

*Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Ildenize B. S. Cunha
e aprovada pela Comissão Julgadora*



UNICAMP

Concetta Kascheres

13/08/87

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Concetta Kascheres

TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE PRECURSORES DO

ÁCIDO CRISANTÊMICO

ILDENIZE B. S. CUNHA

TESE DE MESTRADO

CAMPINAS

1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais
José Gomes e Mariêta
e a Sérgio pelo
carinho e estímulo.

AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química pelas facilidades fornecidas para o desenvolvimento desse trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos auxílios concedidos.
- Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelos auxílios concedidos.
- À Prof.^a Dr.^a Concetta Kascheres pela dedicada orientação e amizade durante a realização deste trabalho.
- À Prof.^a Dr.^a Anita J. Marsaioli que muito contribuiu para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Roberto Rittner, pelo apoio dado como presidente da CPG.
- Ao Sr. Lawrence T. Nielsen e a Rhodia pelos espectros de cg/em.
- Ao Sr. Michel Namora da Hewlett Packard do Brasil pelos espectros de cg/em.
- À Prof.^a Maria do Carmo pela fotografia.
- Ao Prof. Marcos Eberlin pela valiosa ajuda e incentivo.
- À Taka pelo maravilhoso trabalho de datilografia.
- À Eliane pela excelente confecção dos desenhos.
- A Laurindo e Toninho pelo interesse na confecção deste trabalho.
- A Funke pelo interesse nos artigos da Agrícola.
- A Fontana pelos excelentes trabalhos de vidraria.
- À amiga Mirtes Sintoni.
- À Prof.^a Deuzita.
- Aos colegas de trabalho, em particular, Mercia, Regina e Aparecido.

- Ao Prof. Antônio Luiz Pires Valente pela ajuda na utilização do cromatôgrafo a gás.
- Aos colegas M.^a Helena, Ângela, Lucia, Mara, Graça, Toinho, Vera, Carmem, Lorivaldo, Mariana, Rosa e todos os colegas do laboratório de química de produtos naturais.
- A Lori, Maria e D. Nena.
- Às amigas Nadia, Angela, Ciça e Celinha.
- À Eliete, Rose e Ana Lúcia.
- Aos amigos Carla e Luciano.
- A todos os funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente ajudaram durante todo esse trabalho.
- A todos pela amizade.

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. PIRETRÓIDES	1
1.2. EFEITO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS NA ATIVIDADE DOS PI TRÓIDES	6
1.3. SÍNTESE DE ÁCIDOS PIRETRÓIDES	13
1.4. OBJETIVOS DO TRABALHO	23

CAPÍTULO 2 - DISCUSSÃO

2.1. ESTUDO DA REAÇÃO DE DIAZOACETATO DE ETILA (<u>20</u>), COM 3,3 DIMETIL ACRILATO DE ETILA (<u>37</u>)	27
2.2. ESTUDO DA OBTENÇÃO DO ÁCIDO (+)-CIS-HOMOCARÔNICO (<u>59</u>) A PARTIR DO (+)-LIMONENO (<u>54</u>)	48
2.3. CONCLUSÃO	58

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INFORMAÇÕES GERAIS	59
3.2. PREPARAÇÃO DO 3,3-DIMETIL ACRILATO DE ETILA	60
3.3. PREPARAÇÃO DO METILENOAMINOACETONITRILA	60
3.4. PREPARAÇÃO DO GLICINATO DE ETILA HIDROCLORADO	61
3.5. PREPARAÇÃO DO DIAZOACETATO DE ETILA	62
3.6. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBO XÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO NA PRESENÇA DE Cu/BRON ZE COMO CATALISADOR	62

3.7. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBO XÍLICO, 2,2 DIMETIL DIETÍLICO, SEM PRESENÇA DE CATALISA DOR	63
3.8. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBO XÍLICO; 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETIL ACETONATO DE COBRE II	63
3.9. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBO XÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETA- TO DE RÓDIO COMO CATALISADOR	64
3.10. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICAR- BOXÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE CuSO_4 ANIDRO COMO CATALISADOR	64
3.11. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICAR- BOXÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE CuSO_4 ANIDRO COMO CATALISADOR	65
3.12. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3-CICLOPROPANO DICAR- BOXÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETIL ACETONATO DE COBRE II	65
3.13. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO CARÔNICO	66
3.14. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO CARÔNICO ,.....	66
3.15. OZONÓLISE	67
3.15.1. Aparelhagens	67
3.15.2. Testes de ozonólise	69
3.15.3. Métodos gerais de ozonólise	69
3.15.3a. Tratamento com zinco/ácido acético	70
3.15.3b. Tratamento com Na_2SO_3	70

	Pág.
3.15.3c. Tratamento com $(\text{CH}_3)_2\text{S}$	70
3.16. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO 2-ACETIL-4-ISO PRENIL CI- CLOPENTANO (<u>56</u>)	71
3.17. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DE 2-ACETIL-4-(2-CLORO-2-PRO- PIL) CICLOPENTANO (<u>57</u>)	71
3.18. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DA HEXA-2-EN-3-ACETIL-6,6-DI- METIL BICICLO [3.1.0] (<u>58</u>)	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Foto das flores do <i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i> em vários estágios de desenvolvimento	2
Figura 2 - Estrutura dos seis constituintes ativos do pire- tro.....	3
Figura 3 - Alguns componentes sintéticos	5
Figura 4 - Estruturas e potências relativos de alguns pire- tróides	8
Figura 5 - Mudanças na cadeia lateral da parte ácida	10
Figura 6 - Halopiretróides	11
Figura 7 - Placa C.C.D. (CHCl_3), da reação 3 (Tabela 3, pag. 39)	40
Figura 8 - Interpretação do espectro de massa do 3,3-dime- tilacrilato de etila (37) (espectro 1)	42
Figura 9 - Interpretação do espectro de massa no composto <u>51</u> $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ (espectro 4)	46

ÍNDICE DAS TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Relação de prótons e dados de IV do diazo acetato de etila	37
Tabela 2 - Relação de prótons do 3,3-dimetilacrilato de etila	38
Tabela 3 - Reações de 3,3-dimetilacrilato de etila (A) com diazo acetato de etila (B)	39
Tabela 4 - Espectro de massa do fumarato de etila (<u>63a</u>) e maleato de etila (<u>63b</u>).....	43
Tabela 5 - Intensidade de fragmentos do espectro de massa correspondente aos compostos <u>64a</u> e <u>64b</u>	44
Tabela 6 - Ozonólises a partir do (+)-Limoneno (<u>54</u>)	51
Tabela 7 - Relação de H^1 dos compostos da tabela 6	53
Tabela 8 - Produtos de ozonólise	54
Tabela 9 - Tentativa de obtenção de enona <u>56</u>	56
Tabela 10 - Relação de prótons da enona <u>56</u> , da cloro-cetona <u>57</u> e da enona bicíclica <u>58</u>	57
Tabela 11 - Testes de produção de ozônio	69

ÍNDICE DOS CROMATOGRAMAS

	Pág.
Cromatograma 1 - cg da análise do resíduo apresentado na reação 4 (tabela 3)	78
Cromatograma 2 - cg de corrente iônica total da reação 4 (tabela 3)	79
Cromatograma 3 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51) (R=CH ₂ CH ₃). Reação 5 (tabela 3)	80
Cromatograma 4 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 8 (tabela 3)	81
Cromatograma 5 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 7 (tabela 3)	82
Cromatograma 6 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 6 (tabela 3)	83

ÍNDICE DOS ESPECTROS

	Pág.
Espectro 1 - cg/em do 3,3-dimetilacrilato de etila (37) ..	84
Espectro 2 - cg/em do maleato de etila (67b)	85
Espectro 3 - cg/em do fumarato de etila (67a)	86
Espectro 4 - cg/em do éster do ácido carônico (51)(R=CH ₂ CH ₃) Pico "e", cromatograma 1	87
Espectro 5 - cg/em do "pico d" do cromatograma 1	88
Espectro 6 - cg/em do maleato de etila (67b), reação 5 (ta bela 3)	89
Espectro 7 - cg/em do fumarato de etila (67a), reação 5 (tabela 3)	90
Espectro 8 - cg/em do "composto d". Reação 5 (tabela 3) ..	91
Espectro 9 - cg/em do éster do ácido carônico (51)(R=CH ₂ CH ₃) Reação 5 (tabela 3)	92
Espectro 10 - cg/em do éster do ácido carônico (R=CH ₂ CH ₃). Reação 5 (tabela 3)	93
Espectro 11 - cg/em do éster do ácido carônico (51)(R=CH ₂ CH ₃) Reação 5 (tabela 3)	94
Espectro 12 - cg/em do maleato de etila (67b). Reação 8 (ta bela 3)	95
Espectro 13 - cg/em do fumarato de etila (67a). Reação 8 (tabela 3)	96

	Pág.
Espectro 14 - cg/em do 3,3-dimetilacrilato de etila (<u>37</u>). Reação 8 (tabela 3)	97
Espectro 15 - cg/em do éster do ácido carônico (<u>51</u>)($R=CH_2CH_3$) Reação 8 (tabela 3)	98
Espectro 16 - cg/em do maleato de etila (pico b) e fumarato de etila (pico c). Reação 6 (tabela 3)	99
Espectro 17 - cg/em do maleato de etila (pico b) e fumarato de etila (pico c). Reação 7 (tabela 3)	100
Espectro 18 - r.m.p. do 3,3-dimetilacrilato de etila (<u>37</u>) (CCl_4)	101
Espectro 19 - r.m.p. do metilenoaminoacetonitrila (<u>63</u>) ($CDCl_3$)	102
Espectro 20 - r.m.p. do diazoacetato de etila (<u>65</u>) CCl_4 ...	103
Espectro 21 - r.m.p. do (+)-Limoneno (<u>54</u>) CCl_4	104
Espectro 22 - r.m.p. do ceto-aldeído <u>55</u> CCl_4	105
Espectro 23 - r.m.p. da enona <u>56</u> CCl_4	106
Espectro 24 - r.m.p. da cloro-cetona <u>57</u> CCl_4	107
Espectro 25 - r.m.p. do biciclo <u>58</u> CCl_4	108
Espectro 26 - i.v. do metilenoaminoacetonitrila (<u>63</u>) (KBr).	109
Espectro 27 - i.v. do glicinato de etila (<u>64</u>) (KBr).....	110
Espectro 28 - i.v. do diazo acetato de etila (<u>65</u>) (filme)..	111

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

C.C.D.	- cromatograma em camada delgada
cg	- cromatografia gasosa
cg/em	- cromatografia gasosa acoplada em massa
cm	- centímetro
et	- etanol
g	- unidade de massa em gramas
h	- hora
Int.	- integração
I.V.	- espectro de absorção na região infravermelha
LD ₅₀	- dose letal para 50% dos insetos
m	- sinal múltiplo
M ⁺	- íon molecular
mg	- unidade de massa em miligramas
mm	- unidade de volume em milímetro
mult	- multiplicidade
m/z	- razão massa/carga
pág.	- página
p.e.	- ponto de ebulição
p.f.	- ponto de fusão
p.p.m.	- parte por milhão
q	- sinal quádruplo
r.m.p.	- ressonância magnética protônica
s	- sinal simples
s.l	- sinal simples largo
t	- sinal triplo
TMS	- tetrametil silano
ton	- unidade de massa em toneladas

Qtde - quantidade

Seg. - segundos

metanol P.A.- metanol para análise

δ - deslocamento químico em partes por milhão

ν - estiramento no i.v.

RESUMO

O éster do ácido carônico (51), um sítion para a preparação do éster do ácido (1R)-trans-crisantêmico (1a), um inseticida da classe dos piretróides largamente utilizado, foi um dos produtos obtidos através da reação do 3,3-dimetil acrilato de etila (37) com o diazoacetato de etila (20) na presença de catalisador. A presença do éster na mistura reacional foi determinada por cg/em apesar da pequena quantidade em proporção aos produtos de decomposição do diazoacetato de etila.

Apesar da síntese do ácido (+)-cis-homocarônico (59), outro precursor do ácido (+)-trans-crisantêmico (1a), estar descrita na literatura em forma de comunicação a partir do (+)-limoneno (54), um sub-produto de suco de concentrato de laranja, as dificuldades encontradas nas etapas de síntese mostraram que este caminho não é viável.

ABSTRACT

The ester of caronic acid (51), a synthon in the preparation esters of (1R)-trans-chrysanthemic acid (1a), evidently used potent insecticides of the pyrethroid class was a product obtained through the reaction of 3,3-dimethylacrylic acid (37) with ethyl diazoacetate (20) in the presence of a catalyst.

The presence of the ester in the crude reaction was determined by gc/ms but in small quantity when compared to the proportion to decomposition products of ethyl diazoacetate.

Although the syntheses of cis-homocaronic acid (59), another precursor for (+)-trans-chrysanthemic acid (1a), was described in the literature in the form of a communication starting from (+)-limonene (54), a subproduct of concentrated orange juice production, difficulties encountered in the various steps of the synthesis indicated that this approach is not viable.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. PIRETRÓIDES

Piretróides são inseticidas de origem botânica muito utilizado nos dias de hoje.

A evolução da classe de inseticidas piretróides tem seguido uma sequência clássica que consiste na observação da atividade num extrato natural, isolamento e identificação dos compostos responsáveis pela atividade e, em seguida a síntese de análogos mais ativos.

O piretro é um inseticida natural obtido da trituração das flores de algumas plantas pertencentes ao gênero *Chrysanthemun* família *Compositae* e espécie *cinerariaefolium* cultivada originariamente na Dalmácia^{1a} (atual Yugoslávia) e atualmente nas regiões montanhosas do Quênia, Balcãs, Tanzânia, Equador, Ruanda, Japão, Nova Guiné, Sul da África, Brasil, etc.

No Brasil, a colheita das flores acontece no período de novembro a dezembro e às vezes, até fevereiro no extremo sul do país (sendo que sua produção é quase toda exportada).

A figura 1^{1b} mostra os estágios do desenvolvimento do *Chrysanthemun cinerariaefolium*, onde os estágios 5 e 6 representam a época de maior porcentagem de piretrina.

A atividade inseticida do piretro já foi observada desde o século XIX. A porcentagem do princípio ativo encontrada nas flores é da ordem de 0,7 a 3%² porém as porcentagens acima de 1,3 ocorrem somente em variedades selecionadas.



FIGURA 1: Foto das flores do *Chrysanthemum cinerariaefolium* com vários estágios de desenvolvimento.

Estudos científicos do piretro foram feitos no período de 1910 a 1916³ por Staudinger e Ruzicka sendo seus resultados somente publicados em 1924.

No ano de 1924, eles descobriram que os componentes ativos do piretro, as piretrinas, são ésteres formados pela combinação de dois ácidos, 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-1-ciclopropanocarboxílico (ácido crisantêmico) e 3-(2-metoxycarbonil-1-propenil)-2,2-dimetil-1-ciclopropanocarboxílico (ácido pirêtrico), e três alcoóis: piretrolona, cinerolona e jasmolona. Os ésteres do ácido crisantêmico são chamados piretrina I, cinerina I e jasmolina I, respectivamente, sendo chamado coletivamente de PIRETRINAS I e os ésteres do ácido pirêtrico são chamados piretrina II, cineri

na II e jasmolina II e coletivamente de PIRETRINAS II (figura 2).

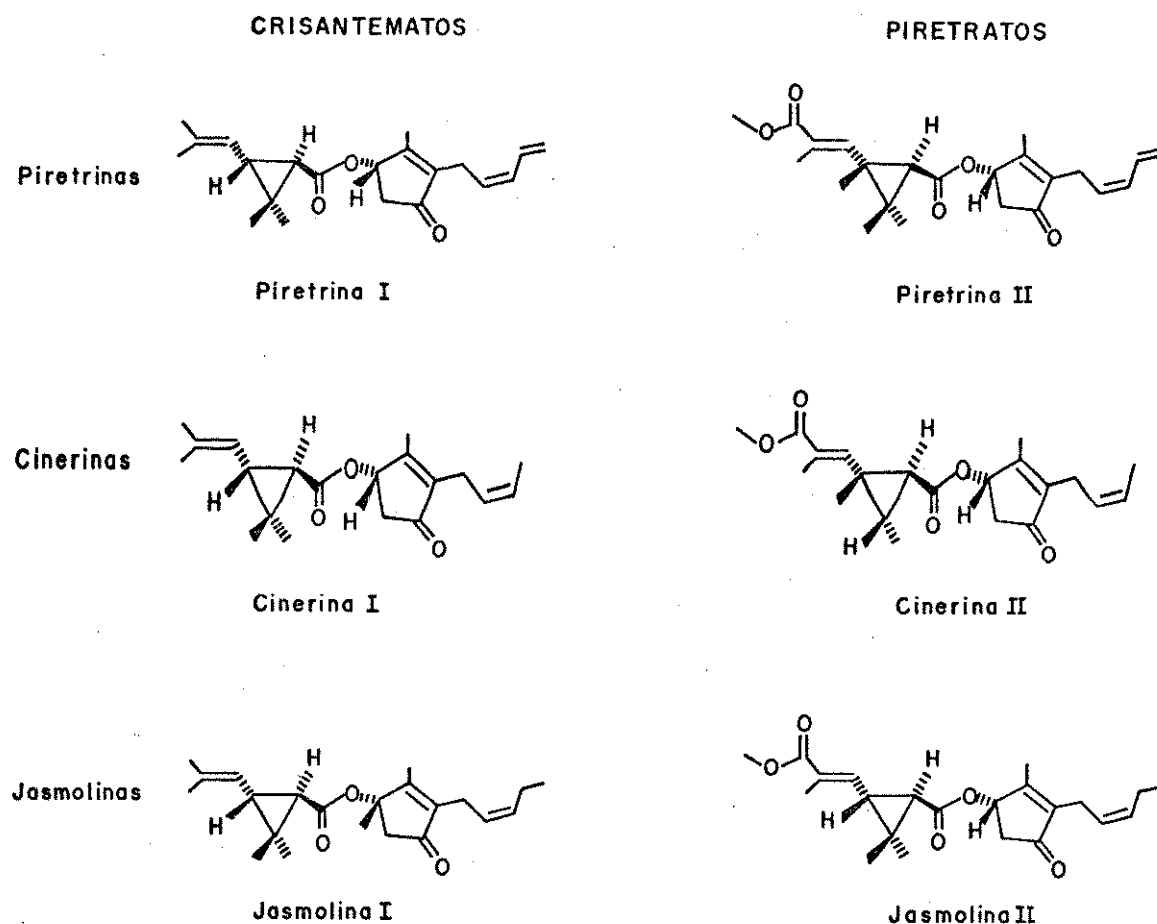


FIGURA 2: Estrutura dos seis constituintes ativos do Piretro.

Apesar da introdução de inseticidas sintéticos, o uso do piretro tem aumentado muito devido a sua baixa toxidez para mamíferos, junto com sua alta atividade inseticida e sua ação rápida *knockdown* (alguns segundos) contra insetos voadores, sendo estes fatores importantes para o seu desenvolvimento. Ao contrário dos inseticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos, os constituintes do piretro não são persistentes e não deixam resíduos tóxicos, sendo necessárias apenas pequenas quantidades para a aplicação. São excelentes inseticidas em aerosol, em locais como: domicílios, restaurantes, lugares públicos, ou seja, lugares

no qual toxidez e resíduos de inseticidas comuns seriam problemas sérios. De um modo geral, os piretros controlam certos tipos de insetos com mais eficiência e com maior segurança para os mamíferos do que muitos inseticidas orgânicos sintéticos.

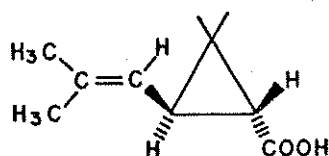
Apesar das grandes vantagens que as piretrinas apresentam, existem alguns fatores que dificultam o seu uso: são caros, o extrato é de difícil conservação, são muito instáveis na presença do ar e da luz resultando, com uso, desvantagens ao controle agrícola. A extração das piretrinas naturais depende basicamente das condições climáticas para o crescimento e colheita do *Chrysanthemum cinerariaefolium* e, assim, pequenas quantidades são produzidas⁴.

Com a descoberta dos constituintes ativos dos piretróides naturais, foram investigados piretróides sintéticos análogos aos naturais, com o intuito de estudar os princípios que governam sua atividade, e descobrir inseticidas mais simples e mais potentes. Novos compostos têm sido descobertos apresentando melhor atividade inseticida e até mesmo, mais rápido *knockdown* que os estes naturais. Em alguns casos, há um aumento da fotoestabilidade e diminuição da toxidez aos mamíferos. Mesmo assim os constituintes naturais ainda têm grande aplicação, principalmente no uso doméstico.

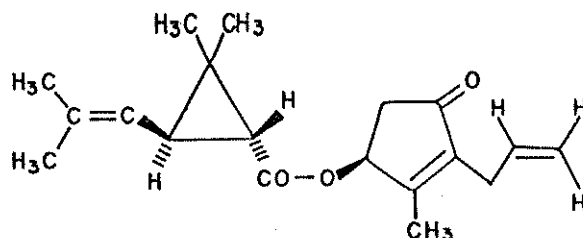
O ácido crisantêmico (1) foi o primeiro dos cinco componentes do éster natural a ser sintetizado⁵. A síntese do ácido crisantêmico (1) (figura 3) e ciclopentalonas⁶ abriu novos caminhos para a obtenção de piretróides sintéticos, como por exemplo a aletrina (2) (figura 3), primeiro piretróide sintético a ser produzido comercialmente⁴. Alguns análogos sintéticos dos ésteres do ácido crisantêmico, como bioaletrina (3) (figura 3) (LD₅₀ contra moscas 0,10 µg/inseto) e bioresmetrina (4) (figura 3) (LD₅₀ =

0,005 µg/inseto), são superiores às substâncias naturais na sua ação contra os insetos. Mas a fotolabilidade destes compostos tem restringido o seu uso em comparação com os piretróides naturais.

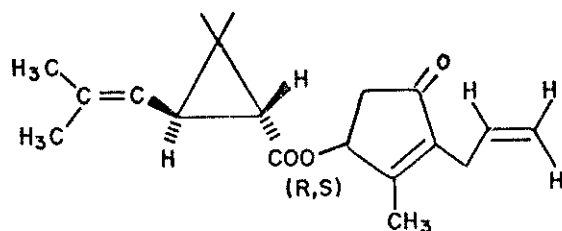
ácido crisantêmico (1)



aletrina (2)



bioaletrina (3)



bioresmetrina (4)

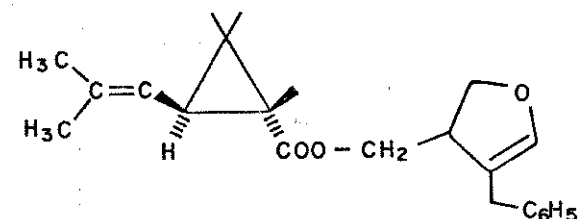


FIGURA 3: Alguns componentes sintéticos.

A situação tomou novo rumo, no princípio da década de 70, com a descoberta de novos piretróides sintéticos altamente ativos e também fotoestáveis, possibilitando seu uso na agricultura.

Os piretróides sintéticos recentes estão entre os inseticidas mais potentes e seguros conhecidos até hoje. O novo desen

volvimento de pesticidas sintéticos relacionados com as piretrinas naturais é, portanto, uma área de desafio para aplicação prática de muitos aspectos da química orgânica.

1.2. EFEITO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS NA ATIVIDADE DOS PIRETRÓIDES

Nesta introdução iremos ressaltar apenas algumas modificações nas características estruturais dos piretróides, procurando enfatizar determinados pontos de utilidade nas propriedades desses compostos.

A estereoquímica dos piretróides tem influência vital na atividade inseticida, portanto, os (1S) (-) trans crisantamatos são praticamente inativos em comparação aos (1R) (+) trans crisantamatos, produto natural isolado.

A piretrina I (5) (figura 4), a mais ativa das piretrinas naturais, é um dos mais potentes inseticidas naturais conhecidos até hoje⁶, e suas características estruturais podem ser consideradas como protótipo do grupo dos piretróides naturais.

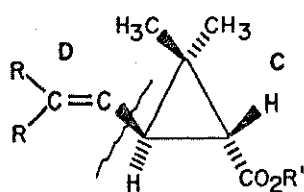
Pesquisadores demonstram que pequenas alterações estruturais e configuracionais, tanto na parte ácida, como na parte alcoólica dos piretróides, podiam ter grande influência em sua potência inseticida.

Estudos têm mostrado que insaturações na cadeia lateral alcoólica no grupo cis-butadienil da piretrina I (5) (parte A, figura 4), são necessárias para ter atividade inseticida⁴. Por outro lado, a alta atividade de S-bioaletrina (6) (figura 4) contra moscas, mostra que um sistema conjugado na parte A não é necessário.

A benzilretrina⁴ (7) (figura 4) apesar de apresentar um grupo aromático nesta parte da molécula, parte A, não modifica muito sua atividade. Logo, a sua síntese difícil, junto com uma atividade inseticida insuficiente, não justificou sua produção comercial. A benzilnortrina⁴ (8) (figura 4) mostra que o sistema de anel, parte B, pode ser modificado e simplificado, substituindo a metila por hidrogênio, apresentando, assim, uma melhora na sua atividade.

Isto estimulou sínteses com variações mais significativas na parte B da molécula, como a bioresmetrina⁶ (9) (figura 4), que mostra uma melhora na sua atividade inseticida. Mas evidências químicas e espectroscópicas⁶ indicaram que o anel furano do éster da bioresmetrina é uma das causas de sua fotossensibilidade. De fato, a substituição do anel furano levou à fenotrina (10) (figura 4), que apesar de mostrar menor atividade inseticida do que a bioresmetrina é mais fácil de ser sintetizada⁴ apresentando uma maior estabilidade ao ar e a luz.

A tentativa de introdução de substituições de compostos acíclicos na parte B da molécula não tiveram bons resultados, como por exemplo a butetrina⁴ (11) (figura 4), que mostrou uma diminuição de sua atividade inseticida.



R' - Parte alcoólica

Parte ácida - crisantamato

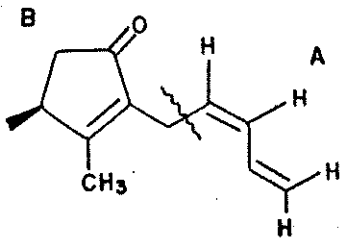
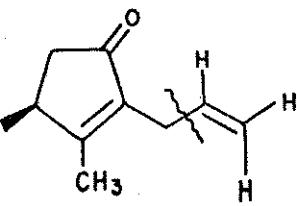
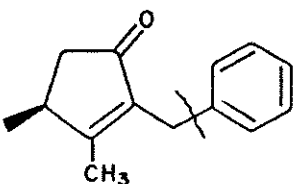
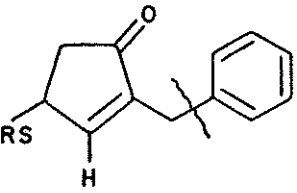
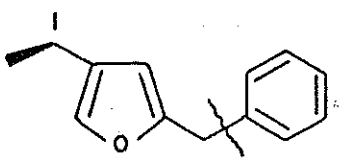
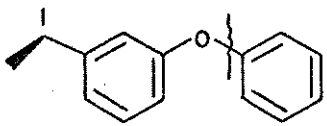
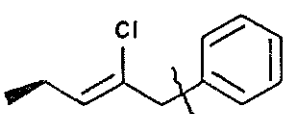
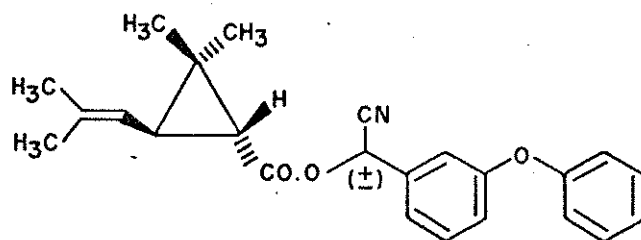
	R ¹	R	Potências Relativas Moscas Besouros
Piretrina I (5)		-CH ₃	20 1600
S-Bioaletrina (6)		-CH ₃	100 40
Benzilretrina (7)		-CH ₃	70 50
Benzilnortrina (8)		-CH ₃	70 170
Bioresmetrina (9)		-CH ₃	1000 1000
Fenotrina (10)		-CH ₃	310 700
Butetrina (11)		-CH ₃	200 -

FIGURA 4: Estrutura e potenciais relativos de alguns piretróides.

Com exceção do composto 12, substituintes no grupo CH_2 na fenotrina (10) e Bioresmetrina (9) (posição 1, figura 4) diminuem a atividade inseticida.



12

Outro aspecto que pode ser mostrado é a variação da cadeia lateral do ácido crisantêmico, (parte D do éster, figura 4). Tomando como exemplo a bioresmetrina, sua atividade inseticida é aumentada mudando-se o grupo isobutenil da parte ácida, parte D, para o grupo *cis*-butenil⁴ (figura 5). A substituição desse grupo, isobutenil, para o grupo *cis*-butadienil⁴ (figura 5) resultou em um inseticida ainda mais potente, porém instável e de difícil síntese. Com substituições por grupos halovinílicos, foi verificado um aumento na atividade inseticida e maior estabilidade do que a bioresmetrina.

Tomando a fenotrina (10) (figura 6) como exemplo, já que é mais fotoestável do que a bioresmetrina, e substituindo-se as metilas por cloro, temos como composto resultante a biopermetrina (13) (figura 6), com excelente atividade inseticida e fotoestabilidade. Substituindo-se os átomos de cloro deste composto por átomos de bromo e modificando para configuração *cis* (14, figura 6), é observado um aumento mais significativo na atividade do composto.

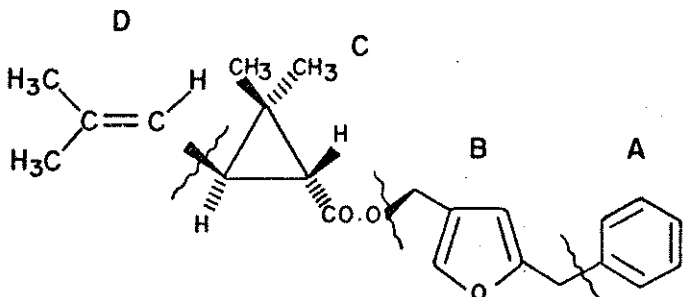
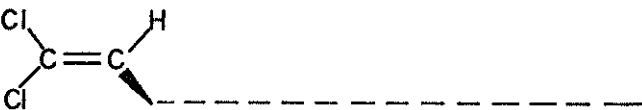
	Potência Moscas	Relativa Besouros
	1000	1000
	1600	1600
	2000	3900
	1100	1700

FIGURA 5: Mudanças na cadeia lateral da parte ácida.

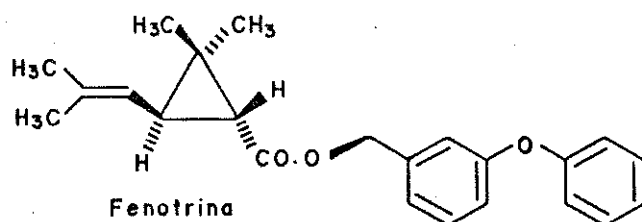
Outra modificação na fenotrina, além de introdução de halogênios, é a introdução do grupo ciano (15 e 17 figura 6).

Uma comparação entre os compostos 15 e 16 (figura 6) mostra que o éster cis 16 é mais ativo do que o trans 15. Em ambos os casos a configuração na posição 1 é 1R, condição necessária pa

HF

MB

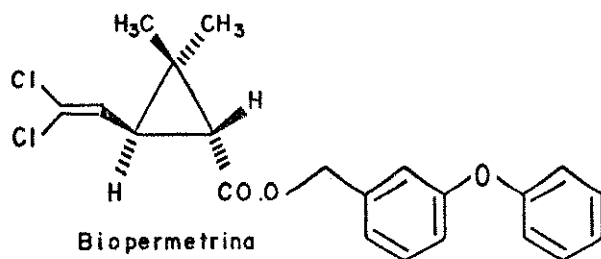
(10)



310

700

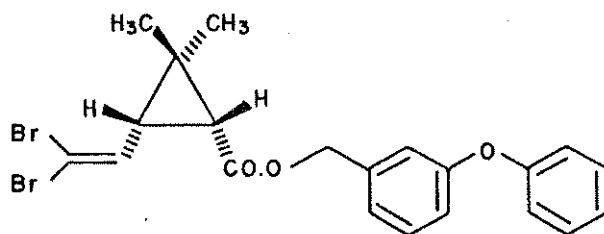
(13)



1000

2500

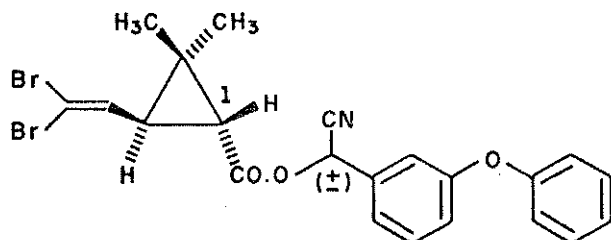
(14)



2200

1600

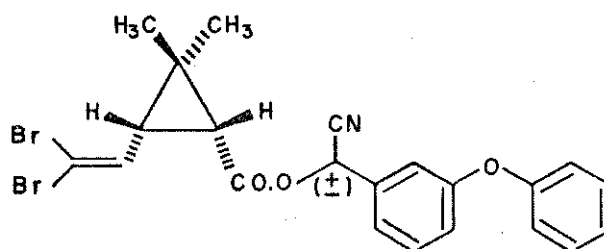
(15)



4000

4600

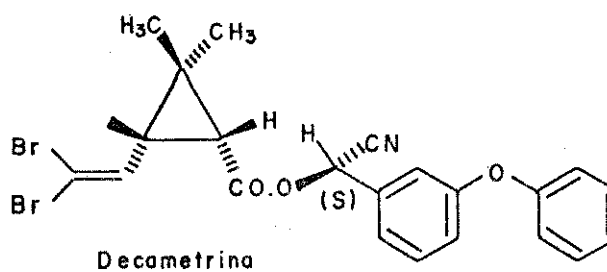
(16)



10000

10000

(17)



20000

20000

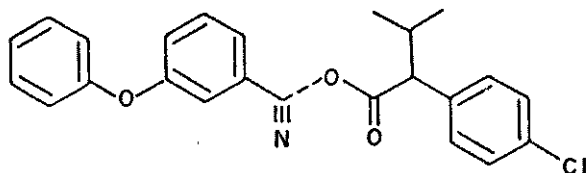
FIGURA 6: Halopiretróides.

ra a atividade inseticida.

De um modo geral os ésteres de ácidos carboxílicos dihalovinílicos ciclopropanos (figura 6), são os mais potentes inseticidas encontrados até hoje, com baixa toxidez aos mamíferos e principalmente, por serem mais estáveis ao ar e à luz que os outros piretróides.

A introdução do grupo ciano produz mudanças drásticas na atividade inseticida, principalmente quando a configuração desse grupo $-\text{CH}(\text{CN})-$ é S, como mostra a decametrina (17) (figura 6), que tem uma excepcional atividade contra moscas e besouros⁶ ($\text{LD}_{50} = 0,0003 \mu\text{g/inseto}$) sendo vinte vezes mais ativo do que a bioresmetrina.

Até aqui, a maioria dos inseticidas ativos são derivados do ácido ciclopropano carboxílico, com o anel de três membros contendo dois grupos metilas geminais e um grupo β -vinil substituído. O fenvalerato⁷ (18), um dos mais recentes compostos de grande atividade inseticida, é o único componente ativo que não apresenta o ciclopropano em sua estrutura.



18

Elliot e Janes⁷ mostram, em uma revisão bibliográfica, um estudo mais detalhado sobre influências das variações estruturais nos inseticidas piretróides. Nosso objetivo foi mostrar uma introdução a essas modificações estruturais.

1.3. SÍNTESE DE ÁCIDOS PIRETRÓIDES

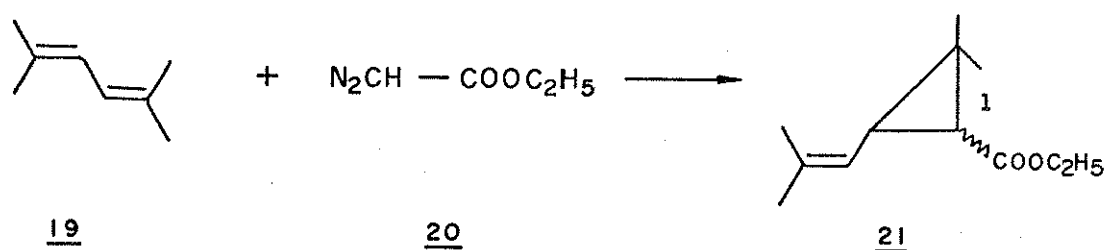
As sínteses de piretróides envolvem métodos de preparações de ácidos piretróides (crisantêmico, pirêtrico e análogos), e dos álcoois com subsequente esterificação. Vamos nos concentrar nas sínteses que envolvem preparações da parte ácida.

