ser obtido igualmente refluxando $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ com excesso de 1-azirina em diclorometano. O rendimento é bem menor que na formação do complexo com paládio (52% contra 89% para a mesma azirina). Além disso os complexos são menos estáveis (na verdade, estes complexos já haviam sido detectados por Taniguchi e col. (40)).

Os estudos revelaram que o anel das 1-azirinas permanece intacto e é protegido contra a decomposição usual de 1-azirinas à temperatura ambiente e na presença de oxigênio ou umidade. A 1-azirina coordenada muda também a sua susceptibilidade à fotólise, ficando igualmente protegida.

Estas características podem ser usadas como meio bastante eficiente de se conservar 1-azirinas muito sensíveis à decomposição. Para se obter novamente as 1-azirinas livres basta tratar os complexos com trifenilfosfina.

A estrutura dos complexos foi confirmada por IV, ^1H RMN, ^{13}C -RMN, Raio-X, segundo os autores. O espectro i.v. mostra o estiramento C=N deslocada $(27-42) \text{ cm}^{-1}$ para frequência mais elevada em relação à 1-azirina livre (-1740 cm^{-1}) . Isto está de acordo com as bases de Schiff quando complexadas (46). O espectro de ^1H RMN mostra um deslocamento para campo mais baixo dos sinais referentes aos prótons na posição orto de complexos de 2-aryl-1-azirina. Há também um deslocamento, do sinal dos prótons na posição 3, para campo mais baixo. O espectro ^{13}C RMN mostra que o C_2 do anel praticamente não é afetado pela coordenação enquanto o carbono na posição para do anel fenílico é deslocado para campo mais baixo. Isto é inter

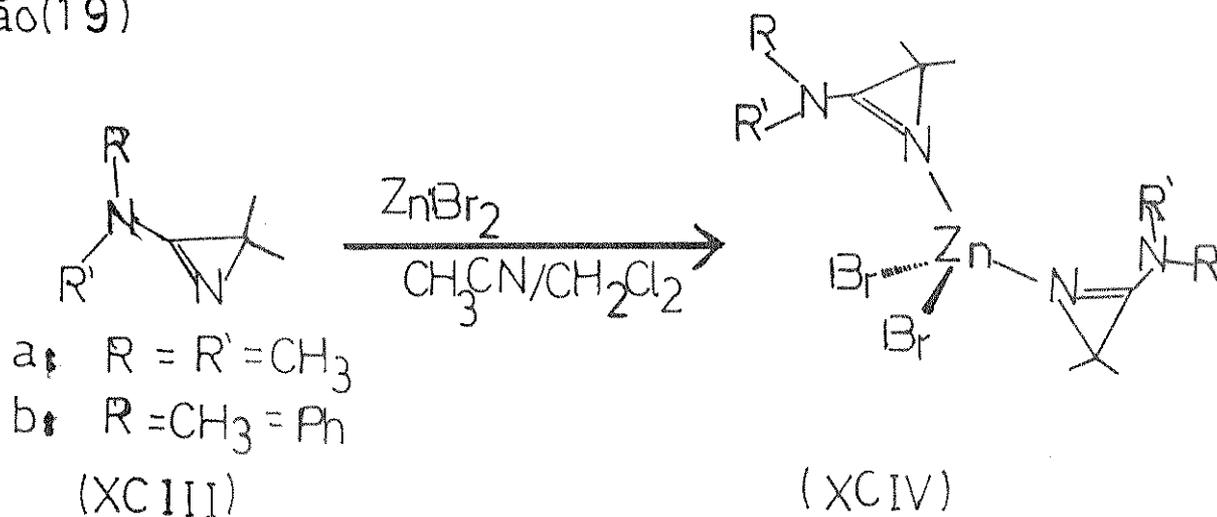
pretado no sentido de uma melhor "drenagem" eletrônica da 1-azirina coordenada em relação à 1-azirina livre. A estrutura (XCI) mostra porque a 1-azirina age como retirador de elétrons e a estrutura (XCII) explica também os dados de ressonância de próton mas não a frequência maior $\nu(\text{C}=\text{N})$.



Este resultado, aparentemente contraditório, sugere que há outros efeitos provocando o deslocamento do sinal no espectro ^{13}C RMN e que os efeitos sobre o C_2 do anel podem eventualmente se cancelar.

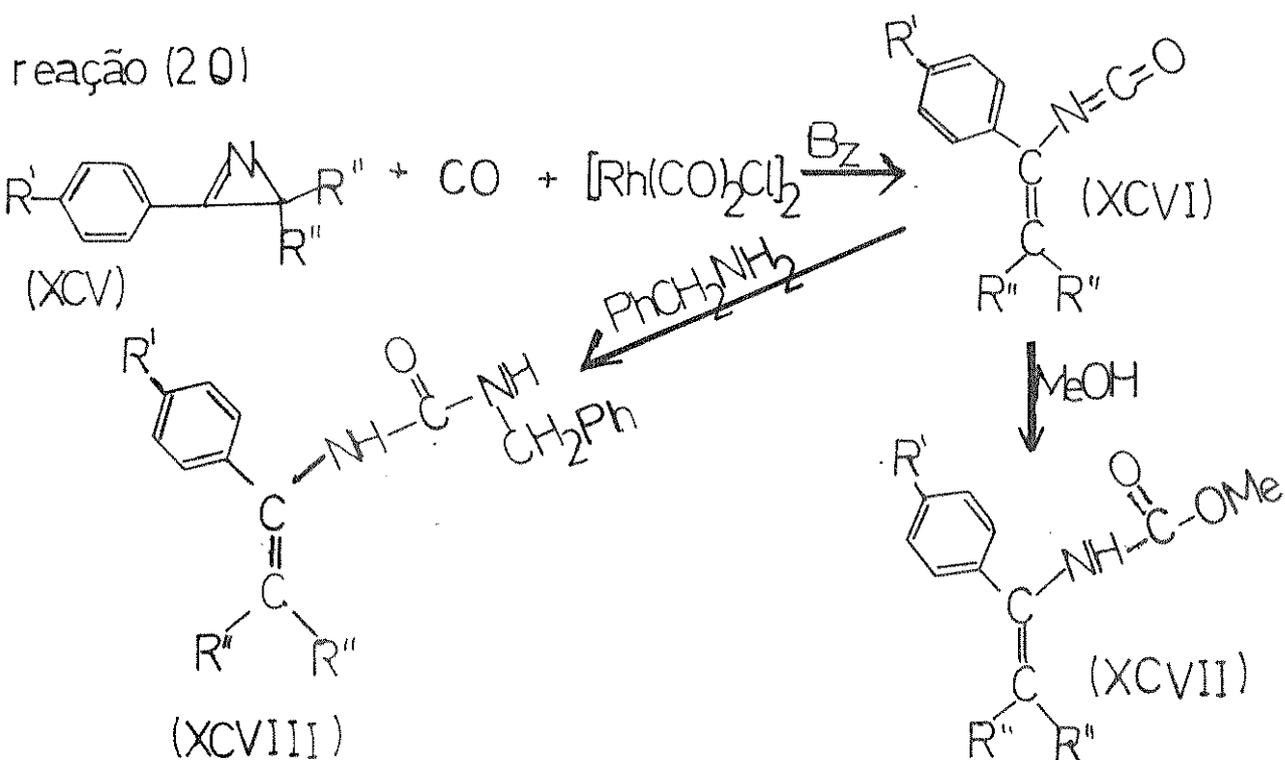
Mais recentemente outro complexo estável de 1-azirina com o anel intacto foi isolado por Heimgartner e col. (47) usando o zinco como metal. Eles partiram da 2-amino-1-azirina (XCIII) e ZnBr_2 e obtiveram o complexo estável (XCIV) conforme a reação 19, com bom rendimento (90%).

reação(19)



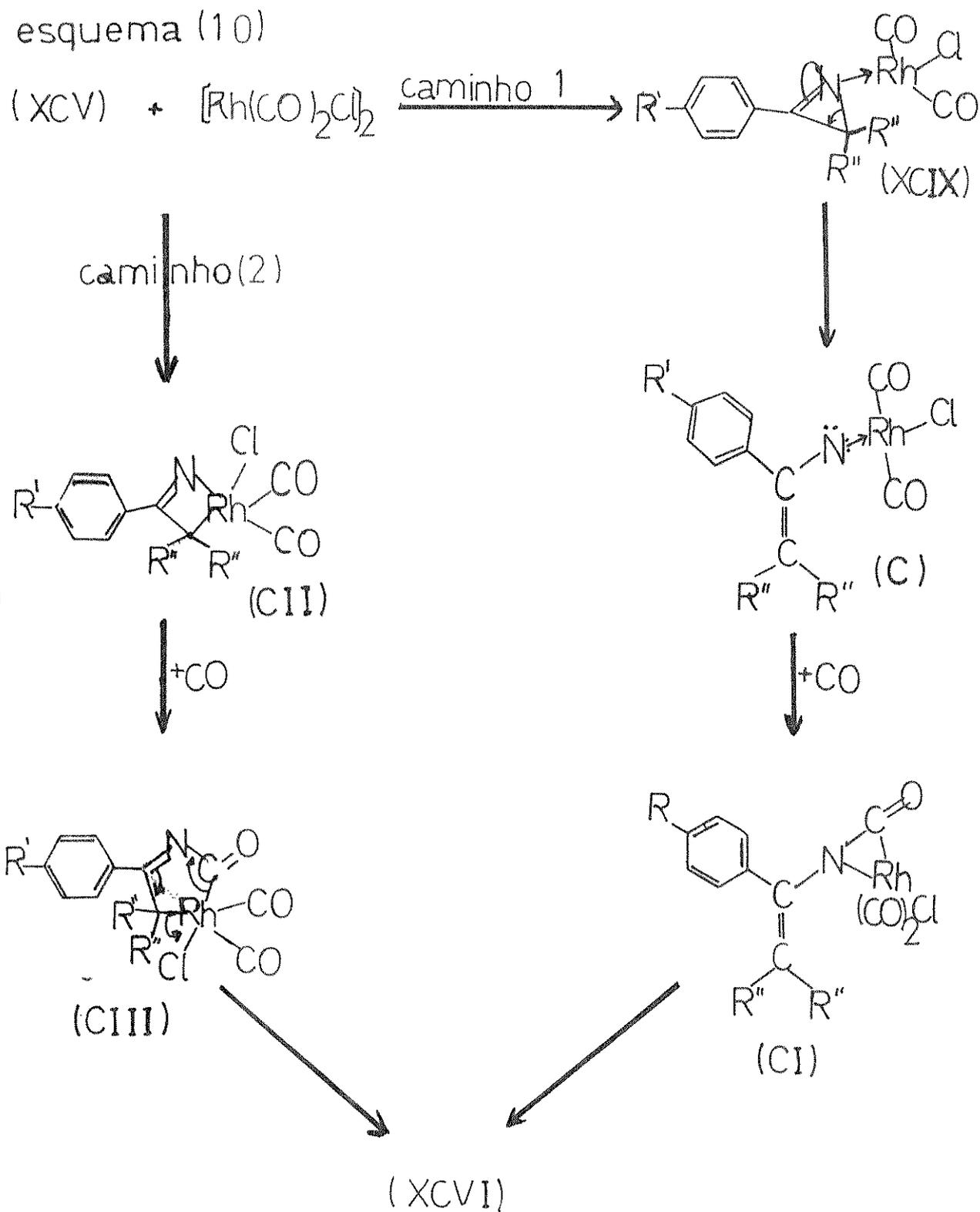
Em trabalho mais recente, conseguiu-se a carbonilação de 2-aryl-1-azirinas através de monóxido de carbono em presença de clorodicarbonil-Ródio I-dímero (48).

Tratando-se 2-aryl-1-azirinas (XCV, $R^1 = H, Br, Me, OMe$; $R^2 = H, Me$) com o complexo de rádio, na razão molar de 1:0,5 e CO, formam-se isocianatos de vinila (XCVI) com bom rendimento (reação 20). O tratamento, posterior, dos isocianatos por metanol produz carbamatos (XCVII), enquanto que o tratamento por benzilaminas produz derivados uréicos (XCVIII).



O mecanismo proposto para a formação de isocianatos de vinila envolve complexo nitreno (XCIX) através da ruptura da ligação simples C-N (caminho 1). Outra possibilidade é através de metalociclo (CII) que, mediante a migração de ligantes e descomplexação, originam o isocianato de vinila, conforme representado no esquema 10.

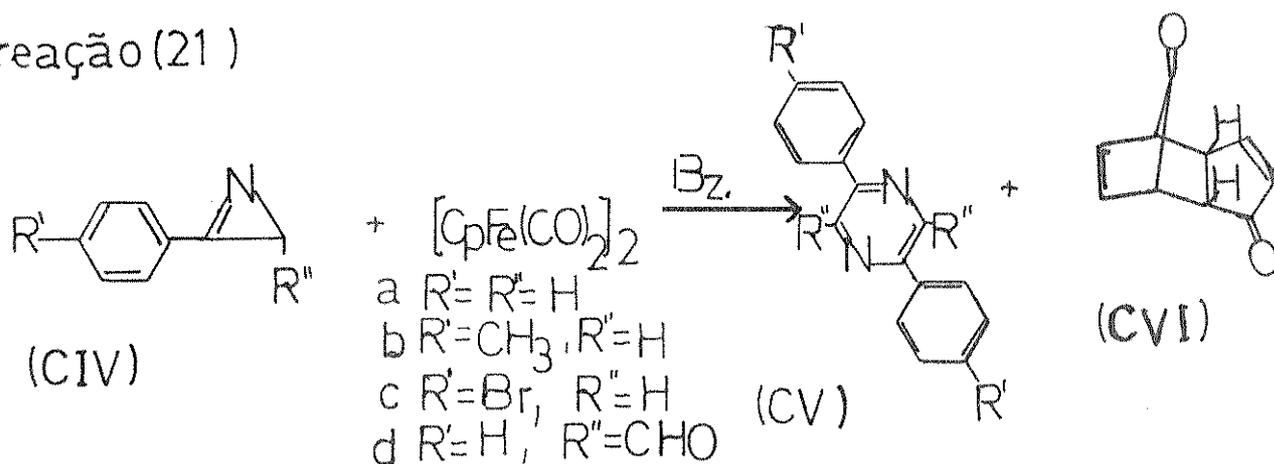
esquema (10)



H. Alper e T. Sakakibara investigaram ainda a reação de 2-aryl-1-azirinas na presença de ciclopentadienilferro-dicar-

bonil-dímero $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (49). As reações foram realizadas em benzeno seco e sob atmosfera de nitrogênio durante 41 h. Os principais produtos isolados foram pirazinas, com rendimento modesto. Usando o substituinte formila ($-\text{CHO}$) na posição 3 do anel da 1-azirina obtiveram 3-fenil-isoxazol com bom rendimento (84%) (reação 21). Estes resultados mostram um comportamento similar do dímero de ferro $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e os hexacarbonilos do grupo VI diante de 1-azirinas. Foi isolado, no entanto, um produto que não era esperado nesta reação, o ciclopentadiona-dímero (CVI).

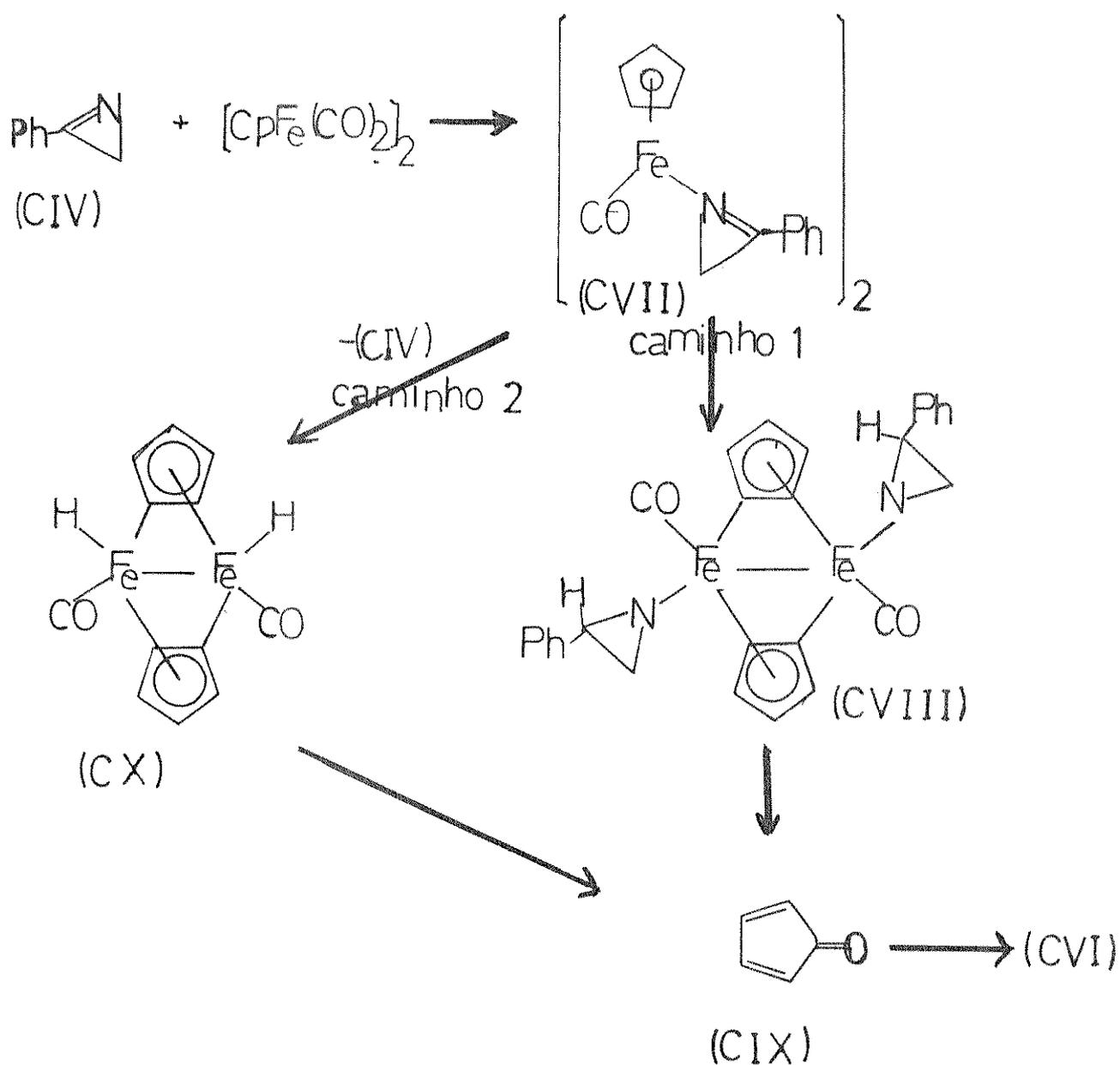
reação (21)



Apenas traços de dicetona foram detectados quando se usou a 2FA (CIV, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$) com a reação realizada à temperatura ambiente. Nesta mesma reação foi isolado um tetrâmero da 2FA mas cuja estrutura não foi determinada. Quando realizaram a reação a 40°C obtiveram um rendimento de 28% em ciclopentadiona dímero (CVI). Deve-se notar ainda que não se produziu a ciclopentadiona na ausência de 1-azirina e que o rendimento foi menor que 2% quando se usou a razão molar de 10 de 1-azirina e 1 de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.

O mecanismo apresentado para a formação da ciclopentadieno dîmero (CVI) é o do esquema 11.

esquema (11)



Os resultados obtidos pelos autores estão resumidos no quadro 1.

QUADRO 1

1-Azirina	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Produtos	Rend. (%) ^c	Outros (%)
			(CV)	(CVI)	
(CIVa)	T. amb.	41	39	traços	17 ^a
	40	41	6	28	
(CIVb)	T. amb.	72	16	8	
	40	72	15	5	
(CIVc)	T. amb.	96	17	26	
(CIVd)	T. amb.	41	-	38	84 ^b

a: tetrâmero da 2FA.

b: 3-fenilisoxazol.

c: o rendimento foi considerado em relação à 1-azirina para o produto (CV) e outros, e o (CVI) em relação ao $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.

Para encerrar este capítulo queremos ressaltar o recente trabalho de H. Taniguchi e col. sobre a estrutura cristalina de uma 1-azirina (50). Este trabalho visa esclarecer o comportamento de 1-azirinas frente à termólise. Sabe-se que a termólise de 1-azirinas ocorre através da ruptura da ligação simples C-N formando um intermediário vinil-nitreno, sofrendo a seguir um rearranjo intramolecular produzindo indóis, pir-

róis, isoxazóis, azepinas (51,52,53). A estrutura analisada foi a da 3,3-bis(p-metoxifenil)-2-metil-1-azirina. Os dados foram comparados com ciclopropeno e diazirina, ambos anéis in saturados de 3 membros. Observaram que a ligação C-C da 1-azirina é algo menor que a correspondente C-C do ciclopropeno e que C-N simples é muito maior que C-N simples em diazirinas. Interpretou-se o fato como a "acomodação" da ligação dupla C=N para dentro do anel de 3 membros com o conseqüente enfraquecimento da ligação simples C-N, o que explicaria a preferência da ruptura térmica desta ligação.

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Métodos e técnicas usadas

Os complexos de ferrocarbonilo ou outros complexos de ferro que pudessem se originar da reação com 2FA, são normalmente sensíveis ao oxigênio e à umidade. Por este motivo, todos os procedimentos envolvendo compostos organometálicos de ferro, foram efetuados sob atmosfera de argônio, usando-se uma vidraria especial (54).

O argônio usado foi previamente tratado com catalisador BTS e com peneira molecular 5 Å. Este tratamento visa eliminar o oxigênio e a umidade do argônio empregado.

Os solventes usados, tanto nas reações como nas purificações, foram previamente secos por refluxo em potássio e outros dissecantes, destilados e degascados.

As amostras, para medidas de espectros de i.v. e ^1H RMN, também foram preparadas sob atmosfera inerte.

2.2. Aparelhos usados

Espectros de i.v.:

Perkin Elmer 337 (PE 337)

Perkin Elmer 399B (PE 399B)

Perkin Elmer 180 (PE 180) e Beckman i.r. 33 (Bir 33).

Ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN):

Varian T-60 (VT 60).

Espectrômetro de massa:

Varian Mat 311A (VM 311A).

Ponto de fusão:

Metler FP52 (FP 52).

Análise elementar: microanálise

Centro de Pesquisa da Rhodia-Paulínia.

2.3. Preparação de substâncias e reações realizadas

2.3.1. Preparação de 2-fenil-1-azirina (2FA) (55)

Seguiu-se o procedimento descrito na literatura partindo de 80 g de bromo (0,50 mol) e 52 g de estireno (0,50 mol). O produto foi destilado a 28-39^oC (-1,5 mmHg), coletando-se 42 g de 2FA (72% de rendimento com relação ao estireno usado).

Dados espectroscópicos: Anexo I, Fig. 1 e 2

¹H RMN (VT 60) δ1,6 s (2H), δ8,2-7,6 m (5H)

i.v. (PE 337) ν(C=N) 1740 cm⁻¹.

2.3.2. Preparação do ciclopentadienildicarbonil-ferro-dímero: [CpFe(CO)₂]₂ (56)

200 g de bis-ciclopentadieno (1,54 mol) (Aldrich) e 58,95 g de ferropentacarbonilo (0,3 mol) (BASF) foram refluxados num balão de 500 ml até o Fe(CO)₅ reagir completamente. Após resfriar a mistura à temperatura ambiente fez-se a fil-

tração coletando-se os cristais vermelho-púrpura que foram lavados diversas vezes em n-hexano. A recristalização foi feita com mistura de CH_2Cl_2 e n-hexano. Coletou-se 97 g de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com um rendimento de 91% em relação ao $\text{Fe}(\text{CO})_5$ usado na reação.

Dados espectroscópicos: Anexo I, Fig. 3 e 4 i.v. (PE 337) em THF, ν CO terminais 1985 e 1945 cm^{-1} .

ν CO ponte 1780 cm^{-1}

^1H RMN δ 4,8 (s).

2.3.3. Reação de 2FA com $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ em THF

71 mg de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0,2 mmol) foram dissolvidos em 30 ml de THF seco e degaseado e sob a agitação à T. amb. adicionou-se 0,05 ml de 2FA (0,4 mmol). A reação foi acompanhada pelo espectro i.v. na região das carbonilas e a banda de estiramento C=N da 2FA (Seqüência 1 - Capítulo III). Após 30 min. de agitação à T. amb. não se observou nenhuma modificação no espectro de i.v. Fez-se então um refluxo em THF durante 24 h, até desaparecer a banda de estiramento (C=N) da azirina. Seguiu-se o refluxo por mais 48 h e não se notou mais alterações no espectro de i.v. Foi isolado apenas o complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.

2.3.4. Preparação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ (F_p^-) (57)

0,75 g de sódio metálico (32,6 mmol) e 68 g de mercúrio foram agitados em um balão de três saídas conforme fi

gura 1. Após se formar o amálgama Na/Hg (-1% Na) adicionou-se 50 ml de THF seco e degaseado e 2,22 g $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (6,25 mmol) mantendo a atmosfera de argônio no balão reacional. A reação foi acompanhada no espectro i.v. na região de 2100 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . Após 5 h de agitação a coloração vermelho do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ desaparece ficando a solução de marron.

Dados espectroscópicos: Anexo I, Fig. 5

i.v. (Bir 33) em THF, 1880 e 1815 cm^{-1} (CO terminais de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$).



figura(1)

2.3.5. Reação de F_p^- com 2FA

Retirado o excesso de amálgama e mercúrio, de acordo com a indicação da Fig. 1, esfriou-se o sistema até a temperatura de -70°C , em banho de gelo seco e álcool, e adicionou-se lentamente 3 ml de 2FA (25 mmol).

A reação inicia imediatamente, mesmo à baixa temperatura, sendo exotérmica e com mudança de cor para verde-escuro. No espectro i.v. observa-se imediatamente o aparecimen

to das bandas de estiramento CO próprias do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (Sequência 2).

As bandas de estiramento CO do ânion F_p^- também sofrem mudanças. A banda forte e larga a 1815 cm^{-1} desaparece logo após adicionar 2FA. A outra, 1880 cm^{-1} , desaparece num período de 3 h. O mesmo acontece para $\nu\text{C}=\text{N}$ a 1740 cm^{-1} .

Terminada a reação, evaporou-se o THF com bomba de vácuo e a mistura obtida mostrou no espectro i.v. apenas as bandas de estiramento CO do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ($1995, 1955, 1785 \text{ cm}^{-1}$).

Para separar as substâncias foi feita a cromatografia de coluna de sílica gel (S.G.60) usando tolueno como eluente inicial. O único complexo isolado foi $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Não se isolaram compostos originários da 2FA. Nova cromatografia foi feita com 1 g de material e 40 g de sílica. Coletaram-se frações de 50 ml e a 4a. delas mostrou uma mancha em cromatografia de camada delgada. A substância recebeu o código OAM-028-03 com rendimento de 0,7% (7 mg isolados). (Dados espectroscópicos de OAM-028-03, Anexo I, Fig. 6 e 7). As frações 6, 7, 8 também foram puras e o composto isolado foi $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (200 mg) (20% de rendimento em relação à massa cromatografada). O restante das frações foi desprezado.

Uma nova cromatografia foi realizada, agora com 1,80 g de material reacional. As únicas frações puras conseguidas foram as de 5 a 9 (400mg) (22% de rendimento), e correspondem ao $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. O restante das frações constituiu-se de pequenas quantidades de "óleos" impuros, de aspec-

to polimérico. Retirou-se 75,5% do material inicial.

A quarta cromatografia deu os mesmos resultados.

2.3.6. Preparação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ (F_p^+) (58)

2.3.6.1. Oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com FeCl_3 anidro em acetona e reação com 2FA

0,89 g de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (2,5 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de acetona previamente seca e degaseada e 0,84 g de FeCl_3 (5,2 mmol) igualmente foram dissolvidas nas mesmas condições. A seguir, as duas soluções foram misturadas sempre sob atmosfera de argônio. Terminada a oxidação do dímero, adicionou-se 0,71 ml (6 mmol) de 2FA. Deixou-se agitar por 1 h e retirou-se o solvente com bomba de vácuo. A mistura reacional foi cromatografada em coluna de florisil, usando acetona como eluente. Separou-se uma substância (OAM-09-01) que no i.v. apresentou absorções fortes a 2045, 2000 e 1715 cm^{-1} e média a 1690 cm^{-1} (Anexo I, Fig. 8). Esta substância decompõe continuamente em solução, mesmo em solventes como C_6D_6 , Tolueno, acetona sob atmosfera de argônio à T. amb. Por isso, não se conseguiu purificá-la suficientemente para que fosse feita a sua identificação.

2.3.6.2. Oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com FeCl_3 anidro THF e reação com 2FA

A mesma operação de 2.3.6.1. mudando a-

penas o solvente. Separou-se uma substância com absorções no espectro i.v. a 1725 (F) e 1690 cm^{-1} (m) (OAM-011-04, Anexo I, Fig. 9) que não foi identificado. Separou-se também o complexo $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$.

2.3.6.3. Oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com O_2 em meio ácido com HClO_4 (aq) (59) e reação com 2FA

0,71 g de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (2 mmol) foram dissolvidos em 40 ml de acetona e a seguir foram adicionados 0,45 ml de HClO_4 (70%). Borbulhou-se O_2 até oxidar todo o dímero. Depois foram adicionados 0,6 ml de 2FA (5 mmol) e agitou-se por mais alguns minutos. Após filtrar a mistura reacional e fazer-se a extração com CH_2Cl_2 conseguiu-se 20 mg de cristais extremamente sensíveis ao ar (OAM-012-02, Anexo I Fig. 10 e 11).

2.3.7. Preparação de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (60)

3,55 g de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (10 mmol) foram dissolvidos em 250 ml de etanol. Adicionou-se 50 ml HCCl_3 e 7,5 ml HCl (conc.). A seguir foi borbulhado O_2 durante 3 h. Evaporados os solventes em rota-vapor dissolveu-se o resíduo em 300 ml de água. Após filtrar a solução, fez-se a extração com CH_2Cl_2 . A cristalização foi feita com a mistura HCCl_3 e éter de petróleo (15%). Foram coletados 3,2 g de produto (75% de rendimento).

Dados espectroscópicos e análise CNH: Anexo I, Fig. 12, 13, 14 - i.v. KBr (KBr) CO 2050 e 1995 cm^{-1}
 ^1H RMN (CCl_4) 5,1 ppm
 CNH teórico C 39,53 H 2,35
 encontrado C 39,49 H 2,19.

2.3.7.1. Preparação de F_p^+ a partir de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (60)

1.072 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (5 mmol) foram dissolvidos em HNO_3 (aq) 0,1 M e 0,900 g de AgNO_3 (5,3 mmol) foram igualmente dissolvidos em HNO_3 (aq) 0,1 M. As duas soluções foram misturadas havendo a precipitação de AgCl (s). Após a filtração foi adicionado 1,71 g de $\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$, dissolvido em água. Obteve-se 1,86 g de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ (75% de rendimento). Este composto é pouco solúvel em solventes orgânicos como benzeno, tolueno, THF, HCCl_3 , acetona.

Um composto semelhante foi sintetizado, usando-se ácido pícrico para precipitar F_p^+ .

2.3.7.2. Reação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{Ph})_4]$ com 2FA

0,5 g de $[\text{F}_p^+][\text{B}(\text{Ph})_4]$ (1 mmol) foi dissolvido em 150 g de tolueno. A seguir adicionou-se 0,14 ml de 2FA (1,2 mmol). Deixou-se agitar 3 h à T. amb., até reagir a 2FA. Foi isolado 34 mg de 2,5-difenil-pirazina (25% de rendimento em relação à 2FA) e $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Nenhuma fração que pudesse ser um complexo de ferro-azirina foi isolado.

2.3.7.3. Reação de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ com 2FA

2.3.7.3.1. Em diclorometano

0,425 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (2 mmol) foram dissolvidos em 40 ml de CH_2Cl_2 . A seguir adicionou-se 0,35 ml de 2FA (3 mmol). Com agitação à T. amb. acompanhou-se a reação no espectro i.v. durante 24 h. Não houve praticamente reação.

2.3.7.3.2. Em THF

0,425 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (2 mmol) foram dissolvidos em 40 ml de THF. Adicionou-se, a seguir, 0,35 ml de 2FA (3 mmol) e agitou-se à T. amb. até reagir toda a azirina (48 h). Evaporado o solvente em bomba de vácuo o resíduo foi cromatografado, sob atmosfera de argônio, em coluna de sílica gel (S.G.60), usando tolueno como eluente. O volume das frações coletadas foi de 50 ml. Retirou-se, na 3a. fração, 3 mg de uma substância orgânica identificada como sendo 2,5-difenil-pirrol (-1% de rendimento). A identificação foi feita por PF (143°C) (lit. $142-144^\circ\text{C}$). Dados espectroscópicos Anexo I, Fig. 20, i.v. (KBr) $\nu(\text{N-H})$ 3430 cm^{-1} . Separou-se ainda $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e a maior parte de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Grande parte da massa não saiu da coluna com eluente de HCCl_3 e MeOH (25%), constituindo-se em uma massa escura e polimérica.

2.3.7.3.3. Em metanol seco

0,212 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (1 mmol) e 0,25 ml de 2FA (2 mmol) foram agitados em 20 ml de metanol seco durante 5 h. Na reação forma-se um precipitado amarelo (70 mg) (30% em relação à 2FA) e que foi identificado como 2,5-difenil-pirazina. PF = 195,5-196°C (literatura: 196°C) e i.v. (KBr) Anexo I, Fig. 15. ^1H RMN (CdCl_2) Anexo I Fig. 16 δ 9,2 (s) (2H), δ -8,2 (m) (4H), δ -7,6 (6H), CHN ($\text{C}_{80,12}$ $\text{H}_{5,33}$, $\text{N}_{11,74}$) (teórico: $\text{C}_{82,76}$, $\text{H}_{5,17}$, $\text{N}_{12,07}$). Isolou-se também 88 mg de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (50% em relação ao $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ inicial) identificado por i.v. Havia também a presença de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ e um composto orgânico de PF 133-140°C (pequena quantidade).

Repetiu-se a experiência em metanol usando 0,531 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (2,5 mmol) e 0,6 ml de 2FA (5 mmol). Após 48 h de agitação filtrou-se a mistura, isolando-se 150 mg de 2,5-difenil-pirazina (25,8% de rendimento em relação à 2FA). Evaporou-se o filtrado em bomba de vácuo e extraiu-se o resíduo com CCl_4 . Foram obtidos 370 mg de um composto de PF (133°C-138°C) (OAM-054-02). Nesta operação também foi isolado $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (50% em relação ao $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$). A cromatografia em camada delgada de OAM-054-02 (em S.G.60 PF) mostrou que era uma mistura de 3 componentes. O componente de maior RF ocorrendo em maior quantidade. Fez-se a cristalização com HCCl_3 /éter de petróleo, obtendo-se cristais claros de PF (133,2-135,8°C). Em cromatografia de camada delgada continuam a aparecer as duas manchas, sendo que a de menor RF vai

aumentando gradativamente de intensidade quando se deixa a substância em solução por algum tempo antes de aplicar na placa.

A cromatografia em placa preparativa de sílica gel (S.G.60 PF) e eluente $\text{HCCl}_3/\text{MeOH}$ (30%) foi tentada para se obter uma fração pura. Mas isto não foi possível. Fez-se nova cristalização ($\text{HCCl}_3/\text{éter de petróleo}$) obtendo-se cristais que denominamos por OAM-054-02f. Dados de análise: Anexo I, Fig. 18, 19, 20 CHN ($\text{C}_{50,87}$, $\text{H}_{6,68}$, $\text{N}_{5,75}$) ^1H RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OH}$) δ 7,6 (s), δ 3,9 (s), δ 3,2 (s). i. v. (KBr) e espectro de massa com moléculas $m/e = 281$. Fez-se uma análise do teor em ferro seguindo o método descrito em (73, pág. 32) e concluiu-se que o composto não possui este elemento.

2.3.8. Reação de FeCl_2 anidro (Merck) com 2FA

2.3.8.1. Em THF

0,127 g de FeCl_2 (1 mmol) foi dissolvido em 25 ml de THF seco e degaseado e adicionou-se a seguir 0,5 ml de 2FA (4 mmol). A 2FA foi adicionada lentamente à T. amb. A reação começa imediatamente, o que é evidenciado pela mudança de cor até atingir uma coloração verde-escuro. Após 20 min. toda a azirina havia reagido. Evaporou-se o solvente com bomba de vácuo, obteve-se uma substância verde-escura. Dissolvido em HCCl_3 a cor inicialmente verde vai se tornando marron e forma um precipitado pulverulento. Com outros solventes tam-

bém ocorre fenômeno semelhante, sendo mais rápido em solventes mais polares como MeOH, EtOH, HCCl_3 , THF. A substância se decompõe, antes de fundir, em torno de 78°C . Dados de análise: Anexo I, Fig. 21, 22. i.v. (KBr) Absorção larga e complexa entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. CHN ($\text{C}_{40,41}$, $\text{H}_{4,08}$, $\text{N}_{6,39}$).

2.3.8.2. Em Benzeno

Foi feita a reação em benzeno seguindo o mesmo procedimento acima. A reação é mais lenta, ocorrendo em 16 h. Forma-se também o mesmo complexo verde-escuro.

2.3.8.3. Em THF e posterior hidrólise

1,27 g de FeCl_2 (10 mmol) foi dissolvido em 100 ml de THF e a seguir 5 ml de 2FA (40 mmol) foi adicionado lentamente. Deixou-se agitar 24 h e evaporou-se o solvente em bomba de vácuo. Para provocar a hidrólise adicionou-se água ao resíduo continuando a agitação por mais 24 h. A seguir foi feita a extração com CH_2Cl_2 obtendo 4,8 g de extrato que foi cromatografado em coluna de sílica-gel (S.G.60) e eluente o THF. Foi isolado OAM-036-01 (0,64 g ou 14% em relação à 2FA). Esta substância foi identificada como sendo 2,5-difenil-pirazina (dados como na Fig. 15, 16, 17). A outra fração mostrou ser ainda uma mistura e fez-se nova cromatografia usando como eluente uma mistura de benzeno/hexano (20%). As frações foram coletadas com 80 ml de volume. Inicialmente elui uma solução intensamente colorida de azul e cuja evaporação resultou em apenas 2 mg de resíduo. As frações 3, 4, 5 fo-

ram juntadas com o código OAM-036-03-2f₄ (0,46 g ou 10% da a-zirina reagida). Os dados de análise são apresentados no Anexo 1, Fig. 23, 24. i.v. (KBr) (N-H) 3435, CHN (C_{85,70}, H_{5,98}, N_{5,97}), os valores calculados são (C_{87,7}, H_{5,94}, N_{6,39}), espectro de massa com m/e = 219 e PF (144,7-145,3°C) (literatura: 142-144°C). Estes dados correspondem ao 2,5-difenil-pirrol.

A maior fração coletada (OAM-036-03-2f₁₀) (2 g) é ainda uma mistura. Fez-se então a cromatografia em placa preparativa (S.G.60 PF) usando CCl₄ como eluente. 4 faixas foram coletadas sendo a de maior RF a substância de cor azul intensa (-1 mg), a qual se apresentou instável pois descoloriu à luz e à T. amb. A outra faixa, OAM-036-1PP-1 foi pura e representou 7% da massa aplicada nas placas (76 mg). Foi identificada pelo ¹H RMN e PF como sendo a 2,5-difenil-pirazina. A 3a. faixa ainda era uma mistura (OAM-036-1PP-3). No ponto de aplicação permaneceu 50% da massa aplicada e não foi possível fracioná-la, sendo de aspecto escuro e polimérico. Além destas 4 faixas coletadas apareciam ainda em torno de 10 quando se observou as placas na luz u.v., com pequena intensidade.

A 3a. fração (OAM-036-1PP-3) foi aplicada em placas de alumina (Al 60 PF) usando benzeno/acetona (2%) como eluente. 6 faixas foram coletadas e nenhuma delas foi suficientemente pura para se fazer análise. A fração principal foi novamente cromatografada em placas de alumina (Al 60 PF) dando uma fração OAM-036-PP_{Al}-I. Esta foi aplicada novamente em placas de sílica-gel (S.G.60 PF) produzindo duas frações:

uma pura (13,7 mg) OAM-036-2PP-2 (menos de 1% do material aplicado no início da cromatografia de placa). Os dados de análise: Anexo I, Fig. 25, 26, 27. P.F. (-104°C).

Estes dados não foram suficientes para se atribuir uma estrutura a esta substância. Pelo pico molecular $m/e = 351$ pensa-se que seja um trîmero da 2FA.

2.3.8.4. Reação de FeCl_2 , em quantidade catalítica, com 2FA em THF

12,7 mg de FeCl_2 (0,1 mmol) e 1,2 ml de FA (10 mmol) foram agitados à T. amb. em 10 ml de THF. Acompanhou-se a reação pelo espectro de i.v., observando a banda de estiramento C=N da 2FA (1740 cm^{-1}). Em 72 h de agitação a maior parte da azirina não havia reagido. Decidiu-se colocar gradativamente mais FeCl_2 até termos uma relação que permitisse a reação total da 2FA. Isto foi conseguido quando a relação de FeCl_2 e 2FA foi 1:6 (relação molar). O resultado da reação foi semelhante aos anteriores, não se achando um meio adequado de se identificar o complexo formado com o ferro.

2.3.9. Reação de ferroceno com 2FA em benzeno

0,186 g de ferroceno (1 mmol) e 0,25 ml de 2FA (2 mmol) foram agitados em 15 ml de benzeno seco e degaseado. Deixou-se agitar à T. amb. durante 4 dias. Neste tempo não houve reação. Deixou-se, então, 8 h em refluxo e igualmente não houve reação.

2.3.10. Preparação de $(2,2'\text{-dipy})_2\text{FeCl}_2$ e sua reação com 2FA

0,127 g de FeCl_2 (1 mmol) foi dissolvido em 50 ml de THF e 0,312 g de 2,2'-dipy (2 mmol) foi dissolvido em 20 ml de THF. Sob constante agitação a solução de 2,2'-dipy foi adicionada lentamente à solução de FeCl_2 . Terminada a adição do ligante dipy adicionou-se 0,25 ml de 2FA (2 mmol). Não houve reação à T. amb. após 72 h de agitação e nem com mais 24 h de refluxo.

2.3.11. Preparação de $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ e sua reação com 2FA

0,127 g de FeCl_2 (1 mmol) foi dissolvido em 50 ml de THF e 0,156 g de 2,2'-dipy em 20 ml de THF. A segunda solução foi adicionada gota a gota à solução de FeCl_2 . A seguir foi adicionado 0,25 ml de 2FA (2 mmol). Não ocorreu reação após 72 h de agitação à T. amb. e 24 h de refluxo.

2.3.11.1. Reação de $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ com 2FA em metanol

Preparação de $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ como em 2.3.11. O complexo obtido foi misturado com metanol e a seguir adicionou-se 0,25 ml de 2FA (2 mmol) e deixou-se agitar. Ocorreu uma transformação lenta e o produto isolado foi apenas a 2,5-difenil-pirazina.

2.3.12. Preparação de glioxal-bis(t-butilimina)
(GBI) (61,62)

14,6 g de t-butilimina (0,2 mol) foi adicionado gota a gota a 14,5 g de glioxal (0,1 mol) aquoso 40%, previamente esfriado a 0°C, em banho de gelo. Terminada a reação filtrou-se os cristais brancos que foram dissolvidos em éter etílico. A seguir colocou-se MgSO₄ anidro, na solução, como agente dessecante. Após uma noite fez-se a filtração e processou-se a evaporação do éter-etílico até aparecerem os primeiros sinais de cristalização que se completa à baixa temperatura. Foram coletados 8 g (~50% de rendimento em relação ao glioxal). PF: 36-39°C (literatura: os mesmos valores). Dados espectroscópicos: Anexo I, Fig. 28.

2.3.13. Preparação de glioxal-bis(t-butilimina)-
dicloroferro^{II} (63) (GBI) FeCl₂

0,8 g de FeCl₂ (6,4 mmol) e 2,12 g de glioxal-bis(t-butilimina) (10,2 mmol) foram reagidos em 50 ml de benzeno. Os cristais inicialmente formados, foram recristalizados em benzeno/acetona, sendo coletados 1,8 g de (GBI)FeCl₂ (94% de rendimento em relação ao FeCl₂. i.v. (KBr) Anexo I, Fig. 28A.

2.3.14.1. Reação de (GBI)FeCl₂ com 2FA em THF

1,18 g de (GBI)FeCl₂ (4 mmol) foram dissolvidos em 60 ml de THF e a seguir 0,95 ml de 2FA (8 mmol)

foram adicionados gota a gota. A agitação continuou até reagir toda a 2FA (20 h). A análise dos produtos mostrou termos a mesma mistura complexa de compostos instáveis em solução como em reações anteriores e que o principal produto orgânico foi resultado da polimerização da 2FA. Outro produto detectado foi a 2,5-difenil-pirazina.

2.3.14.2. Reação de glioxal-bis(t-butilimina)
com 2FA na presença de (GBI)FeCl₂
em quantidade catalítica

3 ml de 2FA (25 mmol) foi agitado em benzeno com 4 g de glioxal-bis(t-butilimina) (25 mmol) e com 73,7 mg de (GBI)FeCl₂ (0,25 mmol) durante 24 h. A reação praticamente não ocorreu. Adicionou-se gradativamente mais (GBI)FeCl₂ até atingir o total de 2,5 mmol deste complexo. Agitando por mais 24 h a 2FA não havia reagido totalmente. Adicionou-se, então, 10 ml de metanol e deixou-se agitar 24 h, até reagir toda a 2FA. Evaporaram-se os solventes e a mistura reacional foi cromatografada em coluna, usando sílica S.G.60 e mistura de tolueno/n-hexano (20%) como eluente inicial. HCCl₃ foi usado para aumentar a polaridade. Foram coletadas 55 frações de 50 ml sendo que as únicas frações puras foram as que continham a 2,5-difenil-pirazina (380 mg) (~13% em relação à 2FA).

Após a fração 36 começaram a sair da coluna pequenas quantidades de substâncias de aspecto oleoso e que aplicadas em placas de cromatografia de camada delgada a-

penas expandiam sobre a placa não podendo ser mais fracionadas.

2.3.15. Reações de acetilacetato de Fe^{II} ($(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}$) ou bis(ciclopenta-2,4-dionato) Fe^{II} com 2FA

2.3.15.1. $(\text{acac})_2\text{Fe} + 2\text{FA}$ em THF

0,254 g de $(\text{acac})_2\text{Fe}$ (1 mmol) e 0,25 ml de 2FA (2 mmol) foram agitados em THF durante 18 h à T. amb. Nestas condições a reação não ocorreu. Fez-se, a seguir, um refluxo de 20 h. Após este tempo toda a 2FA havia reagido. Evaporou-se o THF com bomba de vácuo e dissolveu-se o resíduo em a cetona. Feita a filtração adicionou-se água até precipitar a substância OAM-048-01 (0,185 g com 93% de rendimento em relação à 2FA). PF achado (152,3-153,8°C) (literatura: 152-154°C). Dados de análise: Anexo I, Fig. 29, 30, 31. i.v. (KBr) $\nu(\text{N-H})$ 3290 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1625 cm^{-1} . ^1H RMN δ 2,1(s) (3H), δ (2,6) (s) (3H), δ 7,5(s) (5H), δ 6,6(d) (1H), δ -9,3 (1H). Espectro de massa: m/e = 199. CHN (obtido: C_{77,85}, H_{6,56}, N_{6,98}) (calc.: C_{78,39}, H_{6,53}, N_{7,03}).

2.3.15.2. $(\text{acac})_2\text{Fe} + 2\text{FA}$ em metanol

A mesma reação foi realizada em metanol. A reação ocorre em menos de 10 h à T. amb. Isolou-se o mesmo pirrol como na reação 2.3.15.1 com 52% de rendimento em relação à 2FA. Produziu também 2,5-difenil-pirazina, com 35% de rendimento em relação à 2FA. A identificação dos produtos foi

feita com base no PF, espectro i.v. e ^1H RMN.

2.3.15.3. $(\text{acac})_2\text{Fe}$ + acetilacetona + 2FA
em THF

2,54 mg de $(\text{acac})_2\text{Fe}$ (0,01 mmol) foram adicionados a uma mistura de 0,4 ml de acetil-acetona (4 mmol) e 0,5 ml de (2FA) (4 mmol). Deixado agitar por 72 h à T. amb. a 2FA só havia reagido em pequena proporção.

Capítulo III

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Preliminares

No capítulo I procuramos mostrar, através da literatura, o comportamento de 1-azirinas diante de complexos de metais de transição. Reconheceu-se logo sua grande utilidade como reagentes básicos em sínteses orgânicas, principalmente heterociclos. As reações térmicas e fotoquímicas já eram conhecidas quando, em 1975, se induziu a reação de 2FA com CuBr_2 (26). Este foi, na verdade, o marco inicial de uma nova pesquisa com as 1-azirinas.

Fazendo uma análise da literatura, constata-se que o produto ou os produtos das reações de 1-azirinas, induzidas ou catalisadas por metais, dependem do metal usado, do diferente complexo deste metal, dos substituintes da 1-azirina, da presença de um outro ligante na reação, das condições do experimento e também do solvente. Todos estes fatos abriam um grande leque de possibilidades para a realização de novos trabalhos.

Em nosso trabalho, optamos por compostos de ferro, que seria o elemento indutor de reações com 2FA. Ao iniciarmos a pesquisa, em meados de 1978, dois trabalhos haviam sido publicados utilizando compostos de ferro, tratando da reação de 2FA na presença de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (34,35). Posteriormente surgiram outras publicações usando o mesmo complexo de ferro, sob diver-

sas condições, variando-se também os substituintes do anel de 1-azirina (36,37). Recentemente, Alper e Sakakibara (49) publicaram um trabalho quando usaram o complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e diversas 1-azirinas. Em todos estes trabalhos foram isolados diversos compostos orgânicos, com baixo rendimento e também complexos com fragmentos da 1-azirina original. Para explicar a formação dos diversos produtos, os autores postularam um complexo intermediário 1-azirina-ferro, que nunca foi isolado. No primeiro trabalho de Alper fala-se na complexação π pela dupla ligação da 1-azirina ao metal, mas nos trabalhos posteriores a explicação envolve o complexo ferro-nitrogênio através do par livres do nitrogênio. A ruptura do anel na ligação simples C-N é o próximo passo, com a conseqüente formação do intermediário nitreno coordenado ao ferro. No trabalho de Alper e Sakakibara (49), admite-se um outro complexo intermediário, a aziridina-ferro (CVIII) que também não foi isolado.

A nossa pesquisa visava, inicialmente, detectar e isolar complexos de ferro-azirina com o anel azirínico intacto ou aberto. Até então se conheciam apenas complexos deste tipo com o metal paládio e platina (46). Mais tarde foi isolado um outro complexo com o zinco onde o anel da 1-azirina permanece fechado (47). A extensa química dos complexos de ferro com ligantes nitrogenados (8) e em especial os complexos estáveis que foram sintetizados com ligantes heterocíclicos nitrogenados (10) justificava a pesquisa da 2FA com os compostos de ferro. Para evitar decomposições causadas pela presença de oxigênio e umidade as reações e demais operações de laboratório

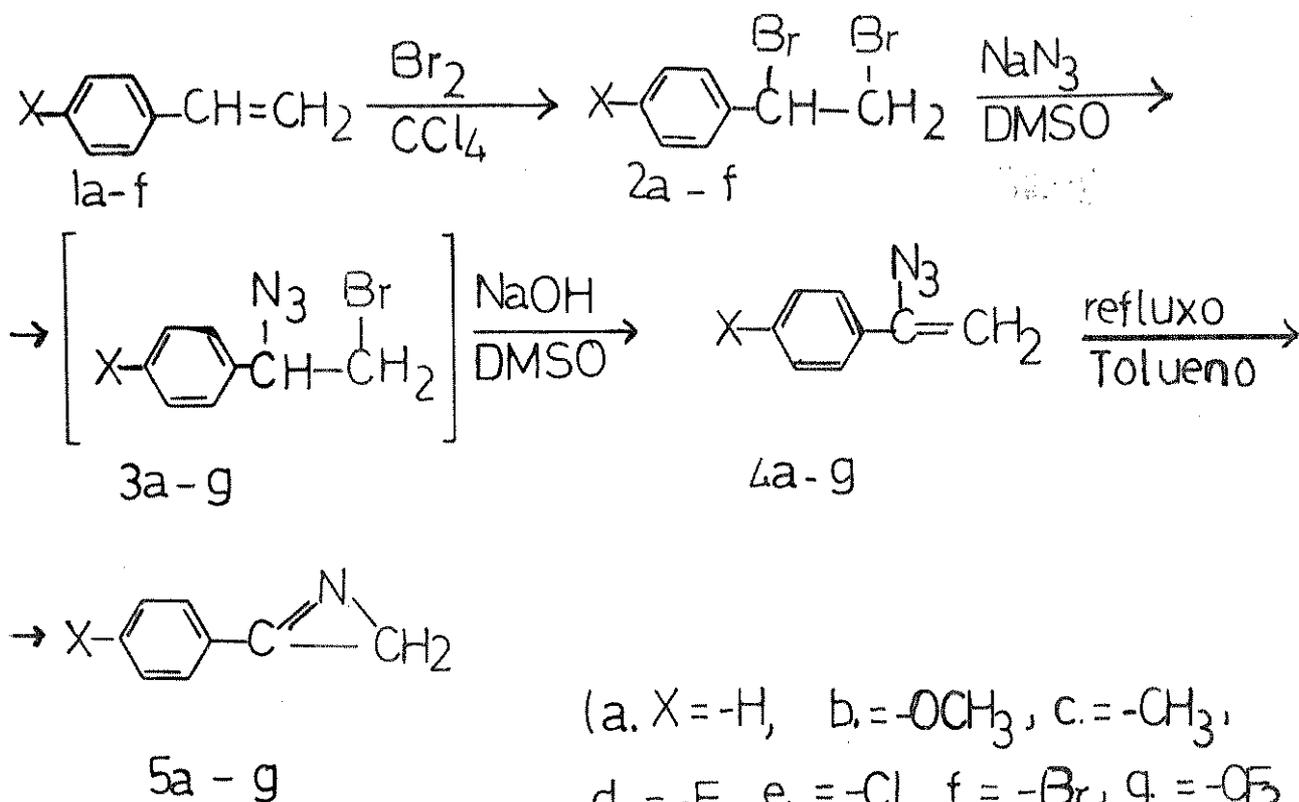
foram realizadas em atmosfera de argônio e em solventes secos e degaseados.

3.2. Discussão e comentários sobre as reações realizadas

3.2.1. Método geral de obtenção de 1-azirinas

Com o crescente interesse pelas 1-azirinas como reagentes de partida para muitas reações de sínteses orgânicas, por via térmica ou fotolítica e, mais recentemente, por indução através de metais de transição, desenvolveu-se um método conveniente e geral de síntese de diversas 1-azirinas (55) conforme o esquema 12.

esquema (12)

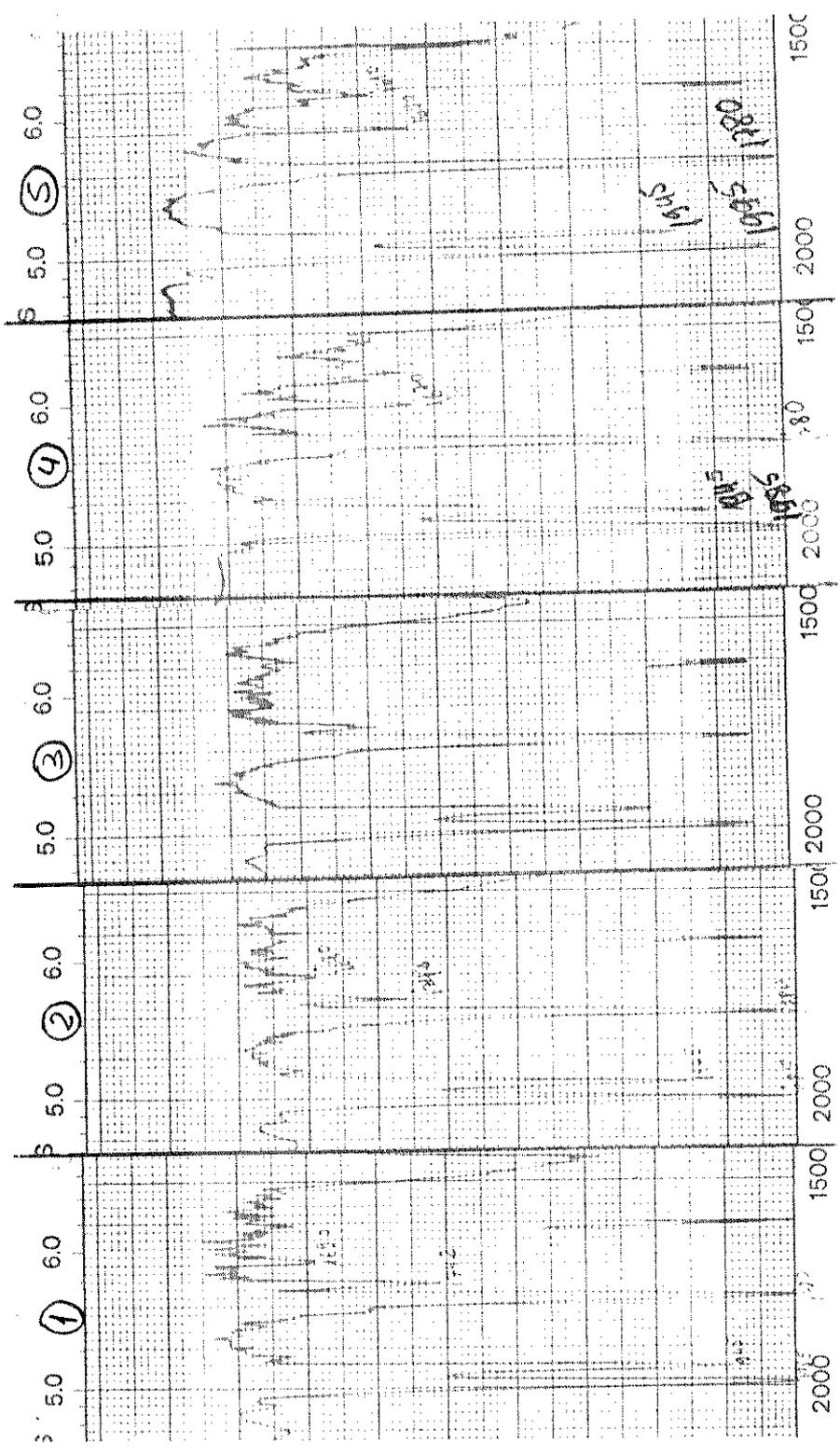


Na síntese de 2FA obtivemos um rendimento ca. de 72% o que melhora em 9% o rendimento descrito na literatura (63%). Este fato pode ser atribuído a uma destilação em temperatura mais baixa, 38-39°C contra 58-58,5°C descritos na literatura, evitando a rápida polimerização que ocorre com a 2FA em temperaturas mais elevadas.