Não é nossa intenção nesta introdução apresentarmos todos os métodos de síntese, mas, apenas citar alguns exemplos.

Como já citamos, com exceção do fenvalerato (18) os inseticidas mais ativos desta classe são derivados do ácido ciclopropanocarboxílico. A síntese mais utilizada tanto em laboratório quanto em escala industrial é a adição de diazoacetatos e dienos.

Staudinger e Ruzicka⁹ sintetizaram o crisantamato de etila (21) pela reação do 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (19) com diazoacetato de etila (20) numa adição (2+1). O dieno usado não era puro e não foi utilizado catalizador obtendo-se um rendimento de apenas 14% (esquema 1).

ESQUEMA 1



Campbell e Harper¹⁰ aperfeiçoaram esta reação utilizando dieno puro com temperatura alta e como catalizador cobre/bronze, obtendo um rendimento de 64% (cis:trans; 1:3). Este rendimento aumentou quando utilizaram acetado de ródio como catalizador.

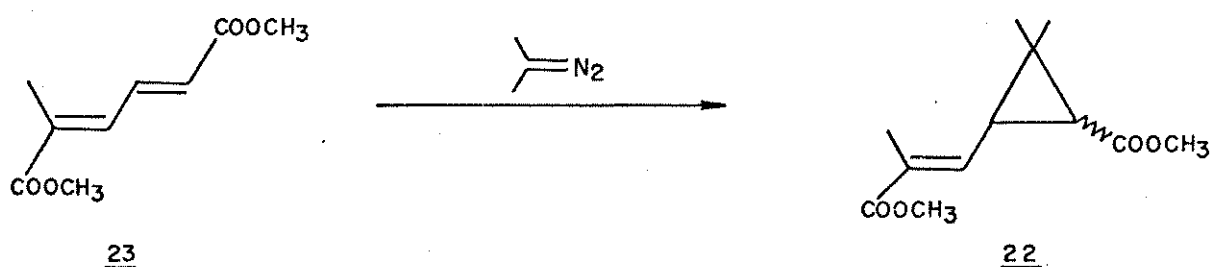
Esta síntese com o diazoacetato de etila (20) é uma rea

ção de aplicação geral e tem sido usada para preparar vários ácidos piretróides; o problema principal consiste na preparação dos dienos.

Equanto esta síntese, que envolve a introdução do carbono 1 (C-1 do crisantamato de etila (21)) pelo éster diazoacético, é uma das reações mais importantes para a síntese de ácidos piretróides, existem outras reações envolvendo a introdução de C-2 e C-3.

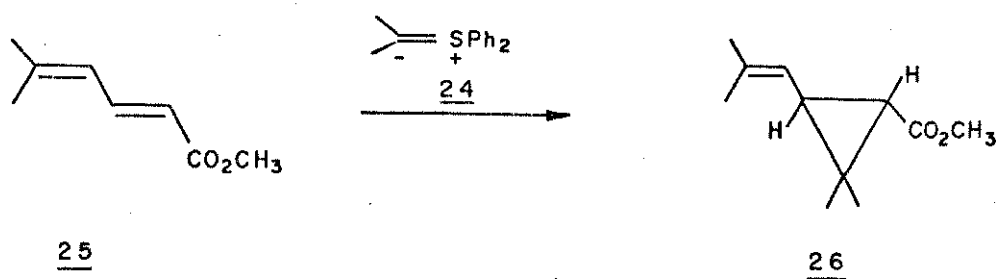
A síntese do piretrato 22 a partir do diazopropano e do (E,E)-2-muconato de metila¹¹ (23), mostra um exemplo de adição de C-2 (Esquema 2).

ESQUEMA 2



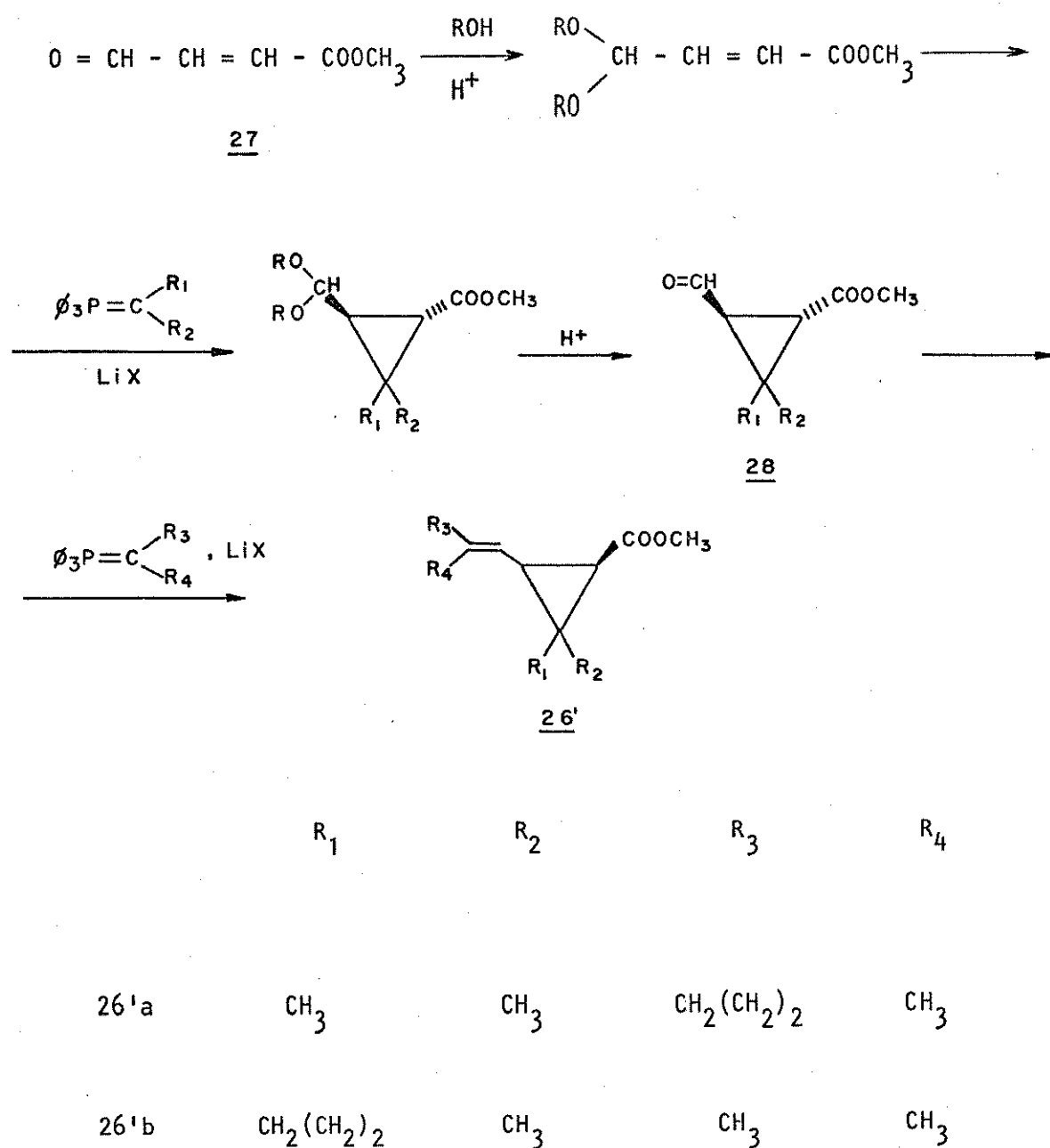
Outro exemplo de introdução de C-2 é a adição do isopropilídeo de difenilsulfônio (24) ao metilsorbato de metila¹² (25) para a preparação do crisantemato de metila (26) (esquema 3). Apesar da pureza do produto, a complexidade dos reagentes e as condições restritas dessa reação, deixam este caminho de síntese comercialmente impraticável.

ESQUEMA 3



A mesma metodologia pode ser utilizada para sintetizar análogos dos crisantemos de metila com substituintes diferentes no anel ciclopropano e na ligação dupla carbono-carbono (26') a partir do 4-oxobutenoato de etila (27) pela adição de dois álcoois de fósforo com diferentes substituintes¹³ (esquema 4).

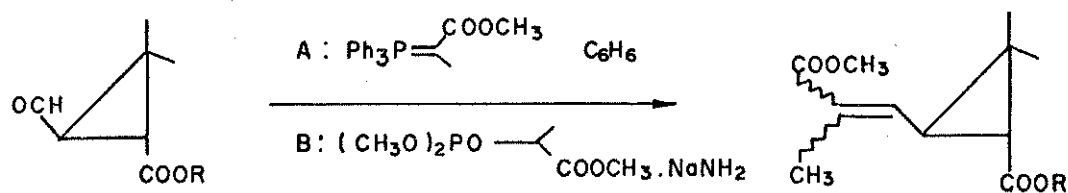
ESQUEMA 4



Vale salientar que ésteres de trans caronaldeído (28) são intermediários muito importantes nas sínteses de ácidos pire-

tróides trans, da mesma maneira que o isômero cis- 30 é importante na síntese de ácidos piretróides cis, como mostram os seguintes esquemas¹⁴ 5, 6 e 7.

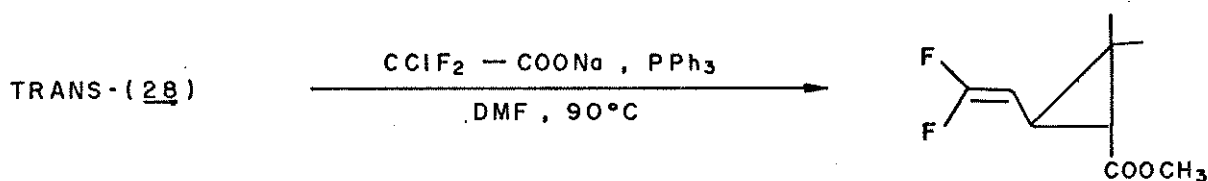
ESQUEMA 5



31

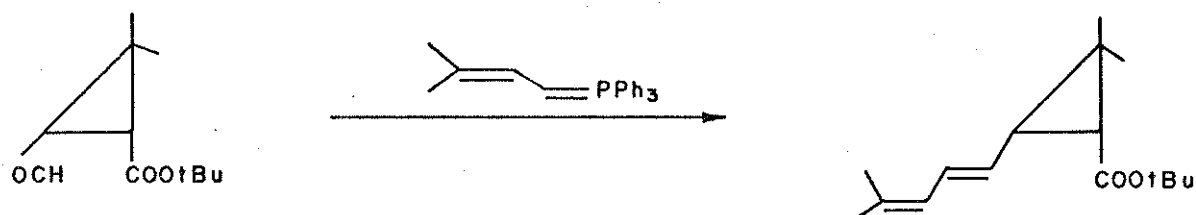
Trans - 29 , R = H
 Trans - 28 , R = CH₃
 Trans - 30 , R = tBu

ESQUEMA 6



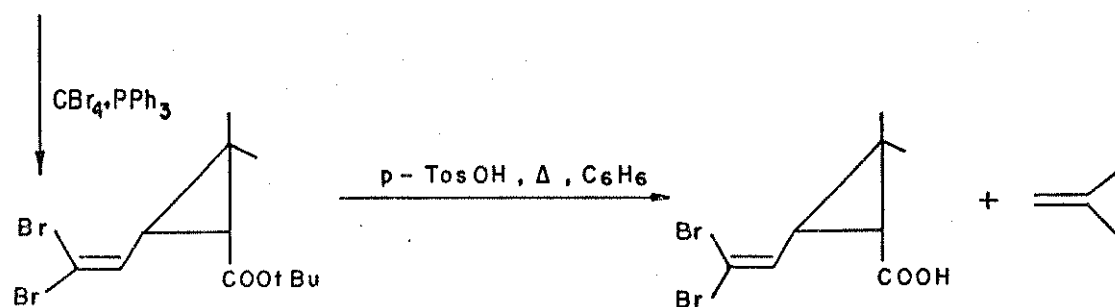
32

ESQUEMA 7



33

Cis - 30

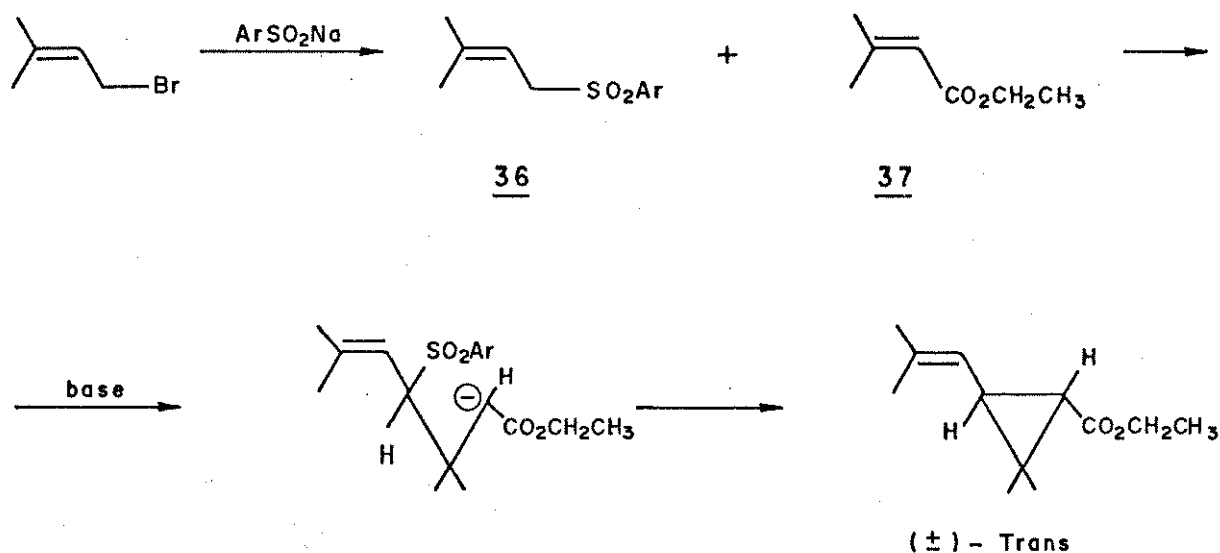


34

35

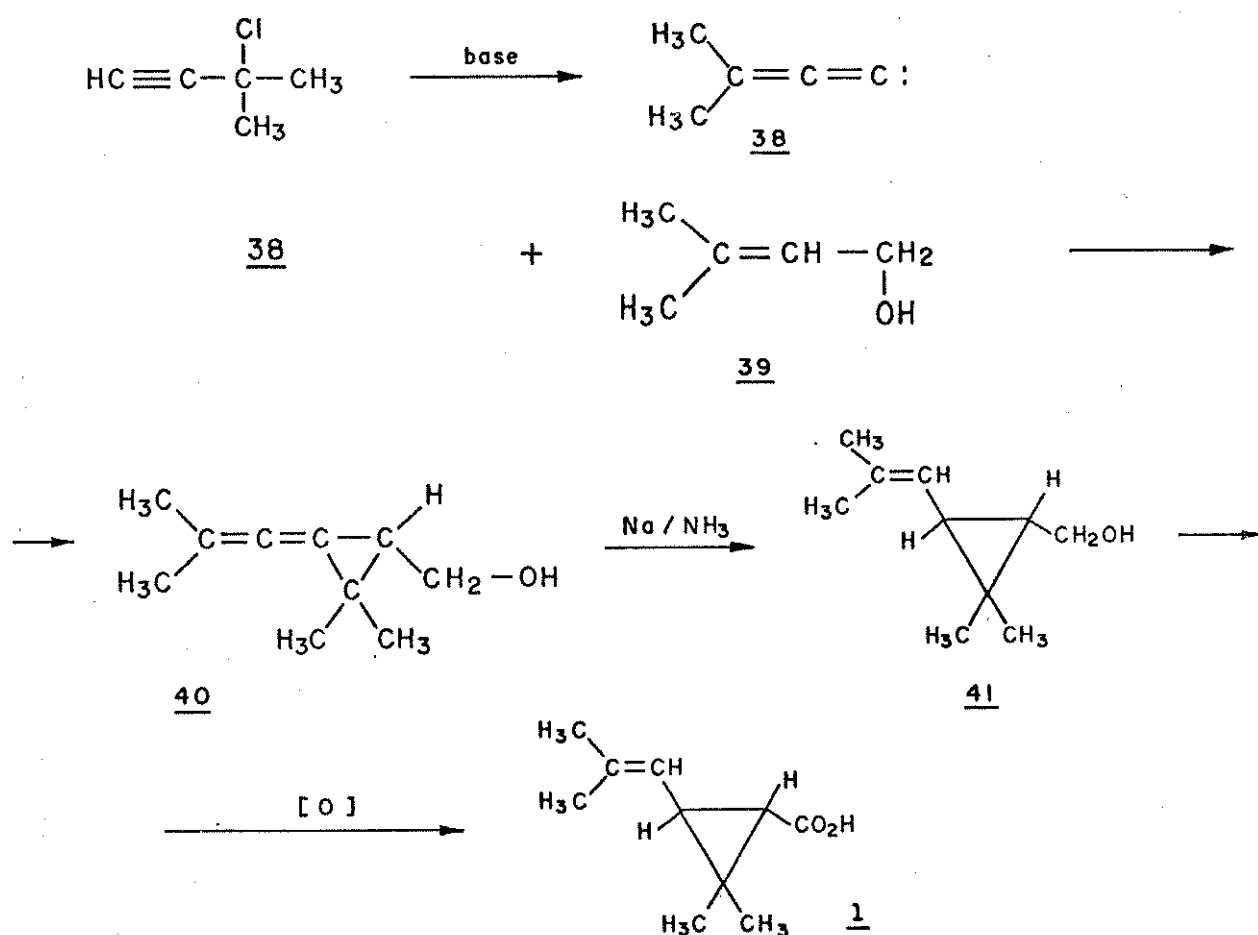
Uma alternativa envolvendo a introdução do C-3 foi desenvolvida por Martel e Huynh¹⁵, onde a sulfona 36 é adicionada ao dimetilacrilato de etila (37) na presença de base (Esquema 8).

ESQUEMA 8



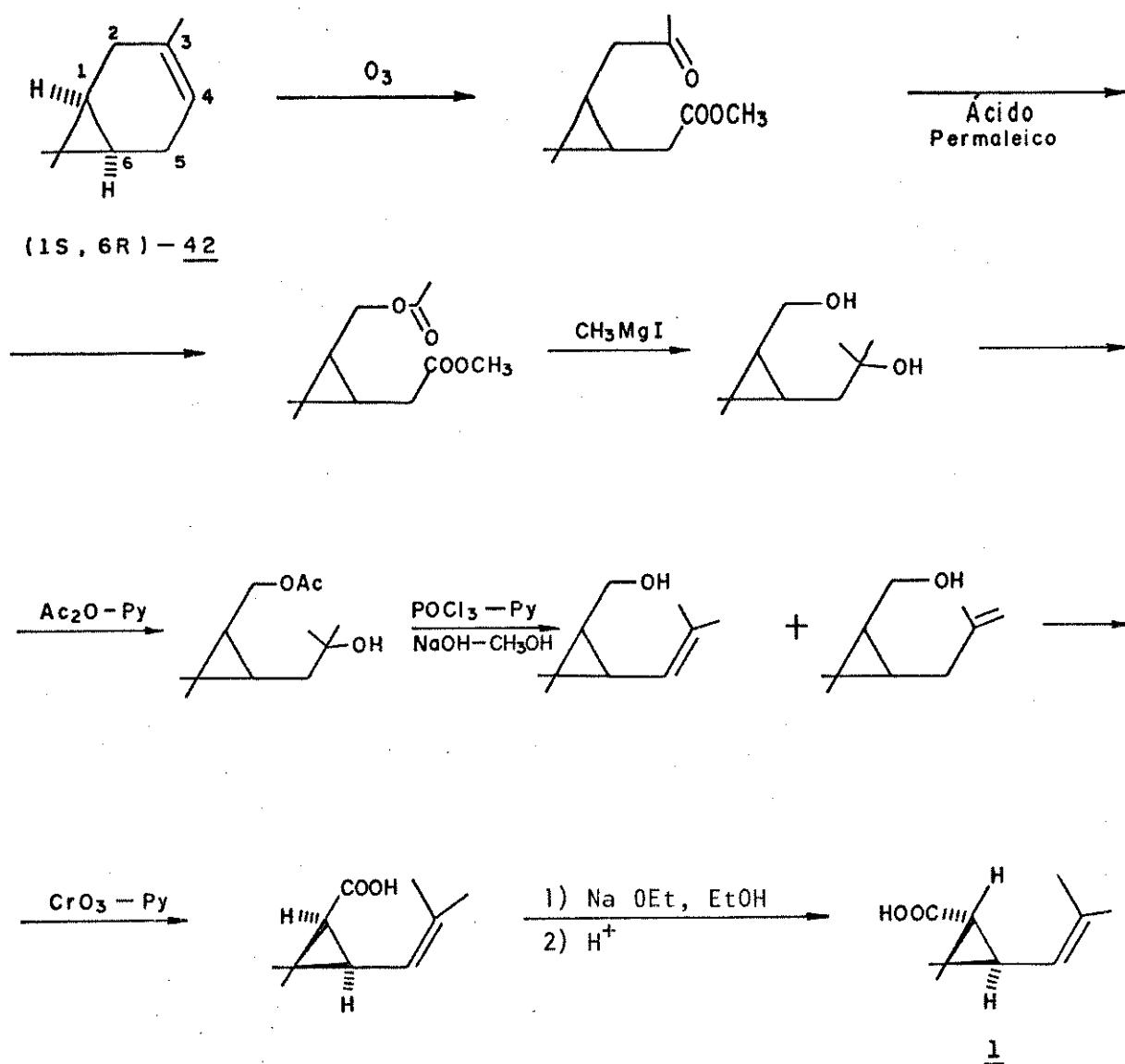
Em outra síntese mais recente¹⁶, na introdução do C-3, o ácido crisantêmico (1) é obtido pela reação do carbeno 38, formado a partir de acetona e acetileno, com o álcool 39. O produto 40 é reduzido seletivamente, dando o composto 41, posteriormente oxidado ao ácido. (Esquema 9).

ESQUEMA 9

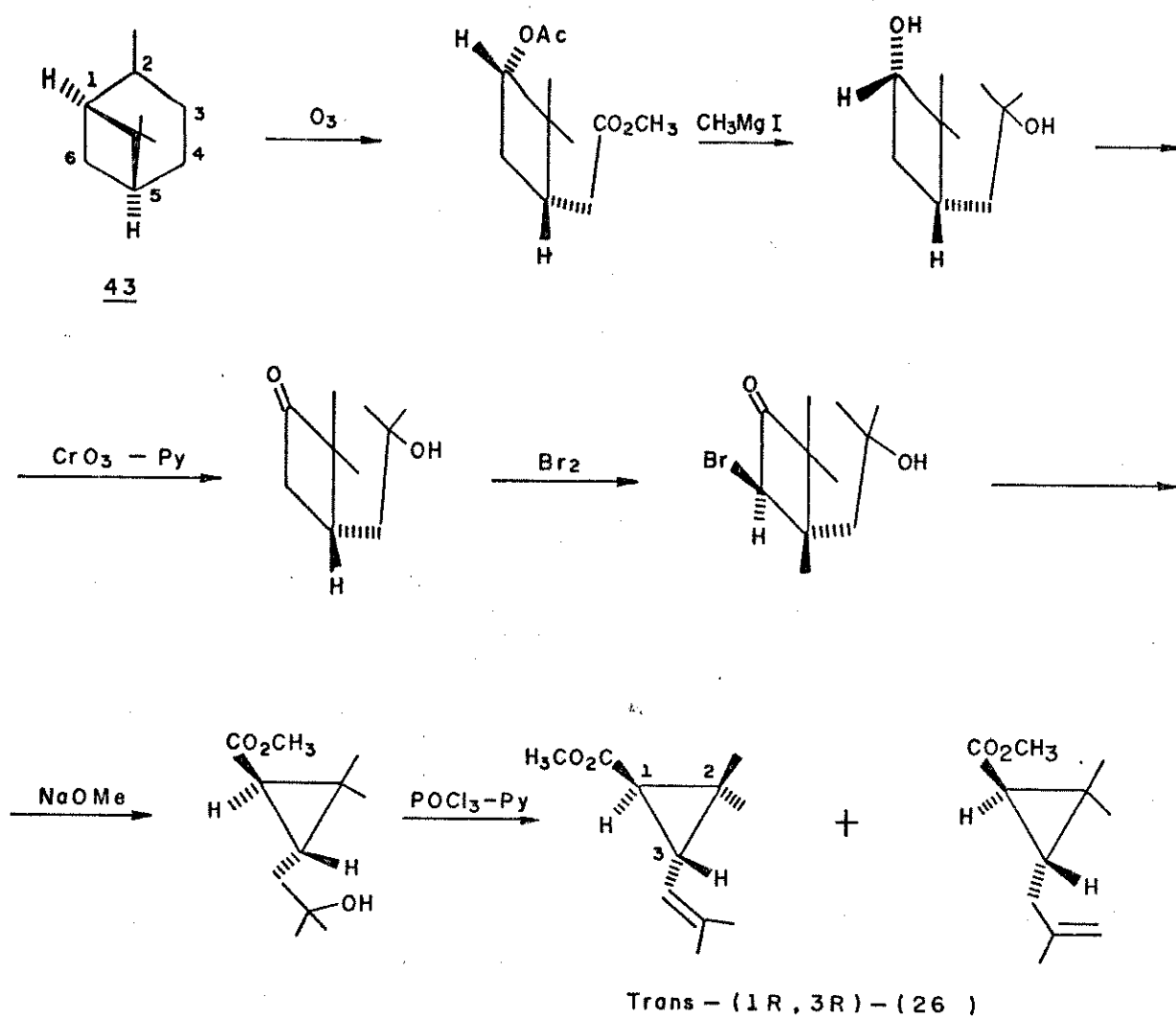


Todas as sínteses apresentadas foram racematos, sendo que um dos enantiômeros é inativo. É, portanto, de muito interesse, a formação de produtos de estereoquímica definida, por isso foram realizados vários trabalhos de sínteses estereoseletivas utilizando compostos naturais opticamente ativos, como mostram alguns exemplos a seguir:

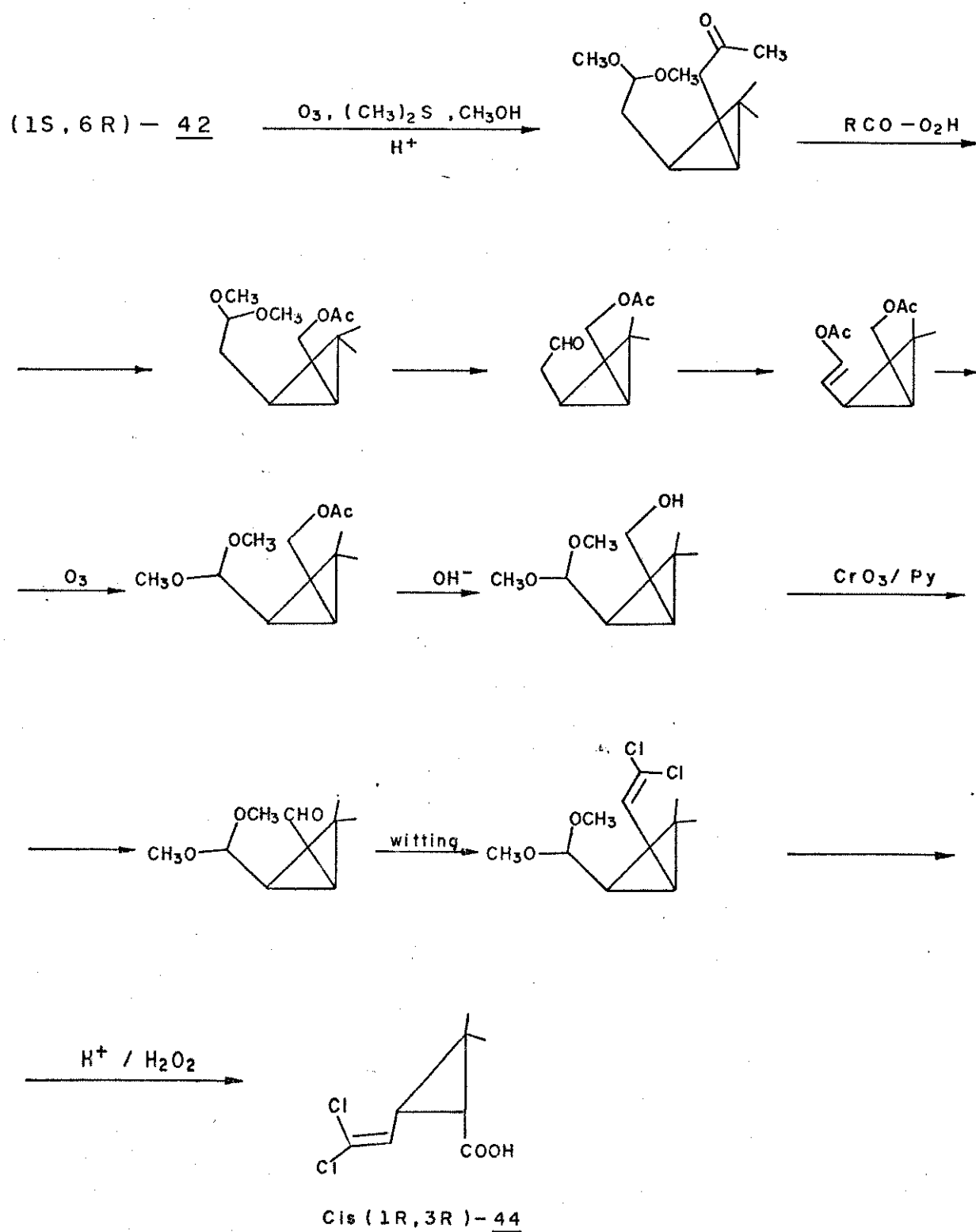
A - Síntese do ácido (+)-trans-crisantêmico (1a) a partir do (+)-3-careno¹⁷ (42).



B - Síntese estereoespecífica do (+)-(1R, 3R)-trans, crisantemato de metila (26) a partir do (+)- α -Pineno¹⁸ (43).

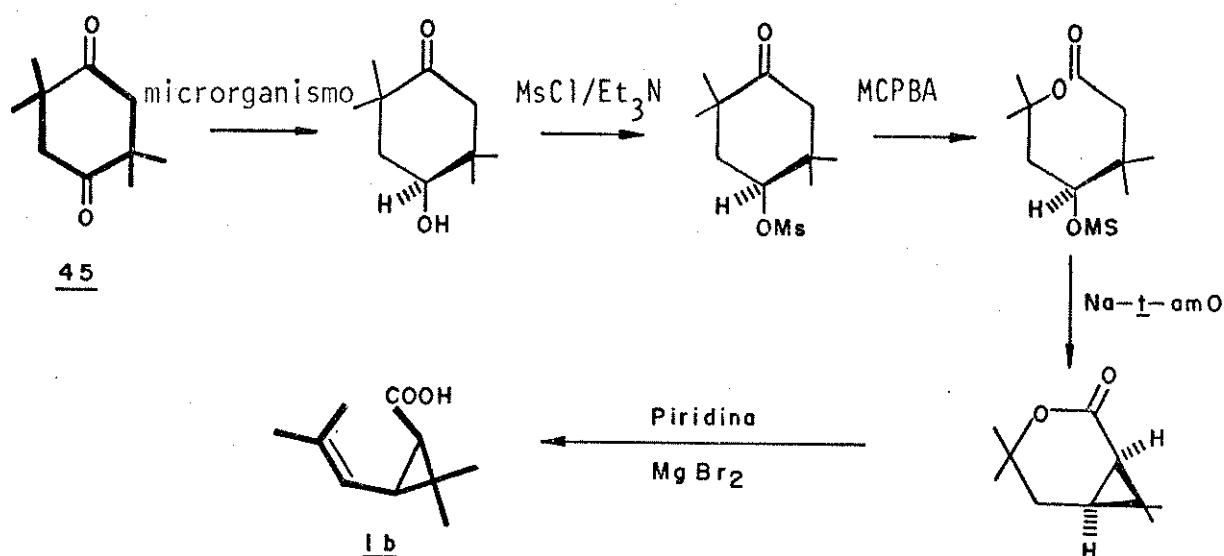


C - Síntese do ácido (+)-cis-permêtrico (44) a partir do (+)-3-ca_{reno}¹⁹ (42).



Mais recentemente, uma nova metodologia utilizando redução microbiológica²⁰, foi utilizada para preparar o ácido (1R,3S)-cis-crisantêmico (1b) de uma maneira altamente seletiva a partir de 2,2,5,5-tetrametil-1,4-hexanodiona (45) (esquema 10).

ESQUEMA 10



Para concluir, cada vez mais nota-se uma tendência em substituir os inseticidas tradicionais pelos piretróides, cuja desvantagem principal, a instabilidade ao ar e à luz, está sendo resolvida. A outra desvantagem, o alto custo, é contrabalanceada pelo uso de sinérgicos, isto é, compostos que aumentam a atividade inseticida. Além do mais, novas alternativas sintéticas prometem baixar mais ainda esse custo.

1.4. OBJETIVOS DO TRABALHO

Com o intuito de pesquisar alternativas sintéticas do ácido crisantêmico (1) e seus análogos, nos concentramos em dois trabalhos: primeiramente, no trabalho de Marie-Joelle de Vos e Alain Krief²¹ e, em seguida, no trabalho de Tse-Lok Ho e Shing Hou Liu²².

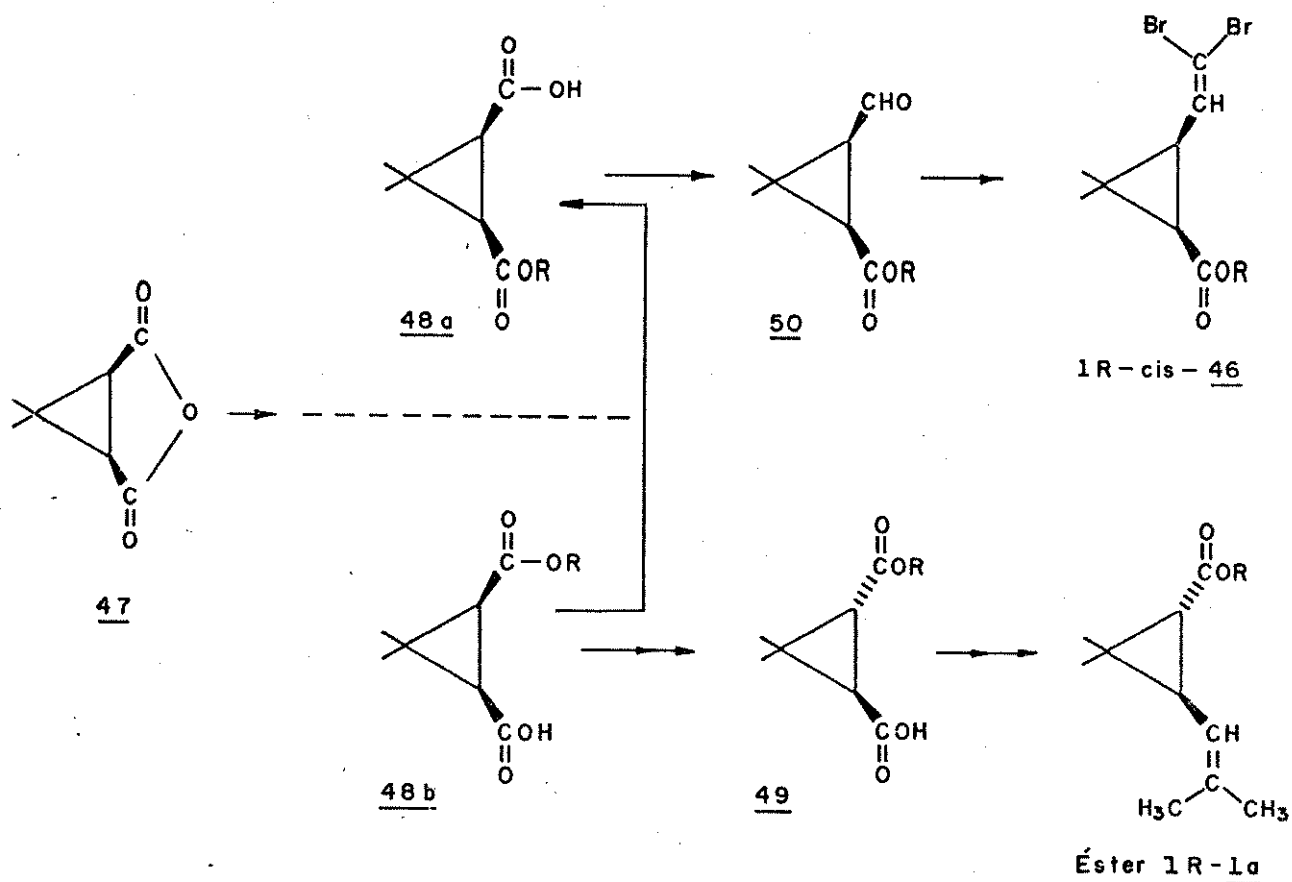
No primeiro trabalho foi publicado um caminho de síntese que permite a preparação dos ésteres, isômeros ativos, (1R)-trans-crisantêmico (1a) e o dihalogênio (1R)-cis- 46, à partir do composto quiral cis monoéster do ácido carônico (48), sintetizado a partir do anidrido carônico (47).

Este caminho de síntese não só permite uma completa interconvenção estereoseletiva de dois intermediários cis 48a e 48b mas também um acesso simples e estereoseletivo a cada enantiômero da série trans 49, que pode ser transformado no éster trans crisantêmico (esquema 11).

Através de reações envolvendo o aldeído 50, um sítio na preparação de ácidos piretróides²³, podemos sintetizar o inseticida ativo (1R)-cis- 46 a partir do isômero 48a.

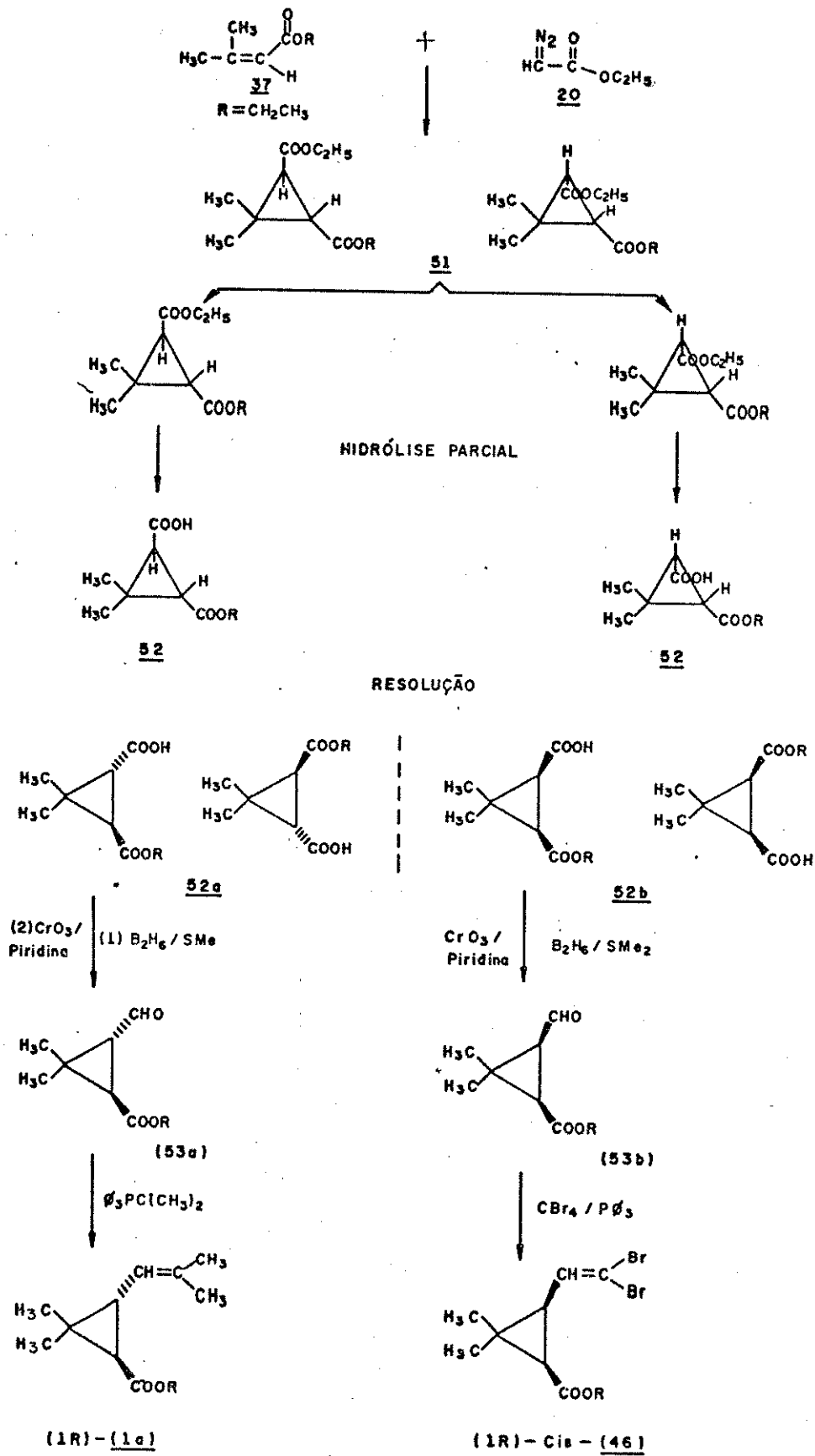
O enantiômero 48b não só pode ser utilizado na produção estereoseletiva do isômero 48a como também para o isômero trans 49, precursores de 46 e 1a.

ESQUEMA 11



Baseando-se nisto, um dos nossos objetivos foi estudar a viabilidade de utilizar a reação do éster do ácido 3,3-dimetilacrílico ou 3,3-dimetilacrilato de etila (37) com diazoacetato de etila (20) na síntese do diéster do ácido carônico (51) que, daí, poderia ser utilizado da maneira mostrada no esquema 12 para preparar 1a e 46.

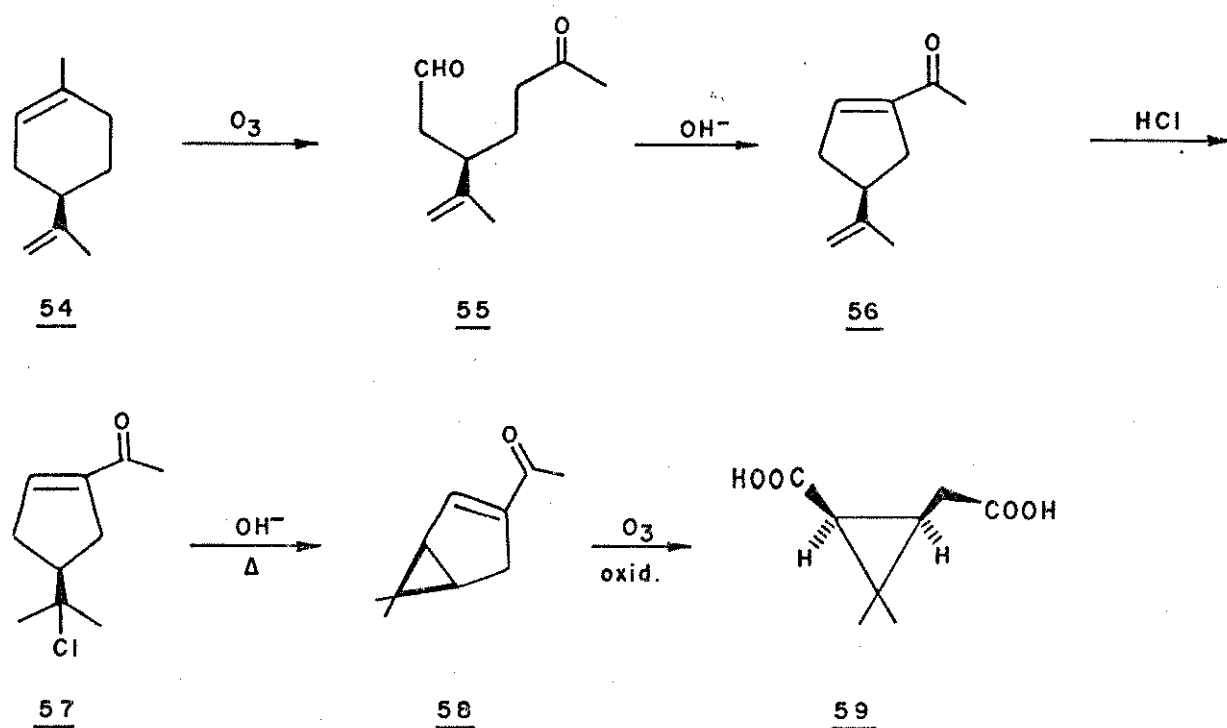
ESQUEMA 12



O segundo trabalho, numa forma de comunicação sem muitos detalhes²², envolve a preparação do ácido (+)-cis-homocarônico (59) precursor do ácido (+)-trans-crisantêmico²⁴ (1a), a partir do (+)-Limoneno (54), um substrato quiral derivado de biomassa (esquema 13).

Considerando que o Brasil é um dos maiores produtores de suco concentrado de laranja cujo sub-produto do processamento é o óleo essencial de laranja contendo de 80 a 90% de (+)-Limoneno (54) (em 1983 foram processados 110×10^6 caixas de laranja fornecendo 7×10^6 litros de óleo essencial)²⁵, e que (+)-Limoneno é opticamente puro, evitando assim o uso de mistura racêmica que significa menos atividade inseticida por volume de preparação comercial; achamos importante, investigar com mais detalhe esse trabalho com a intenção de maximizar as condições apresentadas e estudar sua viabilidade a nível de laboratório.

ESQUEMA 13



CAPÍTULO 2

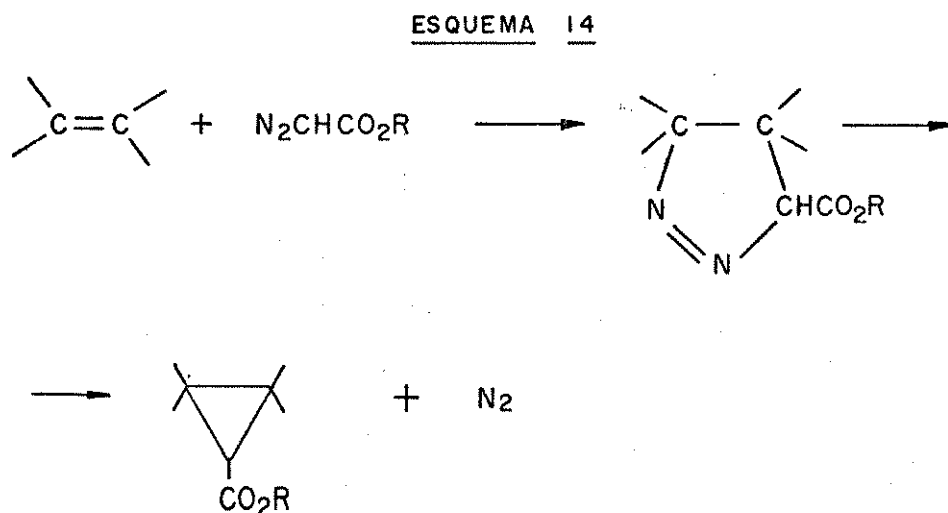
DISCUSSÃO

2.1. ESTUDO DA REAÇÃO DE DIAZOACETATO DE ETILA COM DIMETIL ACRILATO DE ETILA

Usualmente os compostos insaturados reagem com os ésteres diazoacéticos para formar anéis de três membros carboxílicos²⁶.

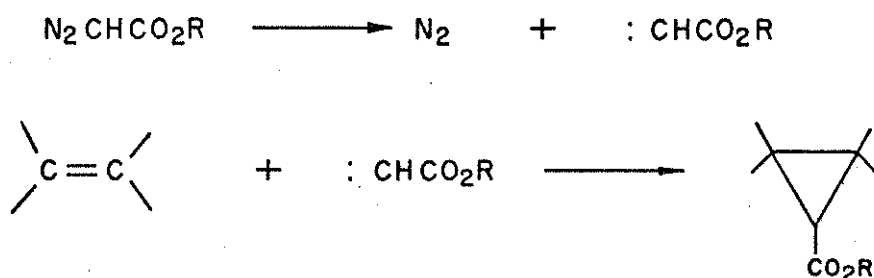
Muitas vezes é difícil determinar com precisão a natureza do intermediário num processo particular. Algumas possibilidades são:

A molécula do éster diazoacético pode reagir com a olefina para formar a pirazolina com perda subsequente de nitrogênio para produzir o ciclopropanocarboxílico (Esquema 14).



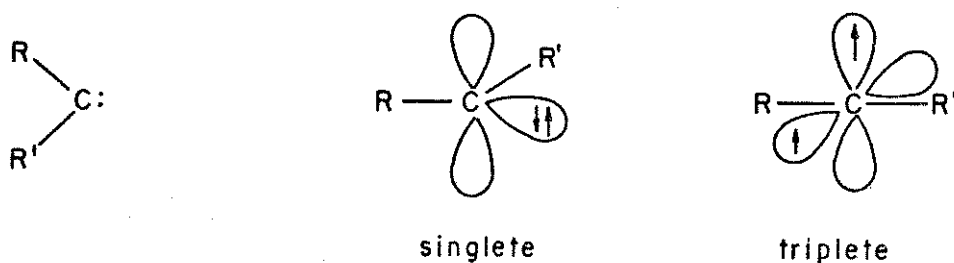
O éster diazoacético perde nitrogênio (decomposição do éster diazoacético) sob influência do calor, ou de luz, para produzir o carbono carboxílico, o qual é adicionado à olefina resultando no ciclopropano carboxilato. (Esquema 15).

ESQUEMA 15



E uma terceira possibilidade é a formação de um complexo organo metálico nas decomposições catalizadas por metais. As reações que as vezes são ditas como carbenos envolvem uma coordenação maior formando carbenóides que são espécies que reagem como se fossem carbenos livres mas que possuem outra estrutura.

Os carbenos são intermediários eletrofílicos altamente reativos que se adicionam à ligação dupla de um alceno. Contém carbono bivalente, no qual o átomo de carbono é ligado por ligação covalente à dois outros grupos e tem dois elétrons de valência distribuídos entre dois orbitais não-ligantes. Se os dois elétrons tem spin pareados o carbeno é singlete; se os spins dos elétrons são paralelos é triplete²⁷.



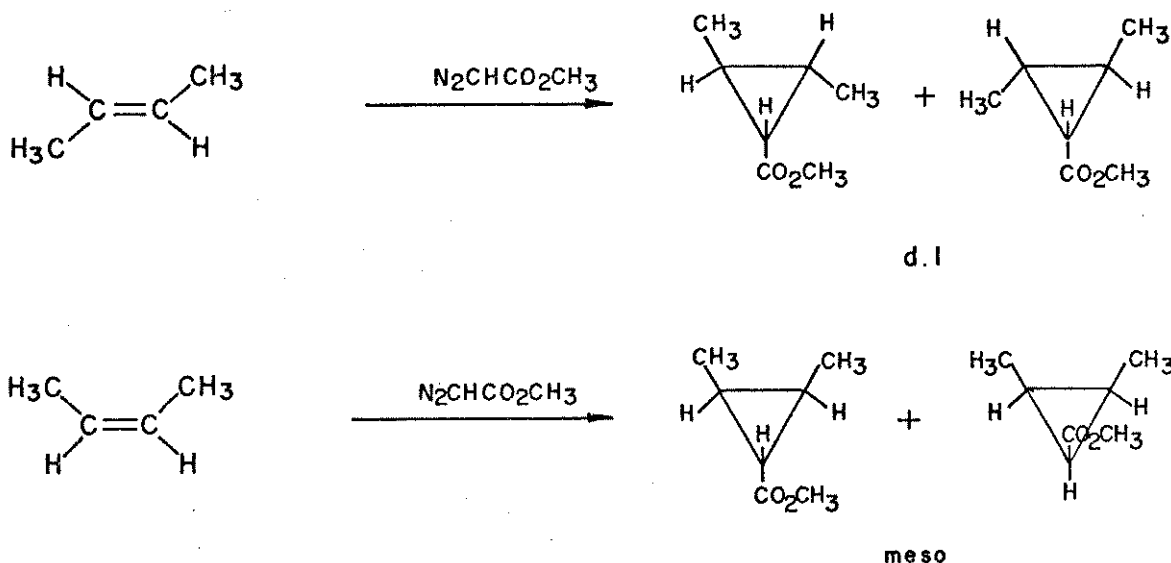
Acredita-se que o carbeno singlete tem tendência em obter a estrutura de hibridização sp^2 na qual o par de elétrons ocupa o orbital sp^2 vazio. O carbeno triplete deve ter hibridização

linear sp com um elétron em cada um do orbital p desocupado.

As reatividades dos carbenos singletes e tripletes são diferentes, sendo que a espécie singlete pode se adicionar ao alceno de maneira estereoespecífica, enquanto que o triplete não²⁸. Esta predição tem sido confirmada e a adição estereoespecífica à alcenos, usualmente, tem sido utilizada para testar o envolvimento do carbeno singlete versus triplete em reações específicas.

Um exemplo de adição cis-estereoespecífica do carbeno carboalcoxi pode ser mostrado na reação de Doering e Mole²⁶ onde o cis-2-buteno reage com o metil diazoacetato dando a mistura de dois ésteres ciclopropanocarboxílicos, ambos meso, enquanto que o trans-2-buteno dá apenas a mistura racêmica. (Esquema 16).

ESQUEMA 16



Os carbenos podem ser produzidos por processos fotoquímicos, por decomposição térmica ou por decomposição catalítica.

Metais e sais de metais catalizam a decomposição do éster diazoacético. Para reações com olefinas e acetilenos, o catalizador mais frequentemente utilizado é o cobre e sais de cobre²⁶, embora muitos outros metais também sejam utilizados como sais de

Pd, Rh, Mo e Ni²⁷. Essas reações envolvem o intermediário carbênio, onde a reação inicial é entre o composto diazo e o íon metálico, gerando o intermediário reativo de baixa energia²⁹.

A presença do complexo organometálico é citada em vários trabalhos, embora em poucos casos o complexo tenha sido isolado²⁶. O estado de valência do catalizador é importante para a verificação do intermediário envolvido.

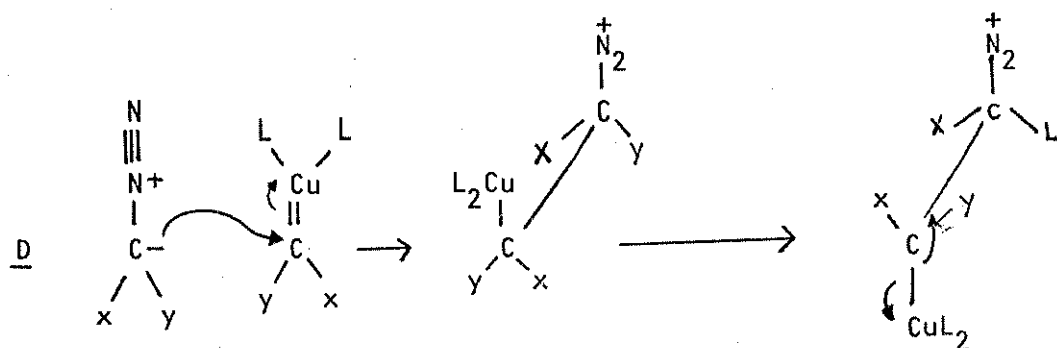
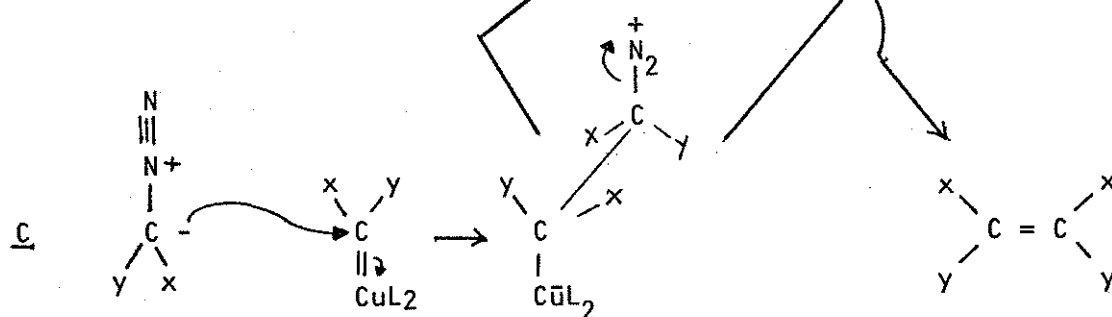
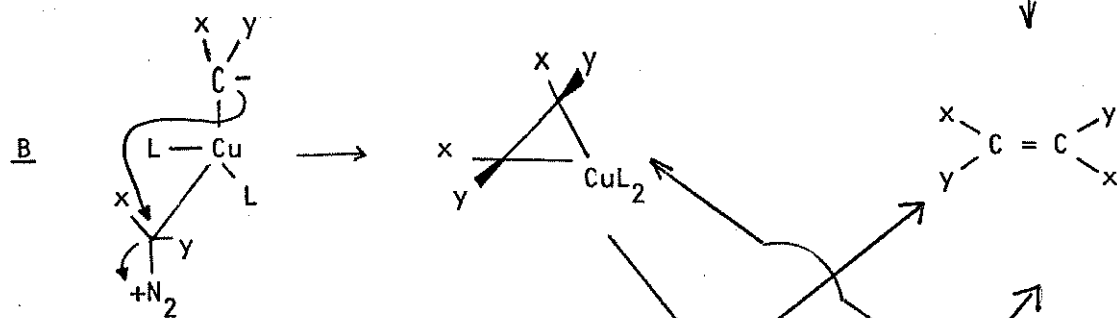
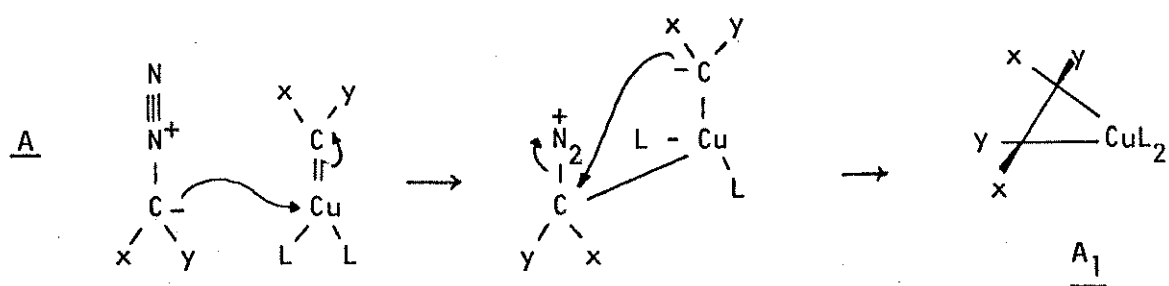
Carbenos são eletrófilos e portanto, substituintes eletro doadores na olefina aumentam a velocidade da reação e, substituintes eletro-retiradores diminui. Se um grupo fortemente retirador de elétrons estiver ligado à dupla ligação a formação do ciclopropano será tão lenta que poderá competir com a formação do maleato e fumarato²⁶, produtos de dimerização formados a partir de duas moléculas de diazoacetato.

Embora existam vários exemplos de dimerização de carbenos, parece mais provável que os processos são mais comuns em reações catalizadas³⁰.

No mecanismo de formação do dímero não é possível distinguir o ataque inicial, no carbono (caminhos C e B) ou no metal (caminhos A e B), porque não é possível estabelecer qual eliminação, cis ou trans, ocorre na etapa que leva ao produto.

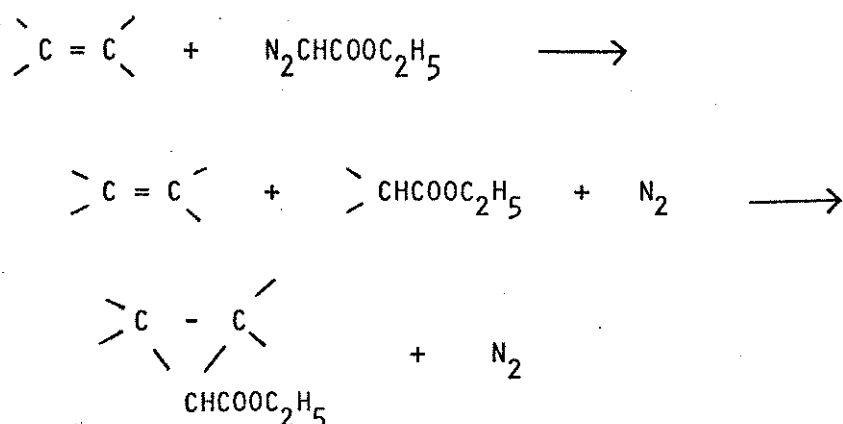
Alguns exemplos de mecanismo são encontrados na literatura³⁰.

Em geral as condições experimentais nas reações de estes diazoacéticos e olefinas são simples envolvendo aquecimento ou catalizadores. Entretanto existem muitas variáveis que afetam os rendimentos, como por exemplo no trabalho de Meshcheryakov e Dolgii³¹, eles estudaram a reatividade de compostos diazo com



hidrocarbonetos etilênicos (esquema 17) e observaram que quantidades equimolares de hidrocarbonetos com ésteres diazoacéticos apresentavam um rendimento de ésteres ciclopropanos muito baixo, exceto no caso do 2,3-dimetil-buteno 2.

ESQUEMA 17



Outra variável citada é a respeito do catalizador sulfato de cobre que apresenta melhor desempenho que o cobre em relação à diminuição de reações laterais, como reação entre duas moléculas do éster diazoacético.

Em outro trabalho³², pesquisaram o efeito da temperatura e observaram, por exemplo, que a melhor temperatura para reações de ésteres diazoacéticos com alcenos está em torno de 90-110^o e ainda, que o efeito da temperatura nessas reações era mais intenso que o aumento da proporção molar do hidrocarboneto de partida.

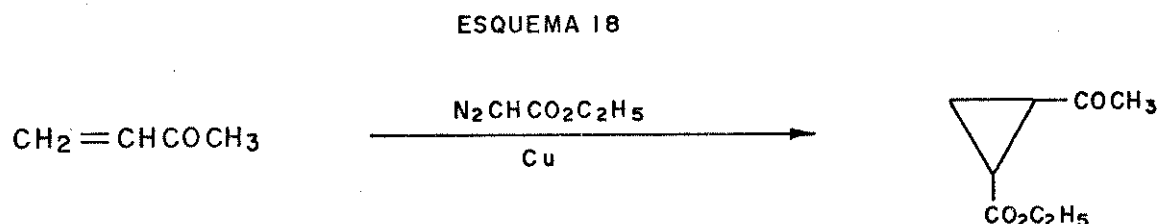
D'Yakonov, Komendantov e Korshunov³³ trabalharam com este tipo de reação, não só com diferentes quantidades de catalizadores, como também em temperaturas diferentes.

Nossa pesquisa visava, inicialmente, a preparação do ácido (1R)-trans-crisantêmico (1a) e seu dihalogênio (1R)-cis 46

(esquema 12, pag. 25), a partir da reação de ésteres do ácido 3,3-dimetilacrílico com diazoacetato de etila.

Como sabemos, o carbeno é muito eletrofílico e normalmente os alquenos são ricos em elétrons, ou seja, quanto mais densidade eletrônica na dupla ligação maior probabilidade de formação do anel de três membros, evitando assim reações laterais.

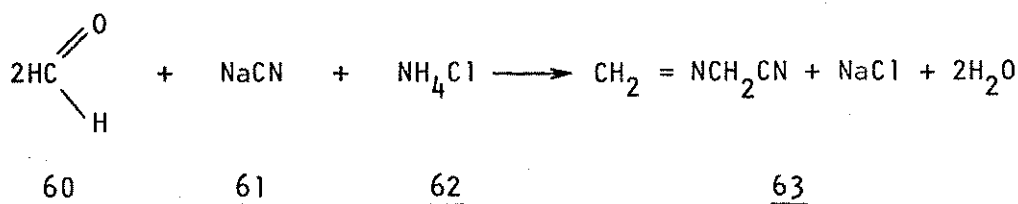
Apesar do composto de partida ser um sistema deficiente de elétrons, um sistema análogo, de baixa densidade eletrônica na dupla²⁶ (esquema 18), mostrou um bom rendimento na formação do ciclopropano dando-nos uma indicação de que nossa reação podia funcionar bem.



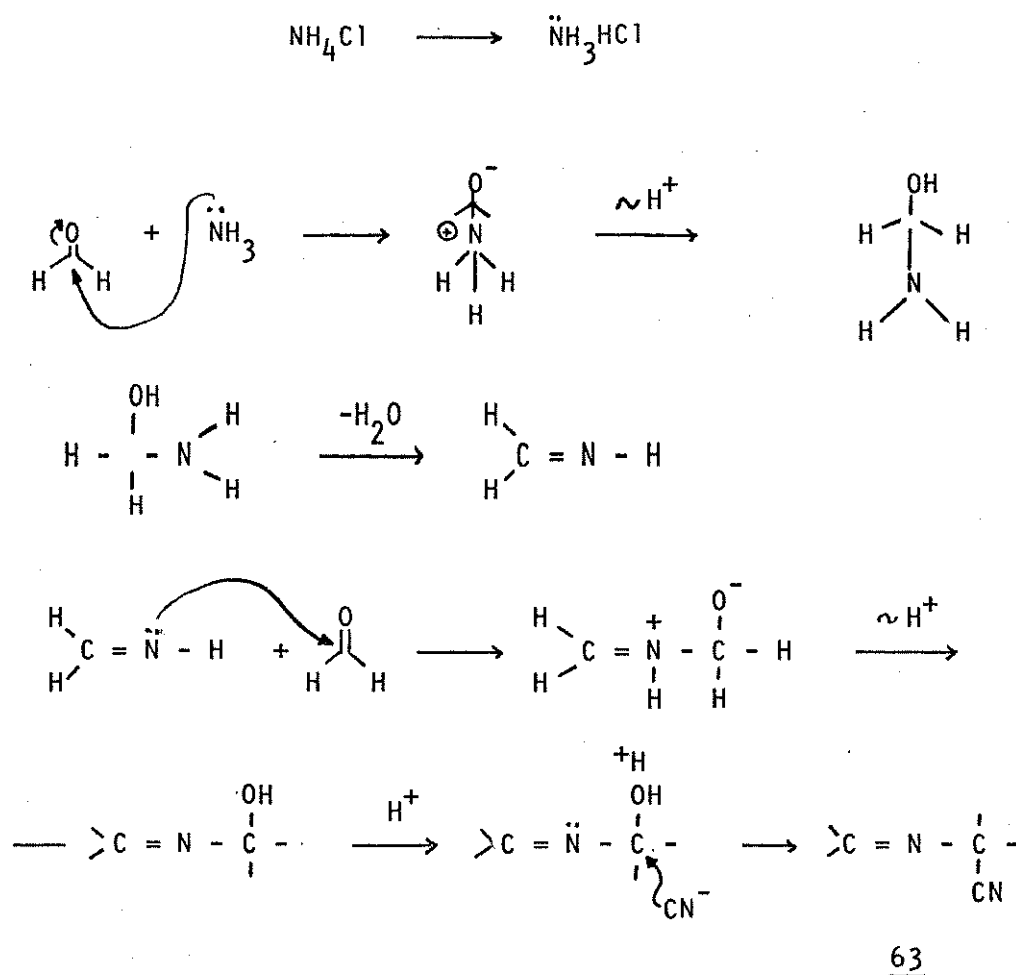
A primeira parte do nosso trabalho envolveu a preparação do diazoacetato de etila envolvendo três etapas.

A primeira etapa envolve a formação de uma hidroxiiimina seguida da adição de um grupo ciano em meio aquoso para formar o composto³⁴ 63. (Esquema 19).

ESQUEMA 19



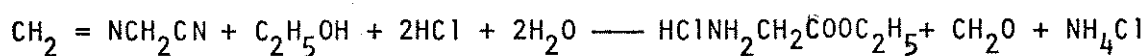
Para esta reação sugerimos o seguinte mecanismo.



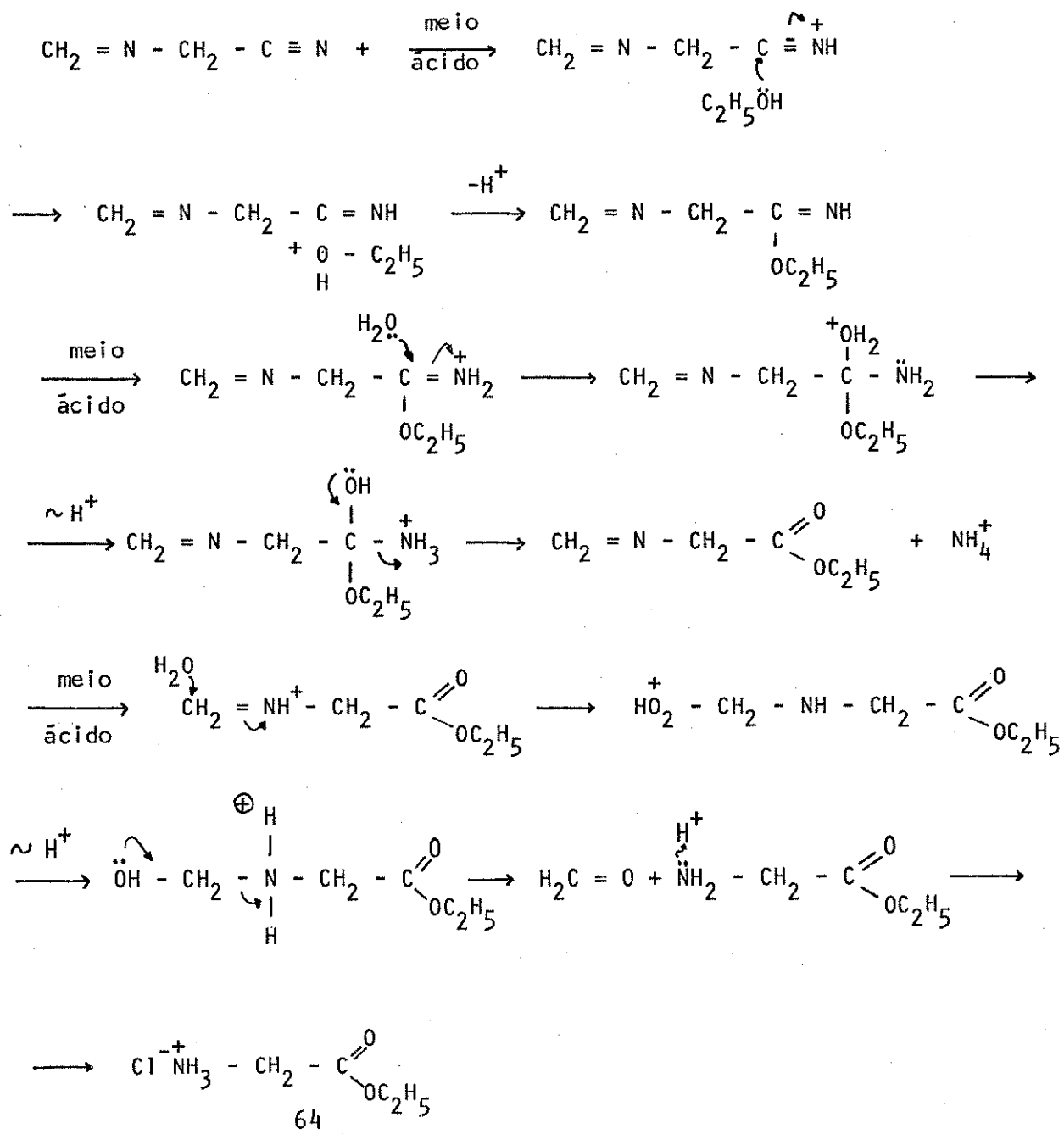
Na verdade o composto 63 tem de fato a fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_6$ ³⁴.

A segunda etapa envolve uma etanólise da nitrila seguida da hidrólise da ligação $-\text{C}=\text{N}-$ (imina). A reação da nitrila com cloreto de hidrogênio sêco e álcool etílico, fornece o hidrocloreto de um éster imidato, um intermediário de síntese, muito utilizado para a preparação de ésteres, amidas e halogenatos de alquila. Em seguida, há a reação mais característica da imina, que é a hidrólise rápida a um composto carbonilado e amina³⁵, resultando no composto 64 (Esquema 20).