3.2.2. Reação de 2FA com $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ em THF e sob atmosfera inerte

Tendo em vista o nosso objetivo, detectar e isolar complexos de ferro com 1-azirina, acompanhou-se a reação no espectro i.v.. Se houvesse a formação de um complexo através da ligação N-Fe, esperaríamos um novo estiramento C=N com frequência mais alta (46) e também alguma modificação nos estiramentos CO do complexo de ferro usado. Nada disto pôde ser observado como mostra a seqüência 1. Observou-se apenas o desaparecimento do estiramento C=N na frequência de 1740 cm^{-1} e o aparecimento de novas bandas na região das duplas ligações. Isolou-se praticamente todo o complexo de ferro colocado na reação e não se isolou nenhum produto de reação com a 2FA.

Deve-se notar que Alper (49), em trabalho semelhante usando benzeno seco como solvente, isolou 2,5-difenilpirazina (39% de rendimento) e um tetrâmetro não identificado, após agitação de 41 h à T. amb. Fazendo a reação a 40°C, isolou a pirazina (6% de rendimento) e ciclopentadiona-dímero (CVI) com 28% de rendimento, baseado no consumo do complexo de ferro. A formação da dicetona só é possível por ruptura oxi-



SEQUÊNCIA 1. 2FA + [CpFe(CO)₂]₂. Observa-se o desaparecimento da banda a 1742 (C=N) e ficam inalteradas as absorções do complexo.

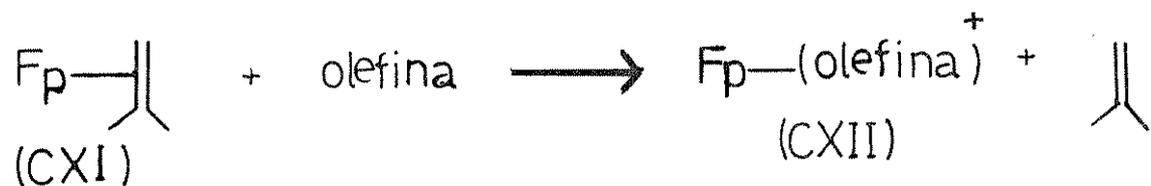
dativa dos intermediários propostos (esquema 11). Para criar estas condições, Alper trabalhou a mistura reacional em contato com o ar. O nosso trabalho foi realizado inteiramente sob atmosfera inerte e talvez este seja o motivo de não termos isolado a dicetona. Além disso o solvente era diferente.

Como a reação do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com 2FA não produziu nenhum complexo procurou-se trabalhar com seus derivados imediatos. Dois deles podem ser obtidos facilmente. A redução, com o amálgama Na/Hg produz o ânion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ (F_p^-) em THF e a oxidação, por diversos métodos, produz o cátion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ (F_p^+). Discutiremos inicialmente as reações de 2FA com F_p^- e depois as reações da 2FA com F_p^+ .

3.2.3. Reações de 2FA com $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$

A preparação dos complexos catiônicos com olefinas complexadas através da ligação dupla ($[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{olefina})]^+$) já era bem conhecida através de troca do isobutileno com plexado com outra olefina (64) conforme o esquema 13.

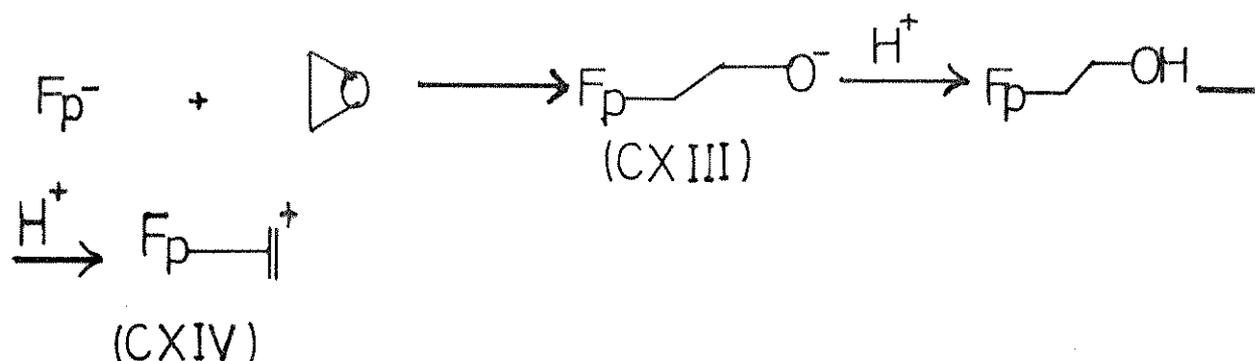
esquema (13)



Rosenblum e col. (65) usaram F_p^- para a redução de

epóxidos a olefinas (esquema 14). A reação é estereoespecífica com retenção da configuração e pode ser feita na presença de outras funções redutíveis como aldeídos e ésteres, segundo os autores.

esquema(14)



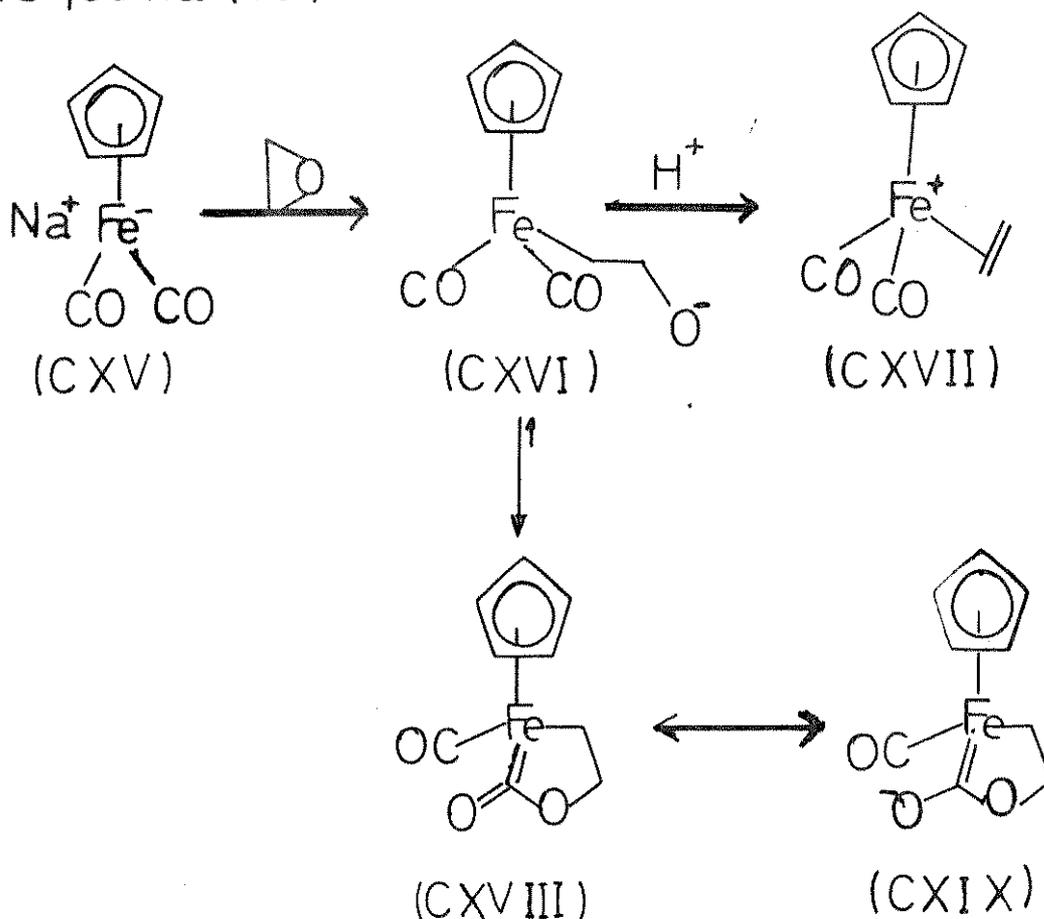
O complexo catiônico (CXIV) pode ser precipitado na forma de um sal e a sua decomposição é feita com NaI obtendo-se FpI e a olefina desejada.

Mais tarde, Rosenblum e col. (66), mostraram que o intermediário aniônico (CXIII) existe preferencialmente na forma de lactona (CXVIII) como representado no esquema (15).

A substituição de FpNa por FpLi acelera o processo de abertura do anel epóxido e a reação global não muda se a reação é feita a 0°C , seguida imediatamente de acidificação com HBF_4 , precipitando o sal complexo de ferro-olefina. Mas se deixada a reação por 5h a 25°C produz-se um sal dinuclear com dois estereoisômeros (CXX) tal como no esquema 16.

O isômero trans foi isolado como produto principal e tem as bandas de estiramento CO, em CH_2Cl_2 , com as frequências 2040 (w), 2020 (s), 1855 (m) cm^{-1} .

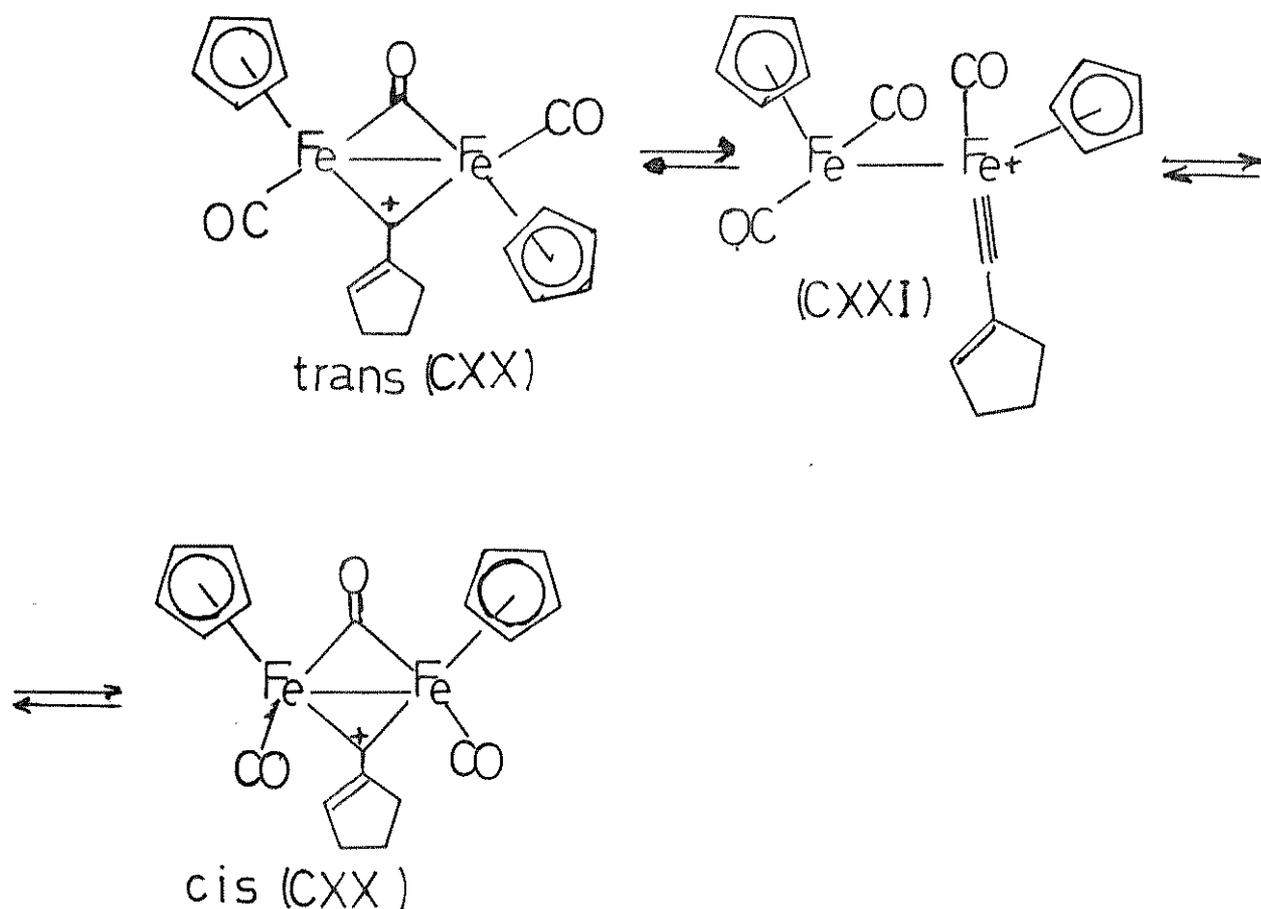
esquema (15)



Estes trabalhos de Rosenblum motivaram o nosso estudo da reação do F_p^- com 2FA. Esperávamos a abertura do anel da azirina semelhante ao que aconteceu com o epóxido (esquema 15) e a formação de um complexo com inserção de um CO. Mas tal complexo não foi isolado.

Pela seqüência 2 de espectros i.v. pode-se observar que a reação ocorre com a formação de algum intermediário devido à banda a -1880 cm^{-1} demorar a desaparecer. O complexo, todavia, não tem estabilidade suficiente para poder ser separado dentro das técnicas usadas em nosso trabalho.

esquema (16)



Com o decorrer do tempo da reação, as bandas de estiramento CO do complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ são as únicas que se observam com clareza. Este complexo é um produto de oxidação do F_p^- e portanto deve ter havido alguma redução da 1-azirina. Sabe-se que a redução de 1-azirinas por LiAlH_4 produz aziridinas (67,68) se não houver a abertura do anel. Deve-se notar que uma pequena quantidade de substância foi isolada e os dados espectroscópicos indicam a existência de uma ligação N-H em sua estrutura. Mas as diversas separações cromatográficas não foram reprodutivas, assim a quantidade isolada foi tão pe

quena que não pôde ser identificada (item 2.4.5).

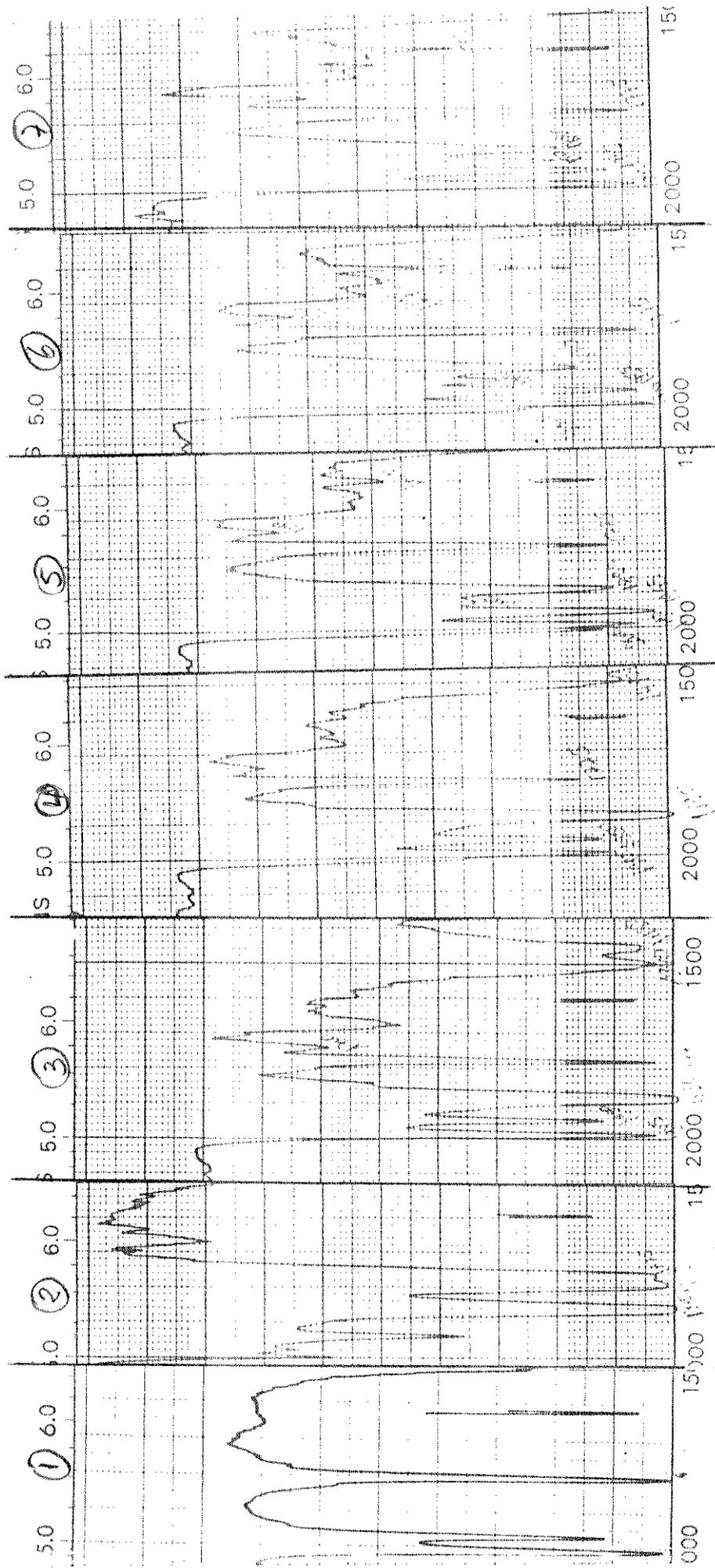
A seqüência 2, apresentando os espectros i.v. dá uma idéia da transformação que ocorre com a estrutura F_p^- até formar o complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ que foi isolado na separação por cromatografia.

Nas diversas separações cromatográficas realizadas notou-se que o material orgânico proveniente da transformação da 2FA era, em grande parte, polimérico, impossível de ser isolado e identificado pelos métodos usuais de separação. A reação foi repetida várias vezes, inclusive à baixas temperaturas (-78°C) mas os resultados sempre foram os mesmos. Isto nos levou a fazer reações usando o cátion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ (F_p^+), um produto de oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.

3.2.4. Reações de 2FA com F_p^+

Realizada a oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ por FeCl_3 anidro adicionou-se a 2FA.

$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ é rapidamente oxidado, em diversos solventes, por Fe^{III} , como os compostos $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, FeCl_3 anidro. O produto de oxidação permite obter complexos do tipo $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{SCN}, \text{ONO}_2$) e $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{py}, \text{PPH}_3, \text{CO}, \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) (58). Estes compostos já eram conhecidos, mas as condições para obtê-los eram especiais com um longo tempo de reação. Meyer e col. (58) desenvolveram um método geral que não exige condições anaeróbicas e nem solventes secos. Em solventes coordenantes fortes, como

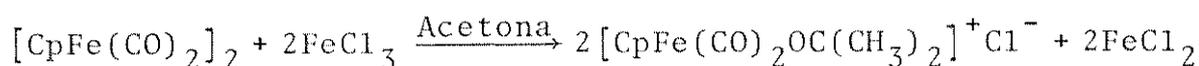


SEQUÊNCIA 2. Preparação do F_p - com Na/Hg e reação com 2FA. (1) THF + $[CpFe(CO)_2]_2$.
 (2) F_p - em solução. (3) Logo após adicionar 2FA. (4) até (7) reação de F_p - com 2FA com a formação do $[CpFe(CO)_2]_2$.

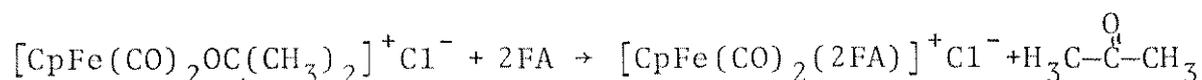
acetonitrila, pode-se isolar o complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)]^+$. Quando se usam solventes que coordenam fragilmente, como acetona, propõe-se apenas um intermediário $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)]^+$. A adição de ligantes aniônicos ou neutros, pode facilmente deslocar este solvente e formar um complexo novo.

Segundo os autores do trabalho citado, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ é um oxidante melhor do que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$. Usamos apenas FeCl_3 anidro, pois era o material disponível para nós. A reação e oxidação e a reação esperada pode ser expressa assim:

Reação 22

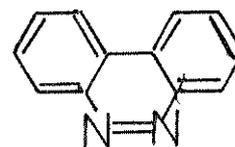
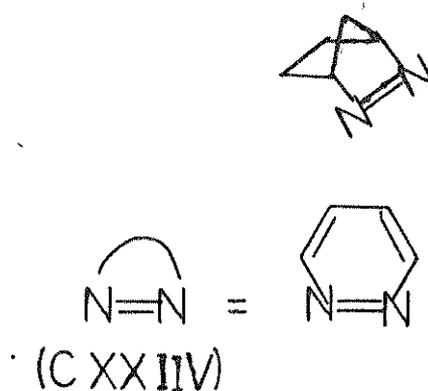
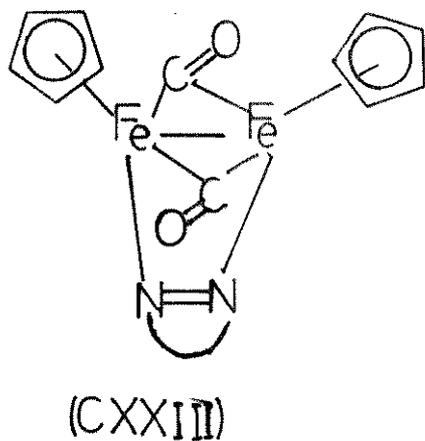


Reação 23



A presença do complexo intermediário de acetona foi detectada com estudos ^1H RMN (58), embora não fosse isolado, e como a ligação acetona-ferro é muito fraca, esperar-se-ia que a 2FA deslocasse a acetona e formasse o complexo.

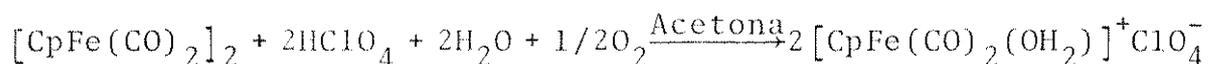
A nossa convicção estava também assentada num trabalho recente de M.N. Ackermann e col. (69) que obtiveram complexos do tipo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{N}=\text{N}]^+$ isolados como sais tetrafenilboratos ou como percloratos. O trabalho de Ackermann envolve inicialmente a formação de complexos binucleares com o azo-ligante atuando como ponte (CXXIII).



O complexo (CXXIII) é obtido por refluxo em benzeno de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e o ligante diazo (CXXIV). Posteriormente é feita a oxidação de (CXXIII) obtendo-se $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{N}=\text{N}]^+$ em que o ligante coordena só por um dos átomos de nitrogênio. O mesmo trabalho faz referência à obtenção de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{N}=\text{N}]^+$ de maneira mais conveniente e com bom rendimento, partindo de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OH}_2)]^+$. Este complexo intermediário, em que temos a coordenação de água, é obtido convenientemente pela oxidação de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ por oxigênio em solução de acetona e ácido fluorbórico aquoso (59). O meio ácido é necessário para obter-se a oxidação e é conveniente que o ânion seja do tipo não-coordenante. Pela não disponibilidade de $\text{HBF}_4(\text{aq})$ usou-

-se $\text{HClO}_4(\text{aq})$ em nosso experimento. A reação esperada pode ser resumida assim:

Reação 24



Reação 25

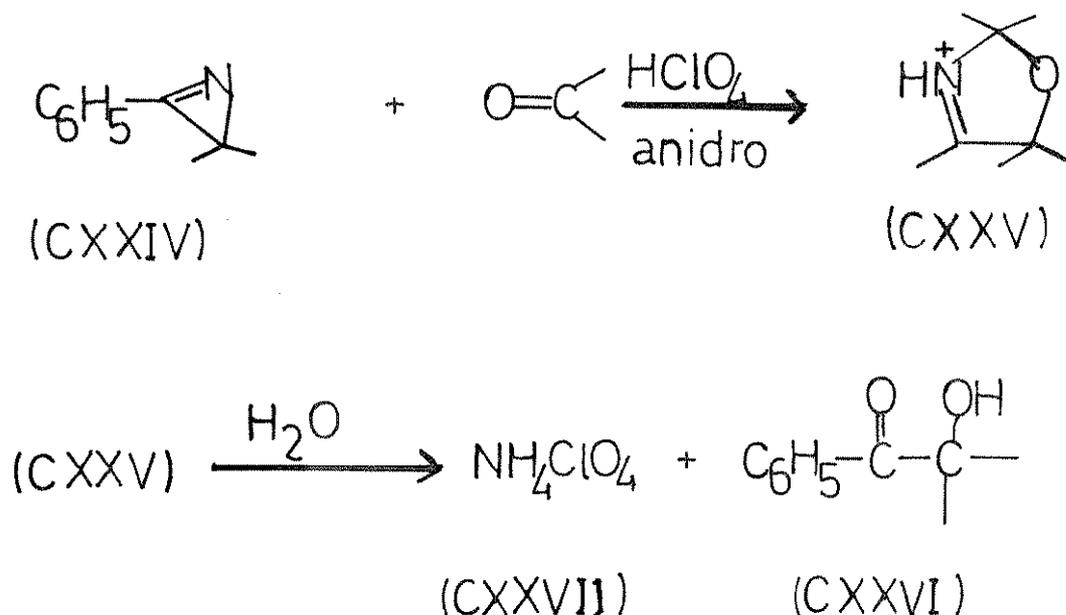


Na verdade, nem a reação 23 e nem a 25 deram o resultado esperado. Na primeira foi isolado apenas $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Na separação cromatográfica se obteve ainda uma pequena fração de substância não identificada mas que não era o complexo esperado pois não tinha carbonilas terminais. O rendimento foi muito pequeno e na tentativa de purificação, a substância sofreu outras transformações, não possibilitando a sua identificação. A mesma reação foi tentada usando THF como solvente e o resultado foi praticamente o mesmo.

A reação 25 também deu resultado negativo em relação à proposta feita. Obtivemos uma pequena porção de substância extremamente sensível ao ar, com duas carbonilas terminais próprias de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$, onde X é um ânion ou uma espécie molecular (59,69) (2065 cm^{-1} e 2025 cm^{-1}). Há ainda uma outra banda de absorção a 1710 cm^{-1} que poderia ser atribuída ao estiramento C=O ou C=N. No espectro de ressonância de próton aparecem sinais na região das fenilas e um sinal complicado entre 5,2-5,8 ppm. Devido à extrema sensibilidade ao ar desta

substância tornou-se muito difícil fazer outras análises que possibilitassem a sua identificação. Além disso, verificou-se, posteriormente, que o meio em que se fez a reação interferia, expandindo o anel da 2FA por inserção de C=O da acetona (CXXV) a posterior hidrólise deste ciclo produzindo benzil-dimetil-carbinol (CXXVI) e perclorato de amônio (CXXVII) conforme a reação 26 (22).

reação(26)



Antes de continuarmos o trabalho, fizemos testes para ver a influência do meio em que estávamos fazendo a reação, tanto a 23 quanto a 25. Na reação 23 havia Fe^{III} e Fe^{II} no meio. Os testes confirmaram que tanto o íon trivalente quanto o bivalente tem imediata ação sobre a 2FA e que o meio ácido do HClO_4 (aq) destrói o anel da azirina em qualquer dos solventes testados, e não apenas pela inserção do C=O da ace

tona (22). Concluiu-se, os métodos usados para produzir o F_p^+ , para uma reação "in situ" com a 2FA, não eram convenientes. Iniciou-se uma nova fase de experimentos, usando-se a espécie molecular $CpFe(CO)_2Cl$. Este complexo, em solução, tem um comportamento singular na presença de ligantes, como PPh_3 , pois reage rapidamente, mesmo no escuro e à T. amb., produzindo uma mistura da espécie covalente $CpFe(CO)(PPh_3)Cl$ e da espécie iônica $[CpFe(CO)_2(PPh_3)]Cl$ (70).

Para evitar o problema procurou-se substituir o cloro por um ânion volumoso, não coordenante, pois, com isto seria maior a possibilidade de precipitação de um complexo da reação de 2FA com F_p^+ . Prepararam-se as espécies $[CpFe(CO)_2][B(Ph)_4]$ e $[CpFe(CO)_2][Picrato]$. As reações posteriores com a 2FA foram problemáticas devido à pequena solubilidade destes complexos em solventes orgânicos comuns como benzeno, THF, tolueno, acetona e outros. Mesmo assim, a reação foi tentada isolando-se $[CpFe(CO)_2]_2$, proveniente da redução do F_p^+ e 2,5-difenil-pirazina, com pequeno rendimento (6%). A formação deste produto orgânico, induzida ou não por metal, será discutida mais adiante.