ESQUEMA 20

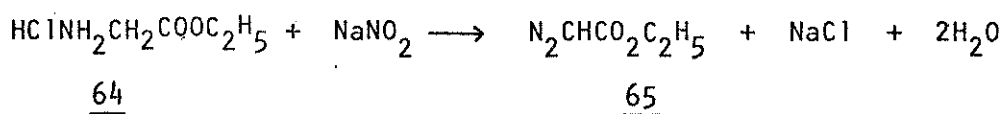
6364

Para esta reação sugerimos o seguinte mecanismo:

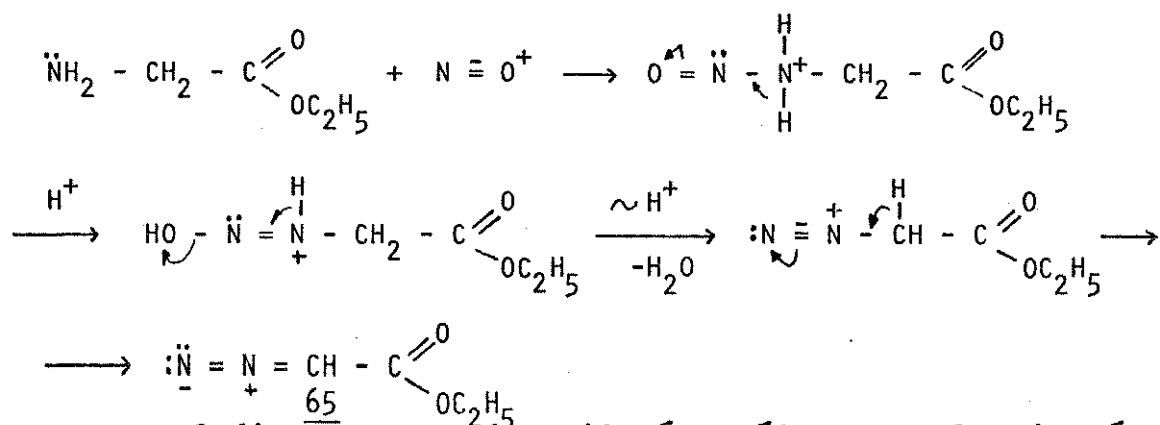
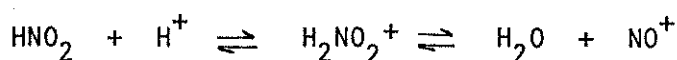
64

A terceira etapa envolve uma nitrosação, introdução do ácido nitroso em uma solução aquosa de ácido mineral, a frio, levando à conversão da amina no composto diazo³⁶ 65. Este processo é conhecido como diazotação. O ácido nitroso, um composto instável, é gerado na mistura a frio. O agente da nitrosação é o íon nitrosônio (NO^+), formado pela protonação do ácido nitroso seguida por perda d'água³⁷. Na verdade essa etapa é feita em três passos: a nitrosação do grupo amino à nitroamina; a tautomerização da nitrosamina à um composto hidroxí-azo; eliminação de água e um próton para resultar no diazo acetato (65). Sendo assim, para a reação, sugerimos o mecanismo: (Esquema 21).

ESQUEMA 21



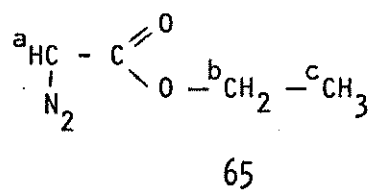
mecanismo



O diazoacetato de etila é um óleo amarelo, instável, podendo perder espontaneamente nitrogênio gasoso (N_2), de caráter explosivo à altas temperaturas e de ponto de ebulição $29-31^\circ / 5 \text{ mm}$ ³⁶. Seu espectro de absorção no infra-vermelho (espectro 28), contém todas as bandas esperadas (Tabela 1). Seu espectro de res-

sonância magnética protônica (espectro 20), também correspondeu ao produto esperado.

TABELA 1: Relação de prótons e dados de IV do diazoacetato de etila.

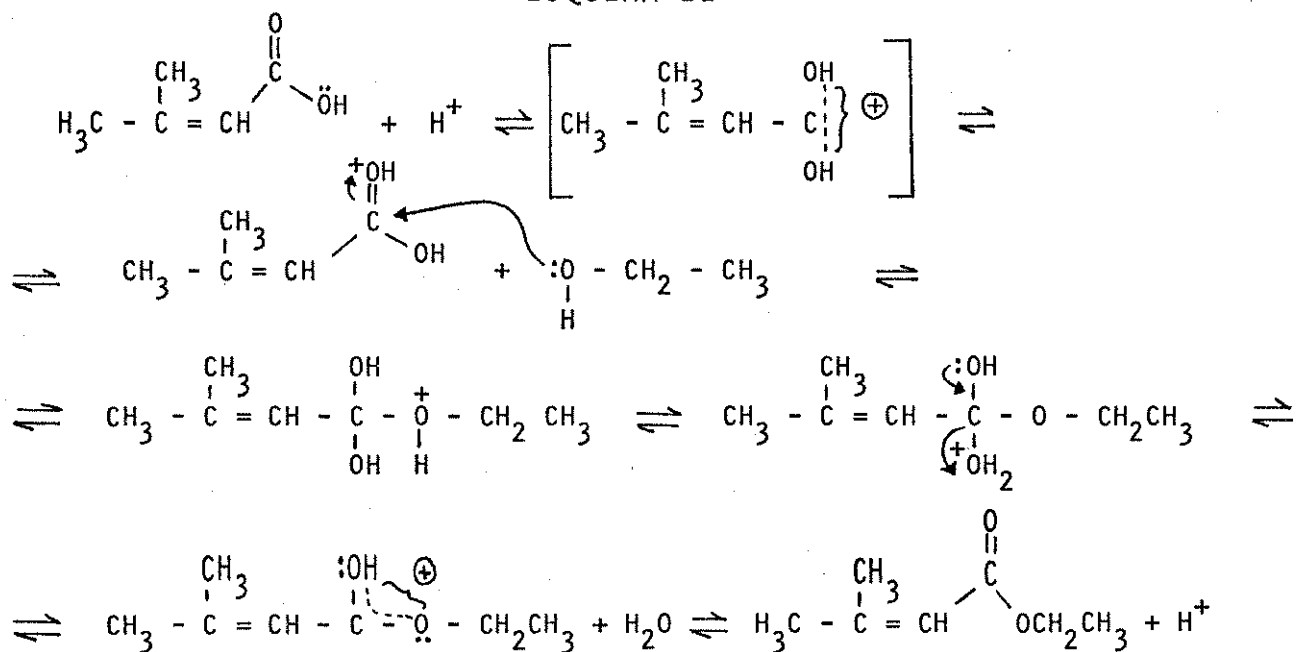


DIAZOACETATO DE ETILA (65)

Espectro de r.m.p. δ em p.p.m.				Espectro de IV	
	δ (CCl ₄)	Mult.	Int.	ν em cm ⁻¹	
Ha	4,7	s	1H	C=O	1690
Hb	4,2	q	2H		
Hc	1,2	t	3H	C=N ₂	2110

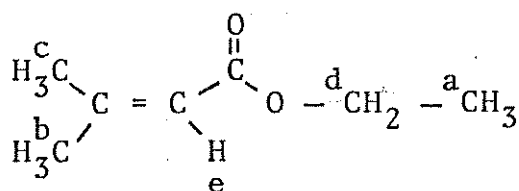
A síntese do 3,3 dimetilacrilato de etila (37) foi realizada pelo método Fischer de esterificações: a partir do ácido 3-3-dimetil acrílico e etanol em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos e obtermos um melhor rendimento do éster. Para esta reação propomos o mecanismo abaixo (Esquema 22).

ESQUEMA 22

37

O 3,3-dimetilacrilato de etila (37) é um óleo com odor penetrante de p.e. 154-155^{o38}. Seu espectro de ressonância magnética protônica (espectro 18) foi coerente com a estrutura desejada (tabela 2).

TABELA 2: Relação de próton do 3,3-dimetilacrilato de etila.

37

3,3-dimetilacrilato de etila (37)			
	δ (CCl ₄)	Mult.	Int.
Ha	1,2	t	3H
Hb	1,9	s	3H
Hc	2,3	s	3H
Hd	4,1	q	2H
He	5,6	s,1	1H

Ao tentarmos reagir o 3,3-dimetilacrilato de etila com o diazoacetato de etila esperávamos obter o diéster do ácido carônico (51) (esquema 12). Com esta finalidade fizemos oito (8) tentativas (Tabela 3), onde as variáveis realizadas foram: temperatura da reação, razão molar entre os reagentes e catalizador utilizado.

TABELA 3: Reação de 3,3-dimetilacrilato de etila (A) com diazoacetato de etila (B).

Reação	A(g)	B(g)	Catalizador	Quantidade de catalizador(gr)	Razão Molar de A e B	T(°C)	t(h)	Análise
1	1,298	0,206	Cu/bronze	0,030	1,3:1	80	6	-
2	0,224	0,280	Sem	-	1:1	160	15'	-
3	5,150	1,130	CuSO ₄ (anidro)	0,200	4:1	110	1	-
4	1,000	0,400	acetil acetionato de cobre II	0,100	1:1	80	30'	cg
5	0,116	0,114	acetato de ródio	0,001	1:1	80	30'	cg/em
6	0,117	0,123	CuSO ₄ (anidro)	0,060	1:1	80	1	cg/em ₈
7	0,234	0,061	CuSO ₄ (anidro)	0,010	4:1	110	1	cg/em ₉
8	0,434	0,114	acetil acetionato de cobre II	0,038	3:1	80	30'	cg/em

Na primeira reação (tabela 3), onde foi utilizado Cu/bronze como catalizador, após a destilação foi praticamente recu-

perado todo o 3,3-dimetilacrilato de etila, não restando material para análises. Na segunda reação onde não foi utilizado catalizador, o resultado foi semelhante, restando uma quantidade pequena de massa preta sugerindo provável polimerização. Na terceira tentativa, usamos sulfato de cobre anidro, visto ser um catalizador comumente utilizado nessas reações e, excesso de acrilato baseado em trabalhos já realizados³¹. O resíduo da destilação foi analisado por C.C.D. apresentando uma massa constituída de vários compostos (Figura 7).

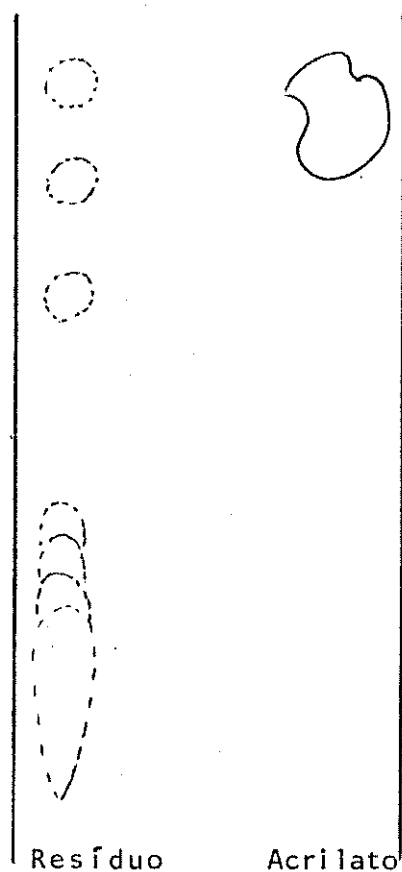


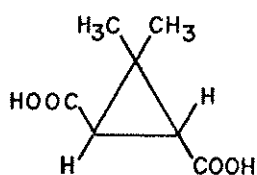
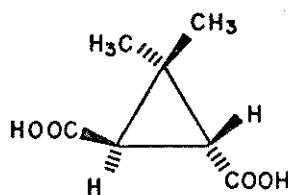
FIGURA 7: Placa C.C.D. (CHCl_3), da reação 3 (Tabela 3).

Como não foi possível isolar o éster nas duas primeiras tentativas e como a massa da terceira reação era pequena para conseguirmos isolar o composto, tentamos obter o ácido carônico, (66) composto sólido, pela saponificação do éster.

Primeiramente tentamos uma saponificação com KOH na qual foi obtida pequena quantidade de sólido preto, apresentando produto polimérico, de p.f. maior que 230° , sendo que o ácido carônico tem p.f. = $205-207^{\circ}$ ²³ e o espectro de I.V. não apresentou dados coerentes com o produto esperado.

Na quarta tentativa da reação foi utilizado acetil-acetonato de cobre II como catalizador. Obtivemos uma massa no resíduo que foi analisado por c.g. (cromatograma 1), apresentando uma mistura de vários compostos. Novamente tentamos isolar o ácido através de uma saponificação, baseado em trabalhos já realizados^{33,39,40}, desta vez usando NaOH como base mas a massa obtida também foi uma pequena quantidade de sólido preto com alto ponto de fusão, maior que 230° , e I.V. não correspondendo ao produto esperado.

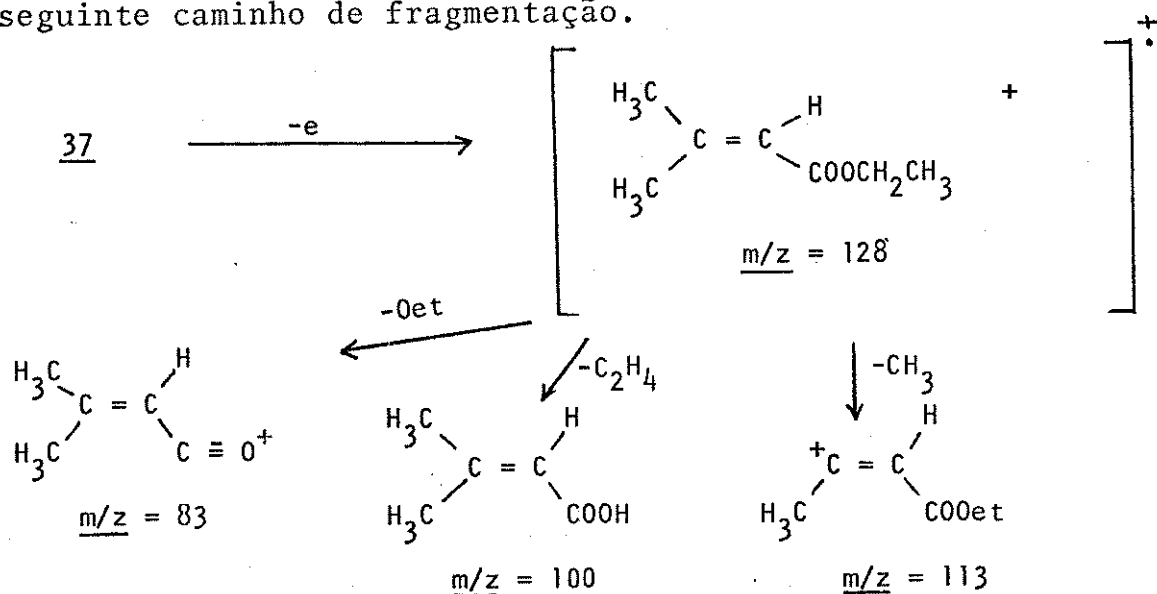
Foi encontrado na literatura²³ um trabalho semelhante, em forma de comunicação, da obtenção do (-) (1R:3R) ácido carônico (66a). Devido a semelhança com nossa pesquisa, a reação foi repetida com o intuito de aperfeiçoarmos nosso caminho de síntese mas não conseguimos uma reprodutividade da síntese, nem encontramos mais detalhes sobre novas publicações a respeito da referida reação.

6666a

Baseado nestes dados e com a mistura apresentadas nas análises feitas por cg, ficou claro que era preciso fazermos uma análise mais detalhada, por exemplo um c.g/e.m. Foram feitos então quatro testes (reações 5-8, tabela 3) utilizando diferentes catalizadores para verificarmos quais os produtos formados.

Na reação cinco (tabela 3), usando acetato de ródio como catalizador, fizemos um trabalho preliminar de cg/em utilizando o detetor de massas da HP. Fizemos um cromatograma de corrente iônica total com a presença de vários picos. Na verdade, foram identificados cinco picos como sendo da nossa reação (cromatograma 2), acredita-se que os picos marcados com "x" sejam devido à contaminação da coluna.

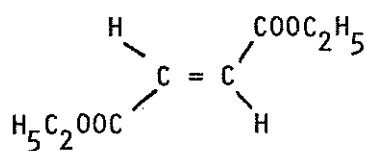
Por esse estudo nós vimos que o espectro de massa do pico principal (espectro 1), pico a, é coerente com o 3,3-dimetilacrilato de etila (37) apresentando o íon molecular ($m/z = 128$) e o seguinte caminho de fragmentação.



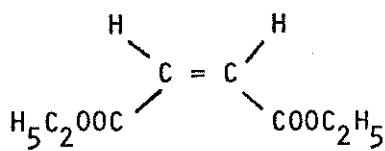
Íon (m/z)	intensidade relativa %
128	31
113	9,5
100	21,4
83	100

FIGURA 8: Interpretação do espectro de massa do 3,3-dimetilacrilato de etila (espectro 1).

O espectro de massa dos picos b e c (cromatograma 2) apresentavam características semelhantes não mostrando íon molecular (espectro 2 e 3). Comparando com a literatura⁴¹, vimos que apresentavam o pico m/z 99 (tabela 4), característica dos compostos maleato e fumarato. O íon m/z 99, que corresponde ao íon "a", é apresentado no espectro do maleato de etila (67b) como pico base⁴¹. No fumarato de etila (67a) o pico m/z 99 é abundante mas não é o pico base.



67a



67b

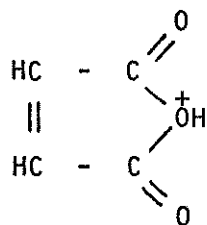
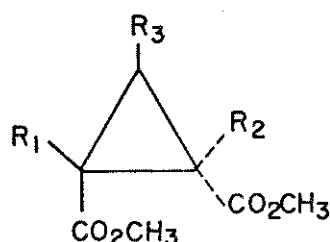
a, m/z 99

TABELA 4: Espectro de massa do fumarato de etila (67a) e maleato de etila (67b)

67	Íon molecular M^+ m/z	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH:CO}^+$ m/z	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH:CHCO}$ m/z	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3^+$ m/z
a	172	143 (5%)	127 (100%)	99 (58%)
b	172	143 (5%)	127 (24%)	99 (100%)

Para identificarmos o éster do ácido carônico, nos baseamos em dois trabalhos que apresentam espectros de massa de compostos semelhantes.

No primeiro trabalho⁴², o composto 68 apresenta íons em: $[M-31]^+$ por perda de $-OCH_3$, $[M-59]^+$ proveniente de $[M-31]^+$ por perda de CO e $[M-91]^+$ proveniente de $[M-59]^+$ por perda de metanol. Na tabela 5, temos as intensidades de fragmentação.



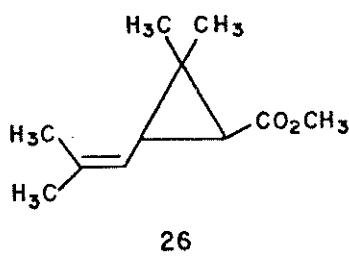
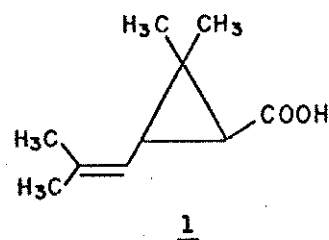
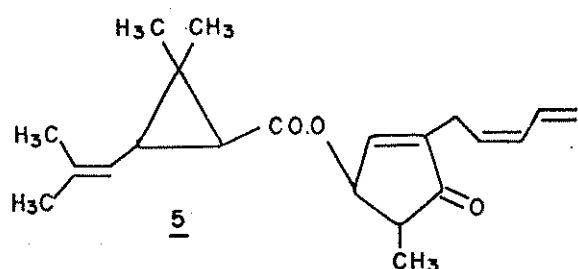
a. $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$ cis

b. $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$ trans

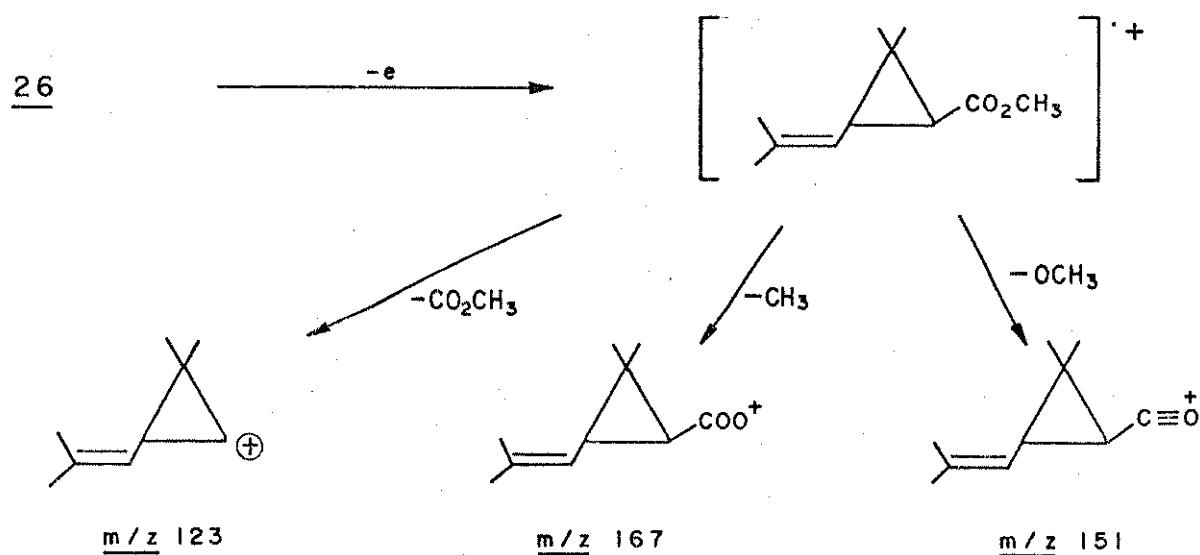
TABELA 5: Intensidade de fragmentos de espectro de massa correspondente aos compostos 68a e 68b

ion composto	$[M-31]^+$	$[M-59]$	$[M-91]$
a	141 (27%)	113 (100%)	82 (22%)
b	141 (27%)	113 (100%)	81 (27%)

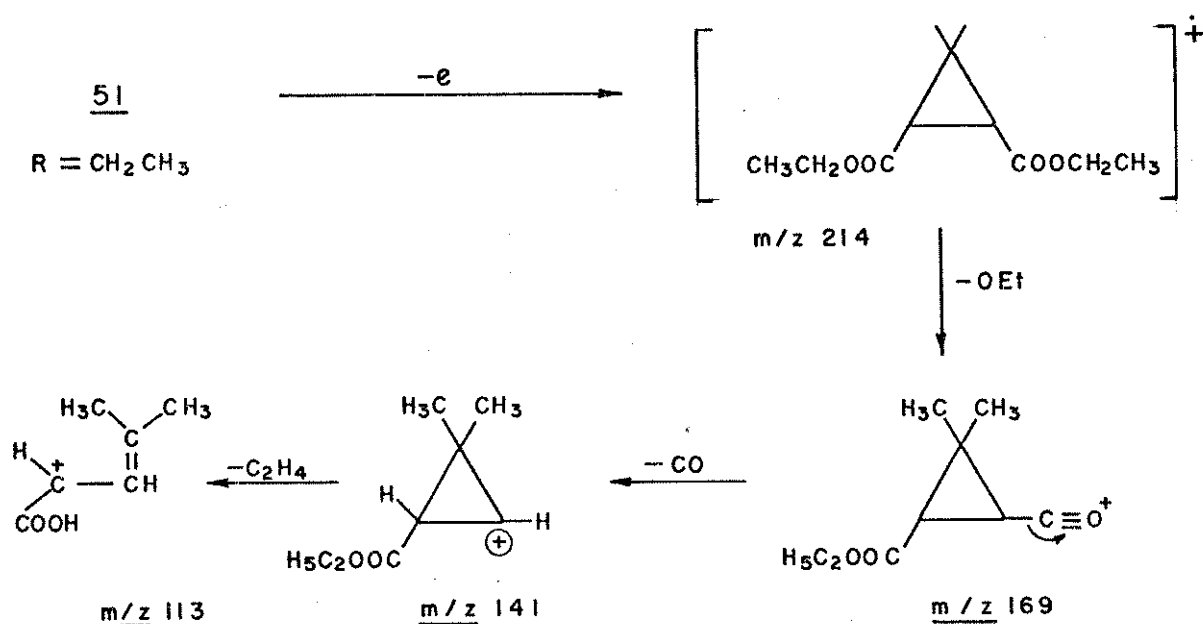
No segundo trabalho⁴³, encontramos um estudo do espectro de massa da piretrina I (5), do ácido crisantêmico (1) e seu respectivo metil éster (26) e outros compostos análogos.



Na piretrina I (5), o pico base está em m/z 123 $[C_9H_{15}]^+$ por perda de $-COOC_{11}H_{13}O$. Além do mais há presença do pico m/z 168 $[C_{10}H_{16}O_2]^+$ resultante da perda de $-C_{11}H_{13}O$ com rearranjo de H e eliminação do ácido crisantêmico. Estes dois fragmentos são semelhantes aos encontrados no ácido crisantêmico e no éster. O pico base, tanto no ácido crisantêmico quanto no de seu metil éster, é o pico em m/z 123 $[C_9H_{15}]^+$ por perda de $-CO_2R$ e, ambos os espectros mostram os picos $[M-15]^+$ e $[M-OR]^+$ ($R=H$ e CH_3 , respectivamente).



Usamos estas informações para interpretar os espectros de massa dos picos e_1 e e_2 (cromatograma 2) que mostraram semelhanças com os dados apresentados (espectro 4), nos levando a crer que se tratava da molécula do éster do ácido carônico ((51), $R=CH_2CH_3$). A figura 9 mostra a nossa interpretação para os picos principais do espectro. Neste caso há a presença do pico base em m/z 141 por perda do grupo $-COOEt$.



51	íon molecular M^+	m/z	m/z	m/z	m/z
e_1	214 (0)	169 (16,0%)	141 (100%)	113 (86%)	
e_2	214 (0)	169 (35,0%)	141 (100%)	113 (88,0%)	

FIGURA 9: Interpretação do espectro de massa do composto 51 ($R=CH_2CH_3$) (espectro 4).

O pico d (cromatograma 2), um pico bastante intenso, apresentou o íon base em m/z 61 e, picos intensos em m/z 88 e m/z 117 (espectro 5). Infelizmente não nos foi possível identificá-lo, passamos, assim, a chamá-lo apenas de "pico d".

Devido ao inaccessso a esse aparelho e, o fato de que a coluna não estava boa, outros estudos de cg/em foram feitos, com a mesma amostra 5 e com as amostras das reações 6-8 (tabela 3), com o sistema HP 5985 da Rhodia, usando coluna carbowax 20M capilar de 50m, com o intuito de obter melhores análises.

Primeiramente repetimos as análises da reação cinco (tabela 3, espectro 6-11) que apresentou os picos de maleato de etila (pico b, espectro 6) com tempo de retenção 10.10; fumarato de etila (pico c, espectro 7) com tempo de retenção 8.18, ambos em grande quantidade. O "pico d" (espectro 8) apresentou grande intensidade no tempo de retenção de 14.92. O composto desejado (espectro 9-11) apareceu em pequenas quantidades e misturado com o maleato e fumarato de etila. Resolvemos, então fazer um cromatograma reconstituído de várias massas (cromatograma 3) comprovando-nos a pequena quantidade de composto formado e a presença de outros compostos.

Nos espectros referentes à reação oito (tabela 3), na qual usamos acetilacetonado de cobre II como catalizador, obtivemos resultados semelhantes, com picos intensos de maleato de etila (67b) (espectro 12), fumarato de etila (67a) (espectro 13), 3,3-dimetilacrilato de etila (37) (espectro 14) e relativa intensidade do "composto d", talvez um pouco menos que o apresentado na reação cinco. Os picos referentes ao éster do ácido carônico (51) ($R=CH_2CH_3$), também apresentaram pouca intensidade (espectro 15), misturado com outros compostos como mostra o cromatograma reconstituído de várias massas (cromatograma 4).

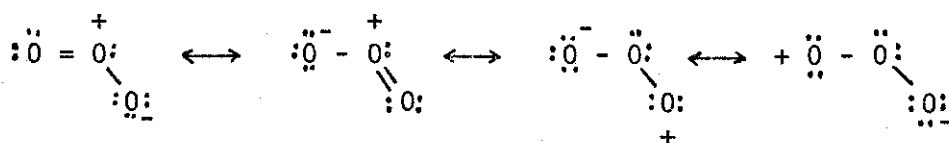
Nos espectros referentes às reações seis e sete também apresentaram o fumarato e maleato de etila (espectros 16 e 17) porém, com o uso do catalisador CuSO_4 nas condições da reação sete, obtivemos uma maior formação do éster do ácido carônico (51) ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$) em relação às outras reações, como mostram os cromatogramas reconstituído de várias massas (cromatograma 5 e 6). Na reação sete, não observamos a presença do "pico d".

2.2. ESTUDO DA OBTENÇÃO DO ÁCIDO (+)-CIS-HOMOCARÔNICO (59) A PARTIR DO (+)-LIMONENO (54)

Na tentativa de achar melhores condições experimentais para fornecer melhores rendimentos de 59 a partir de 54 (esquema 13), iniciamos fazendo vários testes de ozonólise (Tabela 6).

Compostos etilênicos reagem com ozônio para formar ozonídeos, o qual pode se decompor de várias maneiras, produzindo uma variedade de compostos carbonilados. Se o meio é redutor obtêm-se aldeídos ou cetonas; sob condições oxidantes isolam-se ácidos ou cetonas.

Na reação de compostos insaturados o ozônio (O_3) não ataca os centros saturados. A molécula é quebrada na ligação dupla. O caráter eletrofílico do ozônio é derivado do fato que cada um dos três átomos de oxigênio tem considerável afinidade por elétrons.



A maneira pela qual é feita a adição eletrofílica inicial do ozônio à olefina não foi completamente estabelecida⁴⁴. A ozonólise (quebra por ozônio) é geralmente feita em dois estágios; o ozônio quebra a ligação carbono-carbono formando o peróxido cíclico conhecido como ozonídeo (o qual normalmente não é isolado devido ao seu caráter explosivo) e a decomposição do ozonídeo produz grupos carbonílicos no carbono que inicialmente tinha a dupla.

Como técnica de elucidação estrutural, a ozonólise perdeu valor relativo depois do advento das técnicas espectroscópicas modernas. Entretanto, a reação de substâncias orgânicas com ozônio, continua a atrair o interesse dos químicos pelos aspectos mecanísticos, bem como pelo seu potencial de síntese.

A quebra de dupla ligação por ozônio seguida de tratamento redutivo para obtenção de aldeídos ainda é considerada uma reação importante. Estas ozonólises são geralmente utilizadas com solventes inertes tais como: metanol, cloreto de metileno, clorofórmio, etc. e preferencialmente a baixas temperaturas para melhor solubilidade do gás.

Na reação de (+) limoneno (54) com ozônio foi usado uma aparelhagem (sistema A, pág. 67) onde foram utilizados borrachas de tygon, visto que borrachas comuns são corroídas pelo ozônio. Com o intuito de aprimorar esta aparelhagem para uma melhora nas condições e rendimento da reação foi adaptado um sistema (sistema B, pág. 68) onde fosse mínimo o uso de borrachas e que fosse o mais fechado possível, com refrigeração contínua, para que não houvesse perda de ozônio e, para que ele tivesse uma fluência melhor possível.

O iodo liberado pela passagem de O_3 em uma solução a 5% de KI foi dosado com solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,1 M, para me-

dir a produção de ozônio (em segundos) gerado pelo aparelho. Embora de baixa eficiência o aparelho apresentou resultados satisfatórios.

A tabela 6 mostra uma seleção de experiências feitas de ozonólise do (+)-limoneno, onde variamos solvente, temperatura, tempo, tipo de redutor utilizado e o tempo de redução.

Baseado no trabalho de Philip Stotter e Jerry Eppner⁴⁴, começamos nosso estudo utilizando uma mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ como solvente.

A análise feita, foi em relação a quantidade relativa do próton HCO do ceto-aldeído 55 (a', tabelas 7 e 8) e, do próton HC= do (+) limoneno (54) (a, tabelas 7 e 8). Com base nesses prótons víamos uma relação de quantidade de ceto-aldeído formado e quantidade de limoneno não reagido.

Repetimos a reação (tabela 6) baixando um pouco mais a temperatura, mas vimos que mesmo assim não estávamos tendo uma boa produção do ceto-aldeído, aí resolvemos utilizar metanol, visto ser o solvente mais utilizado na maioria das ozonólises.

Nas reações três e quatro (tabela 6) a ozonólise pareceu funcionar, no entanto o rendimento foi muito baixo. Tentamos concentrar mais o reagente mas o resultado não foi satisfatório (reação 5, tabela 6).

Baseado na literatura^{45,46}, resolvemos então utilizar outros redutores como: zinco em ácido acético e sulfeto de sódio (reações 6-9, tabela 6), no entanto os resultados não foram satisfatórios e, chegamos a conclusão que o redutor que melhor atua é o sulfeto de metila, que é, um redutor que apresenta bons rendimentos⁴⁷, sendo o excesso utilizado na reação removido por evaporação (P.E. 37°)⁴⁷. É um redutor bastante aplicado e encontrado na literatura^{46,47}.

Tabela 6 - Ozonólises a partir do (+)-limoneno (54)

Reações	(+)-Limoneno (g)	Solvente	Condições	t(hs)	Redutor	t(hs)	Fluxo segundos	Produto Bruto (g)
1	1,0	MeOH+CH ₂ Cl ₂ 1:1	Gelo e sal	7	(CH ₃) ₂ S	1	7"	0,8
2	1,5	MeOH+CH ₂ Cl ₂ 1:1	Gelo seco; etOH	7	(CH ₃) ₂ S	15	7"	1,2
3	1,1	MeOH	Gelo e sal	28	(CH ₃) ₂ S	2	13"	0,45
4	1,1	MeOH	Gelo e sal	15	(CH ₃) ₂ S	15	7"	0,42
5	2,0	MeOH-1 ml	Gelo e sal	13	(CH ₃) ₂ S	15	6"	0,53
6	1,0	MeOH	Gelo e sal	17	Na ₂ SO ₃	15	7"	0,20
7	1,0	MeOH	Gelo e sal	15:20'	Zn/ác.acético	15	9"	0,20
8	1,2	MeOH	Gelo e sal	16	Na ₂ SO ₃	15	11"	0,40
9	1,0	MeOH	Gelo e sal	21	Zn/ác.acético	15	14"	0,40
10	1,0	MeOH	Gelo e sal	22	(CH ₃) ₂ S	3	10"	0,20
11	1,0	MeOH	Ambiente (~30°C)	21	(CH ₃) ₂ S	15	15"	0,12
12	1,0	MeOH	Gelo	15:30'	(CH ₃) ₂ S	15	7"	0,19
13	2,0	MeOH	Gelo	24	(CH ₃) ₂ S	15	10"	0,32
14	1,0	MeOH P.A.	Gelo e sal	20	(CH ₃) ₂ S	15	9"	0,16
15	1,0	MeOH P.A.	Refrigeração contínua	22	(CH ₃) ₂ S	3	9"	1,0
16	5,0	CH ₂ Cl ₂	Refrigeração contínua	16	(CH ₃) ₂ S	24	9"	5,0
17	10,0	CH ₂ Cl ₂	Refrigeração contínua	26	(CH ₃) ₂ S	24	9"	10,0

Obs:- A partir da reação 15 foi utilizado o sistema B de aparelhagem (Pág. 68).

Na reação dez, repetimos as condições da reação três e quatro e, o resultado foi semelhante, ou seja, baixo rendimento. No entanto, nas reações onze e treze (tabela 6) houve a presença de um pico, relativo à metila do metóxi (a", tabela 7 e 8) nos espectros de r.m.p., que aparece junto com o ceto-aldeído 55. Talvez devido à temperatura aplicada, ou ainda pelo fato do metanol por estar impuro reagir, por adição, com o grupo carbonilo do ceto-aldeído 55 com formação do acetal 55' (Tabela 8). Foi pensando desta maneira que passamos a usar o metanol P.A., ou destilado, pelo fato de ser menor o risco de estar contaminado com ácido e com isso, diminuir a probabilidade de obtenção de acetal; e utilizamos um sistema de refrigeração contínua. Desta maneira, na reação quatorze, a ozonólise voltou a funcionar, mas ainda com rendimento baixo.

Entretanto, na reação quinze, observamos a presença do pico relativo à metila do ceto-aldeído 55" (c", tabelas 7 e 8) proveniente da dupla terminal oxidada.

Resolvemos, então, mudar de solvente e utilizamos o cloreto de metileno. Na reação dezesseis não funcionou totalmente, no entanto, na reação dezessete (tabela 6), tivemos finalmente um resultado favorável.

Chegamos num ponto em que as condições de ozonólise eram as mais favorecidas possíveis e demos continuidade ao nosso trabalho de pesquisa.

Com o intento de aprimorar os caminhos de síntese das etapas seguintes, foram feitas várias tentativas na ciclização do ceto-aldeído 55, ou seja, na etapa de condensação aldólica intra-molecular em meio básico. O ceto-aldeído foi usado sem purificação devido ao problema de decomposição.

O catalisador de transferência de fase, que foi usado

Tabela 7 - Relação de H¹ dos compostos da Tabela 6

Reações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Relação de I* Prôtons Ald./Lim. (a'/a)	1/8	1/11	-	-	1/5	+	1/1	1/2	+	-		1/2	-	-		1/1	-
Metóxi II a'' (Tabela 8)											X	X	X				
Dupla terminal III oxidada c'' (Tabela 8)																X	

I* (-) Reações onde os espectros dermp mostraram reação completa

(+) Reações onde os espectros dermp mostraram mistura de compostos.

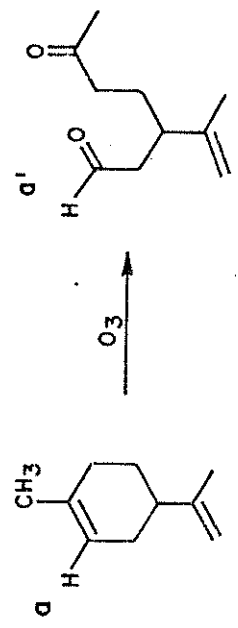
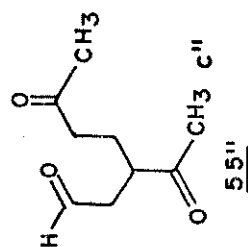
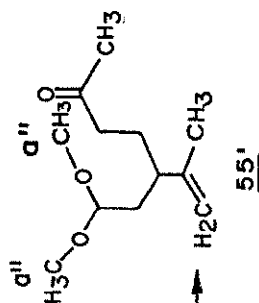
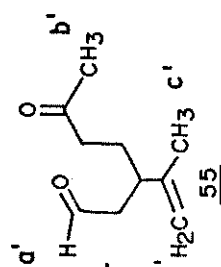
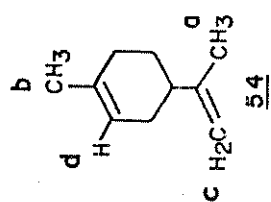


Tabela 8 - Produtos de ozonólise



Prótons	$\delta(\text{CCl}_4)$	Mult.	Int.
a	1,6	s	3
b	1,7	s	3
c	4,7	s	2
b	5,3	s, l	1
a'	9,5	t	1
b'	2,0	s	3
c'	1,6	s	3
d'	4,7	s, l	2
a''	3,2	s	6
c''	2,1	s	3

no trabalho de Tse-Lok Ho e Shing-Hou Liu²², foi o cloreto de benziltrimetilamônio. Nós tentamos utilizar três catalisadores: um sal quaternário utilizado na fabricação de amaciantes, detergente comum e o cloreto de benziltriethylamônia (tabela 9). Apesar do detergente ser de menor custo, havia maior formação de quantidade de emulsão dificultando a separação da fase orgânica. Como o sal quaternário não funcionou, foi, portanto, o cloreto de benziltriethylamônia o que melhor atuou.

Outro parâmetro utilizado na ciclização do ceto-aldeído 55 foi a normalidade da base, sendo que o resultado mais favorável para a obtenção de um produto de reação esperado foi alcançado aumentando-se esta normalidade. Assim, o espectro de r.m.p. (espectro 23) apresentou sinais coerentes com o produto esperado (tabela 10) e com a literatura²². Uma tentativa de separação dos produtos de reação foi insatisfatória, havendo bastante perda de produto, tanto por destilação, como por coluna cromatográfica.

Na etapa seguinte, a de cloração da enona 56, foi onde começaram a surgir problemas. Apesar do espectro de r.m.p. (espectro 24), ser coerente com o produto esperado (tabela 10) e, com os dados na literatura²², o produto de reação apresentou-se com um óleo escuro de difícil destilação (ao tentar destilar houve sempre decomposição do produto).

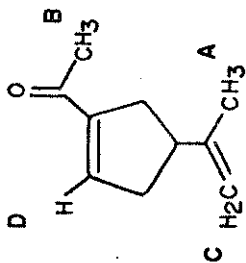
Foram feitos dois métodos de cloração da enona, onde aparentemente, apenas o método A funcionou (espectro de r.m.p. coerente com a estrutura desejada). No método B foi obtido também um óleo escuro, porém os dados de r.m.p. não corresponderam aos dados da literatura²².

A deshalogenação foi feita logo em seguida à cloração, na tentativa de conseguir uma quantidade de massa significativa do biciclo 58, e com o intento de fazer um estudo da reatividade

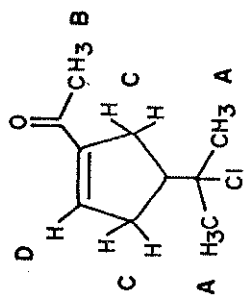
Tabela 9 - Tentativa de obtenção de detergente aniônico 56.

Reações	Ceto-aldeído (g)	NaOH	Catalisador	Quantidade Catalisador	t	Peso Bruto (g)
1	0,45	2N	Detergente Aniônico	0,4 ml	15	0,200
2	0,476	2N	Cloreto de Benziltriethylamônio	50 mg	5 hs	0,135
3	0,127	2N	Cloreto de Benziltriethylamônio	50 mg	15	0,107
4	1	2N	Cloreto de Benziltriethylamônio	catalítica	30 min	0,830
5	1,4	2N	Cloreto de Benziltriethylamônio	catalítica	15	0,800
6	4,0	2N	Cloreto de Benziltriethylamônio	catalítica	19 hs	3,000
7	5,0	3N	Cloreto de Benziltriethylamônio	catalítica	20 hs	3,800
8	8,0	4N	Cloreto de Benziltriethylamônio	catalítica	41 hs	5,000
9	6,0	5N	Cloreto de Benziltriethylamônio	150 mg	23 hs	3,850
10	6,0	5N	Sal quaternário	150 mg	23 hs	3,500

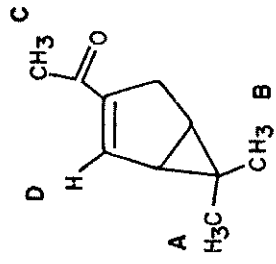
Tabela 10 - Relação de prótons de enona 56, da cloro-cetona 57 e, da enona bicíclica 58



Prótons	δ	Mult.	Int.
A	1,72	s	3
B	2,25	s	3
C	4,7	s,1	2
D	6,58	m	1



Prótons	δ	Mult.	Int.
A	1,57	s	6
B	2,25	s	3
C	2,60	s,1	4
D	6,58	s,1	1



Prótons	δ	Mult.	Int.
A	0,80	s	3
B	1,15	s	3
C	2,2	s	3
D	6,5	m	1

deste intermediário. No entanto, como a cloro-cetona 57, o produto também apresentou-se como um óleo escuro, com espectro de r.m.p. (espectro 25) coerente com o produto esperado (tabela 10) e, com os dados na literatura²². Entretanto não foi possível fazer uma destilação visto que o produto também apresentou decomposição dificultando desta maneira o objetivo da pesquisa.

2.3. CONCLUSÃO

Em nosso estudo de síntese do éster do ácido carônico (51), podemos constatar, pela análise por cg/em, a sua formação a partir do caminho proposto, porém, predominam os produtos de decomposição do diazo acetato de etila (fumarato e maleato de etila) e outros produtos não identificados. Verificamos que mudanças no catalisador da reação afetam as proporções dos produtos obtidos.

Realmente a reação pode ser viável, mas ainda é necessário muito estudo para verificar se este caminho de síntese pode se tornar vantajoso em relação aos já existentes.

Quanto a tentativa de obtenção do ácido cis-homocarônico (59) a partir do (+)-limoneno (54), apesar da síntese estar descrita na literatura²², não nos foi possível obter o ácido desejado nem fazer um estudo detalhado sobre a reatividade do intermediário 58 devido a várias dificuldades encontradas, entre elas; a falta de dados experimentais da referência por se tratar de uma comunicação sendo necessário encontrar as melhores condições de reação, os baixos rendimentos, dificuldade de purificação e, a instabilidade dos intermediários. O caminho seguido, apesar de utilizar reagentes econômicos e de fácil acesso, mostrou ser de difícil execução prática.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INFORMAÇÕES GERAIS

O etanol seco foi obtido pelo método de Grignard⁴⁹ após refluxo sob óxido de cálcio.

Os espectros de absorção na região do infra-vermelho foram registrados em instrumento Perkin-Elmer modelo 399B, sendo utilizado como referência a absorção em 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

Os espectros de ressonância magnética protônica foram obtidos em instrumento Varian modelo T-60, sendo utilizado tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os deslocamentos químicos foram registrados em unidades δ (p.p.m.).

Os pontos de fusão foram determinados em placa de aquecimento marca Reichert, instalada em um microscópio da mesma marca.

O ozônio foi produzido a partir de um ozonizador comercial fabricado pela aquagel.

cg/em₁ - detector seletivo de massa da Hewlett Packard 5970.

cg/em₂ - Hewlett Packard 5985 da Rhodia, coluna carbowax 20M, capilar de 50m.

Cromatógrafo Finnigan modelo 9503, coluna: 1,95% QF1 + 1,50% OV-17 sobre gás chrom Q 80/100 mesh; 1,5m; Ø int. 2mm, vidro silanizado.

Detector: DIC (detector de ionização em chama)

Condições:

Temperatura do detector: 250°C

Temperatura de injeção: 150°C

Temperatura de coluna: 100 a 200; 20°C/min

Vazão H₂ = 30 ml/minVazão N₂ = 30 ml/min

Vazão Ar = 300 ml/min.

3.2. PREPARAÇÃO DE 3,3-DIMETILACRILATO DE ETILA (37)

A uma solução de 0,54 g (0,0054 moles) de ácido 3,3-dimetilacrílico comercial em 28 ml de etanol seco, foi adicionado 0,05 ml de H₂SO₄ concentrado. A mistura foi deixada em refluxo por 3 dias e em seguida neutralizada com bicarbonato de sódio, filtrada e destilado o etanol. Ao resíduo da destilação foi adicionada água destilada e extraído com cloreto de metileno (3x10 ml). A fase orgânica foi lavada com solução de bicarbonato de sódio 1%, secada com Na₂SO₄ anidro, filtrado e evaporado o solvente no rota evaporador, sendo obtidos 0,31 g (0,003 moles, 60% de rendimento) de um líquido incolor.

r.m.p. (espectro 18): (CCl₄-TMS) δ =1,2(3H,t); 1,9(3H,s);
2,3(3H,s); 4,1(2H,g); 5,6(1H,s).

3.3. PREPARAÇÃO DO METILENOAMINOACETONITRILA³⁴ (63)

Cloreto de amônia (54 g ; 1,01 moles) foi dissolvido em aldeído fórmico (160 ml; 5,8 moles), e a mistura foi colocada em um banho de gelo e sal. Uma solução aquosa de cianeto de sódio

(0,012N) foi adicionada lentamente de modo a manter a temperatura de 0-5°C. Quando metade do cianeto foi adicionado, foi iniciada a adição de ácido acético (38 ml) de maneira que ambos terminassem de ser adicionados ao mesmo tempo, e sempre tendo o cuidado de não ultrapassar a faixa de 0-5°C. Ocorreu a formação de um sólido branco. A mistura foi deixada sob agitação por 1 hora e filtrada a vácuo. Em seguida, foi adicionado 150 ml de H₂O aos cristais formados e deixado sob agitação. O produto foi filtrado a vácuo, sendo obtido 30,10 g (0,44 moles; 44% de rendimento) de cristais brancos.

p.f.: 120 - 129°C (lit.³⁴ 129°C)

I.V.: (espectro 26): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 2220 (C≡N)

r.m.p. (espectro 19): (CDCl₃-TMS) δ =3,7 (2H,s);

δ =3,6 (2H,s).

3.4. PREPARAÇÃO DO GLICINATO DE ETILA HIDROCLORADO³⁵ (64)

Metilenoaminoacetonitrila (28 g ; 0,40 moles) foi dissolvida em 350 ml de álcool etílico 99,5 Gl e 200 ml de etanol anidro previamente saturado com HCl. A mistura foi deixada em refluxo por 3 horas e o sólido formado (NH₄Cl) foi filtrado à quente. Em seguida com repouso e à temperatura ambiente ocorreu a cristalização do produto, que foi filtrado à vácuo e recristalizado com etanol quente, sendo obtidos 28,4 g (0,20 moles; 50% de rendimento) de cristais brancos.

p.f. 138-145°C (lit.³⁵ 142-143°C)

I.V. (espectro 27): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 1740 (C=O); 3400-2600 (NH₃⁺)

3.5. PREPARAÇÃO DO DIAZOACETATO DE ETILA³⁶ (65)

Cloreto de metileno (43,0 ml) foi adicionado à uma solução de glicinato de etila hidrociorada (10,0 g ; 0,070 moles) em 18,0 ml de água, e a mistura resfriada à -5°C. Uma solução aquosa de nitrito de sódio (4N) foi adicionada lentamente, baixando a temperatura até -9°C. Em seguida foi iniciada a adição de uma solução de ácido sulfúrico (-0°C) de maneira que a temperatura não ultrapasse +1°C. A mistura foi deixada sob agitação por 10 minutos. Em seguida foi transferida para um funil de separação a frio, onde a fase orgânica, foi transferida para uma solução de bicarbonato de sódio 5% e a fase aquosa lavada três vezes com cloreto de metileno. A mistura de cloreto de metileno e bicarbonato foi transferida para outro funil de separação, e agitada. A fase orgânica foi secada com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporado o solvente no rotaevaporador. O produto foi destilado a vácuo à temperatura ambiente, sendo obtido 4,86 g (0,042 moles; 61% de rendimento) de óleo amarelo.

I.V.: (espectro 28): $\nu_{\text{filme}}^{\text{max}}$ (cm⁻¹) 2100 (C=N₂),
1700 (C=O).

r.m.p. (espectro 20): (CDCl₃-TMS) δ =4,7 (1H,s); 4,2 (2H,q);
1,2 (3H,t).

3.6. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO 1,3 CICLOPROPANO DICARBOXÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETIL ÉSTER, NA PRESENÇA DE Cu/BRONZE COMO CATALISADOR

Uma mistura de 3,3 dimetilacrilato de etila (1,298 g ; 0,011 moles), Cu-bronze (0,03 g) e diazoacetato de etila (0,020 g ; 0,008 moles) foi deixada em refluxo por 6 horas . Em seguida

a mistura, verde escura, foi filtrada, extraída com cloreto de metileno, secada com Na_2SO_4 anidro e evaporado no rotaevaporador. O líquido restante foi destilado à vácuo ($30-50^\circ\text{C}$, 5 mmHg), recuperado apenas o acrilato (0,930 g).

3.7. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DE ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBOXÍLICO, 2,2 DIMETIL DIETÍLICO, SEM PRESENÇA DE CATALISADOR.

3,3 dimetilacrilato de etila (0,224 g ; 0,002 moles) foi deixado sob aquecimento até atingir uma temperatura de 160°C . Em seguida foi adicionado diazoacetato de etila (0,280 g ; 0,002 moles), e a mistura foi deixada sob agitação por 15 minutos. A mistura foi destilada à vácuo ($35-50^\circ\text{C}$, 5 mmHg), obtendo-se 0,010 g de resíduo.

3.8. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3 CICLOPROPANO DICARBOXÍLICO, 2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETIL ACETONADO DE COBRE II

Uma mistura de 3,3-dimetilacrilato de etila (0,40 g ; 0,0034 moles), acetil acetato de cobre (0,10 g) em 5 ml de CH_2Cl_2 , foi deixada sob agitação até atingir a temperatura de refluxo, quando foi adicionado diazoacetato de etila (0,400 mg; 0,0035 moles) e 3,3-dimetilacrilato de etila (0,60 mg, 0,0052 moles) e deixado sob agitação por 15 minutos. O líquido escuro foi destilado a vácuo ($30-50^\circ\text{C}$), para retirar o excesso de acrilato, ficando

0,150 gr de resíduo que foi analisado no cg, onde apresentou um produto constituído de vários compostos.

3.9. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3-CICLOPROPANO DICARBOXÍLICO-2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETATO DE RÓDIO COMO CATALISADOR

Uma mistura de 3,3-dimetilacrilato de etila (0,116 g , 0,001 moles), acetato de ródio (0,001 g) e etil diazo acetato (0,114 g ; 0,001 moles) foi deixada sob agitação até atingir a temperatura de refluxo, sendo observado despreendimento de nitrogênio. Em seguida a mistura foi deixada sob agitação por 1/2 hora. Uma análise no cg/em₁ mostrou uma mistura constituída de vários compostos.

3.10. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3-CICLOPROPANO DICARBOXÍLICO-2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE CuSO₄ ANIDRO COMO CATALISADOR

Uma mistura de 3,3-dimetilacrilato de etila (0,117 g ; 0,001 moles), CuSO₄ anidro (0,060 g , $4,8 \times 10^{-5}$ moles) e etil diazo acetato (0,123 g , 0,001 moles) foi deixada sob agitação até atingir a temperatura de refluxo sendo observado despreendimento de nitrogênio. Em seguida a mistura foi deixada sob agitação por 2 horas, e injetada no cg/em₂, onde apresentou ser uma mistura constituído de vários compostos.

3.11. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3-CICLOPROPANODICARBOXÍLICO-2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE CuSO_4 ANIDRO COMO CATALISADOR:

3,3-dimetilacrilato de etila (0,117 g ; 0,001 moles) e CuSO_4 anidro (0,010 g ; 8×10^{-4} moles) foram deixados sob aquecimento até atingir uma temperatura de 110°C . Em seguida foi adicionado uma mistura de etil diazo acetato (0,061 g ; 0,0005 moles) e 3,3-dimetilacrilato de etila (0,117 g ; 0,001 moles) sendo observado despreendimento de nitrogênio. A mistura foi deixada sob agitação por 1 hora, filtrada, e o líquido restante analisado por cg/em_2 onde apresentou ser uma mistura constituída de vários compostos.

3.12. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÉSTER 1,3-CICLOPROPANODICARBOXÍLICO-2,2-DIMETIL DIETÍLICO, NA PRESENÇA DE ACETILACETONATO DE COBRE II.

Uma mistura de 3,3-dimetilacrilato de etila (0,117 g ; 0,001 moles), acetilacetato de cobre II (0,038 gr) em benzeno (3 ml), foi deixada em refluxo até atingir uma temperatura de 80°C . Em seguida foi adicionado uma mistura de etil diazo acetato (0,114 g ; 0,001 moles) e 3,3-dimetilacrilato de etila (0,317 g ; 0,002 moles), deixado sob agitação por 1 hora, filtrada em coluna de alumina neutra (CH_2Cl_2 , 0,1 l) e evaporado no rotaevaporador. A amostra foi analisada no cg/em_2 , onde apresentou ser uma mistura constituída de vários compostos.

3.13. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO CARÔNICO (66)

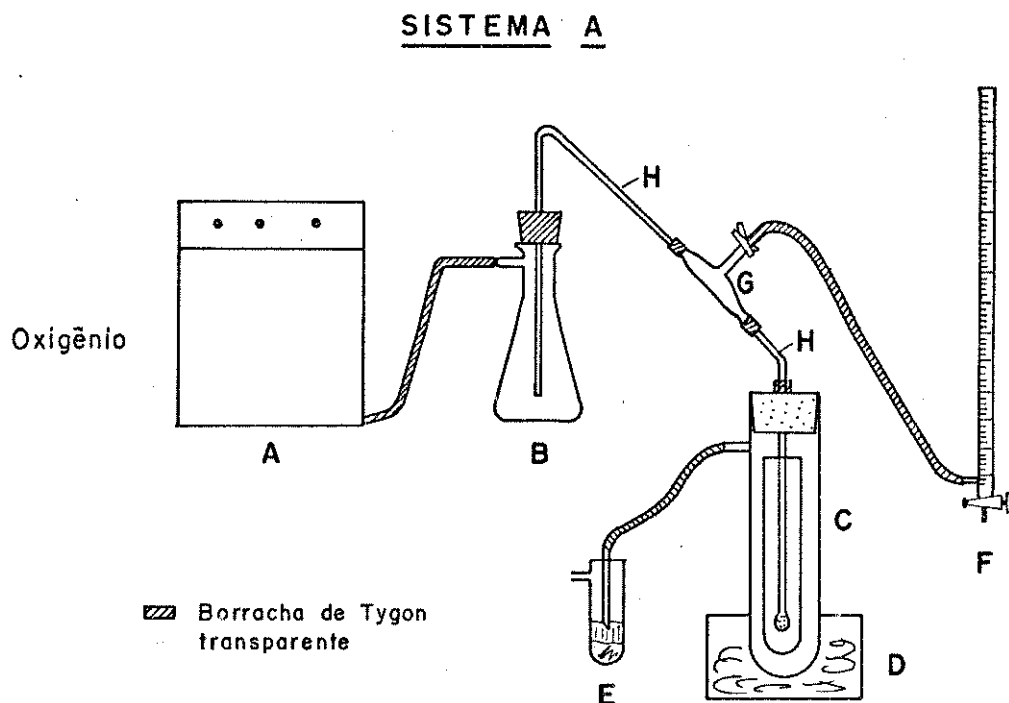
KOH (0,003 gr, $0,5 \times 10^{-4}$ moles) foi dissolvido em 1,5 ml de etanol e a esta solução adicionada a mistura, obtida na reação de 3,3 dimetilacrilato de etila e etil diazo acetato, (0,0037 g). A mistura foi deixada sob refluxo com agitação por 17 horas. Em seguida foi evaporado o etanol, e o sólido preto formado foi dissolvido em H_2O e acidificado com H_2SO_4 concentrado com formação de mais precipitado. O sólido preto foi filtrado e seco ao ar.

3.14. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO CARÔNICO (66)

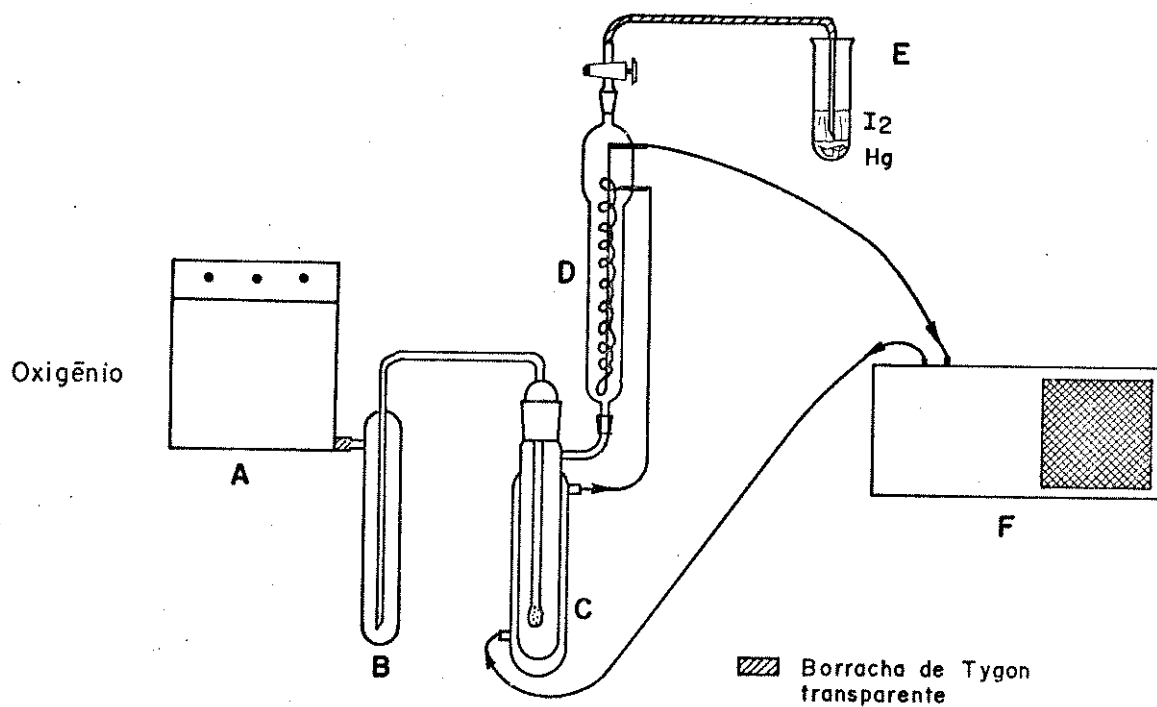
NaOH (2,00 g ; 0,05 moles) foi dissolvido em 25 ml de etanol e a esta solução adicionada a mistura obtida na reação de 3,3 dimetilacrilato de etila e etil diazo acetato, (1,422 g). A mistura foi deixada sob refluxo com agitação por 20 horas. Em seguida foi evaporado o etanol, e sólido preto formado foi dissolvido em H_2O e acidificado com H_2SO_4 concentrado com formação de precipitado. O sólido preto obtido não correspondia ao ácido carônico.

3.15. OZONÓLISE

3.15.1. Aparelhagens



- A - Ozonizador comercial
- B - Trapping
- C - Borbulhador (adaptado com tubo de vidro)
- D - Banho de gelo e sal
- E - $I_2 + Hg$
- F - Bureta de 50 ml para medição de fluxo
- G - Dupla passagem de vidro
- H - Tubulação em vidro
- I - Prendedor de fluxo

SISTEMA B

A - Ozonizador comercial

B - Trapping

C - Recipiente esmirilhado para colocar a solução
a ser ozonizada, adaptado com refrigeração

D - Mini-condensador

E - I_2 + Hg

F - Refrigeração com água gelada

3.15.2. Teste de ozonólise⁴⁸

Para medir a quantidade de ozônio produzido pelo gerador, foi colocado 5-20 ml de uma solução de iodeto de potássio 5% em ácido acético aquoso (1:1 v/v) (recipiente C, sistema A) e foi deixado passar ozônio por algumas horas, medindo também o fluxo de oxigênio (bureta f, sistema A). Em seguida a solução de iodeto de potássio foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1M, calculando desta maneira a produção de ozônio em mol/hora. Foram feitos vários testes variando volume de solução de KI, tempo e fluxo de oxigênio (Tab. 11).

Tabela 11 - Testes de produção de ozônio.

Qtde. de KI (ml)	T(hs)	Qtde de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titulada (ml)	Fluxo (seg.)	mmol de O_3
5	2	0,8	15"	0,03
5	1/2	5,2	14"	0,2
20	1/2	8,0	7"	0,3
20	2	28,3	9"	1,1
5	3	11,7	26"	0,4

3.15.3. Métodos gerais de ozonólise

(+)-Limoneno (espectro 21) dissolvido em 20ml de metanol ou cloreto de metileno, foi colocado no recipiente c (vê aparelhos pag.67,68) e submetido à ozonólise, realizado num ozonizador comercial à temperaturas baixas com tratamento redutivo. Foi utilizado: zinco, sulfito de sódio ou sulfeto de metila (Tabela 6).

3.15.3a. Tratamento com zinco/ácido acético⁴⁵

Ao produto da ozonólise concentrado foi adicionado uma mistura de ácido acético glacial, éter etílico e zinco e deixado sob agitação até total redução, que foi verificado com papel de KI. Em seguida a mistura foi filtrada, neutralizada com solução aquosa de NaOH (1%) e extraída com éter etílico. A fase etérea foi secada com Na_2SO_4 anidro, filtrada e o solvente evaporado no rotaevaporador.

3.15.3b. Tratamento com Na_2SO_3 ⁴⁶

Ao produto da ozonólise, foi adicionado uma solução aquosa de sulfito de sódio e a mistura foi deixada sob agitação até redução. O solvente foi destilado e em seguida foi adicionado uma solução saturada de NaCl. O sólido foi filtrado e a fase aquosa extraída com éter etílico. A fase etérea foi secada com Na_2SO_4 anidro, filtrada e o solvente evaporada no rotoevaporador.

3.15.3c. Tratamento com $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ⁴⁷

Ao produto da ozonólise, foi adicionado dimetil sulfeto e deixado sob agitação até redução. Em seguida a mistura foi lavada com água, extraída com CH_2Cl_2 (quando o solvente usado na ozonólise foi metanol, destila primeiro antes de lavar com água e extrair com CH_2Cl_2), secado com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado no rotaevaporador.

3.16. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO 2-ACETIL-4-ISO-PRENIL CICLOPENTANO²² (56)

Uma mistura do ceto-aldeído 55 (espectro 22), obtido da ozonólise, solução de NaOH de normalidade variada (Tabela 9), cloreto de benziltriethylamina (ou detergente, ou amônia quaternária) em CH_2Cl_2 , foi deixada sob agitação à temperatura ambiente, por tempo variado (Tabela 9). A fase orgânica foi secada com Na_2SO_4 anidro e evaporado o solvente no rotaevaporador.

3.17. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DA 2-ACETIL-4-(2-CLORO-2-PROPIL) CICLOPENTANO²² (57)

Método A

HCl gasoso produzido a partir de sal grosso e H_2SO_4 , foi borbulhado à uma mistura da enona 56 (espectro 23) em CH_2Cl_2 por 30 minutos. Ao líquido escuro formado foi passado uma corrente de nitrogênio, lavado com H_2O até neutralizar, e extraído com CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi secada com Na_2SO_4 anidro, filtrado e evaporado o solvente no rotaevaporador. Foi obtido um óleo escuro, de espectro coerente com os dados da literatura²² (espectro 24).

Método B

CH_2Cl_2 foi saturado com HCl gasoso à temperatura de $0-5^\circ\text{C}$, em seguida foi adicionado à mistura da enona 56 que foi deixada sob agitação por 30 minutos. O tratamento subsequente foi idêntico ao método A.

3.18. TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DA HEXA-2-EN-3-ACETIL-6,6-DIMETIL
BICICLO |3.1.0|²² (58)

Uma mistura da cloro-cetona 57 (espectro 24), NaOH em metanol 2%, foi deixada sob agitação em refluxo por meia hora. Em seguida, a mistura foi neutralizada com HCl e evaporado o MeOH. O líquido escuro foi lavado com H₂O, extraído com CH₂Cl₂, secado com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado no rotaevaporador. O rendimento bruto sem purificação à partir do ceto-aldeído foi em torno de 64%, apresentando espectro com os dados coerentes com a literatura²² (espectro 25).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

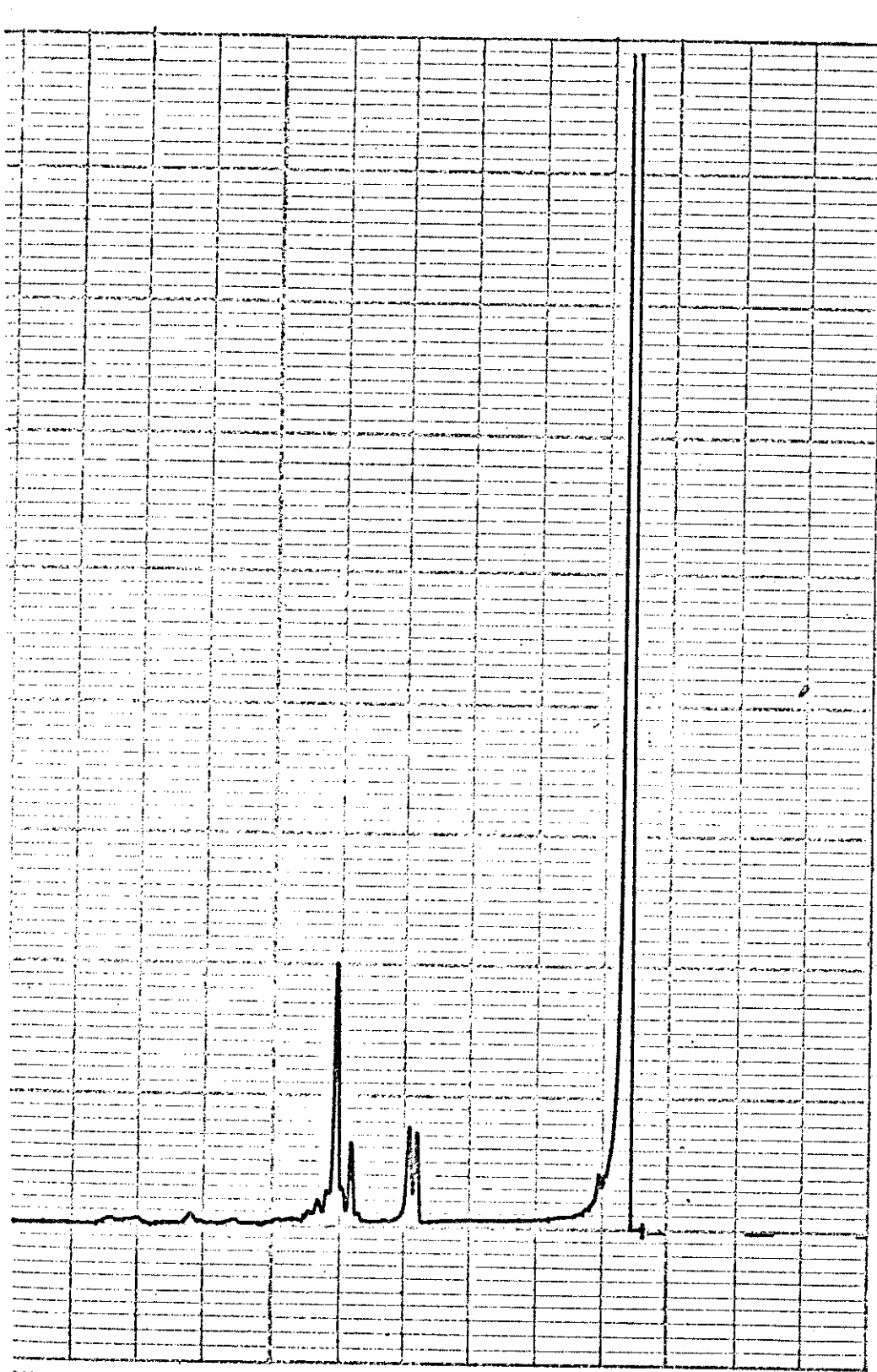
- 1.a. M. Elliott e N.F. Janes, "Pyrethrum - The Natural Inseticide",
ed. J. E. Casica, Academic Press, New York, 1973, p. 17.
b. p. 29.
2. F.A.M. Mariconi, "Inseticidas - e seu Emprego no Combate às
Pragas", 2^a Edição, Editora Biblioteca Rural Livraria Nobel
S/A, 1963, p. 126.
3. Ref. 1. p. 4.
4. M. Elliott, "The Future For Insecticides: Needs and Prospects",
Ed. R.L. Metcalf e J.J. Mekelvy, Jun., Wiley, New York, 1976,
p. 163.
5. Ref. 1. p. 65.
6. R. Cremlyn, "Pesticides. Preparation and Mode of Action", 1
ed., New York, Wiley and Sons, Ltda, 1978, p. 42.
7. M. Elliott e N.F. Janes, Chem. Soc. Rew., 1978, 7, 473.
8. D. Arlt, M. Jautelat e R. Lantzsch, Angew. Chem. Int. Ed.
Engl., 1981, 20, 703.
9. H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka e S. Seibt, Helv.
Chim. Acta, 1924, 7, 390.

10. I.G.M. Campbell, S.H. Harper, J. Chem. Soc., 1945, 283.
11. H.D. Scharf, J. Mattay, Chem. Ber., 1978, 111, 2206.
12. E.J. Corey e M. Jautelat, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3912.
13. M.J. Devos e A. Krief, Tetrahedron Letters, 1979, 17, 1515.
14. Ref. 8. p. 713.
15. J. Martel e C. Huynh, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 985.
16. R.W. Mills, R.D.H. Murray e R.A. Raphael, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 133.
17. Y. Gopichand, A.S. Khanra, R.B. Nitra e K.K. Chakravarti, India. J. Chem., 1975, 13, 433.
18. R.B. Mitra e A.S. Khanra, Synth. Comm., 1977, 7, 245.
19. Ref. 8. p. 717.
20. J. d'Angelo e Gilbert Revial, J. Org. Chem., 1986, 51, 40-45.
21. M.J. Devos e A. Krief, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4282.
22. T.-L. Ho e S-H. Liu, Synth. Comm., 1982, 12(13), 995.
23. H.M. Walborsky, T. Sugita, M. Ohno e Y. Inouye, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5255.