Uma publicação recente (74) sugere o uso de $AgBF_4$ como um excelente reagente para isolar F_p^+ e posteriormente reagir com ligantes doadores obtendo facilmente $[CpFe(CO)_2L]^+ BF_4^-$. Não se tentou este caminho, pois o reagente não estava disponível, embora o procurássemos.

Apesar do comportamento peculiar de $CpFe(CO)_2Cl$, quando em solução na presença de ligantes doadores, achou-se

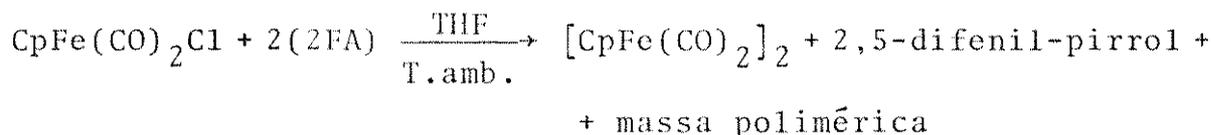
conveniente estudar o comportamento deste complexo diante da 2FA. Fizemos um estudo variando os solventes, pois já sabíamos que eles tinham grande influência sobre a velocidade da reação e também sobre a formação dos diversos produtos.

Usamos inicialmente dicloro-metano, um solvente essencialmente não-coordenante para realizar a reação. Sob agitação à T. amb. durante 72 h a 2FA praticamente não reagiu. Usando-se THF como solvente a reação se completou em menos de 72 h, com o completo consumo da 2FA, observado pelo desaparecimento do estiramento C=N a 1740 cm^{-1} . A análise dos produtos mostrou que a maior parte da azirina se polimeriza formando uma massa escura intratável. Uma grande parte do $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ se transforma em $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. O aparecimento deste produto na reação foi notado na banda de absorção do espectro i.v. a 1770 cm^{-1} . Esta banda nos deu, inicialmente, a falsa idéia de que havia 2FA coordenada ao ferro pelo nitrogênio, na reação. Sabe-se que o estiramento C=N de 1-azirinas coordenadas pelo N ao metal sofre um aumento na frequência de vibração na ordem de $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ (47). Tentou-se isolar o presumível complexo tomando todas as precauções para evitar o contato com o ar e a umidade. A cromatografia de coluna foi realizada cuidadosamente sob atmosfera de argônio e com solventes secos e degaseados. Esta operação nos permitiu isolar uma pequena quantidade de pirrol (~1% em relação à 2FA). Este composto já havia sido isolado por Alper e Prickett na reação de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com diversas 1-azirinas, com rendimento de 12,8% quando usaram a 2FA não substituída (34,35). A nossa identificação foi feita pelo ponto de fusão ($143\text{-}145^\circ\text{C}$) (literatura traz 143-

-144°C) (71)) e pelo espectro de massa com m/e igual a 219. O ponto de fusão corresponde ao 2,5-difenil-pirrol (35).

Dois complexos foram isolados ainda nesta cromatografia. O dímero $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e, em maior proporção, o reagente de partida $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. O fato de termos isolado o dímero nos possibilitou interpretar o sinal a 1770 cm^{-1} no espectro i.v. como sendo C=O ponte deste complexo e não 2FA coordenada como poderia parecer

Reação 27



O polímero (ou polímeros) que se forma nesta reação e em outras não foi identificado. Além de difícil separação, pois não se consegue retirá-lo em coluna de cromatografia com $\text{HCCl}_3/\text{MeOH}$ 75%, 25%, não se fizeram maiores estudos sobre ele. O aspecto aparente é de uma massa escura, completamente disforme e adesiva.

Sabe-se que a polimerização de 1-azirinas ocorre em diversas situações, principalmente quando não há impedimento estérico na posição 2 do anel. Hassner e Fowler postularam uma reação de adição através do par de elétrons livres do N na posição 2 de outra 1-azirina (72), conforme apresentado no esquema 17.

A 2FA usada em nosso trabalho é substituída na po

sição com uma fenila e por isso não podemos afirmar se o polímero formado, nas diversas reações induzidas pelo ferro, é de estrutura semelhante ou não àquela proposta por Hassner e Fowler (72). Sabemos apenas que a polimerização da 2FA ocorre com o tempo, principalmente a dimerização formando 2,5-difenil-pirazina, mesmo na ausência de outros reagentes e guardada em geladeira. Ocorre também rapidamente quando é aquecida em temperaturas acima de 90°C , não diluída em solventes. Quando dissolvida, o aquecimento, mesmo prolongado, com refluxo em benzeno, THF ou tolueno, não produz uma polimerização sensível.

esquema (17)



Tendo em vista a abertura do anel quando a 1-azirina coordena ao ferro, segundo os mecanismos propostos anteriormente (esquemas 3, 4, 5, 6, 7), cremos que os polímeros formados sejam de formação diversa da apresentada por Hassner e Fowler (72).

Através da experiência adquirida nas diversas reações realizadas pelo grupo que trabalha com a 2FA, neste Instituto de Química, já se sabia que os solventes protônicos tinham grande influência nas reações induzidas ou catalisadas por metais. Usou-se, então, metanol seco e degaseado para reagir a 2FA com $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ na proporção molar de 2:1. A rea-

ção se processou em menos de 10 h, tempo bem menor que a reação em outros solventes (-72 h). Formou-se um precipitado amarelo que foi identificado como a 2,5-difenil-pirazina e também foi isolado o dímero $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, um produto da redução de F_p^+ . Havia ainda $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ na mistura reacional e nenhum complexo de ferro com 1-azirina ou fragmento de 2FA foi notado. Isolou-se, contudo, um composto orgânico ou mistura orgânica, em pequena quantidade, e que pelo espectro de ^1H RMN apresentava grupos metoxila em sua estrutura. Com a finalidade de elucidar a estrutura deste composto orgânico repetiu-se a reação, usando maior quantidade de reagentes. O resultado foi semelhante e obteve-se considerável quantidade do componente orgânico, anteriormente referido, produto de transformação da 2FA, além da pirazina. As placas de cromatografia em camada delgada revelaram que havia pelo menos duas substâncias na mistura. Mas o ponto de fusão se deu em um intervalo relativamente pequeno (133,2-135,8°C). Tentou-se isolar os dois componentes através de placas de cromatografia preparativa. Os resultados não foram satisfatórios pois foram observados, na luz u.v., 9 faixas de substâncias. As quantidades coletadas foram tão pequenas que não se conseguiu analisar nenhuma das frações. Tendo em vista que a cromatografia em camada delgada dava só duas manchas, pode deduzir-se que a substância inicialmente presente sofre uma contínua transformação (ou decomposição) por ação do solvente e da interação com a fase estacionária da cromatografia. Outro teste que parece apoiar a hipótese da contínua transformação da substância de maior RF é o fato de o resultado ser diferente quando a amos-

tra é aplicada imediatamente após dissolvida e quando a amostra é aplicada 1 h após a dissolução. No primeiro caso observaram-se duas manchas bem distintas, com a de maior RF mais forte, mais nítida, dando a impressão de substância pura e no segundo caso a mancha que aparece na região de RF menor, torna-se mais intensa e já aparecem sinais em regiões intermediárias e no ponto de aplicação. Esta tendência torna-se mais acentuada à medida que se deixa transcorrer mais tempo com a amostra em solução.

Com o restante da amostra não aplicada em placas de cromatografia, optou-se por uma purificação através da cristalização em HCCl_3 /Éter de Petróleo. Nesta operação, repetida duas vezes, conseguiu-se isolar cristais brancos de PF 133,2-133,4°C, que receberam o código OAM-054-02f. Embora tenhamos os dados analíticos como i.v., ^1H RMN, m/e, análise elementar (pág. 51, capítulo II) não se conseguiu atribuir uma estrutura adequada para a substância. Nem mesmo podemos ter certeza se a substância isolada é de fato um produto direto da reação ou já uma transformação posterior devido às diversas operações usadas na purificação. Fez-se também uma análise quantitativa de ferro, seguindo o método descrito por De Paoli (73), quando se comprovou a ausência deste metal, confirmando tratar-se, na verdade, de um composto orgânico e não de um organo-metálico. Esta comprovação era necessária, pois o comportamento instável deste composto poderia sugerir algum complexo, idéia ainda reforçada pelos dados da análise elementar que deram um total de CHN igual a 63,28%. Entre os elementos que estão faltando para completar os 100% pode estar o

oxigênio, o que confirmaria ainda mais a presença da metoxila no composto.

3.2.5. Reações de 2FA com FeCl_2 (anidro)

Em alguns experimentos, descritos no Ítem 2.4.6, foi usado FeCl_3 para oxidar $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ a fim de obter F_p^+ . A reação com 2FA foi realizada in situ, com a presença provável de Fe^{III} e, certamente, Fe^{II} . A presença de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FeCl}_2)$ e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{FeCl}_3)$ deveria ser responsável por alguma ação sobre a 2FA. Haletos simples de Pt, Pd e, mais recentemente, Zn foram usados para obter complexos onde l-azirinas permanecem coordenadas ao metal, com o anel intacto (46,41). No entanto, não há referências na literatura sobre as reações de cloretos de ferro com l-azirinas.

Nossos primeiros experimentos foram realizados com a finalidade de testar as melhores condições da reação. Esta ocorreu em benzeno e em THF com grande facilidade à T. amb. O tempo de reação em THF foi de 45 minutos e em benzeno foi 16 h usando-se nos dois casos as mesmas proporções de reagentes, ou seja, 4 mol de 2FA para 1 mol de FeCl_2 . O produto da reação é uma mistura complexa de coloração verde-escuro, que se decompõe continuamente quando em solução nos diversos solventes onde se dissolve (THF, HCCl_3 , MeOH, Tolueno, acetona) mesmo sob atmosfera inerte. A decomposição é notada pela formação persistente de um precipitado marron sobre as paredes dos recipientes. Em HCCl_3 e MeOH se decompõe rapidamente. Isolou-se, assim mesmo, uma substância verde-escura, instável ao

ar, paramagnética e sem ponto de fusão definido, pois ocorre decomposição ao aquecimento (-78°C).

Os dados espectrais de i.v. mostram uma região com larga absorção em torno de 1600 cm^{-1} e a presença de fenilas mono-substituídas na região de $760\text{-}680\text{ cm}^{-1}$. Estes dados permitem sugerir a existência de um complexo Fe-azirina com o anel da 2FA aberto. Não se sabe como rompe o anel e qual é a estrutura dos ligantes provenientes da azirina, uma vez que não se conseguiu dados de ressonância de próton ou de ^{13}C . A absorção no espectro de i.v., na região de 1600 cm^{-1} deve-se à presença da fenila, podendo também dever-se ao estiramento das ligações duplas C=N (63 - pág. 20) ou à duplas C=C. A análise elementar de CNH deu um resultado total de 75,04%, o restante deve ser ferro e cloro. Pelo fato de não sabermos qual é o fragmento de azirina ligada ao ferro, não se conseguiu identificar o complexo formado. Quando se admite que a estrutura da 2FA transformada mantém a mesma relação C,N,H que a azirina original, constata-se uma ponderável diferença entre as relações percentuais determinadas na análise elementar e os valores que encontramos na 2FA, conforme mostra o quadro 2.

Se o fragmento da azirina mantivesse a mesma relação $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ dever-se-ia achar a mesma relação percentual no complexo. Isto não ocorre, como mostra o quadro 2.

A observação acima levanta mais uma dúvida, pois nada podemos afirmar sobre a pureza do complexo analisado, uma vez que a contínua transformação ou decomposição em solu-

ção, não permitiu obter uma amostra com aceitável pureza analítica.

QUADRO 2

Relação percentual entre os elementos

Substância	N:H	C:H	C:N
2FA	2,00	13,71	6,85
Complexo analisado	1,72	12,61	7,32

Tentou-se ainda uma técnica auxiliar na identificação do complexo procurando obter uma estrutura mais estável, que permitisse fazer outras análises. Para isto queríamos introduzir um ligante de campo forte e obter um complexo de ferro baixo-spin. Escolheu-se o cianeto por ter boa afinidade com o ferro e não possuir próton que pudesse interferir no espectro ^1H RMN. Os resultados não foram satisfatórios, pois não se achou um meio adequado de introduzir o cianeto sem deslocar o ligante já existente no ferro. Abandonada esta idéia optou-se pela "destruição" do complexo através de uma hidrólise em condições suaves, fazendo posterior análise dos eventuais fragmentos orgânicos. As substâncias orgânicas isoladas poderiam dar-nos uma idéia sobre a estrutura do complexo anterior. Agitou-se o complexo em água durante 24 h e a seguir fez-se a extração com CH_2Cl_2 . Separou-se uma pequena por

ção de 2,5-difenil-pirazina e uma mistura complexa de substâncias orgânicas, além de termos separado o ferro na forma de FeCl_3 e provavelmente óxidos.

A separação por cromatografia da porção orgânica permitiu isolar uma fração intensamente colorida de azul. O rendimento, no entanto, foi tão baixo ($< 1\%$) que não foi possível analisá-la. A outra substância isolada foi o 2,5-difenil-pirrol com 10% de rendimento em relação à substância cromatografada.

Outras frações coletadas apresentam-se como misturas e mesmo com a cromatografia em placas preparativas não se conseguiu purificá-las. Uma análise cuidadosa indicou que a mistura é extremamente complexa pois se contou mais de 15 faixas na placa onde foi feita a cromatografia. Observou-se também a presença de uma considerável porção polimérica, semelhante à descrita na reação de 2FA com $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Conseguiu-se também isolar uma outra substância orgânica pura, com menos de 1% de rendimento, que apresentou um pico molecular no espectro de massa com m/e igual a 351. Este pico corresponde a um trímero de 2FA, cuja estrutura não se conseguiu elucidar. A análise elementar apresentou as seguintes porcentagens : $\text{C}_{76,6\%}$, $\text{H}_{5,95\%}$, $\text{N}_{11,03\%}$. Como se pode ver faltam 6,41% para completar os 100%. Os valores calculados para um trímero da 2FA seriam $\text{C}_{82,05\%}$, $\text{H}_{5,98\%}$, $\text{N}_{11,96\%}$. Como se observa, há uma boa concordância entre os valores para o H e N, mas uma diferença de 5,44% a menos para o C. A quantidade de substância obtida foi muito pequena e por isso não foram feitas outras análises que pudessem ajudar na atribuição de uma estrutura pa

ra o composto designado por OAM-036-2PP-2 (Fig.25,26,27 Anexo I).

Uma nova reação de FeCl_2 com 2FA foi realizada, estando o ferro presente em quantidade catalítica (1:100). Constatou-se que o FeCl_2 reage com suficiente azirina formando o complexo verde-escuro descrito anteriormente e que todo o excesso de 2FA permanece no sistema, sem sofrer alteração sensível.

3.2.6. Reação de 2FA com ferroceno

Outro complexo de ferro, o ferroceno, com características peculiares, devido a sua grande estabilidade em solução e a sua esfera de coordenação saturada (18 elétrons), foi usado para reagir com 2FA. Estas características eram interessantes, pois os compostos de ferro usados até aqui ou tinham a esfera de coordenação completamente livre como Fe^{II} , ou parcialmente ocupada como F_p^+ , aceptor de elétrons, F_p^- doador de elétrons, ou ainda $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, um complexo fluxional que permitia algum acesso do ligante na esfera de coordenação do ferro. Esperava-se que o ferroceno dificultasse a reação com 2FA e que dificilmente o anel do ciclopentadieno fosse deslocado pela 2FA. De fato, a previsão se confirmou, pois, com uma agitação intensa de 72 h à T. amb. e mais 8 h com refluxo em benzeno, não se notou nenhuma transformação da azirina.

Pelos resultados obtidos até aqui sabe-se que o ferro é muito reativo, como no caso das reações com F_p^- , FeCl_2 , FeCl_3 , não possuindo seletividade suficiente, ou é completa-

mente inativo como no caso do ferroceno. A continuidade de trabalho seria procurar complexos mais convenientes, com maior seletividade, para reagir com a 2FA. O critério seria a escolha de complexos que já tivessem algum ligante doador de elétrons como a 2,2'-dipy e complexos que tivessem algum ligante retirador de elétrons como os diazodienos (DAD) não-aromáticos.

3.4.7. Reação de 2FA com $(\text{DAD})\text{FeCl}_2$ e $(\text{DAD})_2\text{FeCl}_2$

Após sintetizados $(\text{dipy})\text{FeCl}_2$ e $(\text{dipy})_2\text{FeCl}_2$, tentou-se a reação com 2FA. Estes complexos são muito estáveis e foram estudados exaustivamente (75,76,77). Estes estudos se dirigem mais à elucidação de estruturas, aos efeitos paramagnéticos e aos espectros eletrônicos. Alguns complexos $(\text{DAD})_x\text{FeCl}_2$ já haviam demonstrado capacidade de catalisar butadieno e isopreno (63 -pág. 238) formando dímeros, trímeros, tetrâmeros e polímeros. Em nossos experimentos, usando $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ e $(2,2'\text{-dipy})_2\text{FeCl}_2$ não conseguimos resultados positivos na reação com 2FA. Simplesmente não ocorre reação usando benzeno e THF como solventes, mesmo com refluxo de 24 h. Pode-se dizer que estes complexos não são suficientemente ativos ou que não ativam suficientemente a 2FA para que ela reaja. Deve-se notar aqui que H. Bruder (56) conseguiu sucesso na transformação catalítica de isopreno e butadieno adicionando um ativador como Et_3Al ou um composto de Grignard.

A experiência descrita no ítem 2.4.11.1 quando se reagiu $(2,2'\text{-dipy})\text{FeCl}_2$ e 2FA em metanol, poderia levar a uma

interpretação errada se não fizéssemos um rápido estudo do comportamento da 2FA em metanol. Alertados por diversos fatos relacionados com o comportamento diferente da 2FA quando reagida em metanol com complexos de ferro e outros metais, decidiu-se fazer uma experiência onde se reagiria apenas a 2FA em metanol. Antes de 48 h, toda a 2FA se dimerizou produzindo a 2,5-difenil-pirazina, com uma pequena impureza, detectada no espectro de massa, aparecendo um pico com 16 unidades a mais. Soube-se depois que este estudo já fora realizado em nosso Instituto em 1972, cujo resultado não foi publicado (81). Este fato explica a alta porcentagem de 2,5-difenil-pirazina isolada quando se reagiu 2FA e $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ em metanol (2.3.7.3.3). Com outros solventes, usados na mesma reação, não se constatou a presença da pirazina nos produtos.

Os resultados da reação de glioxal-bis(t-butilimina)dicloroferroII ($(\text{GBI})\text{FeCl}_2$) com 2FA foram semelhantes a tantos outros. Usou-se, inicialmente, uma relação molar de 1 de FeCl_2 para 2 de azirina em THF. A reação se deu em 20 h com toda a 2FA reagida. Devido à grande complexidade do produto formado e aos insucessos anteriores para se conseguir isolar algum produto de maior interesse, não se fez a purificação. Realizou-se, então, um experimento para testar se o complexo $(\text{GBI})\text{FeCl}_2$ podia fazer uma transformação catalítica de glioxal-bis(t-butilimina) e 2FA em benzeno. Isto não aconteceu. Aumentando gradativamente a concentração de $(\text{GBI})\text{FeCl}_2$ conseguiu-se reagir toda a 2FA quando a razão molar Fe:2FA foi 1:4.

O fracionamento da mistura reacional foi tentado por cromatografia de coluna. Conseguiu-se isolar apenas 2,5-

-difenil-pirazina e muitas frações de "óleos vermelho-escuros" sobre os quais nada se pode afirmar. Estas substâncias foram completamente intratáveis. Em cromatografia de camada delgada deixavam um "rastros" que ia do ponto de aplicação até 2/3 da placa, não se observando nenhuma mancha que pudesse sugerir alguma separação.

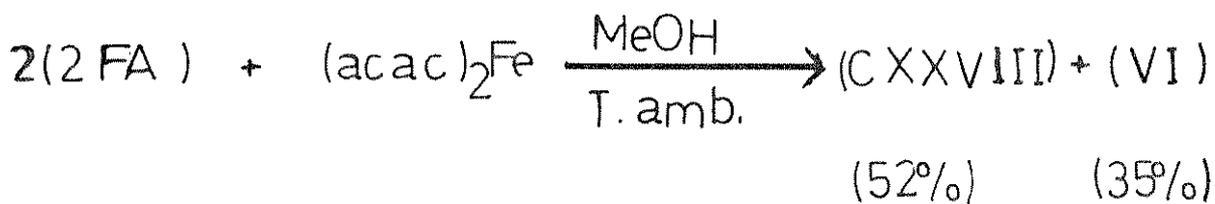
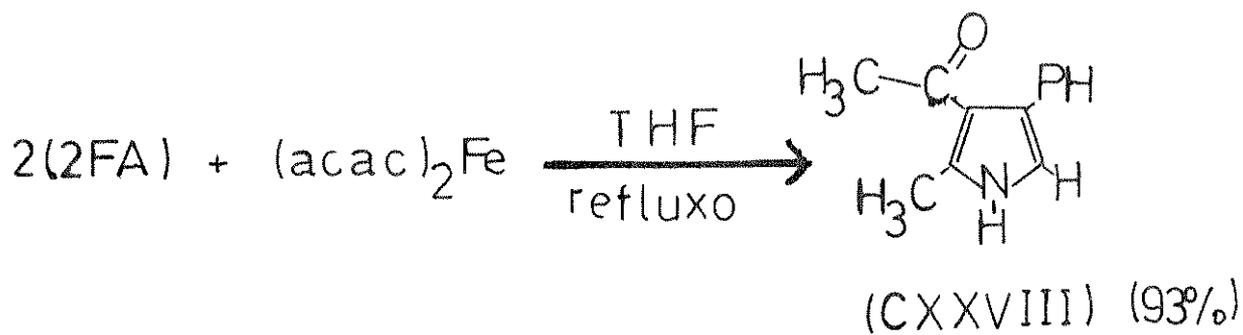
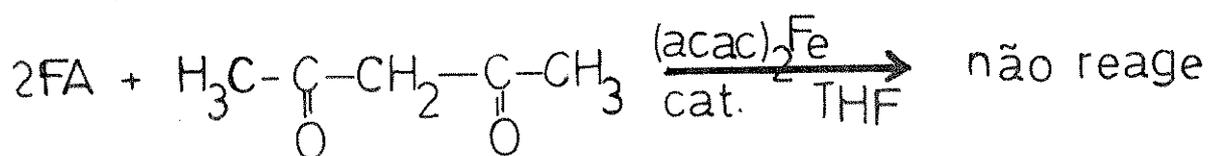
Após os trabalhos realizados com os diversos complexos (DAD) de ferro, podemos afirmar que os efeitos eletrônicos dos ligantes sobre o ferro devem ter alguma influência, de tal maneira que um efeito doador de elétrons diminui a reatividade da 2FA impedindo-a até de reagir. Podemos afirmar também que um efeito retirador de elétrons como o que exerce o ligante glioxal-bis(t-butilimina) favorece a reação mas não dá a seletividade desejada, pois forma-se uma mistura muito grande de substâncias instáveis e intratáveis.

3.4.8. Reação de $(acac)_2Fe^{II}$ com 2FA

Por fim, tentou-se a reação de $(acac)_2Fe^{II}$ e 2FA. Este complexo mostrou capacidade catalítica na transformação de isopreno e butadieno em seus respectivos dímeros, trímeros e polímeros, como se observa nos estudos realizados (56). Um complexo correspondente de níquel ($(acac)_2Ni$) já fora usado com grande sucesso para catalisar reações de diversas 1-azirinas e cetonas ativas produzindo pirróis com excelente rendimento (42). Devido a estes fatos, utilizou-se o complexo $(acac)_2Fe$ para reagir com a 2FA. Descobriu-se que o complexo de ferro não catalisa a reação de 2FA com acetilacetona, pro-

duzindo o pirrol correspondente ao contrário do que acontece com o complexo de níquel. A reação somente ocorre transformando toda a 2FA em pirrol, se a relação molar de Fe e 2FA for de 1:2. Além disso, é necessário um refluxo de 20 h usando THF como solvente, para que a reação aconteça. Nestas condições se produziu pirrol com 93% de rendimento. A mesma reação realizada em metanol produziu pirrol com 52% de rendimento em relação à 2FA e ainda 35% de 2,5-difenil-pirazina. Neste caso não houve necessidade de aquecimento e 10 h de agitação foi suficiente para reagir toda a azirina. Estas reações podem ser resumidas como segue:

reação (28)



A formação da pirazina deve-se à interação da 2FA com metanol, conforme comentário feito anteriormente. Isto fica mais evidente quando se observa que a reação em THF, com refluxo, produziu praticamente só o pirrol (93% de rendimento), não se detectando a presença de pirazina. Deve-se notar também que o metanol não exige condições enérgicas para que a conteça a mesma transformação, embora o produto principal seja o mesmo. Este fato é importante para não se cair em interpretação errônea quanto à influência do solvente na reação. Confirma-se mais uma vez que o metanol, um solvente protonado, exige condições menos enérgicas para a reação, mas que não muda fundamentalmente o seu caminho no que se refere à transformação induzida pelo metal.

CONCLUSÃO

Na introdução deste trabalho dizíamos:

"é impossível prever a utilidade catalítica ou a reatividade química de um complexo. É necessário investigar cada caso. Podemos ter surpresas agradáveis ou desagradáveis."

Para delimitar a amplitude e a abrangência deste trabalho, escrevemos também:

"o nosso objetivo neste trabalho é pesquisar o comportamento da 2-fenil-1-azirina diante de compostos de ferro. Tentamos isolar e identificar os possíveis complexos ferro-azirina e também os eventuais compostos orgânicos que se formam na transformação catalisada ou induzida pelo ferro."

Uma análise crítica da literatura existente sobre a reação de diversas 1-azirinas com complexos de ferro, mostra que a reação é na verdade bastante problemática. Apenas em dois trabalhos publicados se conseguiu isolar complexos de ferro com fragmentos de azirina original e mesmo assim com rendimentos pequenos (34,36). Alper e Prickett obtiveram pirrol com 12,8% de rendimento, como o principal produto orgânico, quando reagiram a 2FA com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Os complexos organometálicos isolados o foram com rendimentos entre 1 e 7,8% neste caso. Com outras 1-azirinas os rendimentos nunca ultrapassaram os 18,8% (34). H. Heimgartner e col. isolaram os mesmos complexos e ainda dois outros na reação de diversas 1-azirinas com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e derivados acetilênicos. O rendimento máximo conseguido foi em torno de 11% (36). O trabalho mais re-

cente de Alper e Sakakibara (49), que relata a reação do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ com diversas 1-azirinas, obtiveram apenas pirazinas, com baixo rendimento e ciclopentadiona dîmero (CVI). Este produto não contém fragmentos da azirina original, embora a presença dela na reação fosse necessária para a obtenção da dicetona (49).

Estes dados extraídos da literatura revelam que as reações de 1-azirinas com complexos de ferro não dão bons rendimentos e que há uma grande dificuldade em isolar todos os produtos que se formam, pois a soma das porcentagens de substâncias isoladas e identificadas representa uma pequena parcela da 1-azirina reagida. Deve-se notar também que as publicações, envolvendo reações de 1-azirinas na presença de compostos de ferro, envolvem apenas complexos de ferro-carbonilos.

Em nosso trabalho experimental empregaram-se diversos complexos de ferro-carbonilo e não se conseguiu detectar nenhum complexo que tivesse algum fragmento da 2FA em sua estrutura. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ não sofreu qualquer modificação no final da reação embora a 2FA tenha sofrido transformação. Alper e Sakakibara isolaram 2,5-difenil-pirazina e um tetrâmero da 2FA (49), quando fizeram a reação à T. amb. e em benzeno seco. A formação da dicetona (CVI), isolada nesta reação, necessitou uma transformação oxidativa do complexo intermediário (CVII). Esta condição foi conseguida ao trabalharem os produtos da reação em contato com o ar (43). Em nosso trabalho, todos os procedimentos se realizaram em atmosfera inerte e nestas condições praticamente todo o $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ foi recuperado e por consequência não se formou a dicetona.

Outros complexos de ferro-carbonilos usados em nosso trabalho foram derivados do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$: o ânion F_p^- e o cátion F_p^+ . A reação com F_p^- permitiu apenas separar o complexo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ e detectar uma grande quantidade de massa polimérica. O fato de se formar $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ indica que houve uma reação de oxidação do F_p^- , e portanto, uma porção da mistura reacional deve ter sofrido algum tipo de redução. Este produto reduzido não foi isolado, embora se tentasse fazê-lo com diversas separações cromatográficas, tanto em coluna quanto em placa preparativa. Provavelmente a formação do polímero envolve uma transformação de redução, embora isto não fosse provado em nosso trabalho.