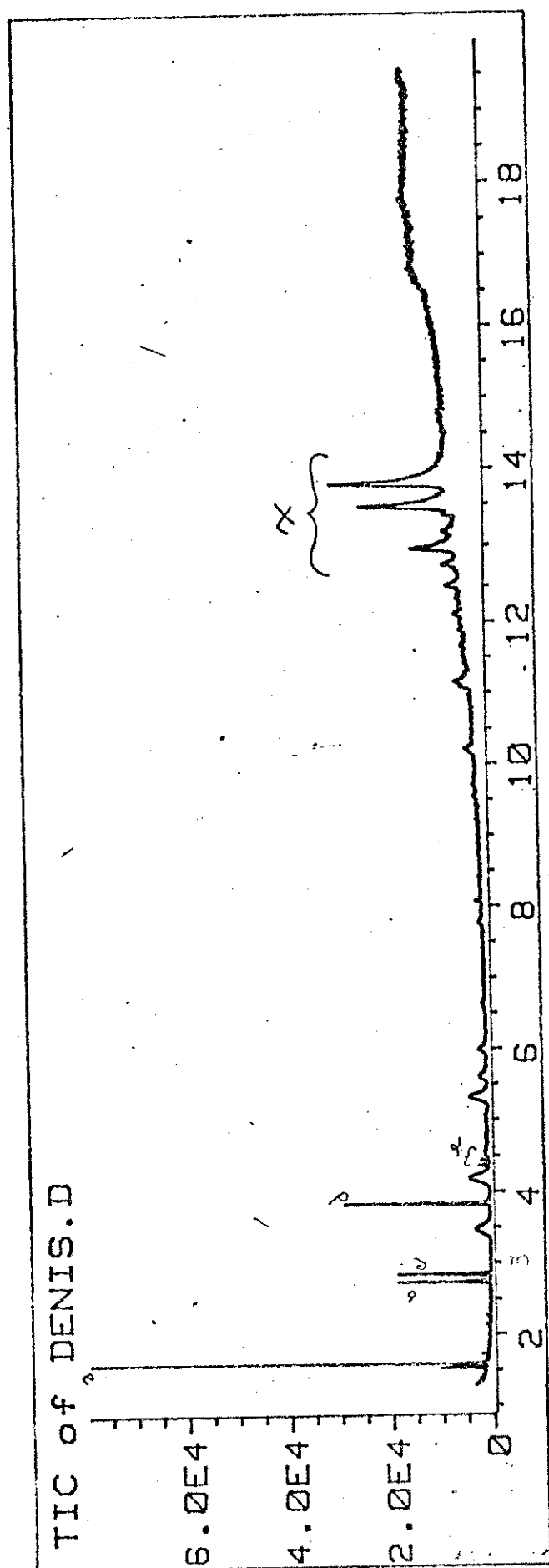
24. M. Matsui, H. Yoshioka, H. Sakamoto, Y. Yamada e T. Kitahara, Agr. Biol. Chem., 1967, 31(1), 33.
25. Dados do Citrosuco Paulista S/A, Limeira, SP.
26. V. Dave e E. W. Warnhoff, Org. Reactions, 1970, 18, 220.
27. F.A. Carey e Richard J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", 2^a Edição, Parte B, Plenum Press, New York e London, 1984, p. 424.
28. D.S. Wulfman, Bradford G. McGibboney, Earl K. Steffen, Nguyen V. Thinh, Robert S. McDaniel, Jr. e Billy W. Peace, Tetrahedron, 1976, 32, 1257.
29. W. Carruthers, "Some Modern Methods of Organic Synthesis", Cambridge University Press, 1971, p. 53.
30. D. S. Wulfman, Billy W. Peace e Robert S. McDaniel, Jr., Tetrahedron, 1976, 32, 1251.
31. A.P. Meshcheryakov e I.E. Dolgii, Bull. Acad. Sci. USSR, 1960, p. 864.
32. Ref. 30. p. 1745.
33. I.A. D'Yakonov, M.I. Komendantov, e S.P. Korshunov, J. Gen. Chem. USSR, 1962, 32, 917.
34. R. Adams e W.D. Langley, Org. Synthesis Coll., 1941, 1, 355.

35. Ref. 34, 2 310.
36. Ref. 34, 4, 424.
37. N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. de Jongh, C.R. Johnson, N. A. Lebel e C.L. Stevens, "Química Orgânica", Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, p. 507.
38. Aldrich, Catalog Handbook of fine Chemicals, 1984-1985.
39. I.A. Dyakonov, J. Gen. Chem. USSR, 1950, 20, 2385.
40. M.J. Devos, J.N. Denis e A. Krief, Tetrahedron Letters, 1978, 21, 1947.
41. J.H. Bowie, D.H. Williams, P. Madsen, G. Schroll e S.O. Lawesson, Tetrahedron, 1967, 23, 311.
42. A. Cambon e Emile Rouvier, Org. Mass. Spectrometry, 1978, 13 (4), 192.
43. G. Pattenden, L. Crombie e P. Hemsley, Org. Mass. Spectrometry, 1973, 7, 719.
44. P. L. Stotter e Jerry B. Eppner, Tetrahedron Letters, 1973, 26, 2417.
45. W. McCrarr, "Basic Organic Reactions", Heyden e Son Ltd., 1973, p. 127.

46. R.H. Callighan e M.H. Wilt, J. Org. Chem., 1961, 26, 4912.
47. J. J. Pappas, William P. Keaveney, Edward Gancher e Melvin Berger, Tetrahedron Letters, 1966, 36, 4273.
48. A. Vogel's, "Textbook of Practical organic Chemistry", 4.^a Edição, Longman Inc., New York, 1978, p. 83.
49. Ref. 48. p. 266.



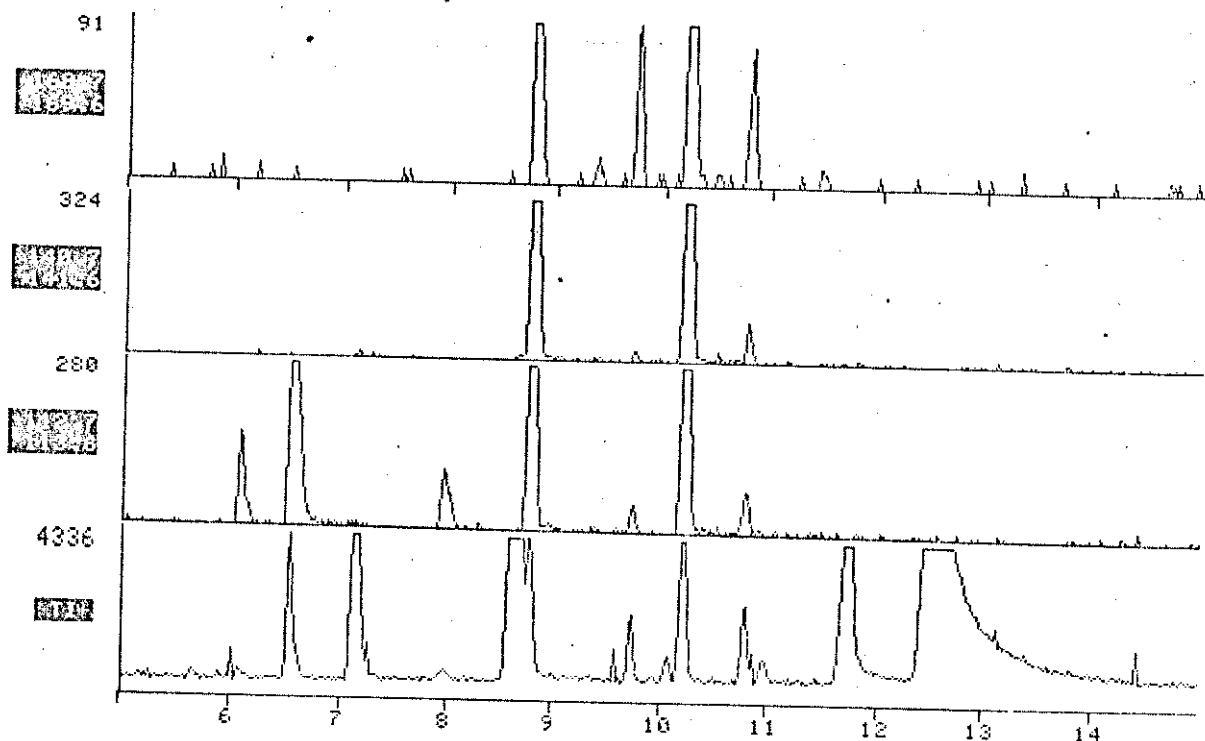
Cromatograma 1 - cg da análise do resíduo apresentado na
reação 4 (tabela 3)



Cromatograma 2 - cg de corrente iônica total da reação 5 (tabela 3).

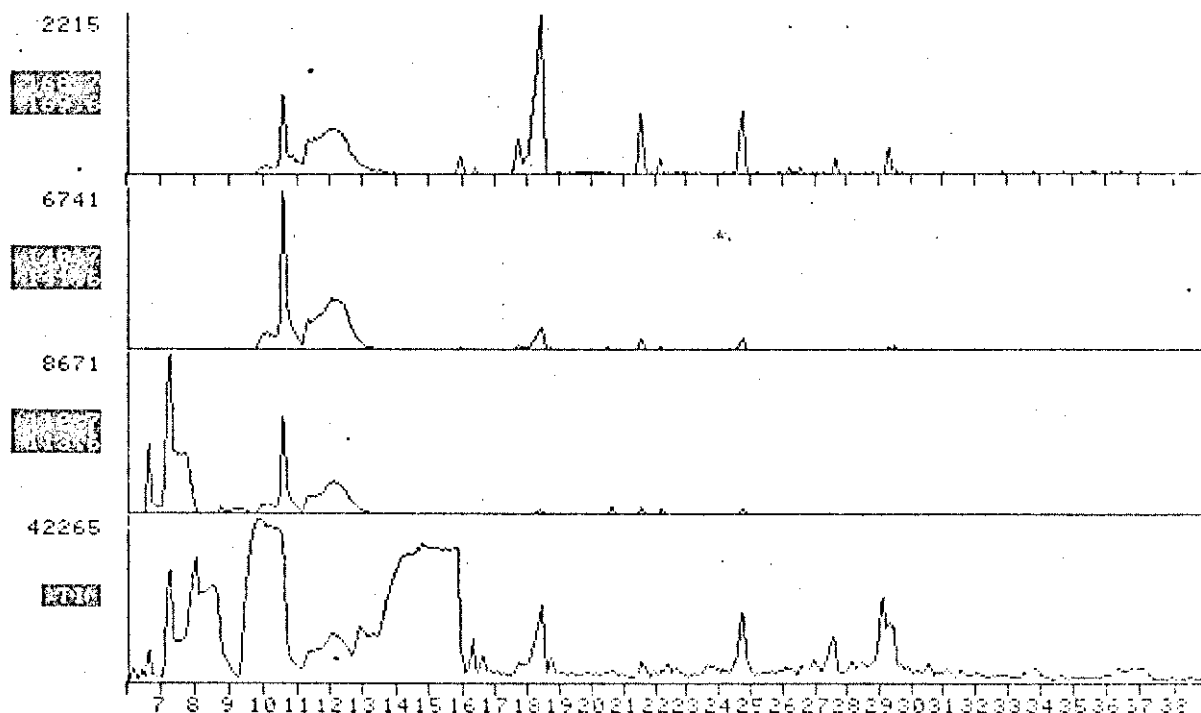
ANAL. CICLOPROPANO, ACETATO DE RÓDIO, 10-05-85
 CARBOWAX 20M 50M. (V0.4, 100(0)-4-200)

PERN 10362



ANAL. CICLOPROPANO, ACETATO DE RÓDIO, 10/5/85
 CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200

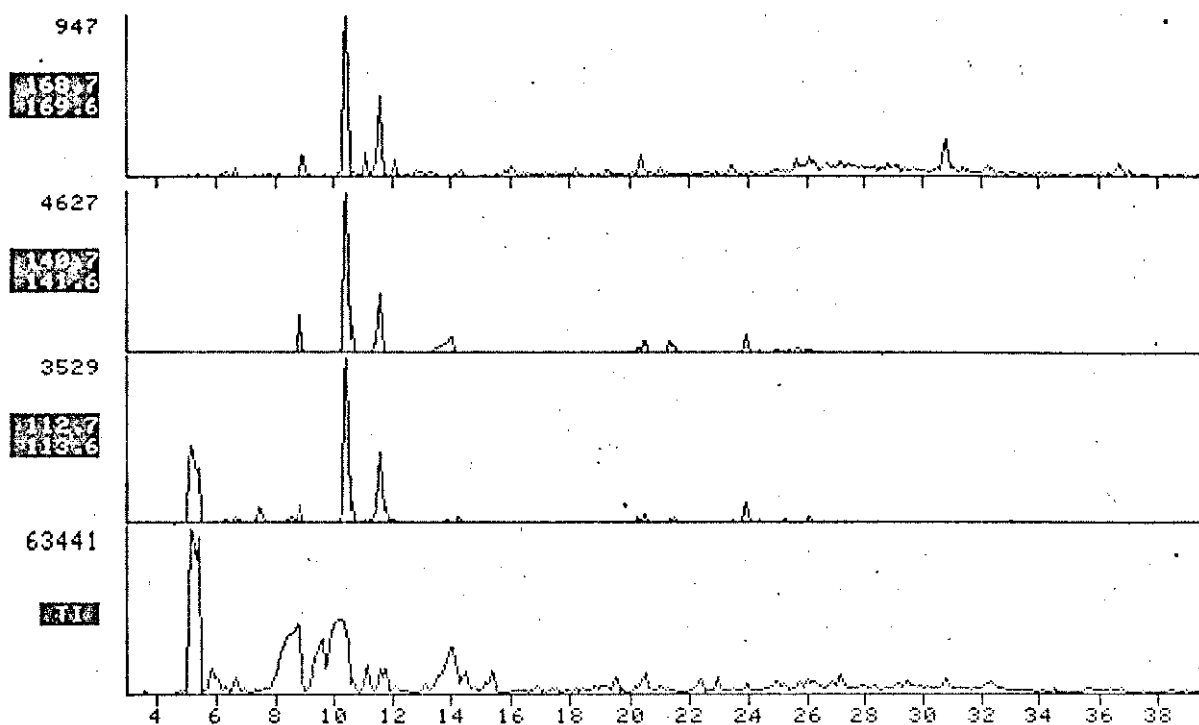
PERN 10351



Cromatograma 3 - Cromatogramas reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51) ($R=CH_2CH_3$). Reação 5 (tabela 3).

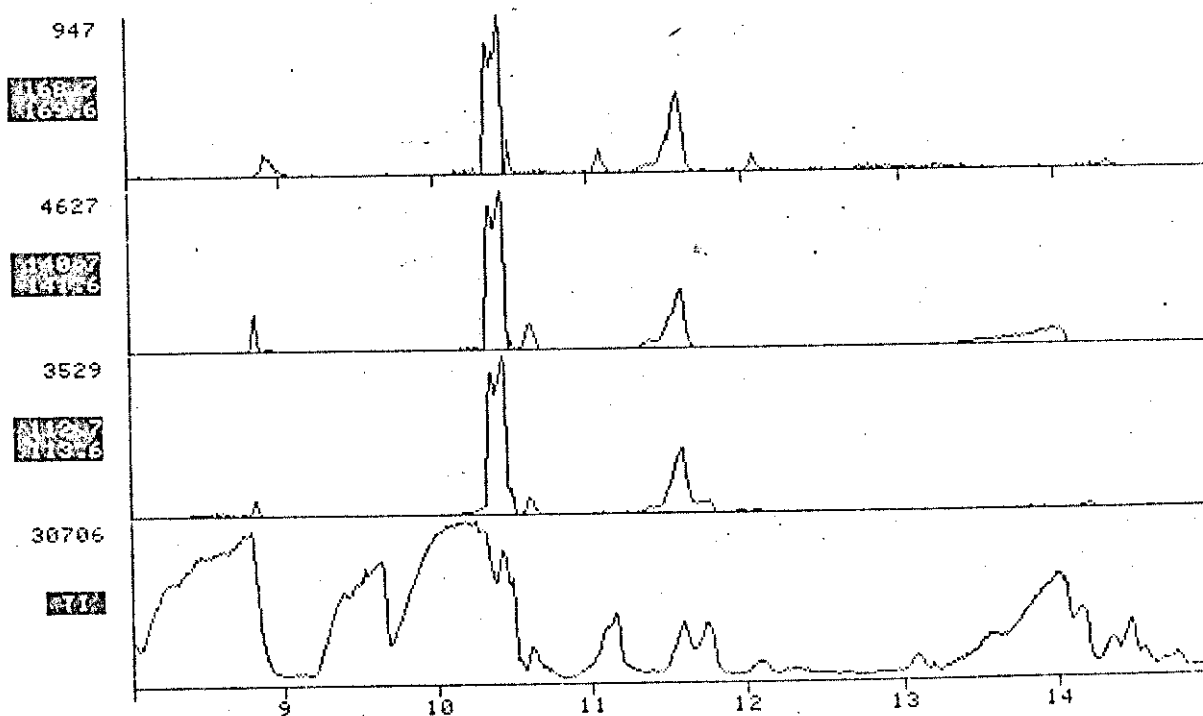
NAME: CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EXE. ORP.) 25/10/85
 FILE: CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200

PRN 10350



NAME: CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EXE. ORP.) 25/10/85
 FILE: CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200

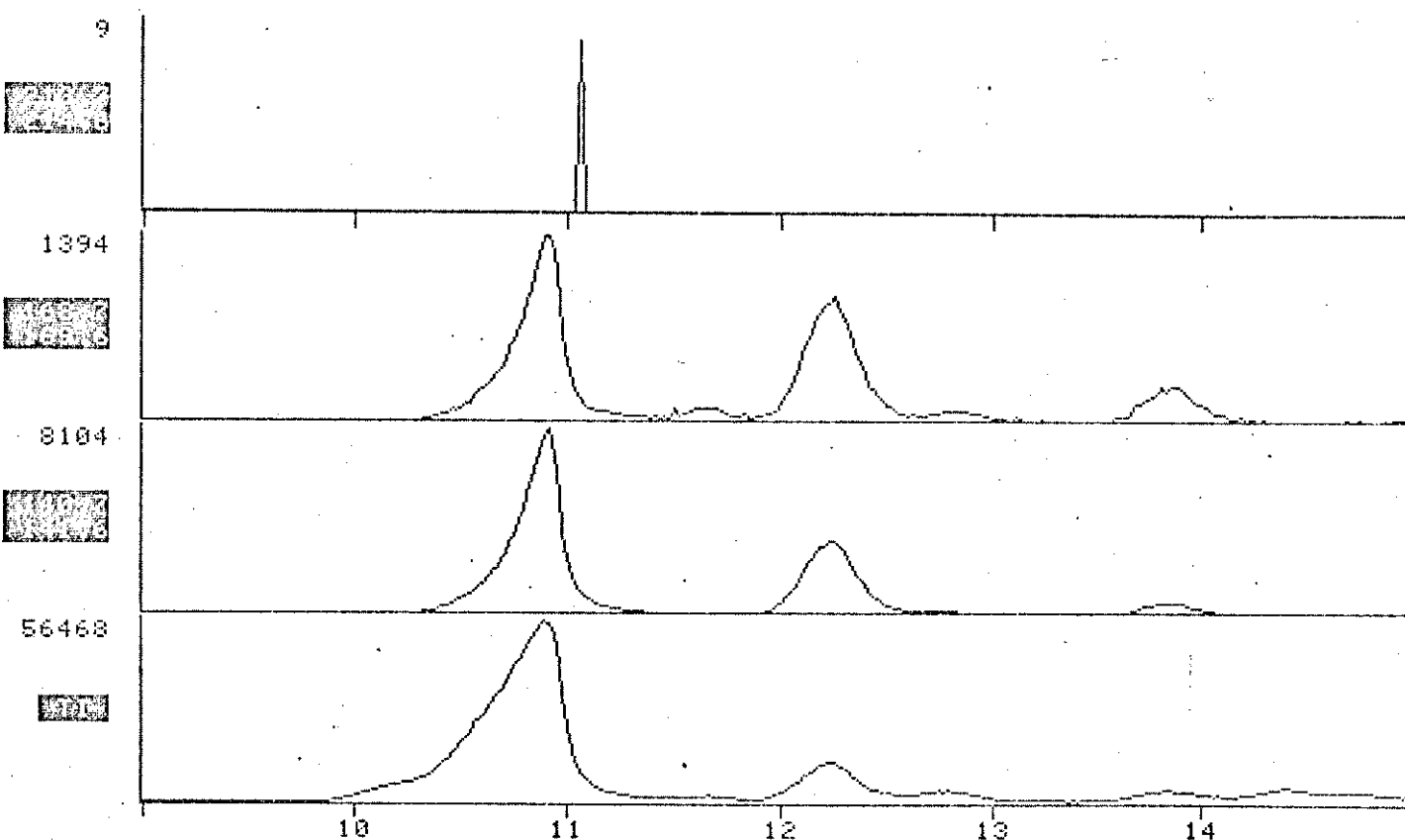
PRN 10350



Cromatograma 4 - Cromatogramas reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 8 (tabela 3).

ANALISE CICLOPROPANO (C3H4) - (9)
CARBOWAX 20M 5% 2.5M.(V30,70(0)-5-220)

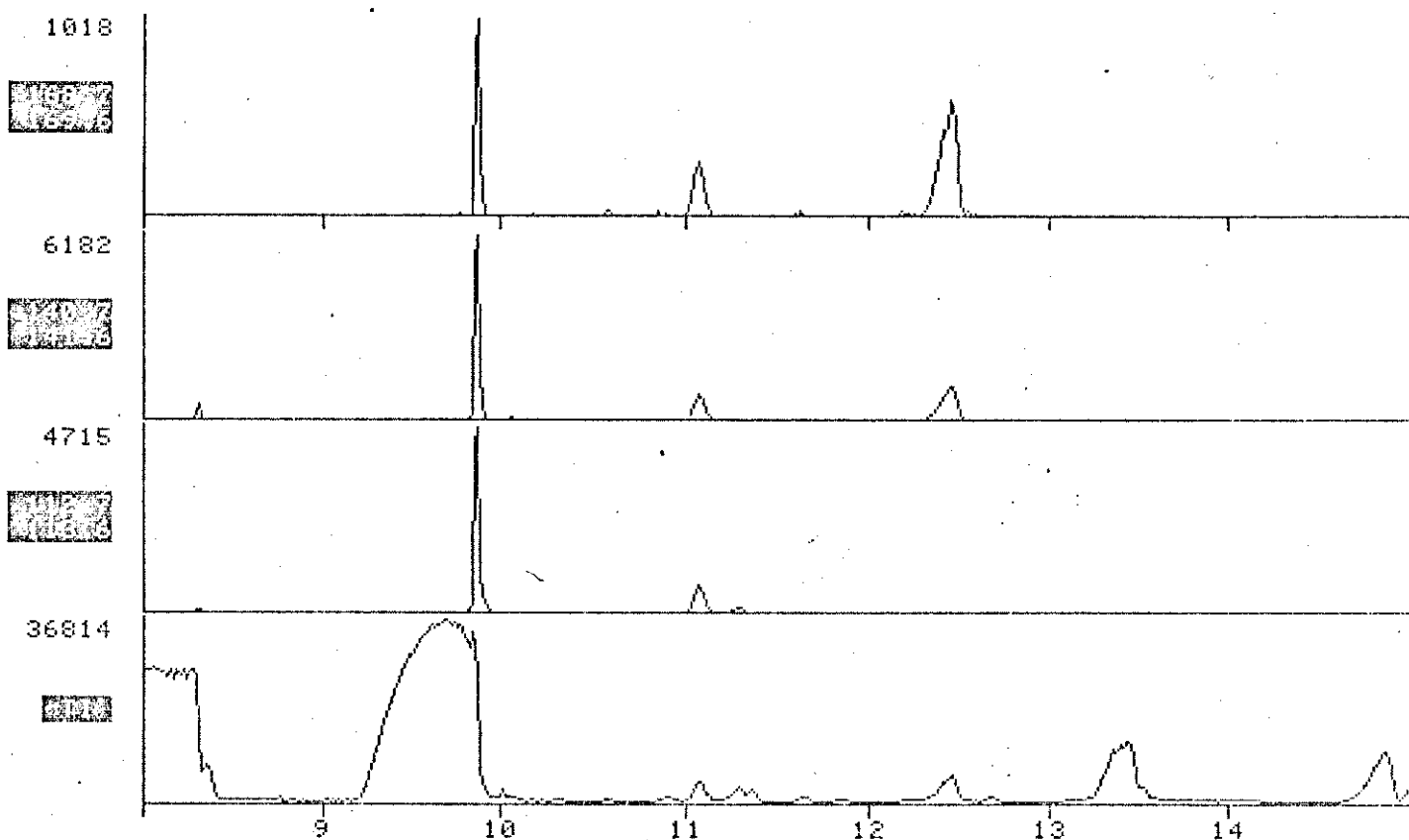
7470



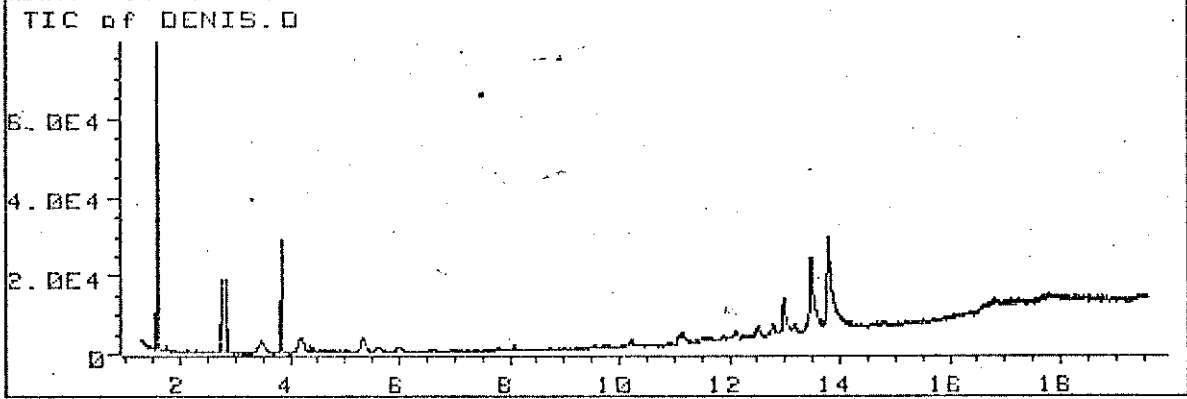
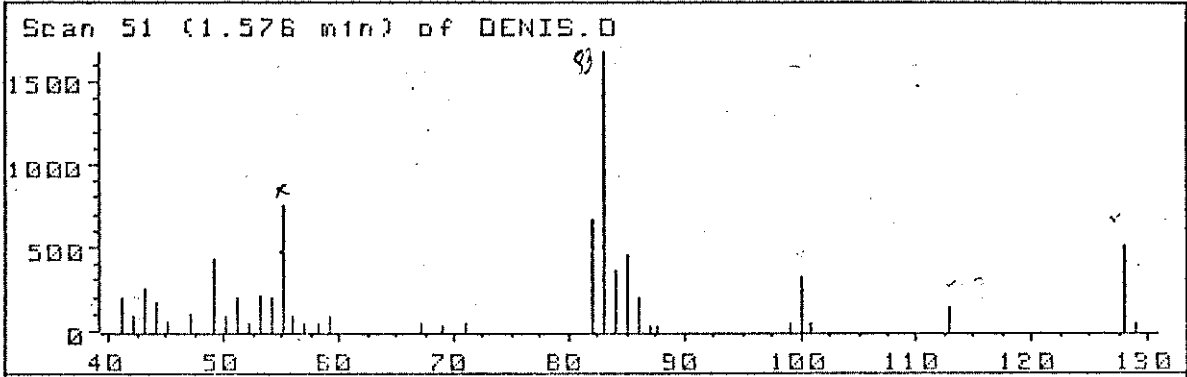
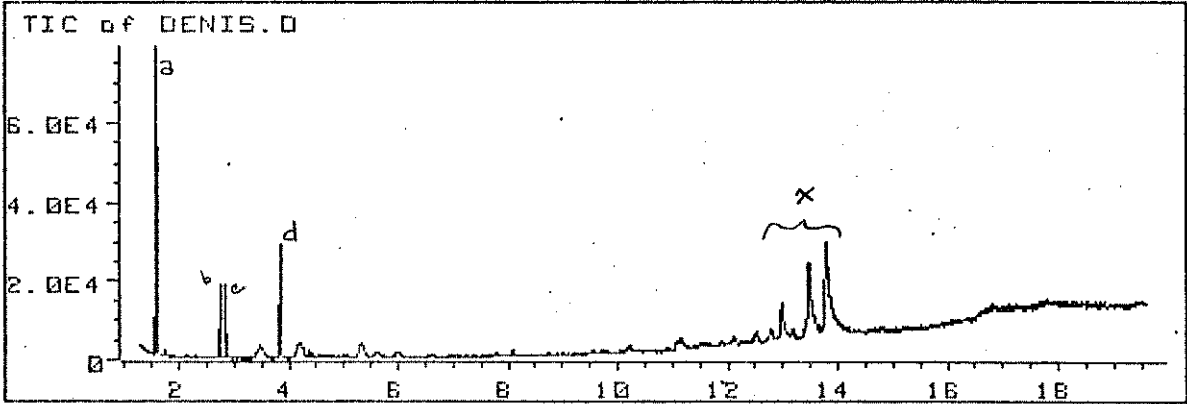
Cromatograma 5 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 7 (tabela 3).

ANALISE CICLOPROPANO (CUS04) 26-10-85 (8)
CARBOWAX 20M, 50M. (100(0)-4-200)

10358



Cromatograma 6 - Cromatograma reconstituído de várias massas do éster do ácido carônico (51). Reação 6 (tabela 3).



Scan 51 (1.576 min) of DENIS.D
DENIS.D

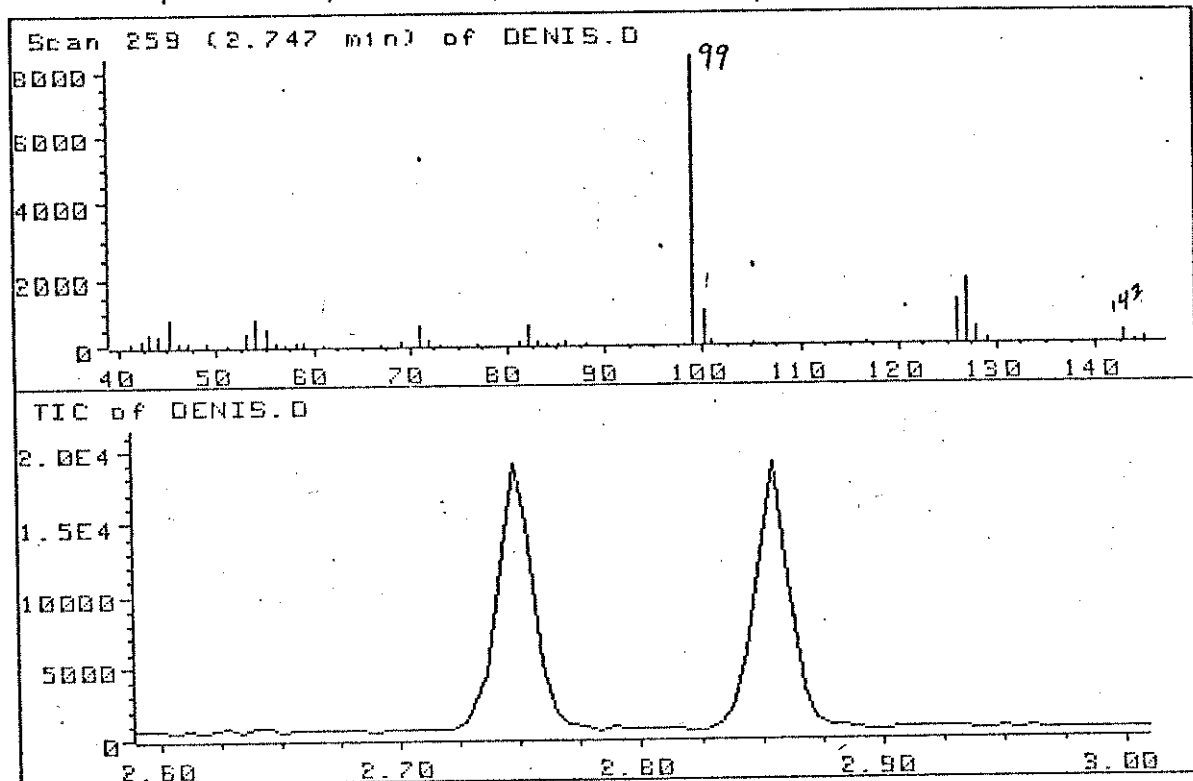
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
41.05	197	42.05	91	43.05	245	44.15	168
45.05	56	47.05	100	49.05	431	50.05	90
51.05	197	52.10	44	53.10	204	54.10	191
55.10	756	56.00	91	57.00	48	58.10	45
59.10	78	67.10	45	69.00	33	71.00	41
82.10	1000	83.10	1500	84.10	1000	85.10	1000
86.00	193	86.95	25	87.65	32	99.05	512
100.05	321	100.85	39	112.95	146	128.00	512

Espectro 1 - cg/em₁do 3,3-dimetilacrilato de etila (37).

TABULATE
[DEJ]

T: null.
Z: TIC of DENIS.D
Y: null.

| | | | Stop



Scan 259 (2.747 min) of DENIS.D
DENIS.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
41.05	98	42.25	154	43.05	362	44.05	298
45.05	764	46.15	63	47.05	95	49.05	54
51.05	35	53.00	343	54.00	764	55.00	512
56.00	86	57.00	41	58.10	46	59.00	43
61.10	23	67.00	22	69.00	56	71.00	571
71.90	177	73.10	23	76.90	25	81.10	95
82.10	596	83.00	45	84.10	35	85.20	24
86.00	61	88.05	26	98.95	8371	100.05	1024
100.85	90	105.05	32	116.85	28	126.00	1244
127.00	1858	128.00	431	129.00	48	142.90	285
144.10	24	145.00	50				

Espectro 2 - cg/em, do maleato de etila (67b)

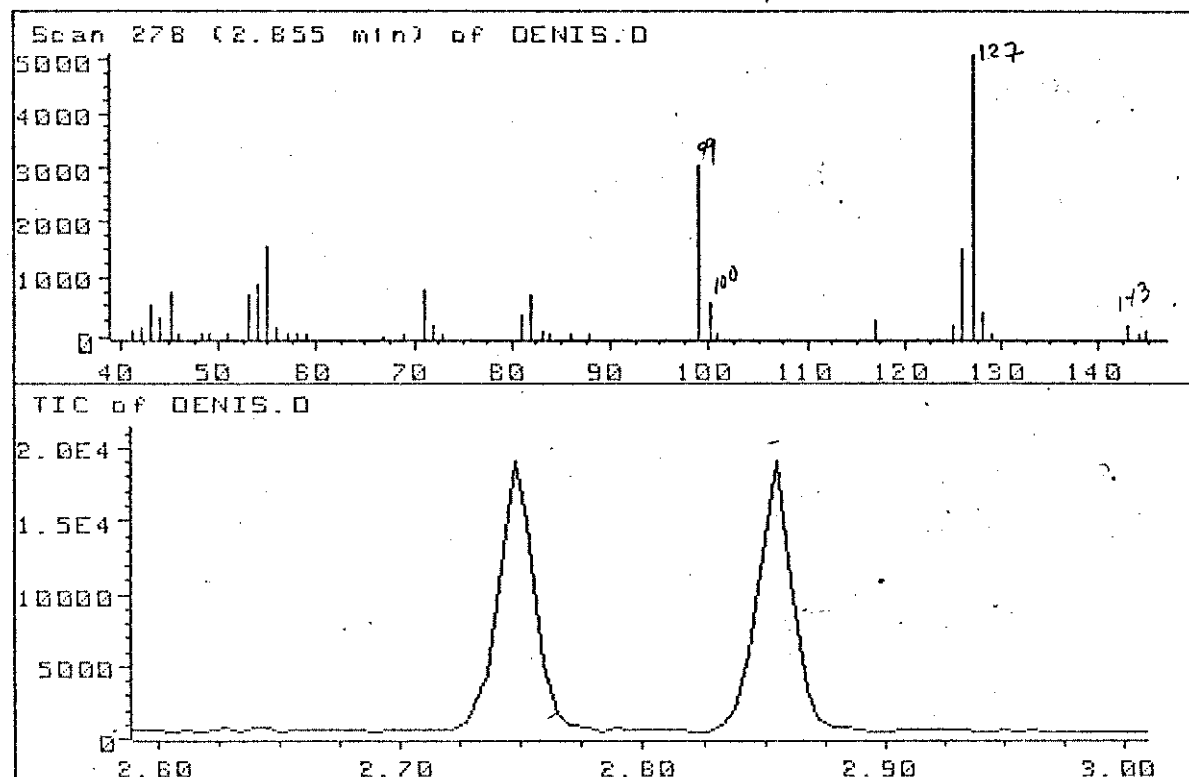
TABULATE
[DE]

T: Scan 51 (1.576 min) of DEN

Z: TIC of DENIS.D

Stop

Y: Scan 259 (2.747 min) of DE



Scan 278 (2.855 min) of DENIS.D
DENIS.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
41.15	92	42.15	124	43.15	512	44.05	298
45.15	740	46.05	38	48.25	28	49.05	57
50.95	39	53.00	693	54.10	843	55.00	1545
56.00	144	57.10	40	58.10	28	59.00	44
66.80	24	69.00	59	71.00	756	72.10	164
73.00	36	81.00	366	82.00	709	83.10	81
83.90	44	85.90	31	87.95	33	98.95	3025
100.05	571	100.95	47	116.85	264	125.00	187
126.00	1512	127.00	5087	128.00	403	128.90	42
143.00	195	144.10	27	144.90	91		

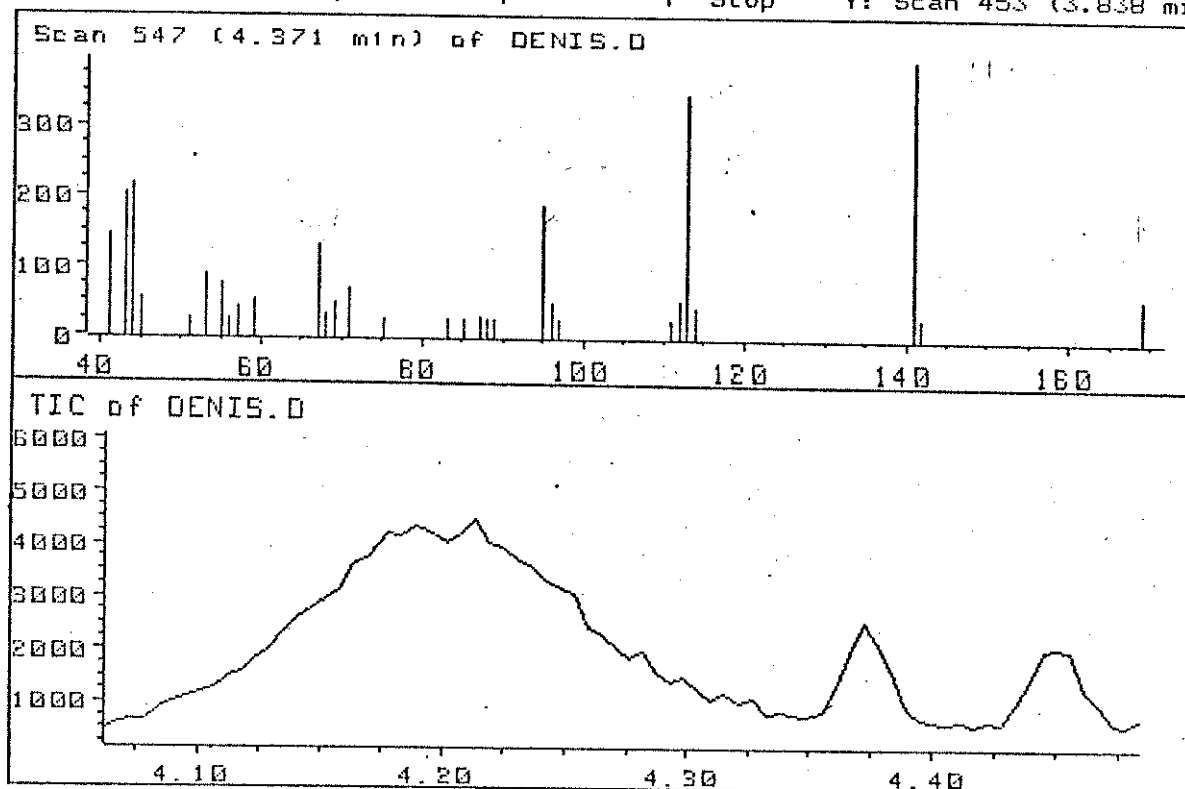
Espectro 3 - cg/em₁ do fumarato de etila (67a).