As diversas reações realizadas com o cátion F_p^+ também não produziram o complexo Fe-azirina desejado. As primeiras experiências foram prejudicadas pela presença de Fe^{II} e Fe^{III} na mistura reacional e também pelo meio reacional quando se usou $\text{HClO}_4(\text{aq})$ em acetona. A reação com $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ no solvente CH_2Cl_2 , tipicamente não-coordenante, não ocorre. No entanto, a reação ocorre até consumir toda a 2FA quando o solvente é THF, um solvente coordenante fraco (10). Sabe-se que o $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ pode formar a espécie iônica $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}][\text{Cl}]$ quando em solução na presença de ligantes doadores (70). Isto talvez seja possível também com um solvente coordenante como o THF formando-se provavelmente a espécie $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{THF})][\text{Cl}]$. A 2FA, deslocaria o THF, e ao coordenar-se ao ferro é ativada, começando a sua transformação. O fato de se isolar grande quantidade de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mostra que houve uma reação de redução de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ e conseqüentemente alguma oxidação da 2FA.

Um produto de oxidação que foi isolado é o 2,5-difenil-pirrol, embora em pequena quantidade. A mesma reação em metanol mostra que o solvente tem grande importância na formação dos produtos. A dimerização da 2FA formando a 2,5-difenil-pirazina deve ser atribuída à interação do metanol com a 2FA, conforme comentário feito anteriormente. O outro produto orgânico não identificado, em sua totalidade, possui uma ou duas metoxilas em sua estrutura mostrando que o metanol participa de alguma forma da reação. Este produto é, no entanto, muito instável e se forma em pequena quantidade, dificultando sua identificação.

A reação de 2FA com FeCl_2 produz basicamente uma mistura de complexos. Embora não tenha sido possível identificar estes complexos, pelas razões apontadas na discussão, vários fatos permitem inferir que temos um complexo de ferro-azirina. Não a 2FA com seu anel intacto mas fragmentos da azirina reagida. Entre os fatos que permitem inferir a existência de um complexo podemos citar: instabilidade ao ar e em solução, decomposição ao aquecimento e a análise elementar de CHN. Talvez tenhamos uma mistura de vários complexos. Mas os métodos de separação usados não foram eficientes e por isso não conseguimos identificar nenhum destes complexos. O fato de haver uma contínua decomposição em solução não permitiu sequer obter um cristal para se fazer algum estudo através da análise por difração em Raio-X. A outra dificuldade no estudo destes complexos é o seu paramagnetismo. Deve-se dizer que este paramagnetismo era esperado porque estes ligantes deveriam produzir um campo ligante fraco e sendo o Fe^{II} uma estrutura

d^6 seus complexos deveriam ter elétrons desemparelhados.

Pode-se fazer ainda outra inferência sobre estes complexos. Refere-se à natureza dos fragmentos da 2FA coordenados ao ferro. Eles não parecem ser todos iguais e que no conjunto não mantêm a mesma relação porcentual N:H, C:H, C:N como na 2FA (ver quadro 2). Mesmo assim deve haver a coordenação de algum fragmento que mantêm a mesma relação C,N,H que a azirina. Isto pode ser deduzido devido à 2,5-difenil-pirazina, um dímero da 2FA, isolada após realizar-se a hidrólise do complexo. A presença de um provável trímero da 2FA também foi detectada nos produtos da hidrólise, mas a maior fração foi a massa polimérica já discutida anteriormente.

As reações de ferroceno, $(dipy)FeCl_2$ e $(dipy)_2FeCl_2$ com a 2FA não ocorreram, mesmo com refluxo em THF. Em metanol estas reações ocorreram havendo apenas a formação de 2,5-difenil-pirazina. Isto se deve à ação do metanol e não do complexo.

Usando glioxal-bis(t-butylimina)dicloro Fe^{II} como o complexo para reagir com 2FA a transformação ocorre em menos de 20 h produzindo uma relação de substâncias semelhantes como nas reações com $CpFe(CO)_2Cl$ e F_p^- . Ou seja, a maior parte de 2FA se polimeriza quando ativada com o complexo de ferro.

Os testes de capacidade catalítica do $(GBI)FeCl_2$ foram feitos usando-se uma mistura equimolar de glioxal-bis(t-butylimina) e 2FA. Constatou-se que o complexo não catalisa esta reação.

Outro complexo de ferro, $(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}$ também foi usado para reagir com a 2FA. Determinou-se que a reação não ocorre cataliticamente como acontece com $(\text{acac})_2\text{Ni}^{\text{II}}$ (42). A reação só foi possível quando se reagiu $(\text{acac})_2\text{FeCl}_2$ e 2FA na proporção de 1 mol de Fe para 2 mol de 2FA, fazendo um refluxo de 18 h em THF. O único produto isolado foi 1-metil-2-etanolil-3-fenil-pirrol (CXXVIII) com 93% de rendimento em relação à azirina, o mesmo que se forma na reação de catálise com $(\text{acac})_2\text{Ni}^{\text{II}}$ entre 2FA e acetil-acetona (42). Quando se realiza a mesma reação em metanol obtém-se o mesmo pirrol com um rendimento de 52%. A queda de rendimento ocorre porque uma parte da 2FA reage com o metanol e se dimeriza formando a 2,5-difenil-pirazina. Deve-se notar que a reação ocorre mais facilmente não necessitando aquecimento. Isto confirma mais uma vez a grande influência do solvente na reação da 2FA com os compostos de ferro.

Analisando todos os dados obtidos em nosso trabalho vemos que foram levantados muitos problemas. Não se tem resultados conclusivos sobre o comportamento da 2FA diante de compostos de ferro. Mesmo assim pode-se fazer algumas afirmações:

1. A reação de 2FA, quando induzida através de compostos de ferro, não se constitui em bom método para a obtenção de compostos orgânicos como se esperava quando se justificou a realização da presente pesquisa. Isto se deve ao fato de haver a formação de um grande número de produtos, em sua maioria instáveis e de difícil separação. Quando se consegue

separar alguma substância o rendimento em relação à azirina é muito pequeno. Além disso, todas as substâncias orgânicas isoladas e identificadas em nosso trabalho já haviam sido obtidas por outros métodos com melhores resultados.

2. A obtenção de complexos de azirina-ferro, com o anel de azirina intacto não foi possível, e pelos resultados obtidos podemos dizer com bastante certeza que tais complexos dificilmente serão obtidos. Fazemos esta afirmação baseada em dados da literatura e em nossas observações. Os únicos complexos que obtivemos, quando da reação com FeCl_2 e FeCl_3 , embora não identificados, com certeza não possuem anel de 2FA intacto. Os complexos descritos nos trabalhos de Alper (34,35) e Heimgartner (36) igualmente se formaram com a ruptura do anel da azirina, mesmo assim com baixo rendimento.

3. A reação da 2FA só é induzida pelo ferro quando há possibilidade de interação da azirina e a esfera de coordenação do ferro. Isto pode explicar o fato de as reações de FeCl_2 e FeCl_3 serem muito rápidas e de não haver reação com o ferroceno.

4. Não foi possível achar um complexo de ferro que tivesse boa seletividade na reação com 2FA. Mesmo as reações relativamente lentas como as que ocorrem com $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ não são seletivas no sentido de induzirem a reação para produzir uma ou duas substâncias com bom rendimento. Somente quando ocorreu reação entre o ligante original do complexo de ferro e

a 2FA se conseguiu um bom rendimento. É o caso da reação $(acac)_2Fe^{II}$ e 2FA.

5. Efeitos eletrônicos dos ligantes do complexo de ferro tem grande importância da capacidade de induzir reações com a 2FA. Quando o ferro está deficiente em elétrons como em F_p^+ , $CpFe(CO)_2Cl$, Fe^{II} e Fe^{III} , $(GBI)FeCl_2$ a reação ocorre facilmente. Os complexos $(2,2'-dipy)FeCl_2$ e $(2,2'-dipy)_2FeCl_2$ não induzem nenhuma reação com a 2FA. O ligante $(2,2'-dipy)$ é considerado basicamente um doador de elétrons ao contrário do glioxal-bis(t-butilimina) (GBI) que é um retirador de elétrons. Isto sugere que a 2FA só consegue que a 2FA deva inicialmente coordenador ao ferro pelo par de elétrons livres do nitrogênio como proposto nos mecanismos de Alper e Prickett (esquema 3) e Heimgartner (esquemas 4, 5, 6). No caso de já haver ligantes doadores no ferro a 2FA não consegue se coordenar e a reação não acontece. Esta hipótese, no entanto, precisa ser testada sistematicamente para poder ser confirmada ou não. Por outro lado, a grande reatividade da 2FA diante do ânion F_p^- não pode ser explicada nestes termos. Como não se identificaram os produtos da reação F_p^- e 2FA, não se pode afirmar se esta grande reatividade se deve à densidade eletrônica em torno do ferro ou não.

6. O anel da 2FA sempre abre quando coordena ao ferro, ao contrário do que acontece com Pd^{II} . Isto pode ser explicado pelo fato de a 2FA não possuir orbitais de simetria apropriados para interagir com o metal na retro-doação. Ao

romper-se o anel formando o intermediário nitreno coordenado (XL) criam-se as condições para que isto ocorra. Mas apesar deste intermediário interagir com o metal desta maneira, o nitreno é ainda muito instável continuando a reação formando pirazinas, pirróis e polímeros.

Outros ligantes nitrogenados heterocíclicos, como a piridina e a pirazina não substituída, que também são essencialmente doadores de elétrons, podem aformar complexos estáveis com o ferro pois possuem orbitais de simetria apropriada para interagir com o metal através da retrodoação redistribuindo a densidade eletrônica não rompendo o ciclo. Mesmo assim não se conseguiu introduzir mais que um destes ligantes embora se tentasse (82). Não se conhece, por exemplo, o complexo $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ onde L é um heterociclo nitrogenado monodentado.

Outro argumento que parece apoiar esta hipótese é o fato de não se conseguirem complexos estáveis de 2FA com Pd(0). O Pd(0) ao contrário do Pd^{II} tem necessidade de fazer a retrodoação quando recebe um ligante doador. No caso da 2FA o ciclo se rompe de alguma forma ainda não esclarecida.

7. A principal fração das diversas reações de 2FA se constitui em uma "massa intratável" de aspecto polimérico. Todas as tentativas de fracionar esta porção não deram resultado.

8. Nenhum composto de ferro testado mostrou capacidade de catalisar a reação de 2FA.

Ao terminarmos este trabalho percebemos que muita coisa ainda resta a ser feita. Devem ser tentadas mais reações de 2FA na presença de outros ligantes ou outras substâncias ativas, que pudessem sofrer reações de ciclodição, como os derivados acetilênicos, compostos cíclicos insaturados e outros compostos insaturados. Outras 1-azirinas, principalmente imino-azirinas, devem ser testadas em reações com os compostos de ferro, embora não acreditemos que a essência da reação vá se alterar. Sabe-se, no entanto, que a 2FA, constantemente usada em nosso trabalho, é muito reativa e bastante instável, polimerizando-se facilmente, dificultando assim o estudo. Com outras 1-azirinas poder-se-iam usar solventes mais polares, como o metanol, que têm grande influência na reação, podendo inclusive entrar na formação do produto. Diversas 1-azirinas testadas em metanol, excetuando a 2FA, não sofreram alterações (81,83). Além disso, devem ser feitas reações com outros compostos de metais do grupo do ferro, principalmente com a segunda série dos metais de transição. Sabe-se, por exemplo, que o Ni^{II} , do mesmo grupo que o Pd, mas pertencente à 1a. série dos metais de transição, também não parece formar complexos estáveis com as 1-azirinas. A Pt que é da 3a. série já tem dificuldade em formar tais complexos (46). Por isso tudo, achamos que o próximo passo, na evolução deste estudo, deva ser dado com a Ru^{II} . cremos que com este metal haja grande possibilidade de sucesso na obtenção de complexos com 1-azirinas.

Gostaria de fazer minhas as palavras de Michel Foucault em "A ordem do discurso":

"... uma disciplina não é a soma do que pode ser dito de verdadeiro a propósito de qualquer coisa; não é nem o conjunto de tudo o que pode ser, a respeito de um mesmo dado, aceito em virtude de um princípio de coerência ou de sistematicidade. A medicina não é constituída do total do que se pode dizer de verdadeiro sobre a doença; a botânica não pode ser definida pela soma de todas as verdades que dizem respeito às plantas. Há para isso duas razões: antes a botânica ou a medicina, como qualquer outra disciplina, são feitas de erros como de verdades, erros que não são resíduos ou corpos estranhos, mas que têm funções positivas, uma eficácia histórica, um papel frequentemente indissolúvel do das verdades..."

ANEXO I

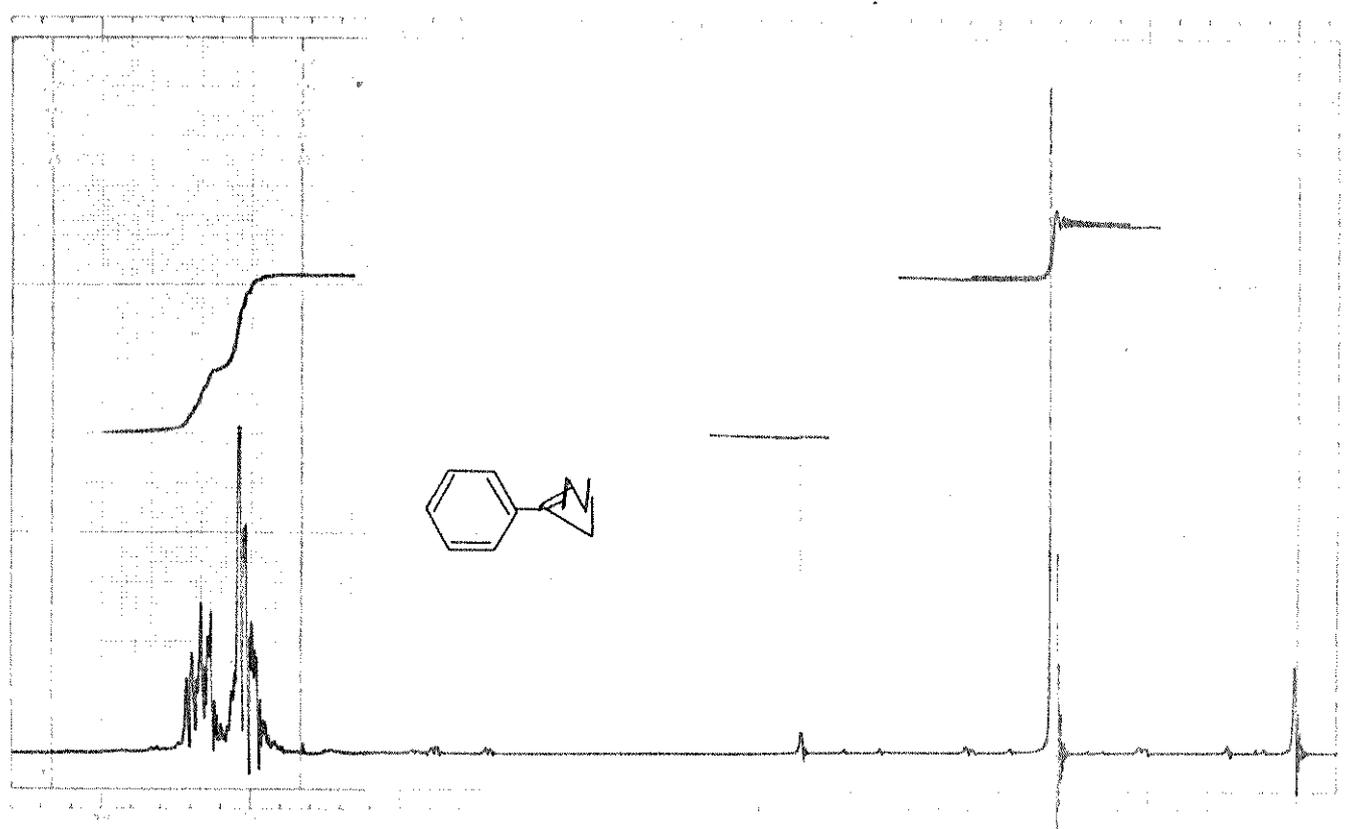


FIGURA 1. ^1H RMN de 2-fenil-1-azirina (2FA) em CCl_4 .

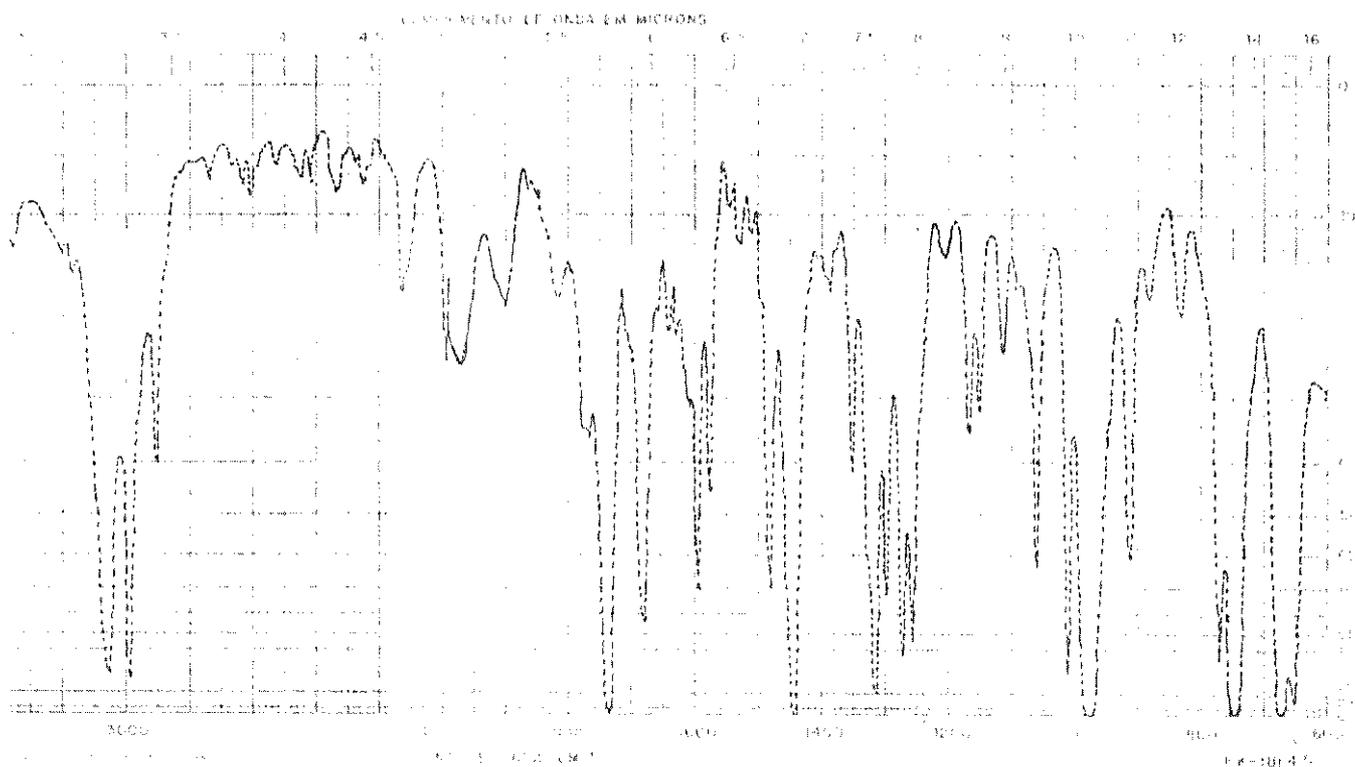


FIGURA 2. i.v. de 2FA (filme)

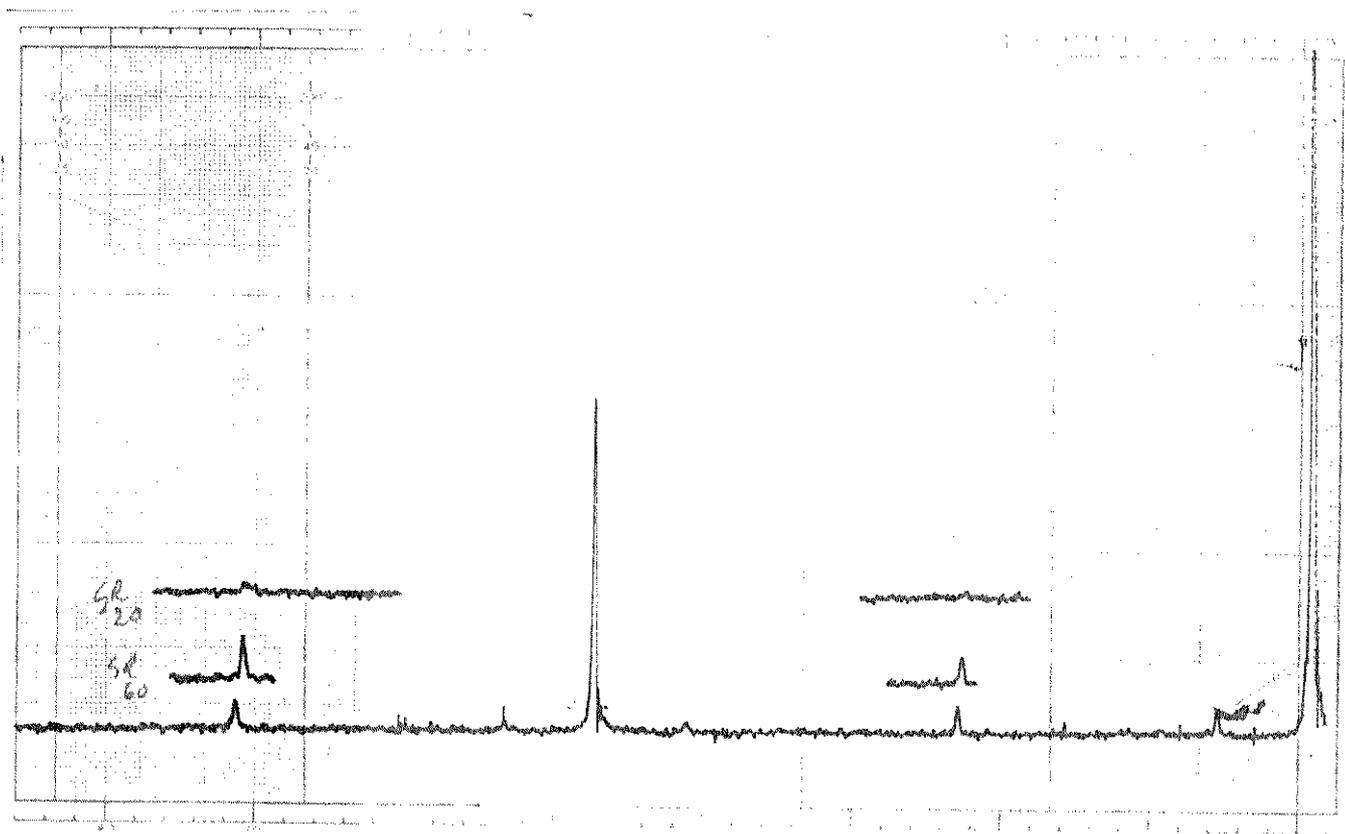


FIGURA 3. ^1H RMN de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ em CCl_4 .

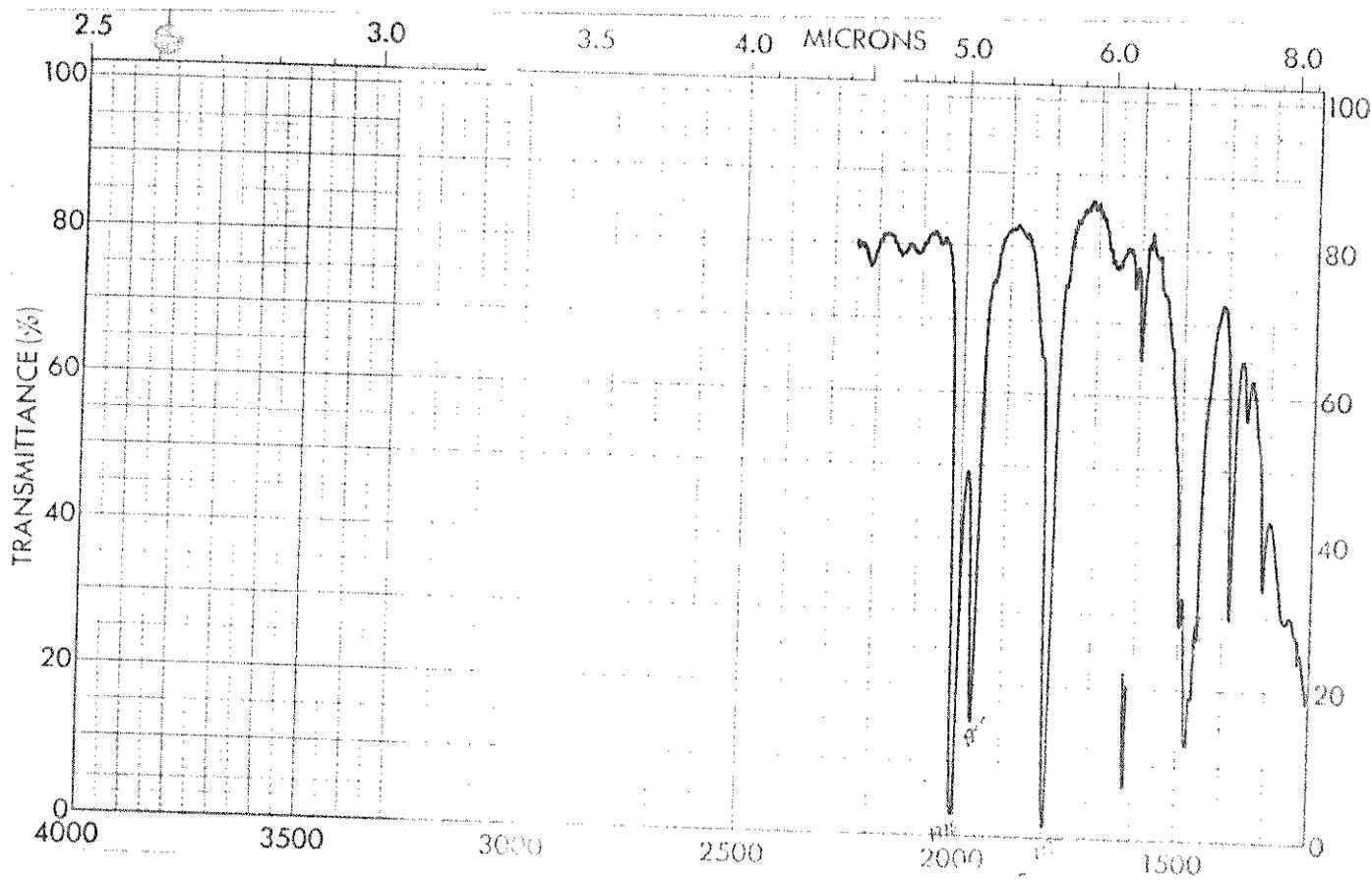


FIGURA 4. Espectro i.v. de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ em THF.

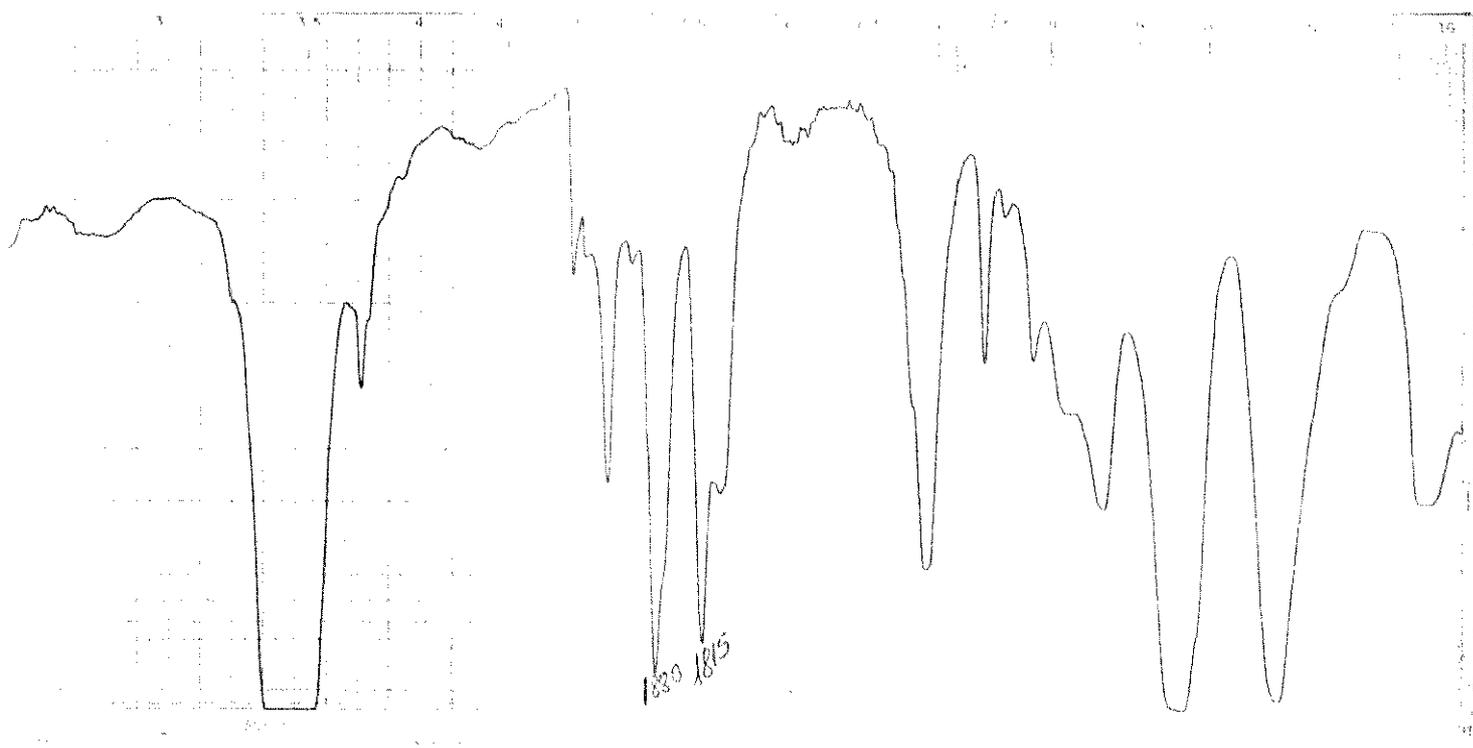


FIGURA 5. Espectro i.v. de F_p^- em THF.

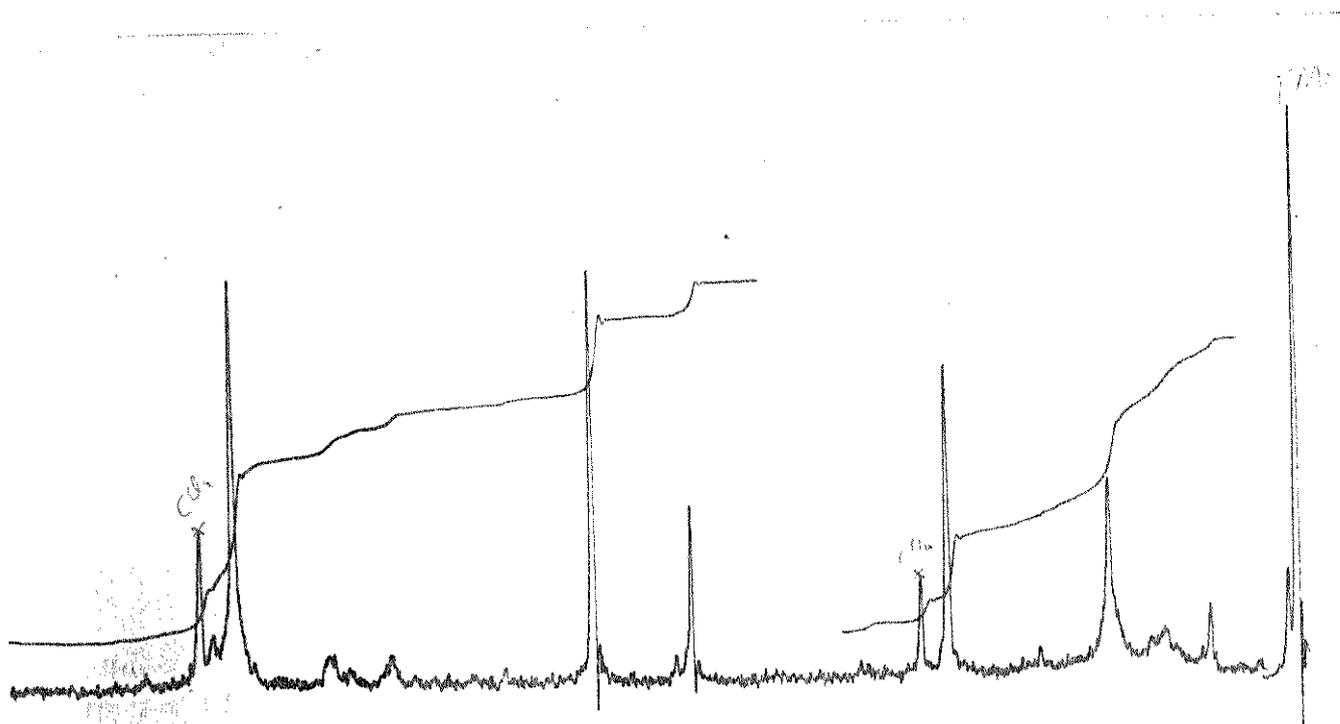


FIGURA 6. ¹H RMN OAM-028-03 em CCl₄.

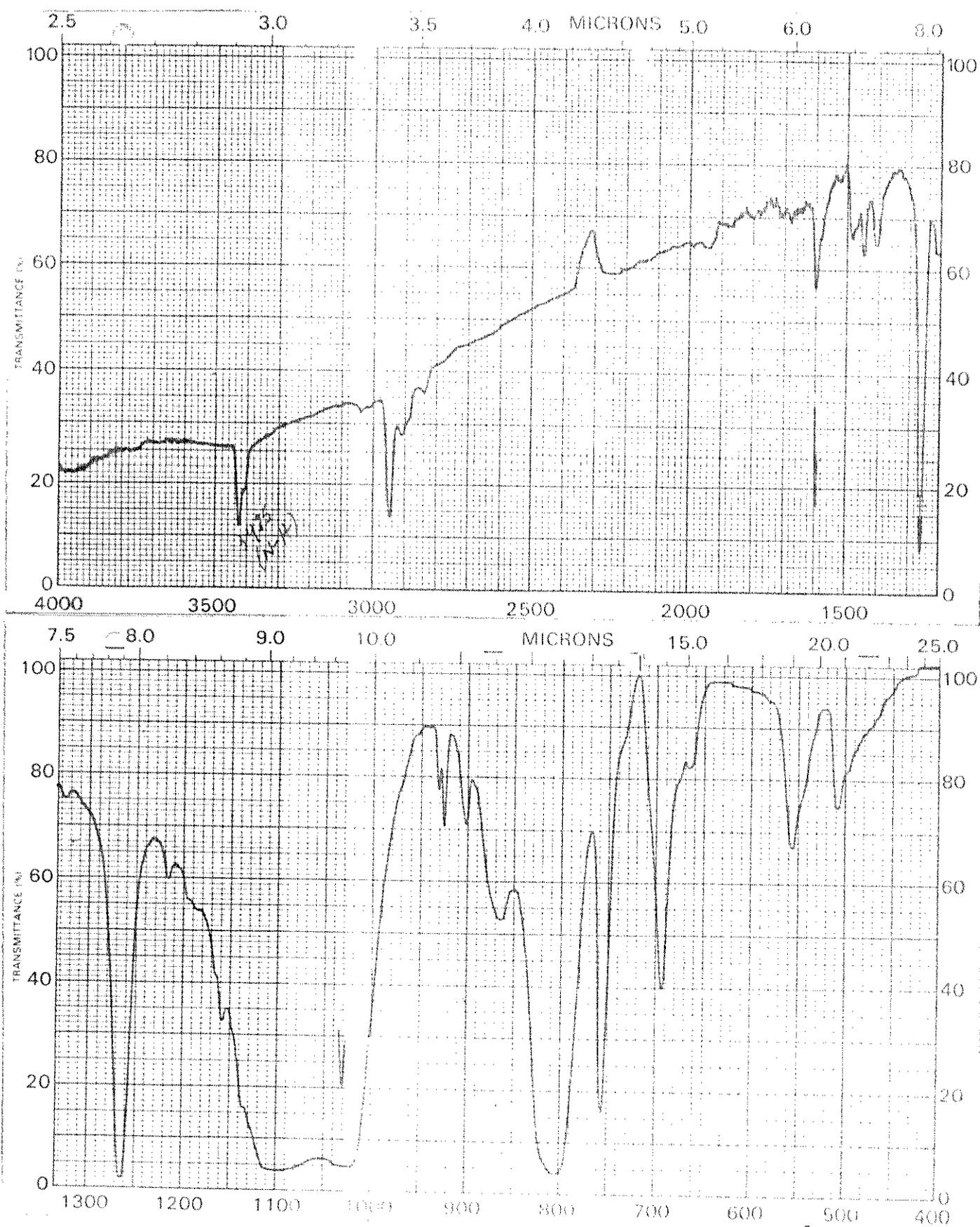


FIGURA 7. Espectro i.v. OAM-028-03 (KBr).

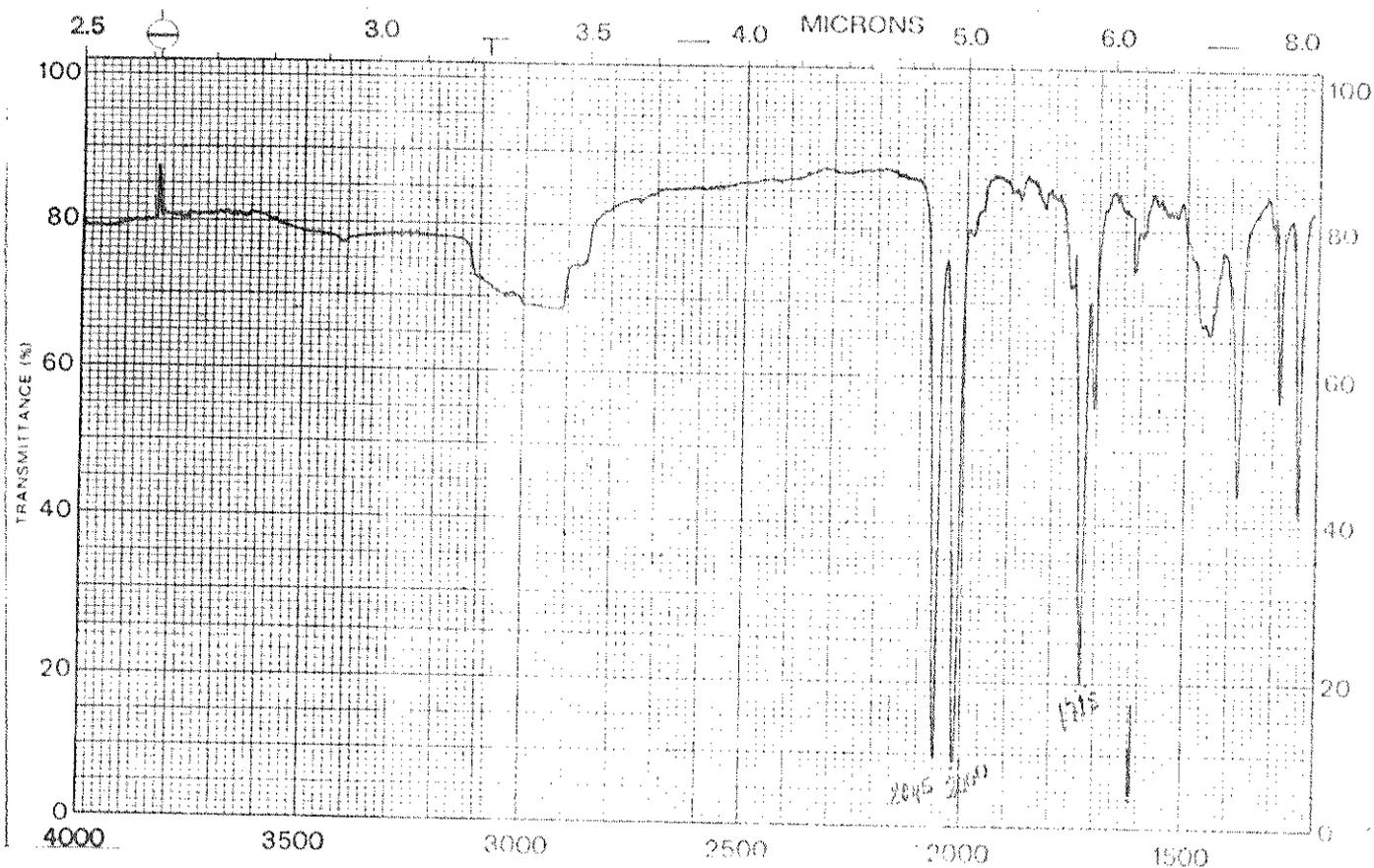


FIGURA 8. Espectro i.v. OAM-09-01 - filme.

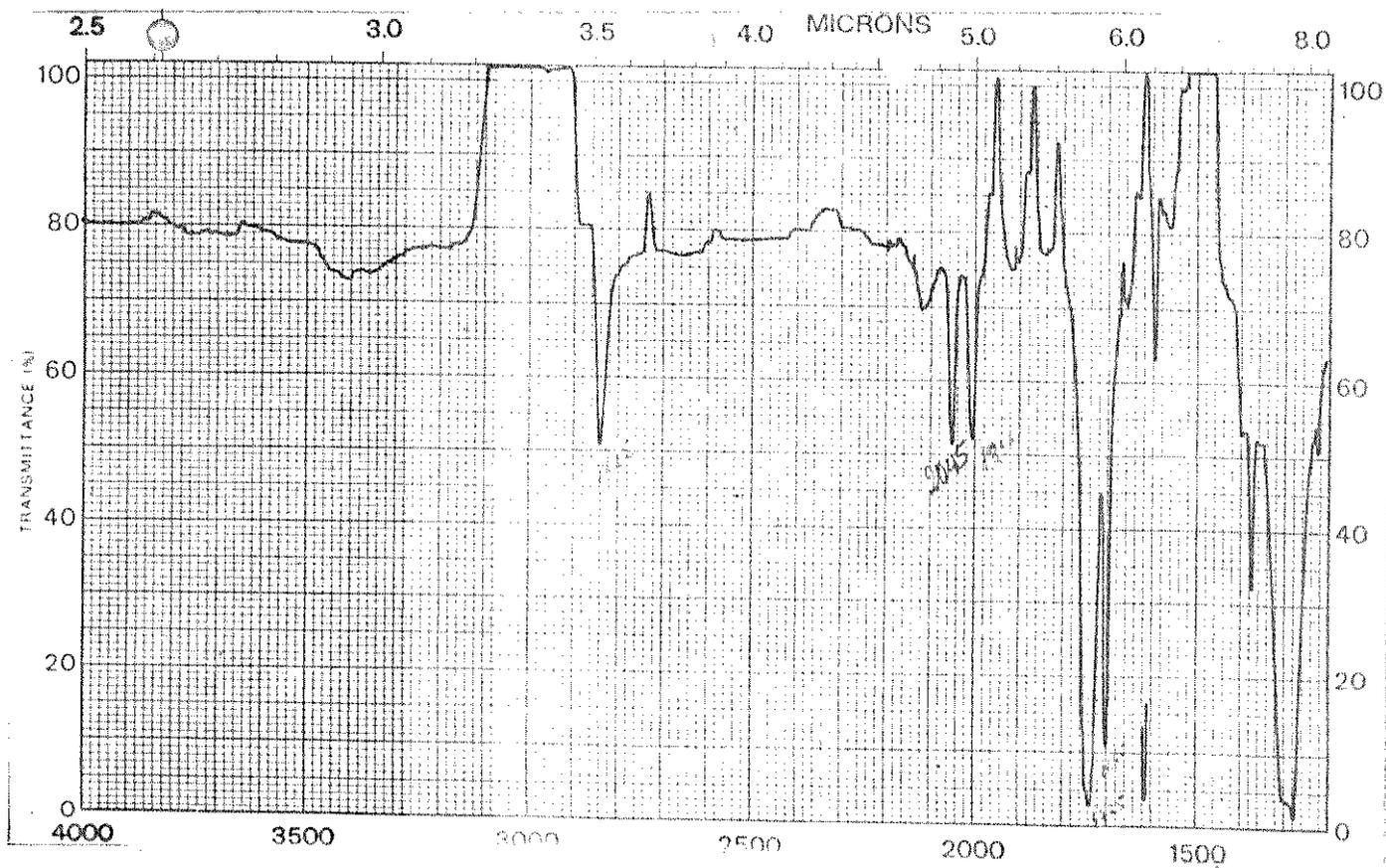


FIGURA 9. Espectro i.v. OAM-011-03 - filme.

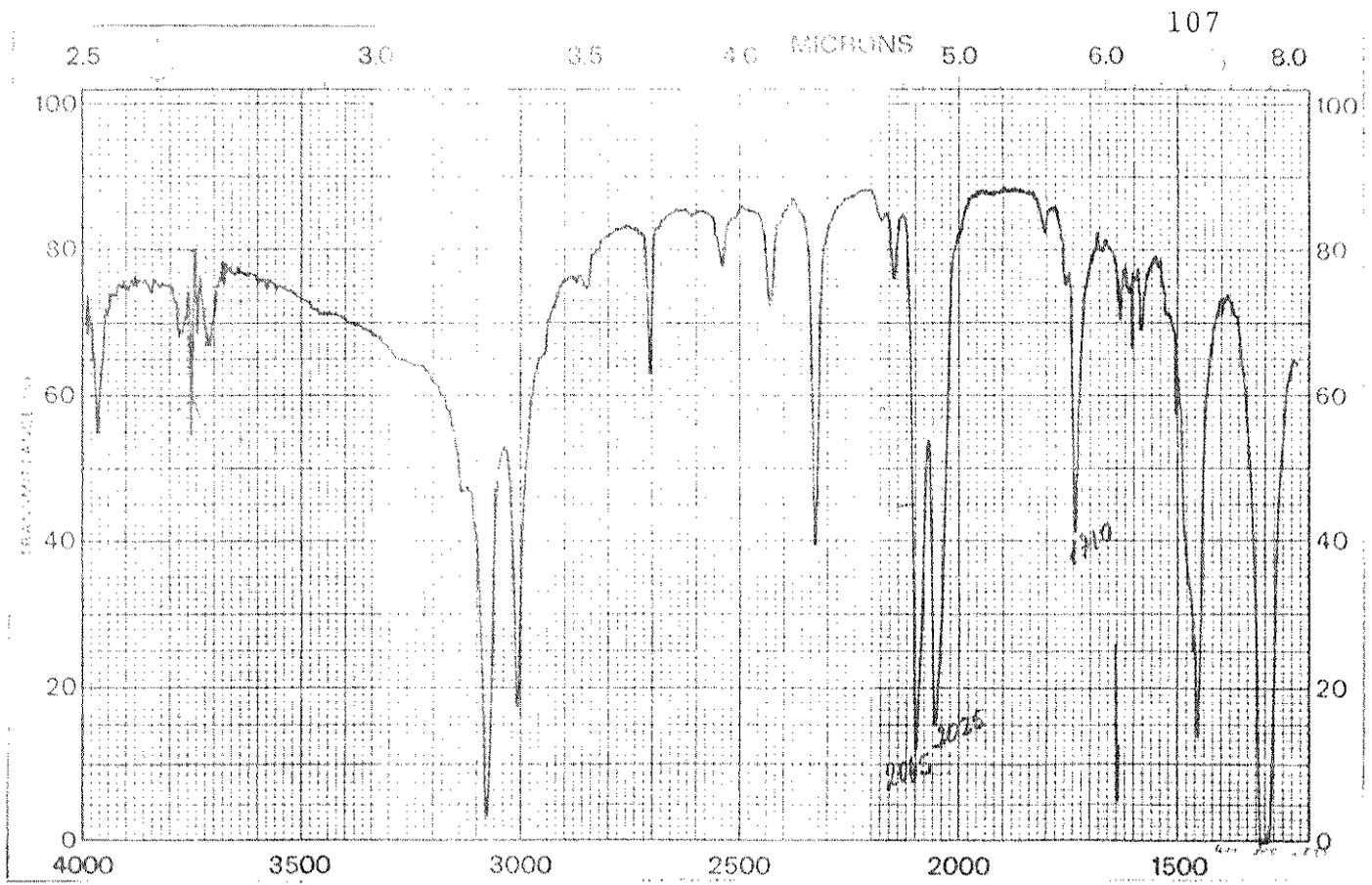


FIGURA 10. Espectro i.v. OAM-012-02 - filme (CH_2Cl_2).

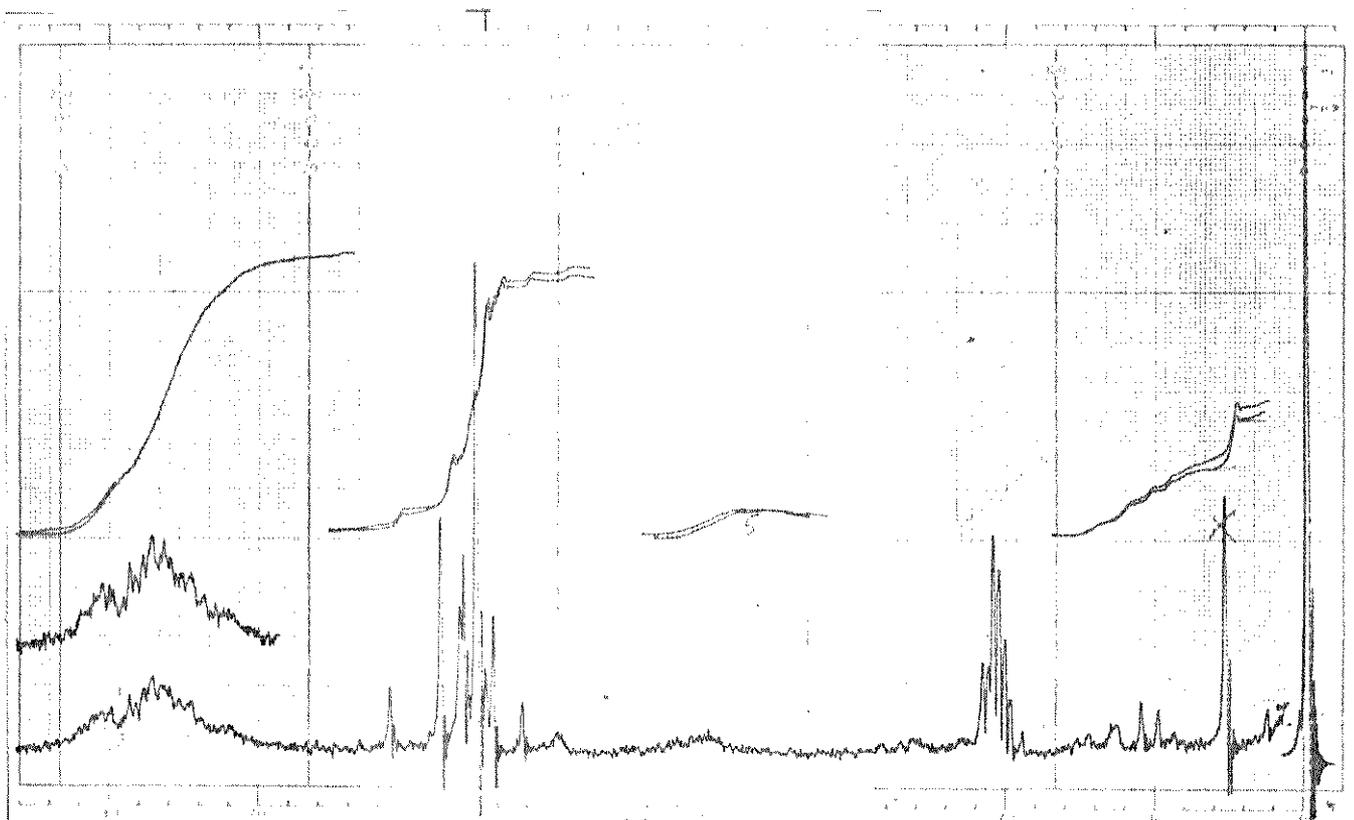


FIGURA 11. ^1H RMN OAM-012-02 em acetona d_6 .

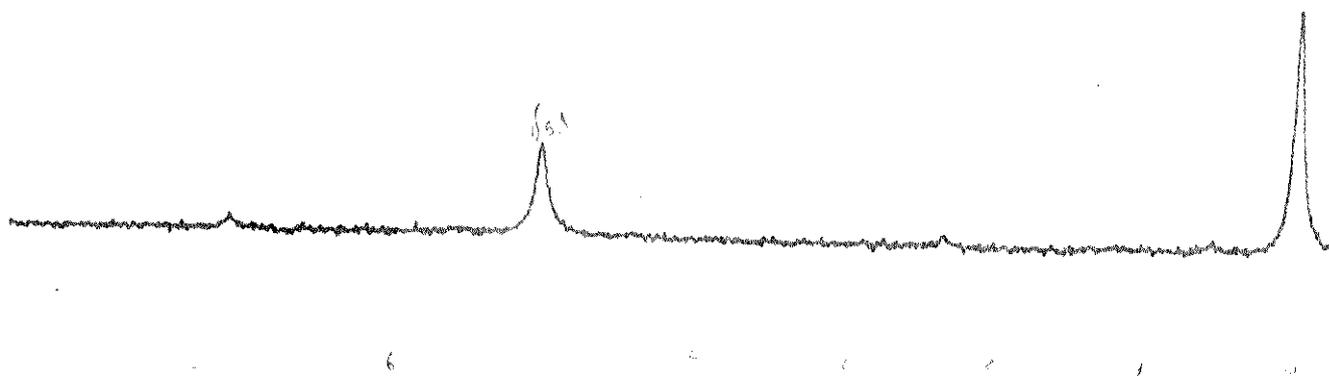


FIGURA 12. ^1H RMN - $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ em CCl_4 .

MICROANÁLISE

nº 9000

Dosagem: 14,0

Nome ou nº do produto: composto $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 174

Procedência: 11/11/4

Composição: _____

Fórmula bruta suposta: _____

Produto: Líquido, sec. hidratado, líguro opaco, volátil, solúvel, explosivo, tóxico, instável

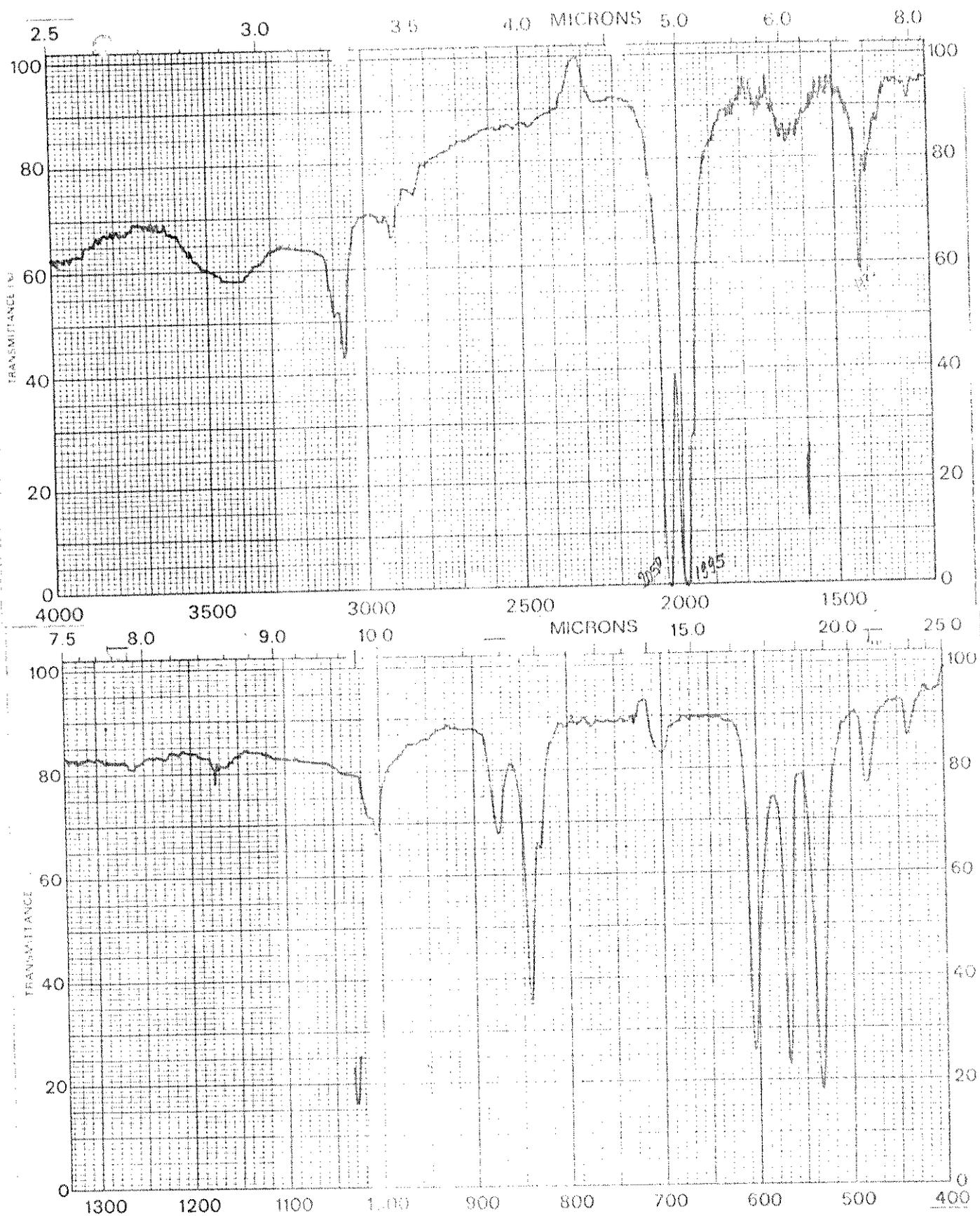
$\% \text{C} = 39,40\% \quad 39,58\%$

$\% \text{H} = 2,18\% \quad 2,19\%$

$\% \text{N} = \text{AUSENTE}$

(4)

FIGURA 13. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

FIGURA 14. Espectro i.v. (KBr) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$.