TABULATE
[DE]

T: Scan 391 (3.488 min) of DE

Z: TIC of DENIS.D

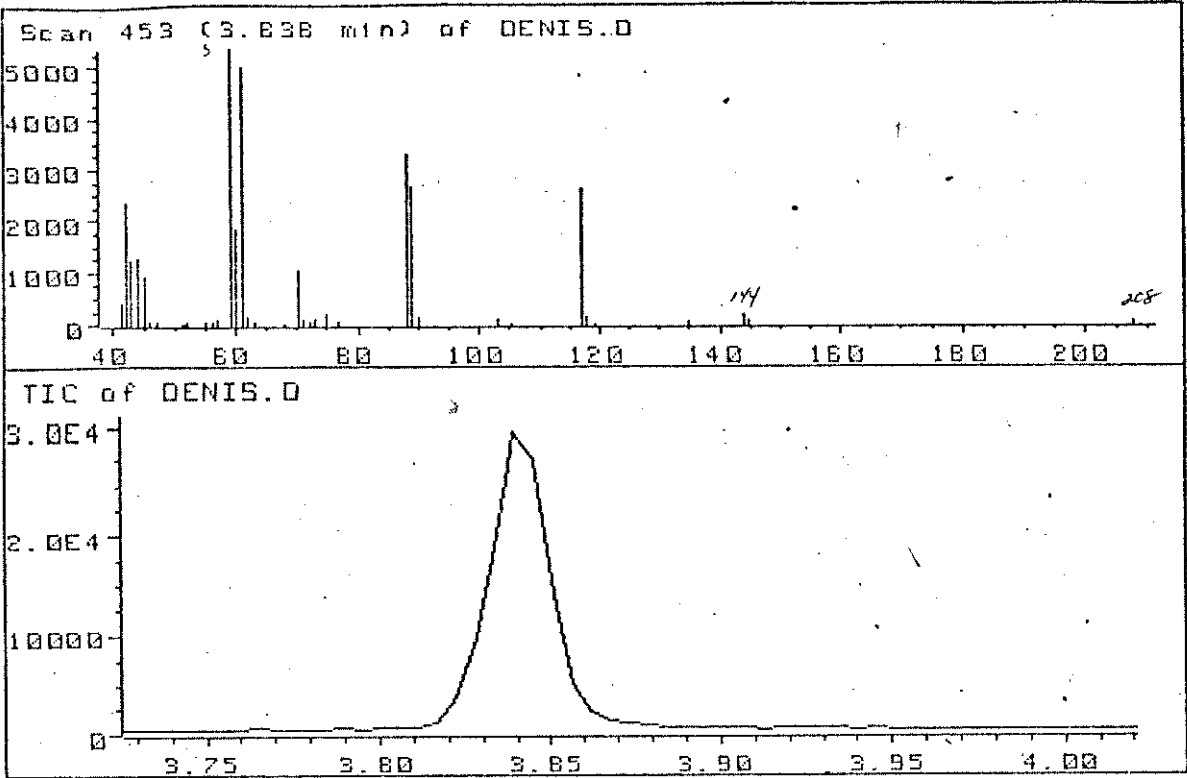
Y: Scan 453 (3.838 min) of DE



Scan 547 (4.371 min) of DENIS.D
DENIS.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
41.15	144	43.15	202	44.05	218	45.05	52
51.05	24	53.10	88	55.00	74	56.10	24
57.20	41	59.00	50	67.10	129	68.10	30
69.20	46	71.00	68	75.10	24	83.10	25
85.10	24	87.05	27	87.95	22	88.15	21
88.95	22	94.95	187	96.05	47	97.05	25
111.05	24	112.15	49	113.05	347	113.95	39
141.10	395	141.90	28	169.05	56		

Espectro 4 - cg/em_1 do éster do ácido carônico (51) ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$) pi
co "e", cromatograma 1.

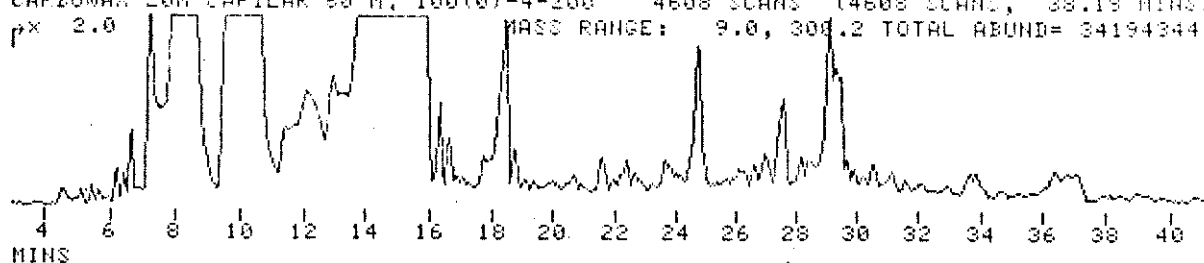


Scan 453 (3.838 min) of DENIS.D

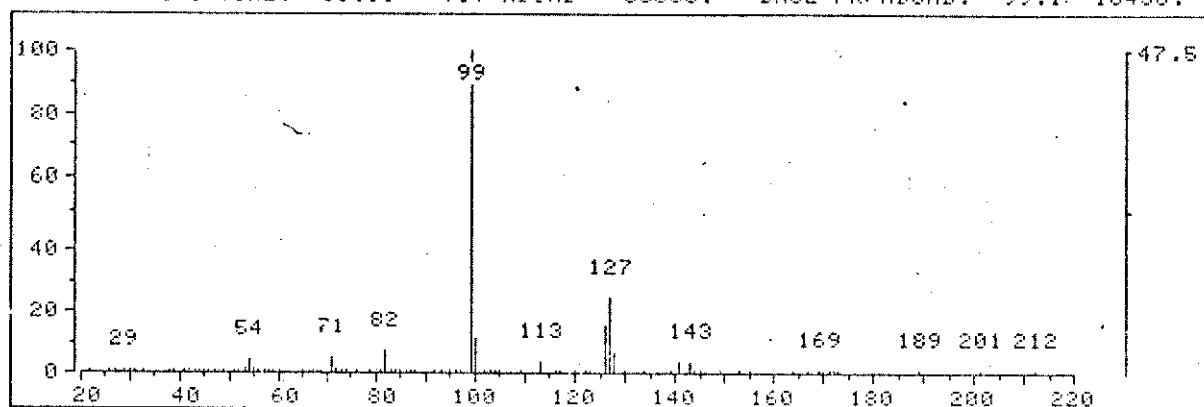
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
41.25	412	42.05	2332	43.05	1218	44.15	1244
45.15	889	45.95	28	47.05	46	51.15	52
51.45	22	51.95	32	55.10	36	56.30	52
56.90	78	57.10	5312	60.00	1858	61.00	4978
62.00	120	63.00	33	67.90	22	70.10	1013
71.00	95	72.00	39	73.10	78	75.00	166
76.90	36	87.95	3263	89.05	2627	89.95	128
103.05	82	105.05	22	117.05	2599	117.85	128
119.15	24	134.90	27	144.00	197	144.90	110
207.90	28						

Espectro 5 - cg/em₁ em "pico d" do cromatograma 1.

CICLOPROPANO, ACETATO DE PODIO, 10/5/85 FRN 10351, 103
 CARBOMAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4608 SCANS (4608 SCANS, 38.19 MINS)
 p x 2.0 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 34194344.



905 RET. TIME: 10.10 TOT ABUND= 38863. BASE PK/ABUND: 99.1/ 18456.



FRN 10351, SPECTRUM # 905 RET.TIME: 10.10, 95 PEAKS

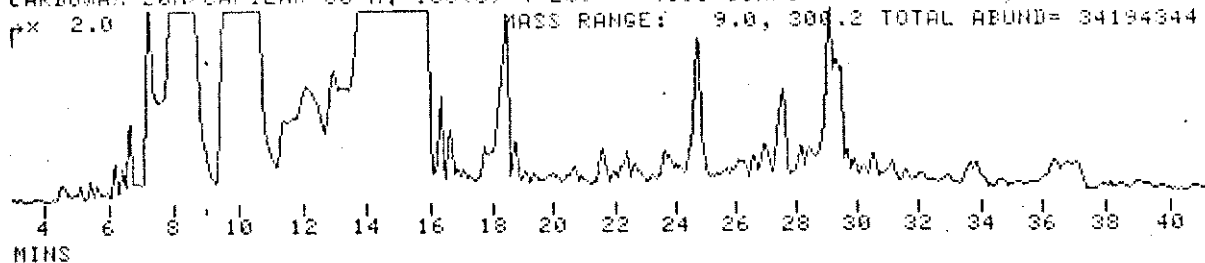
M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
22	.1	56	.4	87	.2	127	24.4
26	.2	57	.1	88	.1	128	6.8
27	.4	58	.1	92	.1	130	.1
29	.8	59	.2	93	.1	134	.0
30	.1	60	.1	95	1.4	139	.0
31	.1	65	.1	96	.5	141	3.9
33	.1	66	.1	97	.3	143	4.0
38	.0	67	.8	99	100.0	144	.3
39	.2	68	.3	100	11.1	145	.8
41	.2	69	.4	101	1.2	149	.1

42	.3	71	5.4	102	.1	153	.1
43	.8	72	1.7	103	.1	155	.0
44	.2	73	.3	104	.0	164	.0
45	1.3	74	.2	104	.0	167	.0
46	.1	76	.1	105	.1	169	.7
47	.1	79	.1	109	.0	170	.1
48	.0	80	.1	113	3.6	171	.1
49	.1	81	1.3	116	.1	172	.1
51	.1	82	7.5	117	.1	173	.1
52	.1	83	.9	120	.0	189	.0
53	1.8	84	.2	122	.1	201	.1
54	4.6	85	.3	123	.1	212	.1
55	2.0	86	.2	126	15.5		

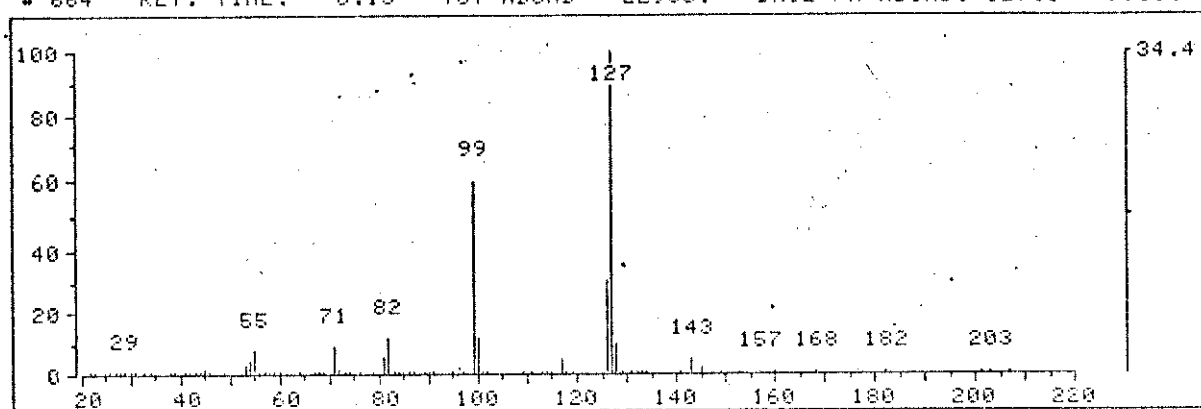
>PAUSE

Espectro 6 - cg/em do maleato de etila (67b), reação 5 (tabela 3).

CICLOPROPANO, ACETATO DE RÓDIO, 10/5/85 FRN 10351, GRN 103
 CARBOWAX 30M/CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4608 SCANS (4608 SCANS, 38.18 MINS)
 p x 2.0 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 34194344.



664 RET. TIME: 8.18 TOT ABUND= 22993. BASE PK/ABUND: 127.1/ 7908.



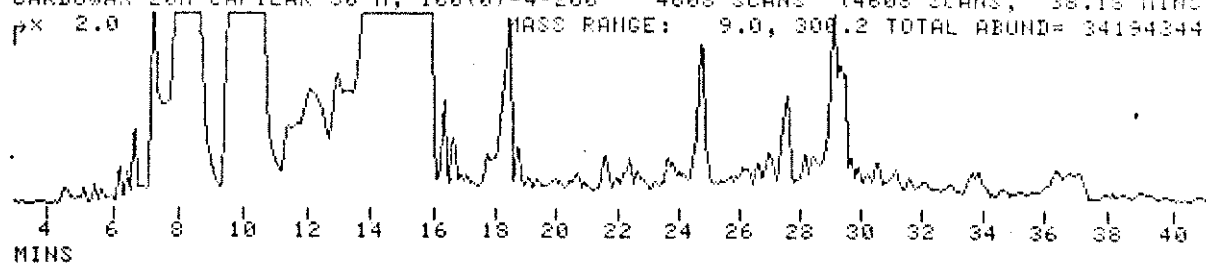
FRN 10351, SPECTRUM # 664 RET. TIME: 8.18, 98 PEAKS

M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
22	.2	50	.2	84	.4	126	30.6
23	.1	53	3.0	85	.7	127	100.0
25	.1	54	4.7	86	.7	128	9.8
26	.4	55	7.8	87	.2	129	1.0
27	.4	56	.6	89	.2	131	.2
28	.2	57	.3	90	.1	132	.1
29	.7	58	.2	91	.3	133	.1
30	.2	59	.2	95	.2	134	.2
31	.2	60	.2	97	.6	141	.2
33	.1	64	.1	99	59.1	143	5.3
34	.1	67	.1	100	12.0	145	2.6
38	.1	68	.3	101	.9	149	.2
39	.1	69	.4	102	.2	153	.2
39	.2	71	8.9	109	.2	157	.2
39	.2	72	1.8	111	.1	160	.2
41	.2	73	.5	113	.8	168	.1
42	.4	74	.2	114	.5	182	.2
43	.5	76	.2	115	.3	201	.1
44	.3	79	.2	117	5.0	203	.1
45	1.7	81	5.7	118	.2	207	.1
46	.2	82	11.9	119	.2		
49	.2	83	.9	119	.2		

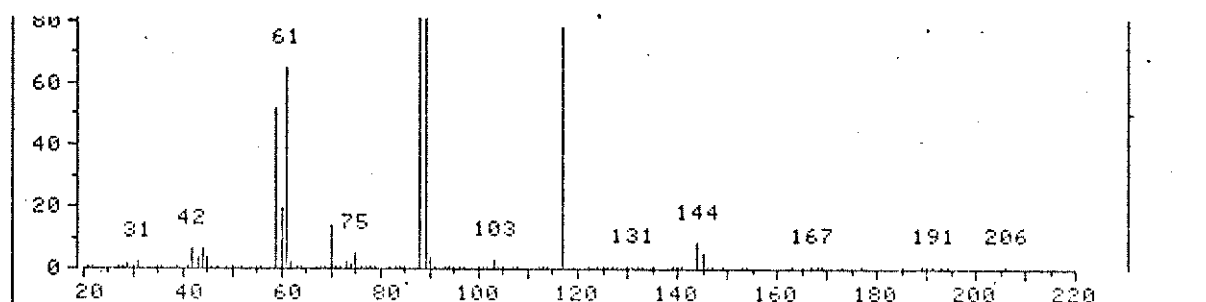
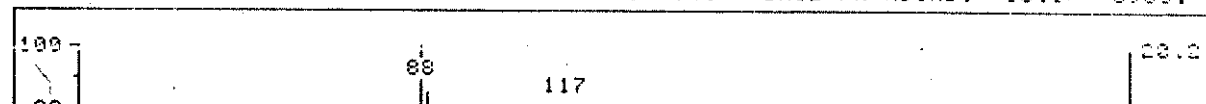
>PAUSE

Espectro 7 - cg/em do fumarato de etila (67a), reação 5 (tabela 3).

CICLOPROFANO, ACETATO DE SÓDIO, 10/5/85
 CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4608 SCANS (4608 SCANS, 38.15 MINS)
 p x 2.0 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 34134344.



#1494 RET. TIME: 14.92 TOT ABUND= 34404. BASE PK/ABUND: 88.1/ 6963.



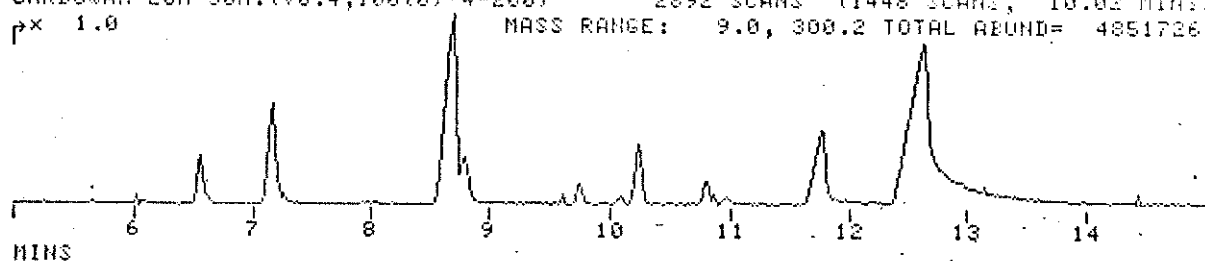
FRN 10351, SPECTRUM # 1494 RET.TIME: 14.92, 116 PEAKS

M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
21	.1	63	.3	97	.5	140	.2
22	.2	64	.2	100	.3	141	.1
27	1.1	67	.1	101	.3	144	8.3
28	.4	68	.2	102	.4	145	4.8
29	1.9	69	.6	103	3.0	146	.3
30	.2	70	13.8	104	.3	147	.1
31	2.2	71	1.1	105	.5	149	.1
35	.1	72	.8	107	.2	153	.2
36	.1	73	2.4	108	.1	154	.1
39	.2	74	1.5	112	.1	163	.1
41	1.3	75	5.5	113	.2	165	.2
42	6.4	76	.5	114	.1	167	.3
43	3.5	77	.2	117	77.5	167	.1
44	6.3	78	.2	119	.7	168	.2
45	3.9	79	.2	122	.1	168	.1
46	.4	82	1.0	124	.3	169	.1
47	.2	83	.6	125	.5	173	.1
49	.1	84	.2	126	.2	177	.1
50	.2	85	.3	127	.3	185	.1
52	.3	88	100.0	128	.2	189	.1
55	.4	89	85.5	130	.4	190	.1
56	.2	90	3.6	131	.4	191	.2
57	.6	91	.6	131	.3	193	.1
59	51.8	93	.1	132	.2	194	.1
60	19.7	94	.1	133	.2	206	.1
61	64.5	95	.3	135	.1		
62	2.3	96	.2	139	.1		

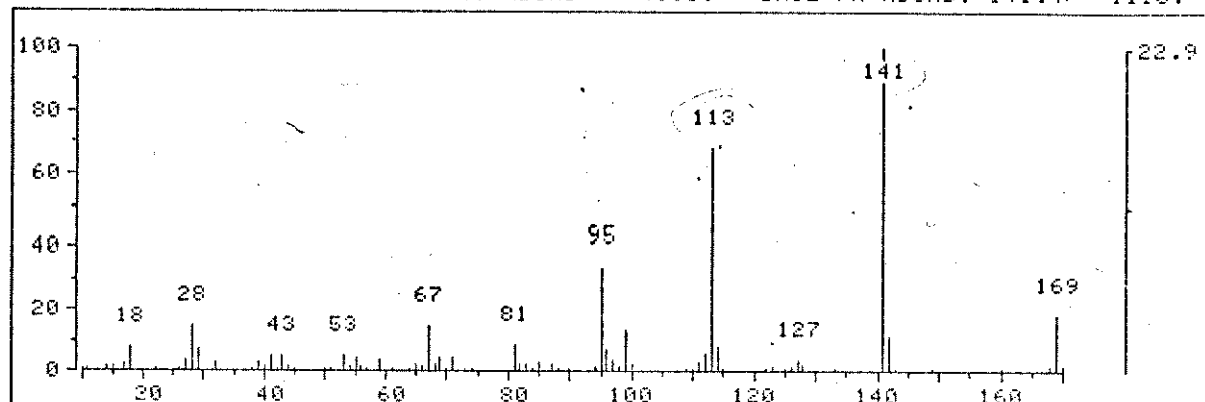
>PAUSE

Espectro 8 - cg/em do "composto d". Reação 5 (tabela 3).

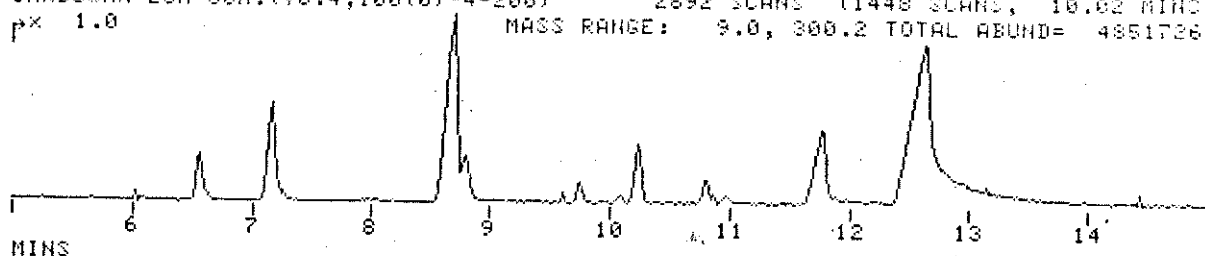
CICLOPROPANO, ACETATO DE RADIO, 10-05-85 2892 SCANS (1448 SCANS, 10.02 MINS)
 CARBOMAX 20M 50M.(V0.4,100(0)-4-200) MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 4851726.
 p x 1.0



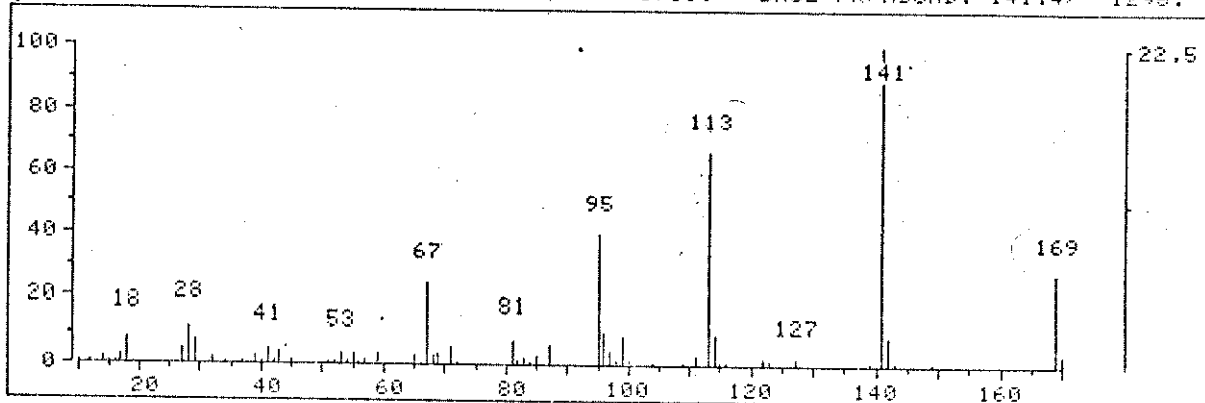
#1266 RET. TIME: 8.79 TOT ABUND= 4858. BASE PK/ABUND: 141.4/ 1113.



CICLOPROPANO, ACETATO DE RADIO, 10-05-85 2892 SCANS (1448 SCANS, 10.02 MINS)
 CARBOMAX 20M 50M.(V0.4,100(0)-4-200) MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 4851726.
 p x 1.0

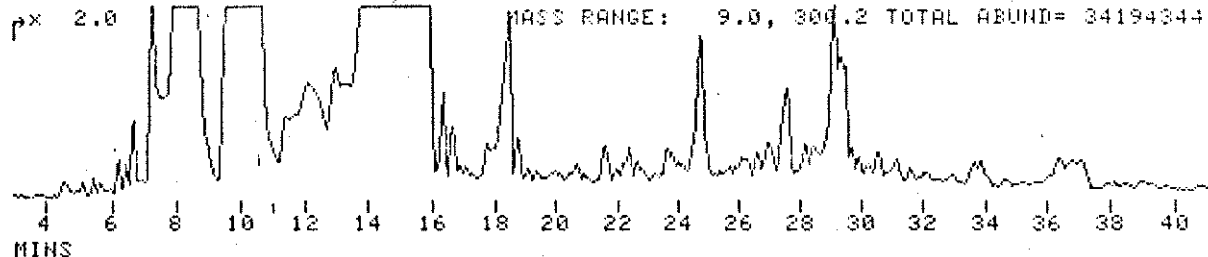


#1475 RET. TIME: 10.23 TOT ABUND= 5761. BASE PK/ABUND: 141.4/ 1295.

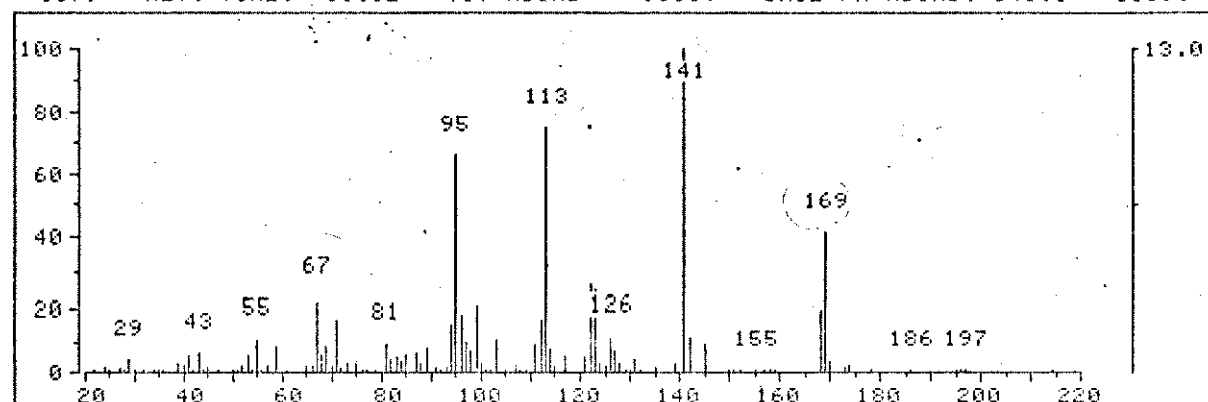


Espectro 9 - cg/em do éster do ácido carônico (51) ($R=CH_2CH_3$)
 Reação 5 (tabela 3).

CICLOPROPANO, ACETATO DE SÓDIO, 10/5/85 FRN 10351, CRN 103
 CARBOMAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4608 SCANS (4608 SCANS, 38.18 MINS)
 p x 2.0 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 34194344.



#1079 RET. TIME: 11.52 TOT ABUND= 9006. BASE PK/ABUND: 141.1/ 1169.



FRN 10351, SPECTRUM # 1079 RET.TIME: 11.52, 116 PEAKS

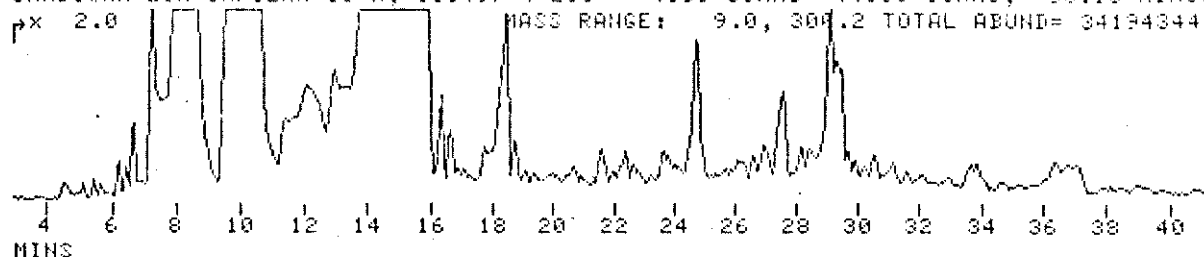
M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
22	.8	61	1.2	97	9.9	132	.9
24	1.7	65	2.7	98	7.3	135	1.6
25	.7	66	2.4	99	20.8	139	3.3
27	1.5	67	21.8	100	3.3	141	100.0
28	1.0	68	5.6	101	1.2	142	11.1
29	4.5	69	8.4	102	.9	145	9.2
30	.9	70	2.1	103	10.4	150	1.2
32	1.0	71	16.6	105	.9	151	.7
34	.9	72	1.9	107	2.1	152	.7
35	1.0	73	3.0	108	1.4	152	.9
36	.8	75	3.7	109	1.1	155	.9
39	2.9	76	.7	111	9.1	157	.9
40	2.2	77	.8	112	16.5	158	.7
41	5.7	79	1.1	113	75.2	159	.7
42	1.4	81	9.2	114	7.8	168	19.5
43	6.3	82	4.8	115	2.5	169	41.3
44	1.0	83	4.9	117	5.6	170	3.6
45	1.5	84	3.7	121	5.0	173	1.5
47	1.0	85	5.6	122	26.2	174	2.6
50	1.3	87	6.8	123	24.9	178	.8
51	1.4	88	2.8	124	3.3	186	1.2
52	2.1	89	8.1	125	2.2	195	.8
53	5.6	91	1.6	126	11.5	196	1.1
54	1.0	92	.9	127	7.0	197	.7
55	10.6	93	1.5	128	3.4	214	.7
56	1.4	94	15.5	129	1.2		
57	2.7	95	66.0	130	1.1		
59	8.8	96	18.4	131	4.2		

>PAUSE

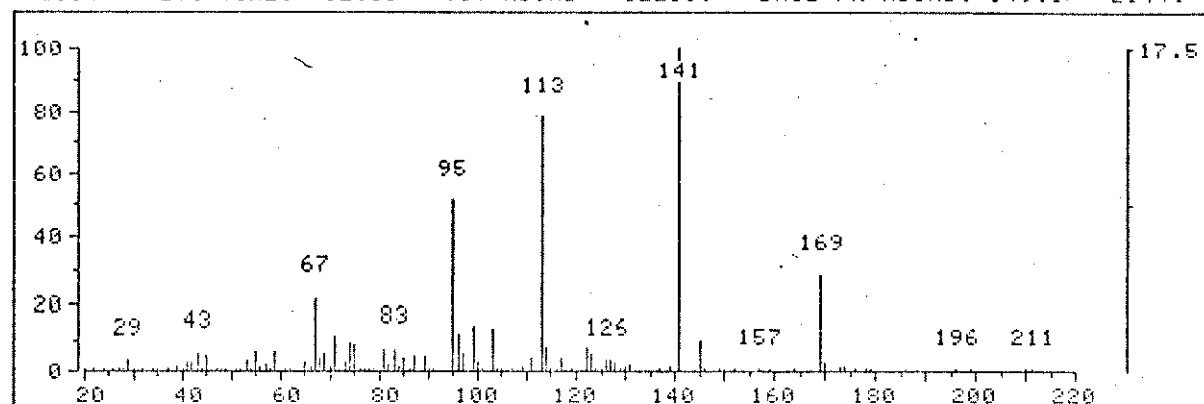
Espectro 10 - cg/em do éster do ácido carônico ((51) (R=CH₂CH₃).

Reação 5 (tabela 3).

CICLOPROPANO, ACETATO DE RÓDIO, 10/5/85 FRN 10351, FRN 103
 CARBOMAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4608 SCANS (4608 SCANS, 39.13 MINS)
 p x 2.0 MASS RANGE: 9.0, 309.2 TOTAL ABUND= 34194344.



#1154 RET. TIME: 12.13 TOT ABUND= 12230. BASE PK/ABUND: 141.1/ 2144.



FRN 10351, SPECTRUM # 1154 RET.TIME: 12.13, 128 PEAKS

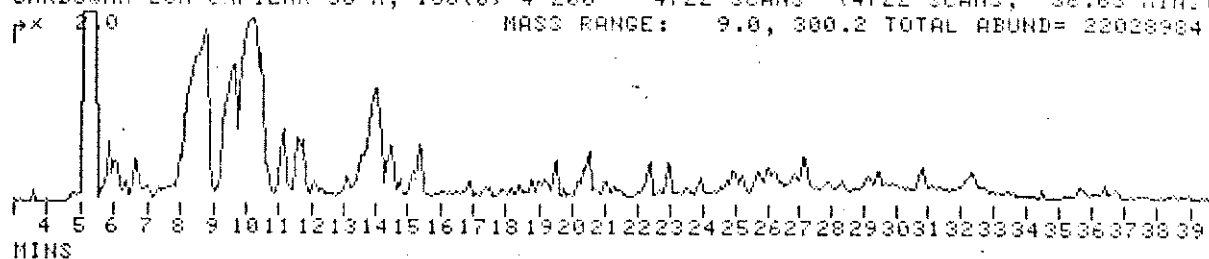
M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
20	.4	55	6.2	87	5.4	127	3.5
22	.6	56	1.4	89	5.3	128	2.8
24	.5	57	2.2	90	.8	129	1.4
26	.8	58	.9	91	.4	130	2.0
27	.6	59	6.3	95	52.1	131	2.6
28	.7	61	.7	96	11.9	137	.5
29	3.6	62	.6	97	6.2	139	1.6
30	.8	65	3.0	99	14.3	141	100.0
31	.5	66	1.6	100	3.3	145	9.7
32	1.3	67	21.9	101	1.1	146	1.1
33	1.2	68	4.7	103	13.2	149	.6
34	.4	69	6.1	104	.4	150	.4
35	.4	70	1.5	105	.9	152	.4
37	.9	71	11.4	107	.4	157	.7
39	1.5	72	1.1	107	.4	159	.6
40	.7	73	3.2	109	1.9	164	.4
41	3.4	74	9.5	111	4.7	169	28.5
42	2.8	75	8.3	113	78.2	170	3.4
43	5.9	76	1.2	114	7.9	173	1.4
44	1.6	77	.5	115	1.6	174	1.5
45	5.2	78	.6	116	.5	174	1.5
46	.5	78	.4	117	4.2	176	.4
47	.6	79	.7	119	.6	178	.5
48	.8	81	6.9	121	1.2	179	.7
49	.6	82	2.6	122	8.2	186	.4
51	.6	83	7.5	123	5.6	196	.5
52	.8	84	1.8	124	1.3	199	.4
53	4.0	85	4.2	125	.8	210	.4
54	1.3	86	.8	126	4.0	211	.6

>PAUSE

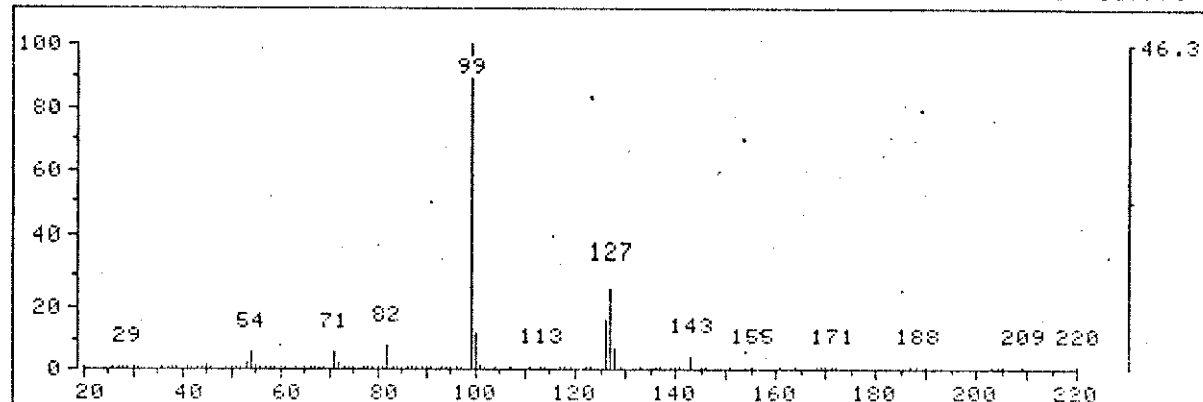
Espectro 11 - cg/em do éster do ácido carônico (51) ($R=CH_2CH_3$).