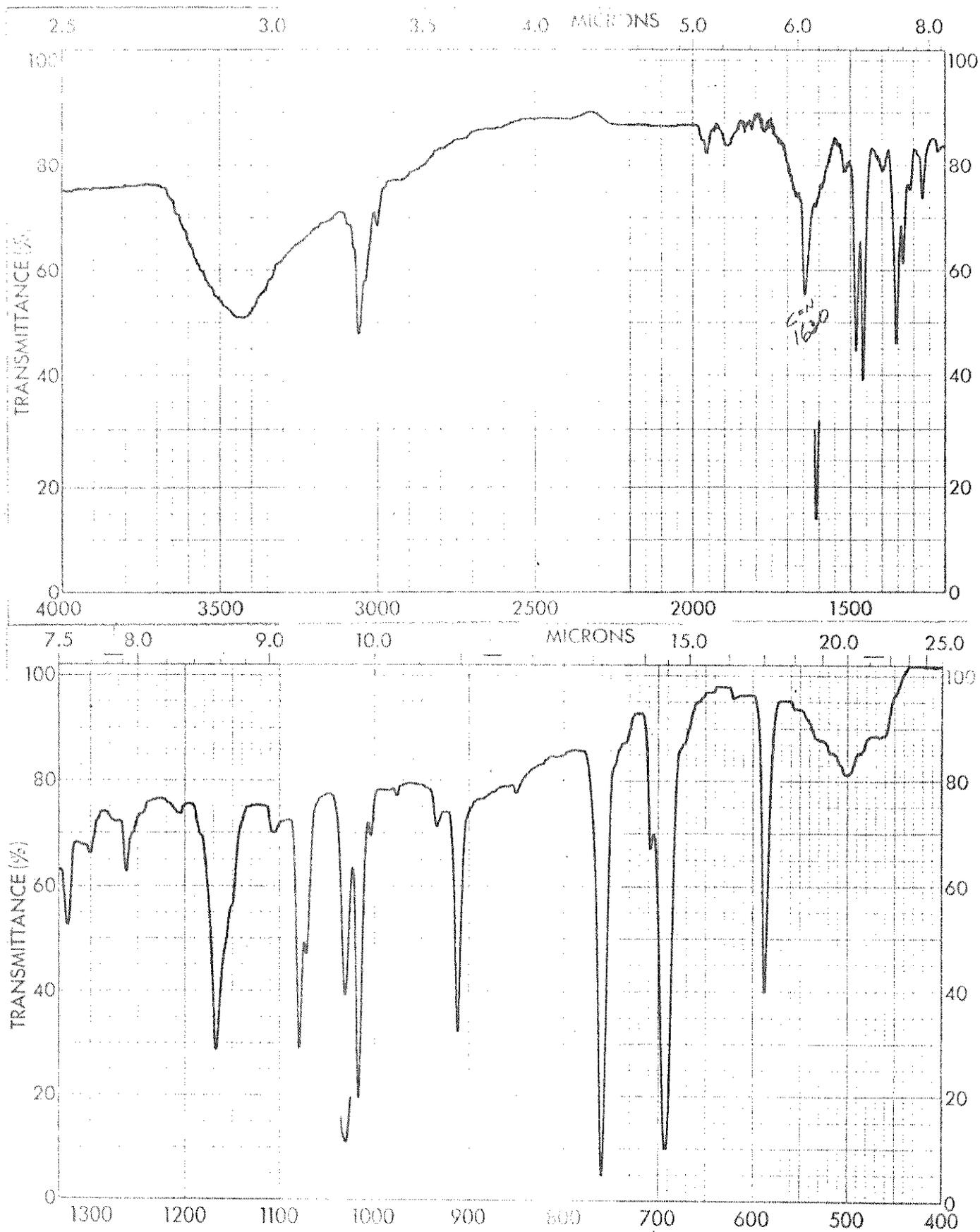


FIGURA 15. Espectro i.v. (KBr) 2,5-difenil-pirazina.

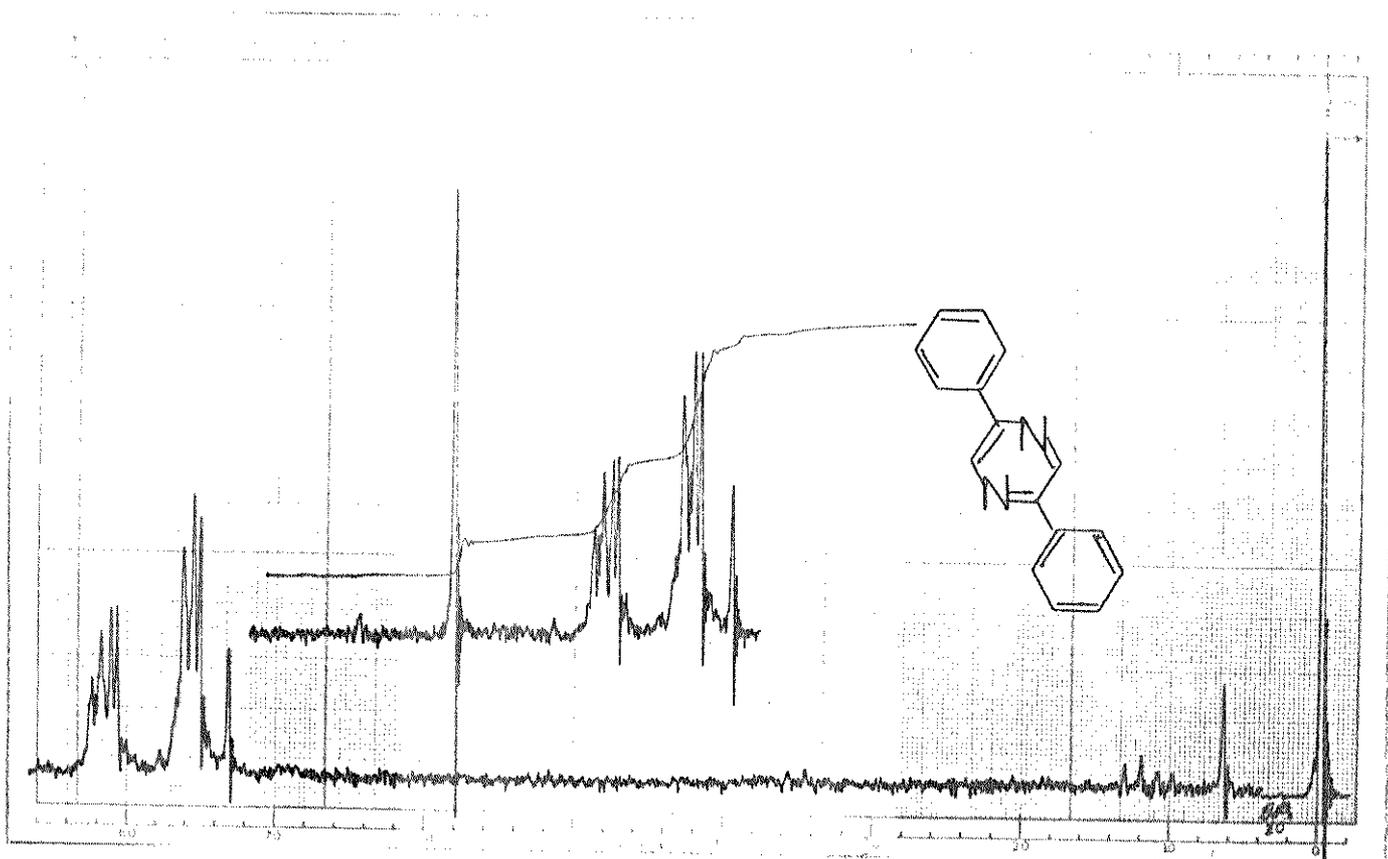


FIGURA 16. ^1H RMN - 2,5-difenil-pirazina (CDCl_3).

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulínia

MICROANÁLISE

nº 80729

Design: C H N

Nome ou nº do produto: OM-036-03-1 Nº 1294

Procedência: UNICAMP

Composição: _____

Fórmula bruta suposta: _____

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, solúvel, explosivo, tóxico, instável.

% C =	80,01%	79,34%
% H =	5,27%	5,23%
% N =	14,41%	14,53%

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulínia

FIGURA 17. 2,5-difenil-pirazina.

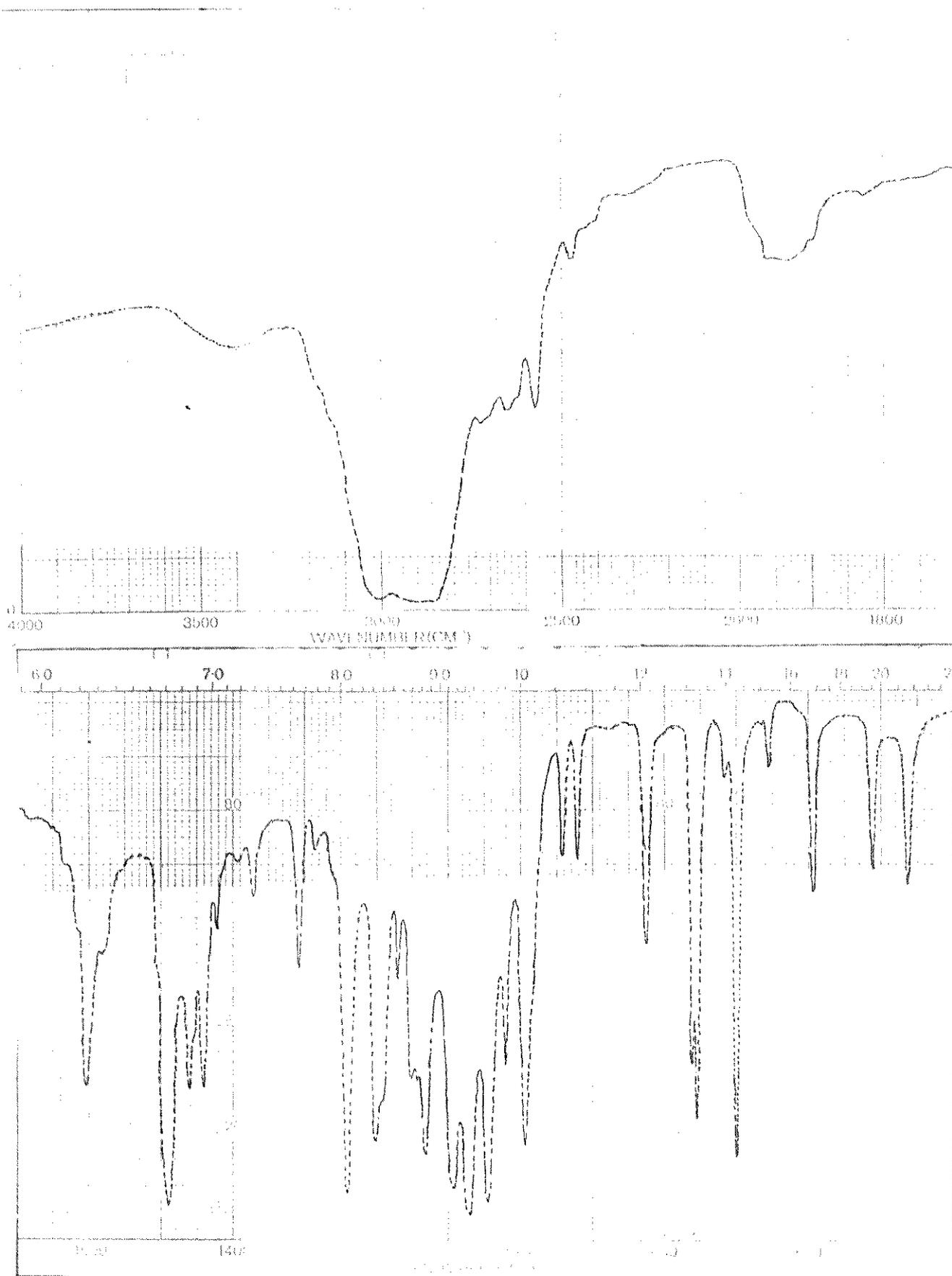


FIGURA 18. Espectro i.v. OAM-054-02f (KBr).

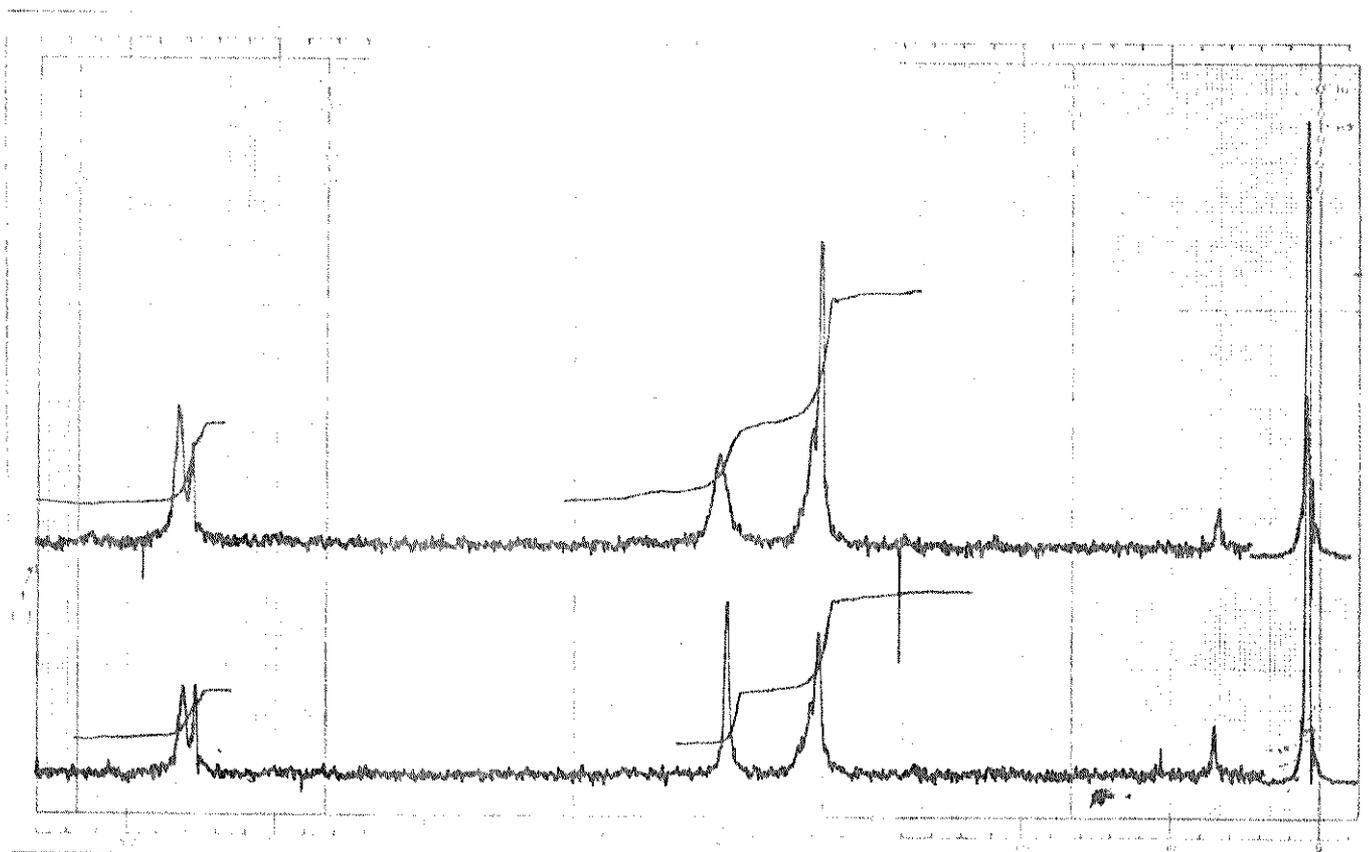


FIGURA 19. ^1H RMN OAM-054-02f ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$).

MICROANÁLISE

no _____

Dosagem: CHN

Nome ou nº do produto: OAM-054-02f

Procedência: Unicamp

Composição: _____

Fórmula bruta suposta: _____

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, sublimável, explosivo, tóxico, instável.

% C =	59,83%	59,91%
% H =	6,67%	6,68%
% N =	5,71%	5,75%

[Signature]

FIGURA 20. OAM-054-02f.

Rhodia Centro de Pesquisas
Paulínia

MICROANÁLISE

no 790127

Dosagem: CHN

Nome ou nº do produto: OAM-017 N° 1019

Procedência: Unicamp

Composição: _____

Fórmula bruta suposta: _____

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, sublimável, explosivo, tóxico, instável.

% C =	61,56%	61,82%	61,73%
% H =	4,89%	4,93%	4,93%
% N =	8,40%	8,40%	8,49%

Rhodia Centro de Pesquisas
Paulínia

FIGURA 21. OAM-017.

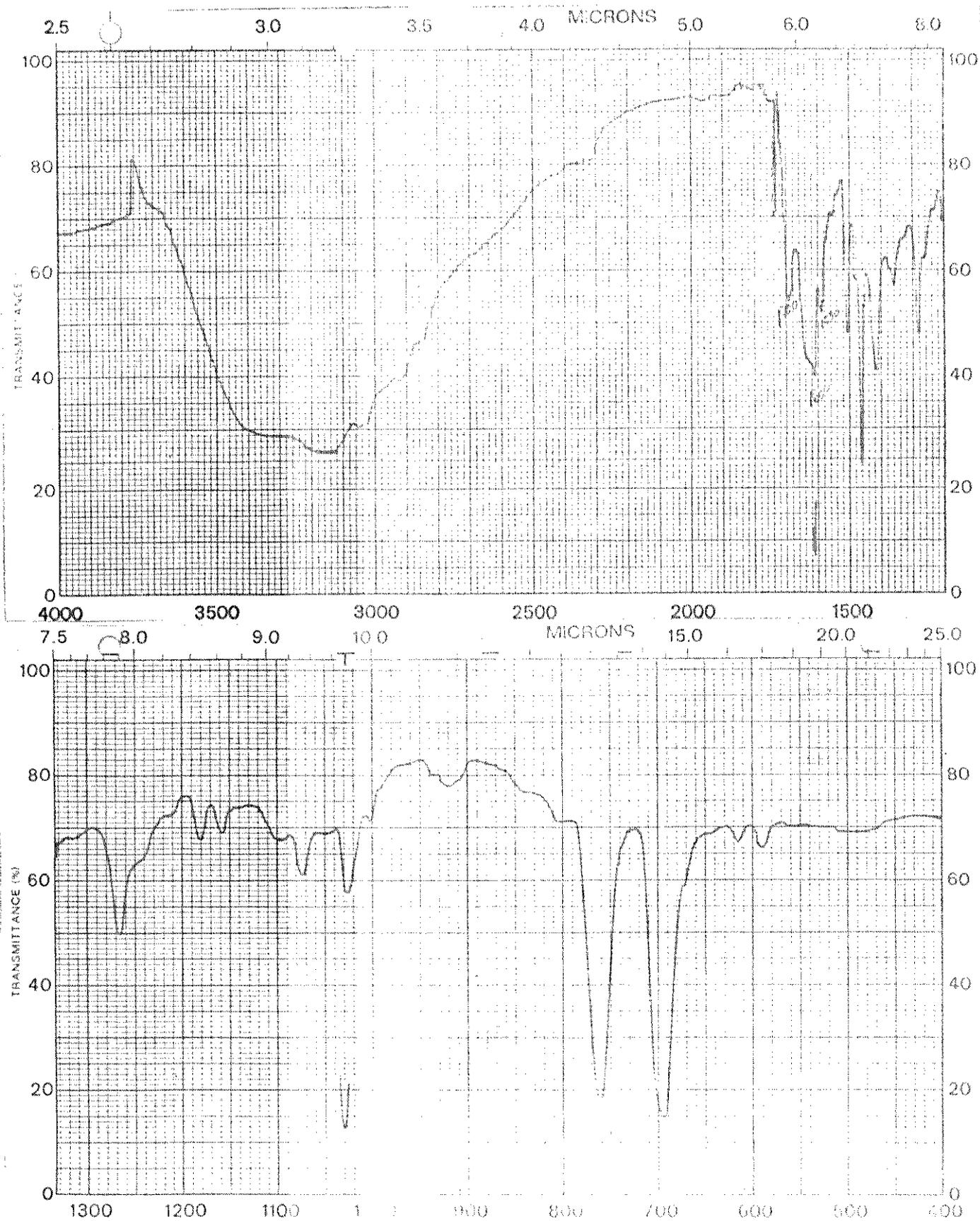


FIGURA 22. OAM-017. Espectro i.v. (KBr).

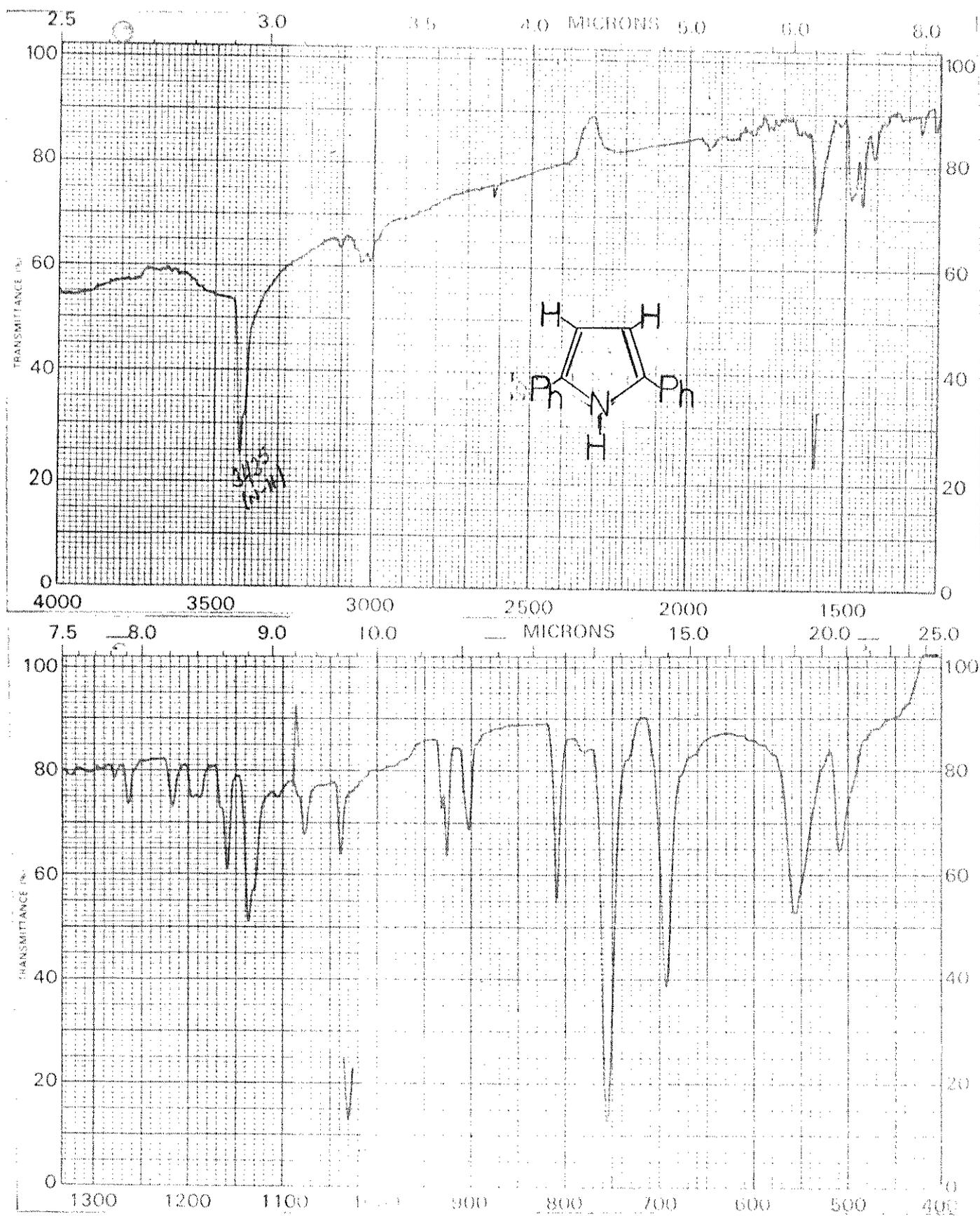


FIGURA 23. Espectro i.v. (KBr) OAM-036-03-2F₄
(2,5-difenil-pirrol).

MICROANÁLISE

Dosagem: C-H-N-

Nome ou nº do produto: OAM-36-03-2f4

Procedência: UNICAMP

Composição:

Fórmula bruta suposta:

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, sublimável, explosivo, tóxico, instável.

%. N = 5,92

%. C = 85,70%

%. H = 5,98%

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulista

MICROANÁLISE

Dosagem: CHN

Nome ou nº do produto: OAM-036-2PP-2

Procedência: UNICAMP

Composição:

Fórmula bruta suposta:

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, sublimável, explosivo, tóxico, instável.

%. C = 76,50% 76,73%

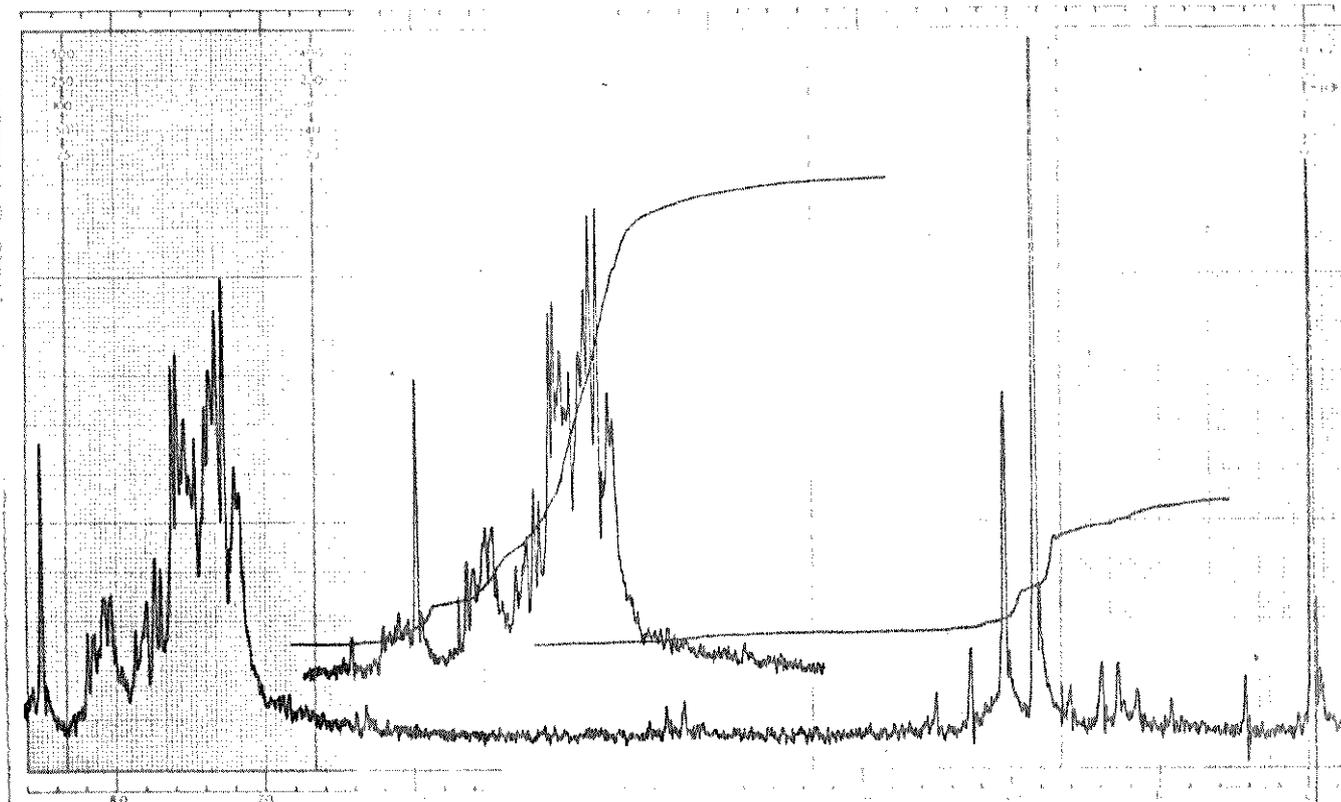
%. H = 5,91% 5,99%

%. N = 10,92% 11,14%

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulista

FIGURA 25. OAM-036-2P2-2.

FIGURA 24. 2,5-difenil-pirrol

FIGURA 26. ^1H RMN - OAM-036-2PP-2 (CDCl_3).

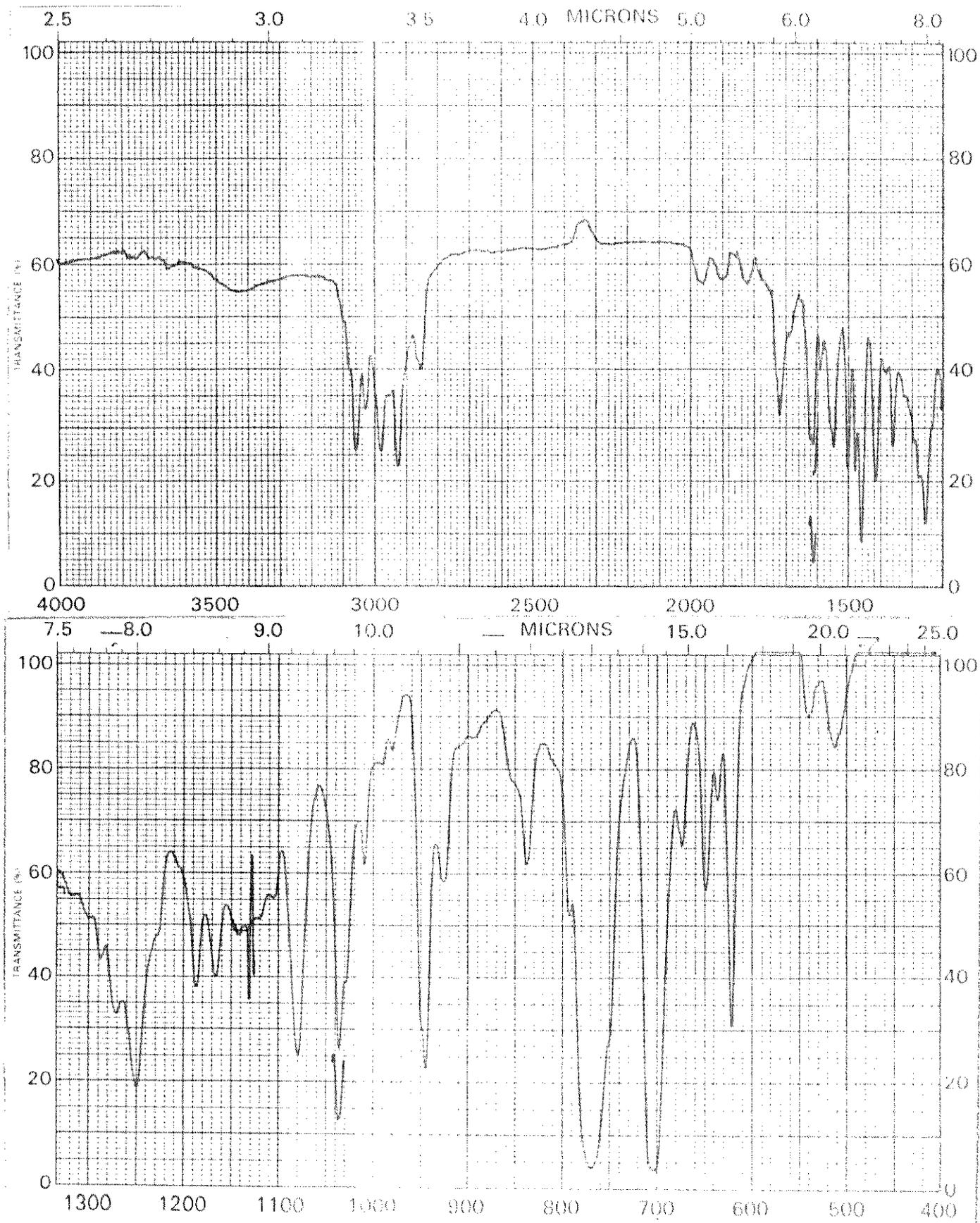


FIGURA 27. Espectro i.v. OAM-036-2PP-2 (KBr).

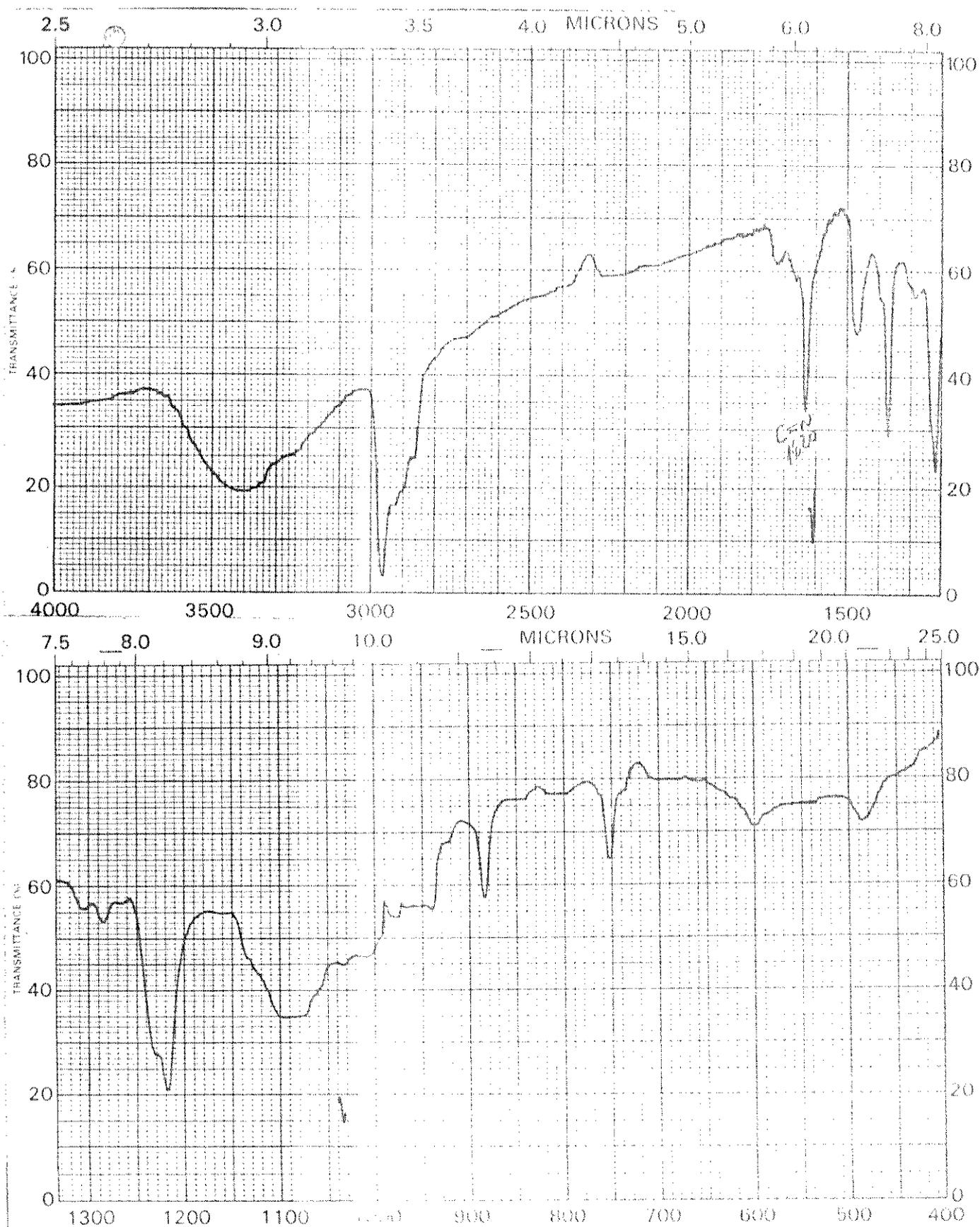
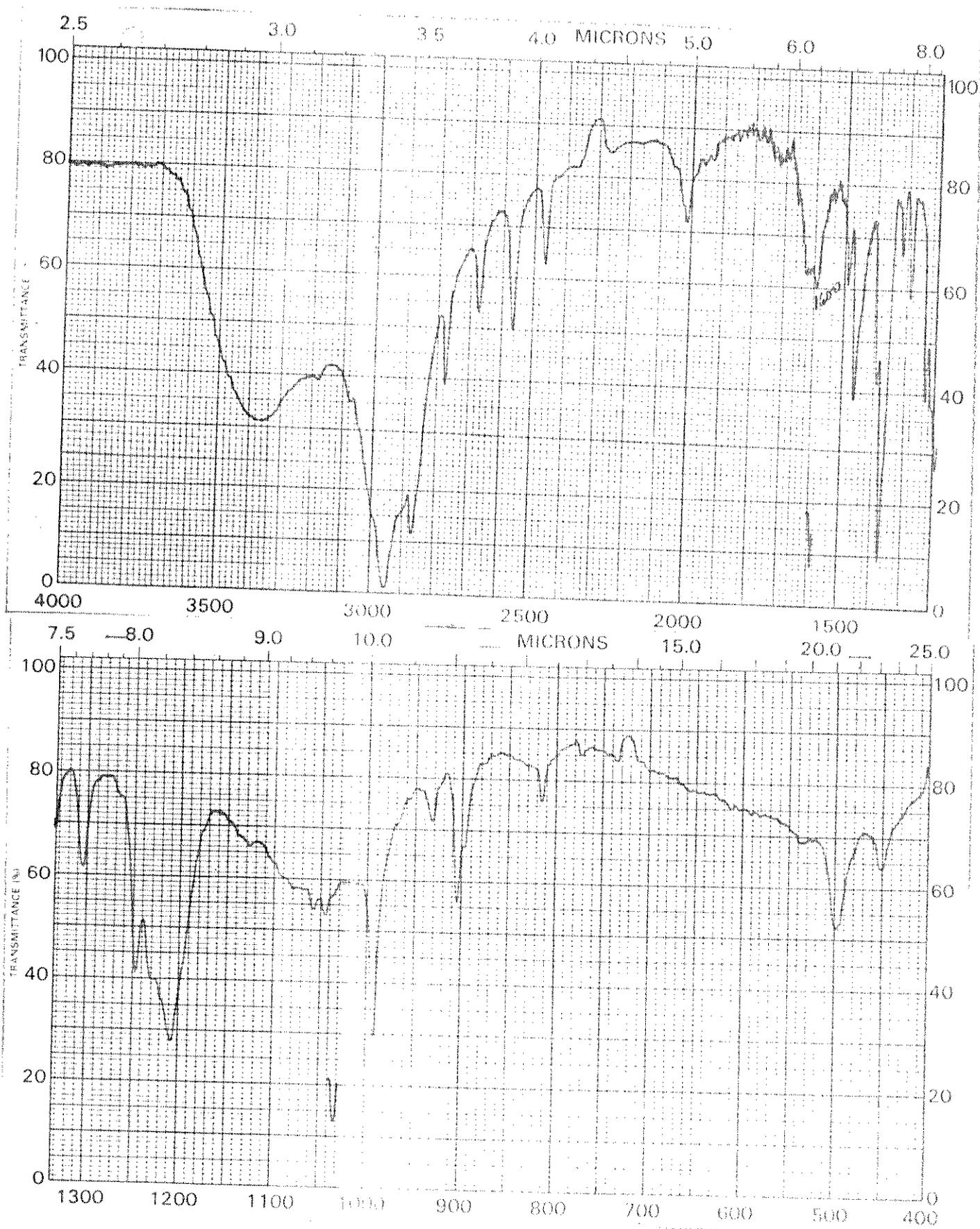


FIGURA 28. Espectro i.v. (KBr) glioxal-bis(t-butylimina).

FIGURA 28A. Espectro i.v. (KBr) - (GBI)FeCl₂.

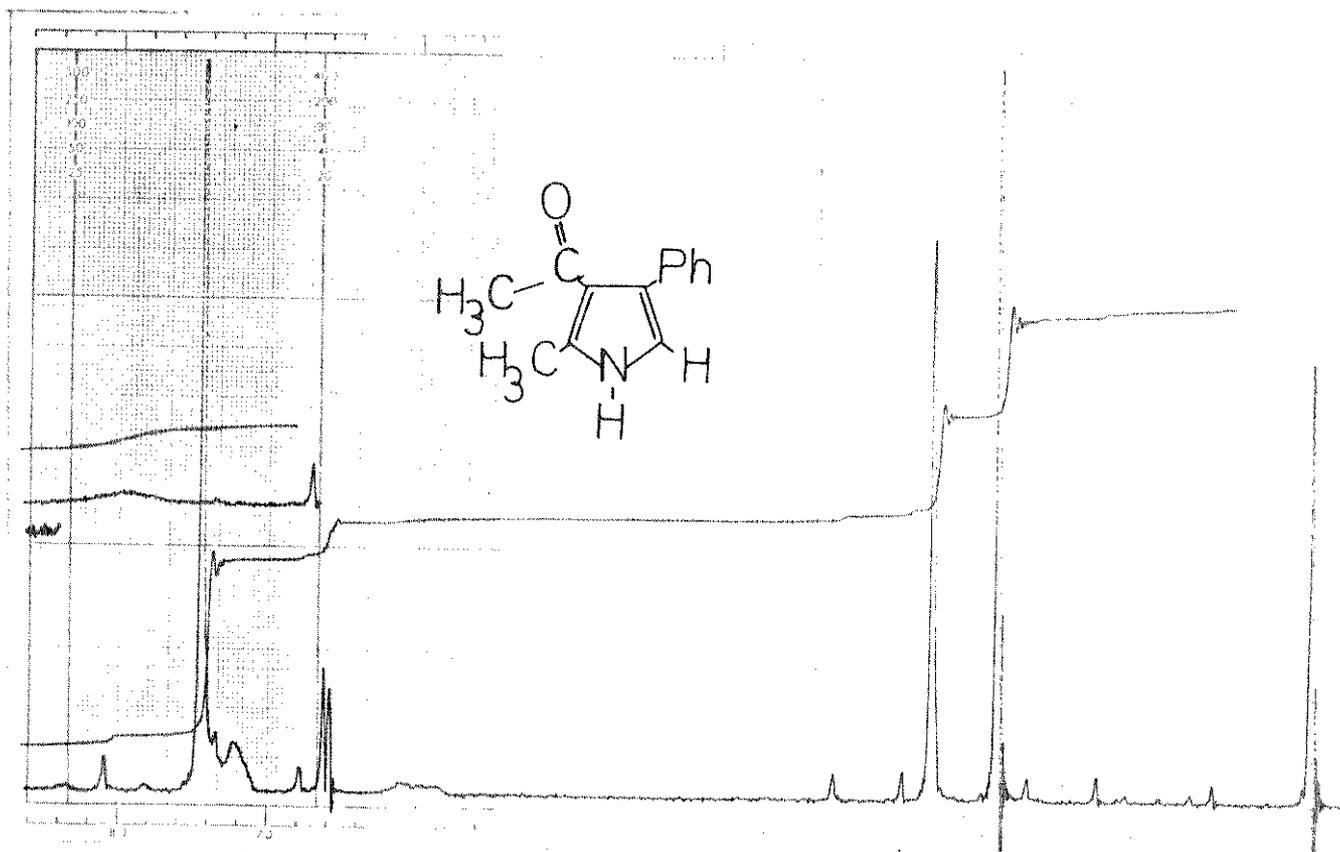


FIGURA 29. ^1H RMN - OAM-048-01 (2-metil-3-etanoil-4-fenil-pirrol).

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulínia

MICROANÁLISE

no. 701.1

Desagem: CHN

Nome ou nº do produto: OAM 048-01 (104)

Procedência: Unicamp

Composição: _____

Fórmula bruta suposta: _____

Produto: Líquido, seco, hidratado, higroscópico, volátil, sublimável, explosivo, tóxico, instável.

% C = 77,89% 77,81%

% H = 6,54% 6,59%

% N = 6,99% 6,97%

Rhodia - Centro de Pesquisas
Paulínia

FIGURA 30. OAM-048-01.

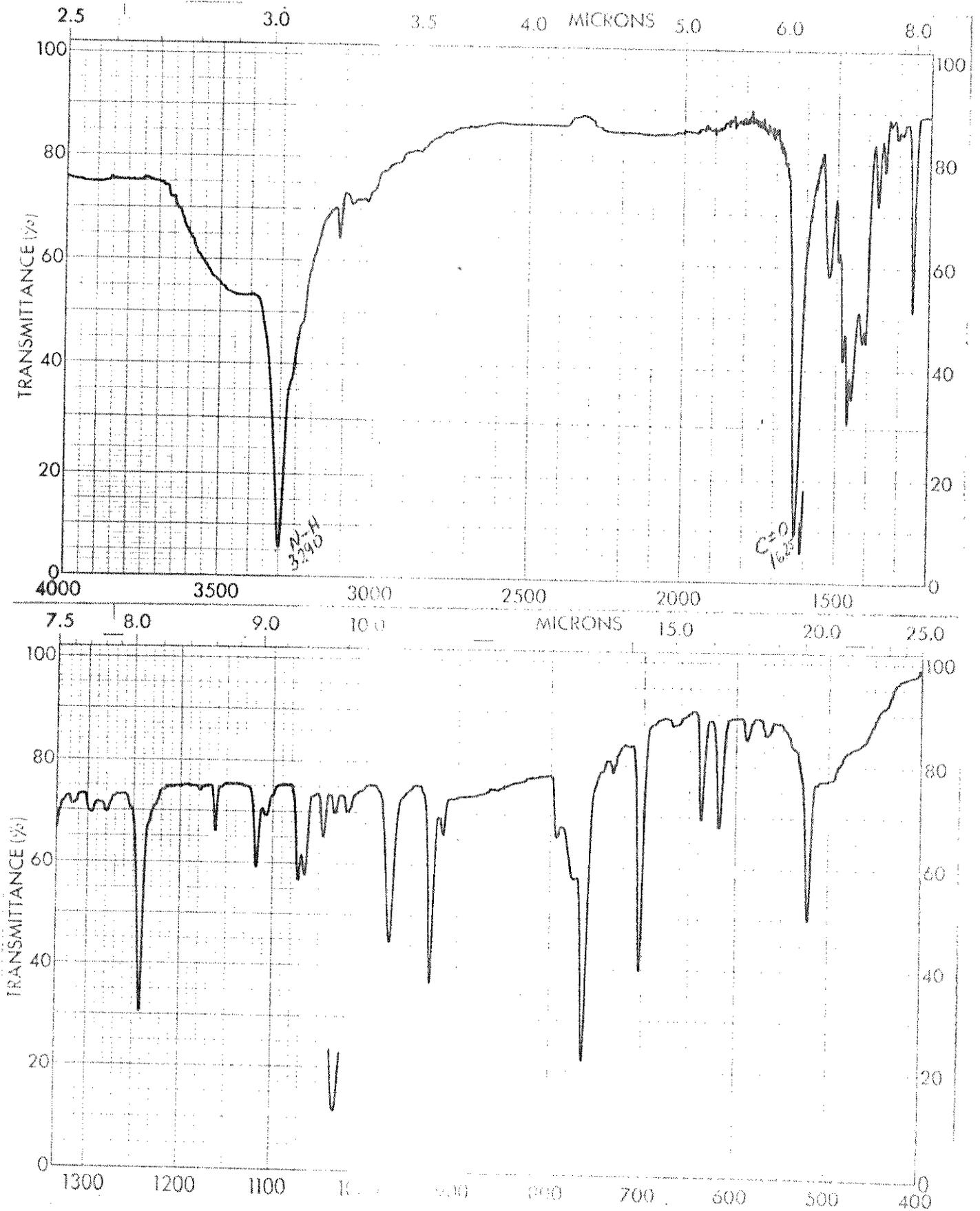


FIGURA 31. Espectro i.v. (KBr) OAM-048-01.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Mason, S.F. - As aplicações da Química e da Microbiologia - História da Ciência Cap. 41 - pág. 422. Ed. Globo (1962).
- (2) Tsuji, J., "Introduction" - Organic Synthesis - Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1975).
- (3) Schuchardt, U.; Faria, P. dos Santos Filho. Ciência e Cultura 30(2), 161-184 (1978).
- (4) Reppe, W. Chemie und Technik der acetylen-druck-reaction, Verlag Chemie, Weinheim (1952).
- (5) a. Meriwether, L.S., Leto, M.F., Colthup, E.C., Kennerly, G.W.; J. org. Chem., 27, 3930 (1962).
b. Maitlis, P.M., Pure Appl. Chem., 33, 489 (1973).
- (6) Wakatsuki, Y., Yamazaki, H.; J.C.S., Chem. Comm., 280 (1973).
- (7) Wakatsuki, Y., Yamazaki, H.; Tetrahedron Lett., 3383 (1973).
- (8) De Paoli, M.A., tom Dieck, H.; "Compounds with Nitrogen containing Ligands" - The Organic Chemistry of Iron, edited by E.A. Koerner von Gustorf† and F.W. Grewels, Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt, Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main, Germany.
- (9) De Paoli, M.A.; Tese de dissertação Universidade de São Paulo (1974) - pág. 54.
- (10) Cotton, F.A., Troup, J.M.; J. Am. Chem. Soc. 96, 3438 (1974).

- (11) Fowler, F.W.; "Synthesis and Reactions of 1-azirines", Adv. in Heterocyclic Chem. V13, Academic Press, NY, (1971).
- (12) Anderson, D.J., Hassner, A.; Reviews - Synthesis, 483, (1975).
- (13) Gilgen, P., Heimgartner, H., Schmid, H.; "A Review on the Photochemistry of 2H-Azirines" - Heterocycles, 6, 143 (1977).
- (14) Nair, V., Kim, K.H.; Heterocycles, 7, 353 (1977).
- (15) Anderson, D.J., Gilchrist, T.L., Rees, C.W., J.C.S. Chem. Comm., 147 (1969).
- (16) Gilchrist, T.L., Gymer, G.E., Rees, C.W.; J.C.S. Perkin I, 555 (1973).
- (17) Fowler, F.W., Hassner, A.; J. Am. Chem. Soc. 90, 2875 (1968).
- (18) Smolinsky, G.; J. Org. Chem.; 27, 3557 (1962).
- (19) Smolinsky, G.; J. Am. Chem. Soc.; 83, 4483 (1961).
- (20) Fowler, F.W.; Advances in Heterocycles Chem., 13, 45 (1971).
- (21) Leonard, N.J., Brady, L.E.; J. Org. Chem. 28, 2850 (1963).
- (22) Leonard, N.J., Zwanenburg, B.; J. Am. Chem. Soc. 89 4456 (1967).
- (23) Sato, S.; Nippon Kagaku Zashi 90, 113 (1969); Chem. Abstr. 70, 96501 (1969).
- (24) Höfer, R., Beck, W., Engelmann, A.; Chem. Ber., 106, 2590 (1973).

- (25) Isomura, K., Okada, M., Taniguchi, H.; Tetrahedron Lett., 40, 73 (1969).
- (26) Hayashi, K., Isomura, K., Taniguchi, H., Chem. Lett., 1011, (1975).
- (27) Aumann, R., Frohlich, K., Ring, H.; Angew. Chem., 86, 309 (1974).
- (28) Moriarty, R.M., Chen, K.N., Flippen, J.L.; J. Am. Chem. Soc., 95, 6489 (1973).
- (29) Moriarty, R.M., Chen, K.N., Churchill, M.R., Chang, W.S.Y.; J. Am. Chem. Soc. 96, 3661 (1974).
- (30) Alper, H., Keung, E.C.H.; J. Am. Chem. Soc. 94, 2144 (1972).
- (31) Alper, H., Wollowitz, S.; J. Am. Chem. Soc. 97, 3541 (1975).
- (32) Alper, H., Prickett, J.E., and Wollowitz, S.; J. Am. Chem. Soc. 99, 4330 (1977).
- (33) Padwa, A., Smolanoff, J., Tremper, A.; J. Am. Chem. Soc. 97, 4682 (1975).
- (34) Alper, H., Prickett, J.E.; J.C.S. Chem. Comm. 191, (1976).
- (35) Alper, H., Prickett, J.E.; Inorg. Chem. 16, 67 (1977).
- (36) Nakamura, Y., Bachmann, K., Heimgartner, H., Schmid, H.; Helv. Chim. Acta, 61, 2, 589 (1978).
- (37) Bellamy, F.; J.C.S. Chem. Comm., 998, (1978).
- (38) Alper, H., Prickett, J.E.; J.C.S. Chem. Comm., 4831 (1976).
- (39) Alper, H., Prickett, J.E.; Tetrahedron Lett., 30, 2589, (1976).

- (40) Isomura, K., Uto, K., Taniguchi, H.; J.C.S. Chem. Comm. 664 (1977).
- (41) Isomura, K., Kobayashi, S., Taniguchi, H.; Tetrahedron Lett., 3489 (1968).
- (42) Faria, P. dos Santos Filho, Schuchardt, U.; Angew. Chem. 16, 647 (1977).
- (43) Anderson, D.J., Hassner, A.; Synthesis 483, (1975).
- (44) Inada, A., Heimbartner, H., Schmid, H.; Tetrahedron Lett., 32, 2983 (1979).
- (45) Gerber, U., Heimgartner, H., Schmid, H., Heinzelmann, W.; Helv. Chim. Acta, 60, 687, (1977).
- (46) Hassner, A., Bunnell, C.A., Haltiwanger, K.; J. Org. Chem. 43, 57 (1978).
- (47) Dietliker, K., Schmid, U., Mukherjee-Müller, G., Heimgartner, H.; Chimia 32, 164 (1978)
- (48) Sakakibara, T., Alper, H.; J.C.S. Chem. Comm., 458 (1979).
- (49) Alper H., Sakakibara, T.; Can. J. Chem., 57 (1541) 1979.
- (50) Kanehisa, N., Yasuoka, N., Kasai, N., Isomura, K., Taniguchi, H.; J.C.S. Chem. Comm., 98 (1980).
- (51) Isomura, K., Tanaka, T., Taniguchi, H.; Chem. Lett., 397 (1977).
- (52) Isomura, K., Hirose, Y., Shuyama, H., Abe, S., Ayabe, G., Taniguchi, H.; Heterocycles, 9, 1207 (1978).
- (53) Isomura, K., Taguchi, H., Tanaka, T., Taniguchi, H.; Chem. Lett, 401, (1977).
- (54) Alves, O.L. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Ciências - Instituto de Química, Campinas - SP (pg. 37-45).

- (55) Hortmann, A.G., Robertson, D.A., Gillard, B.K.; J. Org. Chem., 37, 322 (1972).
- (56) Eisch, J.J., King, R.B.; Organometallic Synthesis, 114 (1961).
- (57) Eisch, J.J., King, R.B.; Organometallic Synthesis, 151 (1961).
- (58) Johnson, E.C., Meyer, T.J., Winterton, N.; Inorg. Chem. 10, 1673 (1971).
- (59) Dombek, B.D., Angelici, R.J.; Inorg. Chim. Acta, 7:2, 345 (1973).
- (60) Piper, T.S., Cotton, F.A., Wilkinson, G., J. Inorg. and Nuclear Chem., 1, 165 (1955).
- (61) Kliegmann, J.M., Barnes, R.K.; Tetrahedron, 26, 2555 (1970).
- (62) Dieck, H.T., Renk, I.W.; Chem. Ber., 104, 92 (1971).
- (63) Bruder, H.; Dissertação: Das Diazadien-Eisen-System, Frankfurt (1977) pg. 64.
- (64) Paudler, W.W., Kerley, G.I., McKay, J.; J. Org. Chem., 28, 2194 (1963).
- (65) Giering, W.P., Rosenblum, M., Tancrede, J.; J. Am. Chem. Soc.; 94:20, 7170 (1972).
- (66) Nitay, M., Priester, W., Rosenblum, M.; J. Am. Chem. Soc. 100:11, 3620, (1978).
- (67) Smolinsky, G.; J. Org. Chem. 27, 3557 (1962).
- (68) Smolinsky, G.; J. Amer. Chem. Soc. 83, 4483 (1961).
- (69) Ackermann, M.N., Kou, Lee-Juan, Richter, J.M., Willet, R.M.; Inorg. Chem. 16, 6, 1299 (1977).
- (70) Alway, D.G., Barnett, K.W.; Inorg. Chem., 17, 2828 (1978).

- (71) Kreutzberger, G.A., Kalter, P.A.; J. Org. Chem., 25, 554 (1960).
- (72) Hassner, A., and Fowler, F.W.; J. Am. Chem. Soc., 90:11 2869, 1968.
- (73) De Paoli, Marco-Aurélio, Tese de doutoramento - inst. de Química, Universidade de São Paulo, (1974), pág. 32.
- (74) Reger, D.L., Coleman, C.J., Mc Elligott, P.J.; J. Organomet. Chem. 171(1), 73, (1979).
- (75) Brandt, W.W., Dwyer, F.P., Gyarfas, E.C.; Chem. Rev. 54, 959 (1954).
- (76) Lindloy, L.F., Livingstone, S.E.; Coord. Chem. Rev., 2, 173 (1967).
- (77) König, E.; Coord. Chem. Rev., 3, 471 (1968).
- (78) Wilke, G.; Angew. Chem. Chem. Int. Ed. 2, 105, (1963).
- (79) Hidai, M., Uchida, Y., Misono, A.; Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 1243 (1965).
- (80) Ibidem, 39, 1357 (1966).
- (81) Rodrigues, J.A.R., Comunicação pessoal.
- (82) De Paoli, M.A., Makita, M. Comunicação pessoal.
- (83) Faria, P. dos Santos Filho - Comunicação pessoal.