Reação 5 (tabela 3).

CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EXE. ORP.) 25/10/85 FRN 10350, 200 100
 CARBOMAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4722 SCANS (4722 SCANS, 36.63 MINS)
 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 22028984.



953 RET. TIME: 10.18 TOT ABUND= 29725. BASE PK/ABUND: 99.1/ 13777.



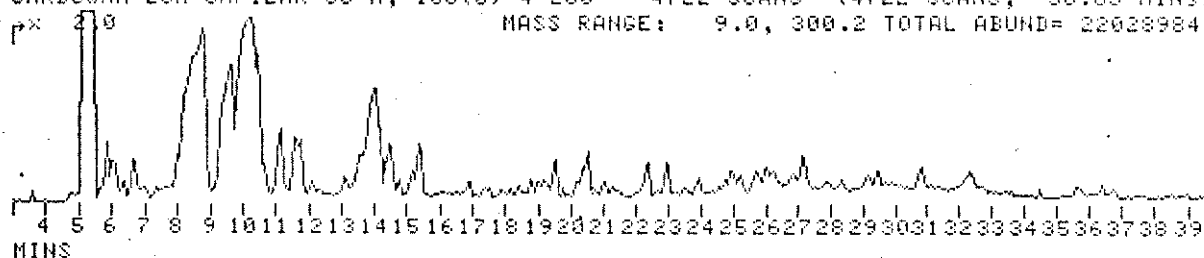
FRN 10350, SPECTRUM # 953 RET.TIME: 10.18, 116 PEAKS

M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
20	.1	59	.2	90	.1	136	.1
26	.2	60	.2	91	.4	137	.1
27	.6	61	.1	93	.1	139	.1
28	.2	63	.1	94	.1	140	.1
29	.8	65	.2	95	.4	141	.6
30	.1	66	.1	96	.1	143	4.3
31	.2	67	.4	97	.4	145	.8
36	.1	68	.1	99	100.0	146	.1
37	.1	69	.5	100	11.9	151	.1
38	.1	71	6.0	101	1.4	154	.1
39	.2	72	2.1	102	.2	155	.1
41	.2	73	.5	104	.1	161	.1
42	.3	74	.2	107	.1	164	.1
43	1.1	75	.1	111	.1	168	.1
44	.2	77	.1	113	.7	169	.1
45	1.5	78	.1	114	.2	170	.2
46	.1	79	.1	114	.2	171	.5
49	.1	80	.1	117	.1	172	.2
50	.1	81	1.1	118	.1	187	.1
51	.1	82	7.8	119	.1	188	.1
52	.1	83	.9	122	.1	190	.1
53	2.2	84	.2	123	.2	203	.1
54	6.0	85	.3	126	15.9	204	.1
55	2.0	86	.3	127	25.9	205	.1
56	.6	87	.4	128	7.5	209	.1
57	.2	88	.2	129	1.0	220	.1
58	.1	89	.2	133	.1		

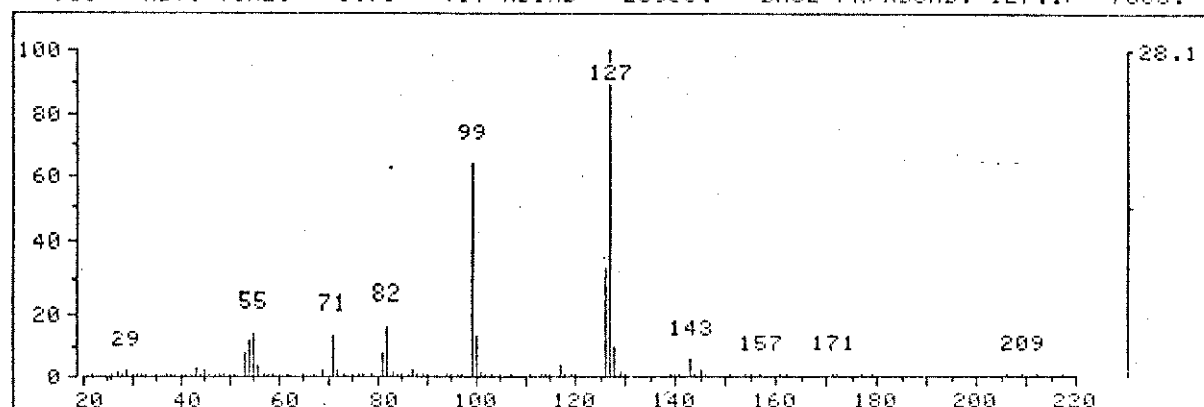
>PAUSE

Espectro 12 - cg/em do maleato de etila (67b). Reação 8 (tabela 3).

CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EXE. ORP.) 25/10/85 0334 10350. 0334 100
 CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4722 SCANS (4722 SCANS, 36.63 MINS)
 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 22028984.



766 RET. TIME: 8.75 TOT ABUND= 28006. BASE PK/ABUND: 127.1/ 7865.



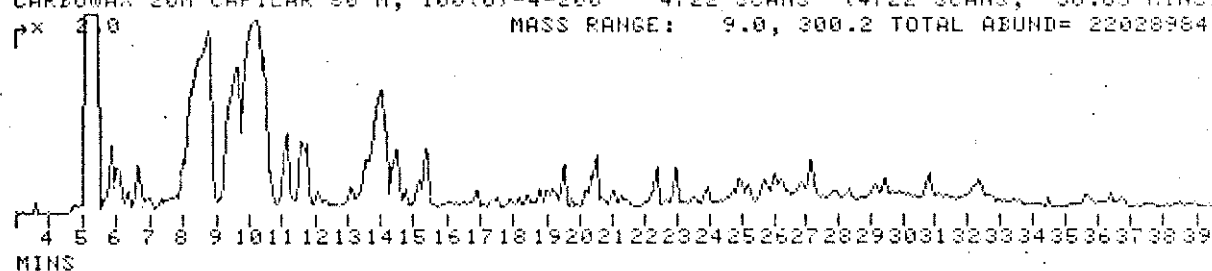
FRN 10350, SPECTRUM # 766 RET.TIME: 8.75, 108 PEAKS

M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND	M/Z	REL ABUND
22	.1	53	7.9	88	.5	130	.2
26	.6	54	12.2	89	.4	139	.1
27	1.9	55	13.8	90	.1	140	.2
28	.5	56	3.8	94	.1	141	.9
29	2.5	57	.8	95	.3	143	6.0
30	.2	58	.4	96	.1	144	.5
31	.4	59	1.0	97	.7	145	2.5
32	.2	60	.3	99	64.1	146	.2
32	.2	62	.2	100	13.0	151	.1
33	.3	65	.1	101	1.5	154	.2
35	.2	67	.5	102	.3	155	.1
37	.1	69	2.6	103	.4	157	.2
38	.2	71	13.3	105	.2	161	.1
39	.9	72	2.3	107	.1	162	.1
40	.7	73	1.1	111	.2	171	.2
41	1.3	75	.4	113	1.0	172	.1
42	1.3	76	.2	114	.5	173	.1
43	3.3	77	.2	115	.4	177	.1
44	.6	79	.1	117	4.0	179	.1
45	2.7	81	7.7	118	.4	206	.1
46	.2	82	15.9	119	.2	209	.1
47	.2	83	1.9	120	.1	212	.1
48	.1	84	.4	126	32.7	217	.1
49	.1	85	1.2	127	100.0		
50	.1	86	.7	128	10.1		
51	.2	87	2.1	129	1.5		

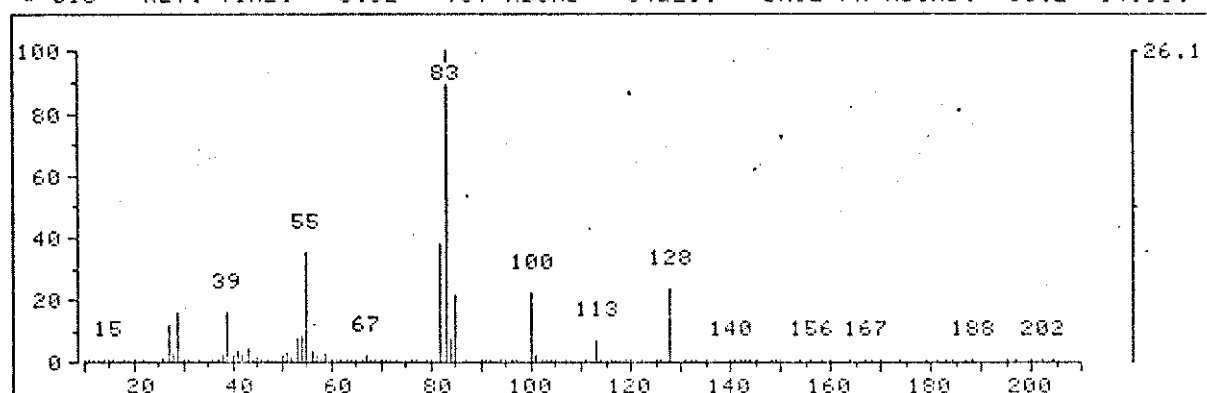
>PAUSE

Espectro 13 - cg/em do fumarato de etila (67a). Reação 8 (tabela 3).

CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EKE. ORP.) 25/10/85 **PPM** 10350, **PPM** 100
 CARBOMAX 30M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4722 SCANS (4722 SCANS, 36.63 MINS)
 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 22028984.

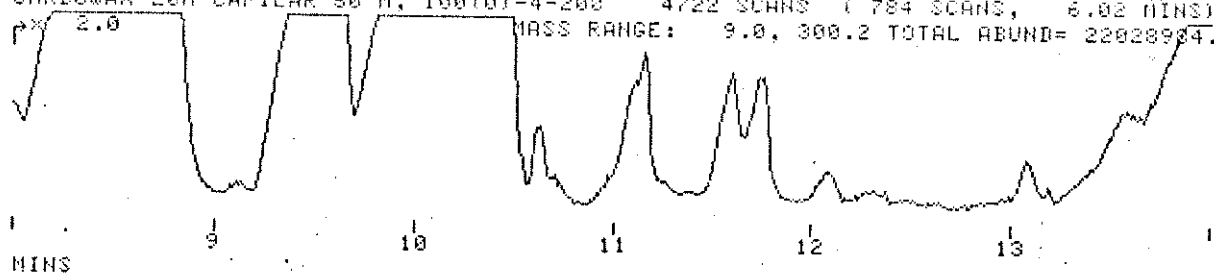


315 RET. TIME: 5.32 TOT ABUND= 54221. BASE PK/ABUND: 83.2/ 14155.

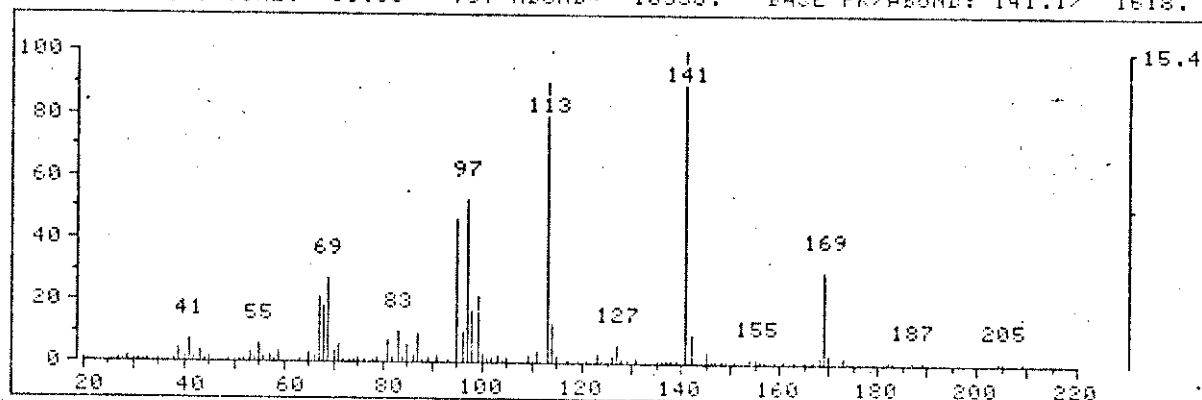


Espectro 14 - cg/em do 3,3-dimetilacrilato de etila (37). Reação
 8 (tabela 3).

CICLOPROPANO (ACETILACETONATO CUPRICO-EXE. ORP.) 25/10/85 10350, 100
 CARBOWAX 20M CAPILAR 50 M, 100(0)-4-200 4722 SCANS (784 SCANS, 6.02 MINS)
 MASS RANGE: 9.0, 300.2 TOTAL ABUND= 22028904.



*1134 RET. TIME: 11.58 TOT ABUND= 10538. BASE PK/ABUND: 141.1/ 1618.

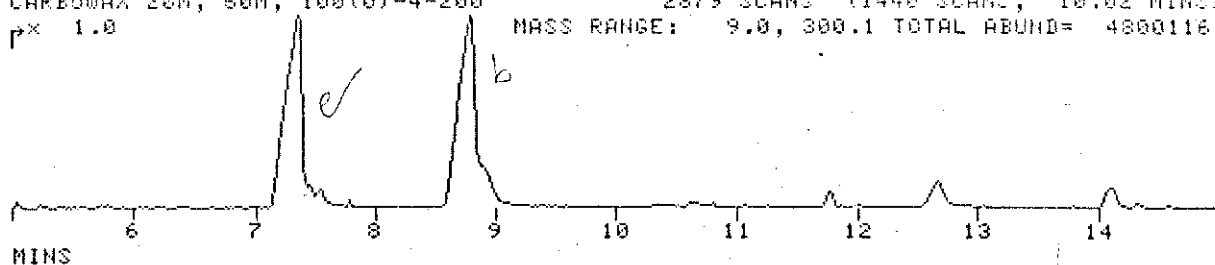


Espectro 15 - cg/em do éster do ácido carônico (51) ($R=CH_2CH_3$)

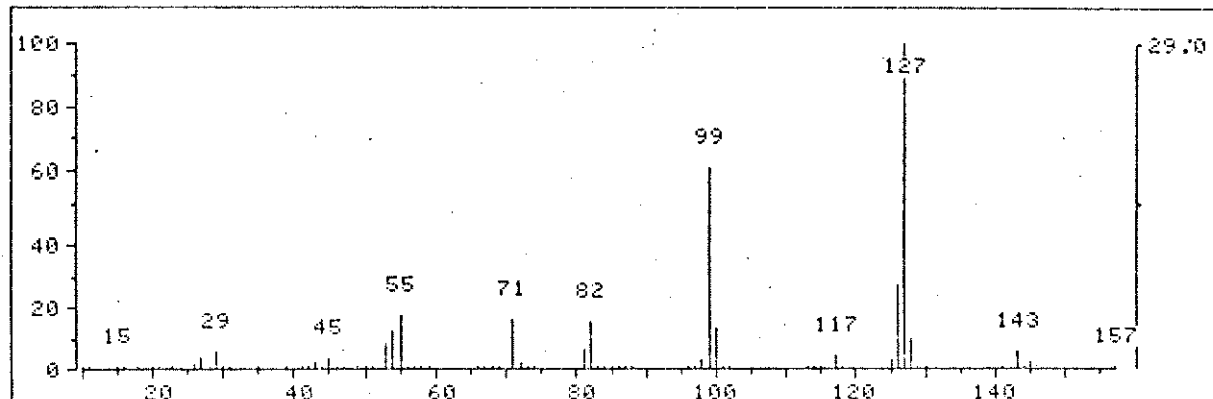
Reação 8 (tabela 3).

CICLOPROPANO (CUS04)-8 26/10/85
CARBOWAX 20M, 50M, 100(0)-4-200
p x 1.0

2879 SCANS (1440 SCANS, 10.02 MINS)
MASS RANGE: 9.0, 300.1 TOTAL ABUND= 4800116.

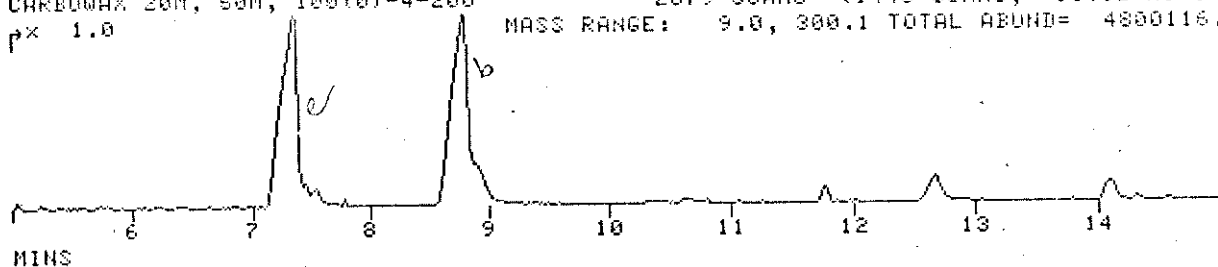


#1057 RET. TIME: 7.35 TOT ABUND= 29725. BASE PK/ABUND: 127.3/ 8624.

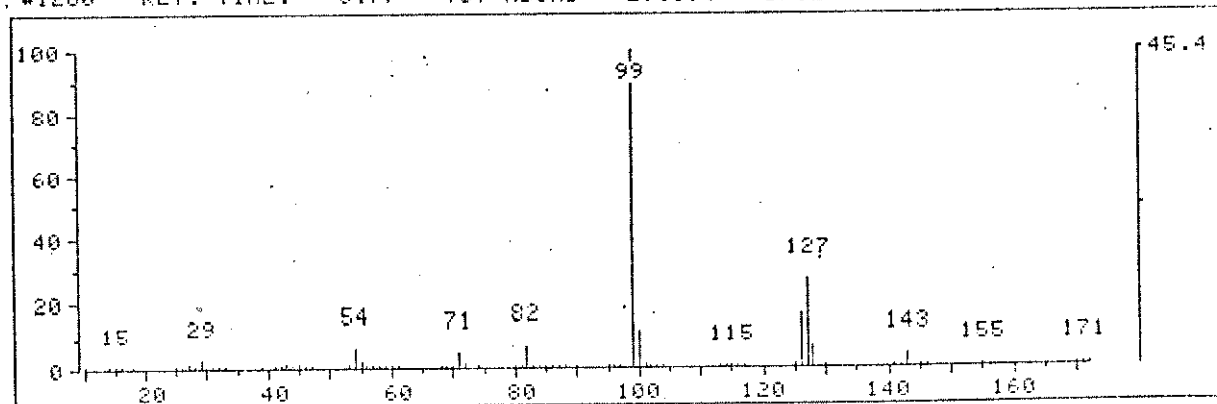


CICLOPROPANO (CUS04)-8 26/10/85
CARBOWAX 20M, 50M, 100(0)-4-200
p x 1.0

2879 SCANS (1440 SCANS, 10.02 MINS)
MASS RANGE: 9.0, 300.1 TOTAL ABUND= 4800116.

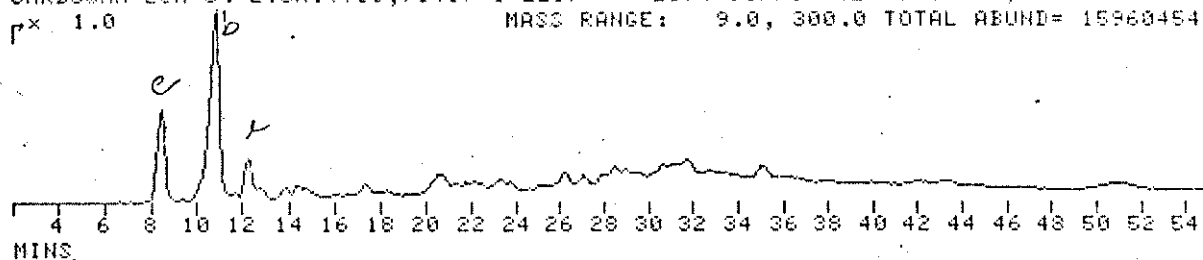


#1260 RET. TIME: 8.77 TOT ABUND= 29009. BASE PK/ABUND: 99.2/ 13157.

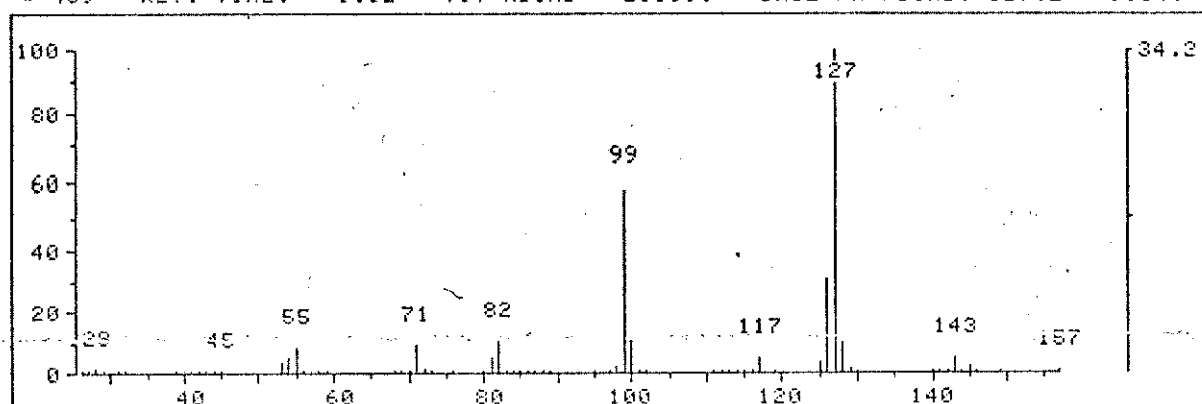


Espectro 16 - cg/em do maleato de etila (pico b) e fumarato de etila (pico c). Reação 6 (tabela 3).

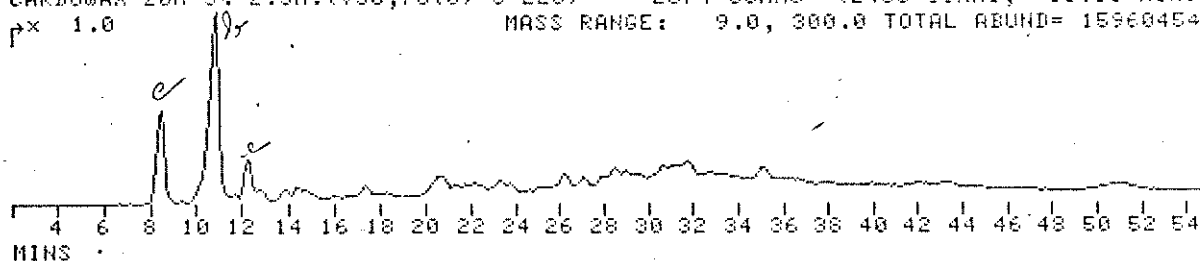
CICLOPROPANO (C0304) - (9) SERIAL 7470, ~~ICR~~ 107
 CARBOWAX 30M 5% 2.5M. (V30,70(0)-5-220) 2574 SCANS (2483 SCANS, 53.35 MINS)
 P_x 1.0 MASS RANGE: 9.0, 300.0 TOTAL ABUND= 15960454.



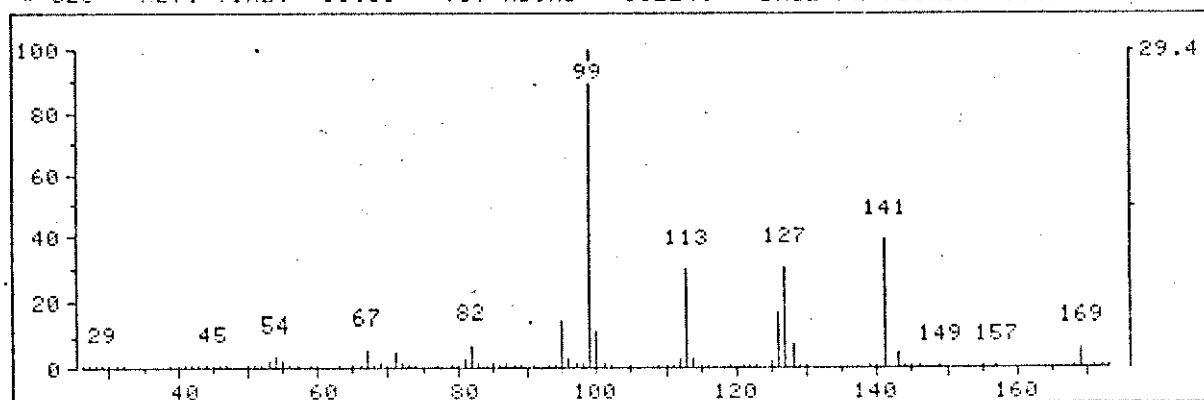
409 RET. TIME: 8.52 TOT ABUND= 28006. BASE PK/ABUND: 127.2/ 9584.



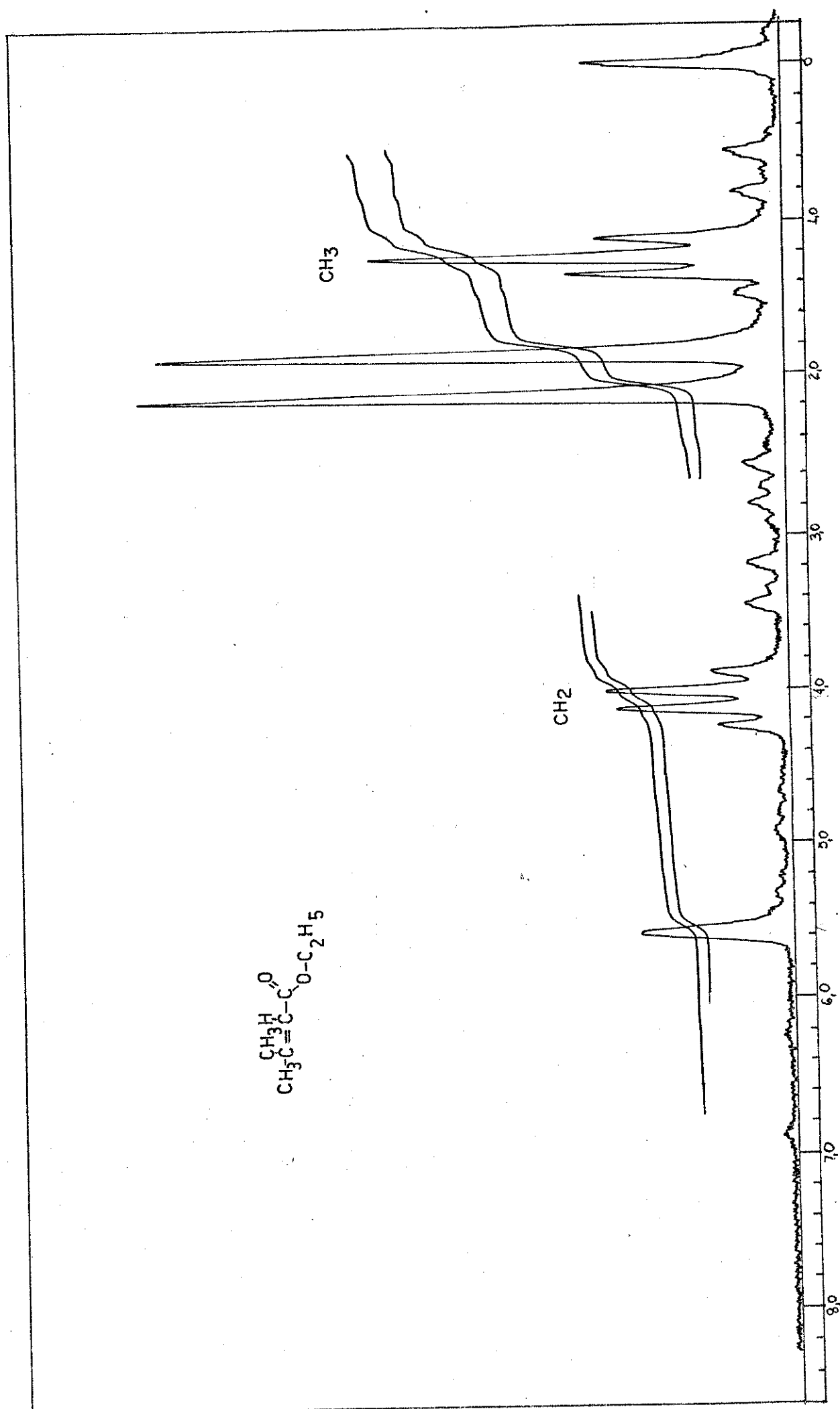
CICLOPROPANO (C0304) - (9) SERIAL 7470, ~~ICR~~ 107
 CARBOWAX 30M 5% 2.5M. (V30,70(0)-5-220) 2574 SCANS (2483 SCANS, 53.35 MINS)
 P_x 1.0 MASS RANGE: 9.0, 300.0 TOTAL ABUND= 15960454.

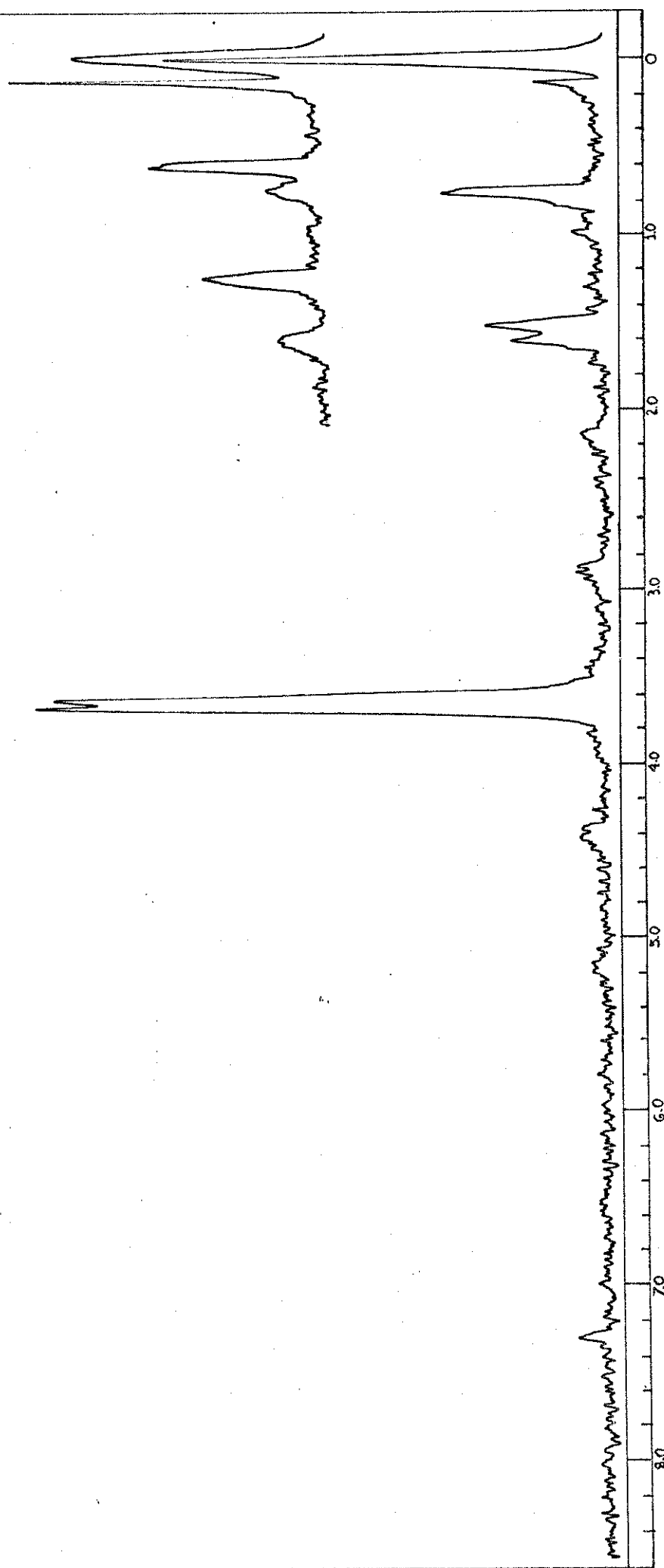


520 RET. TIME: 10.83 TOT ABUND= 51224. BASE PK/ABUND: 99.2/ 15064.

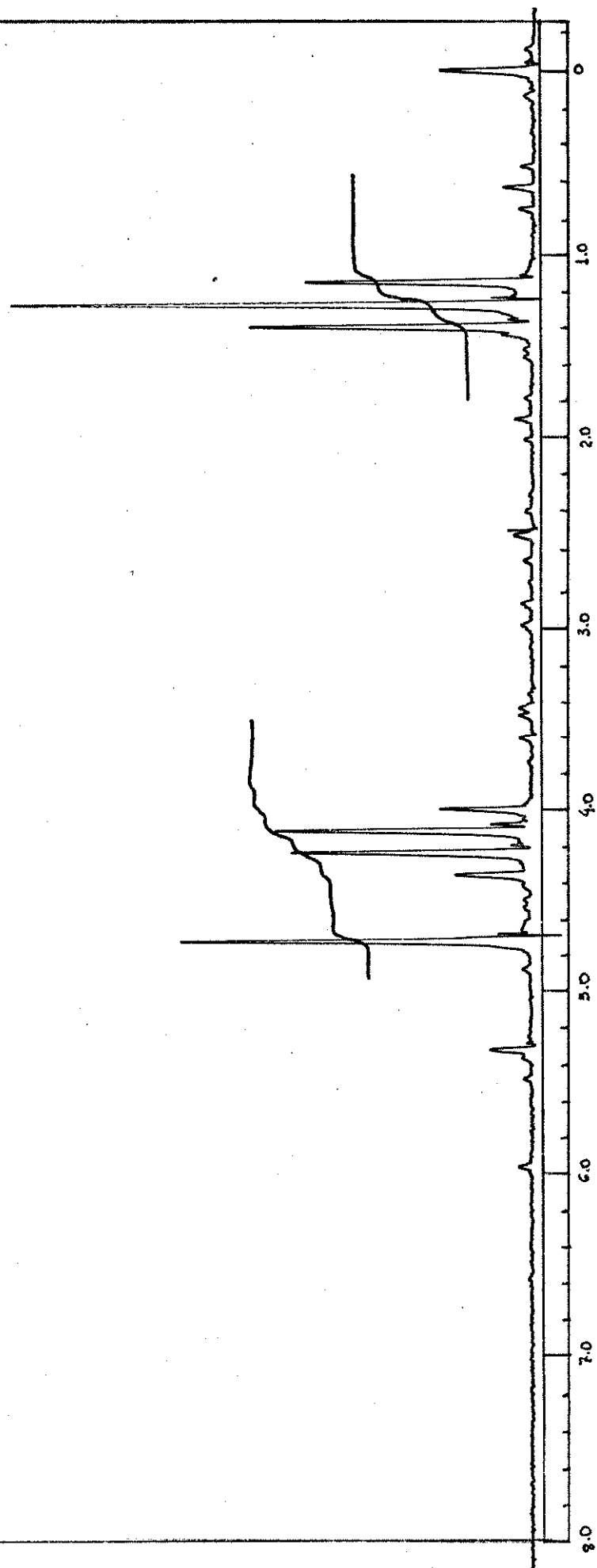
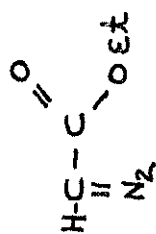


Espectro 17 - cg/em do maleato de etila (pico b) e fumarato de etila (pico c). Reação 7 (tabela 3).

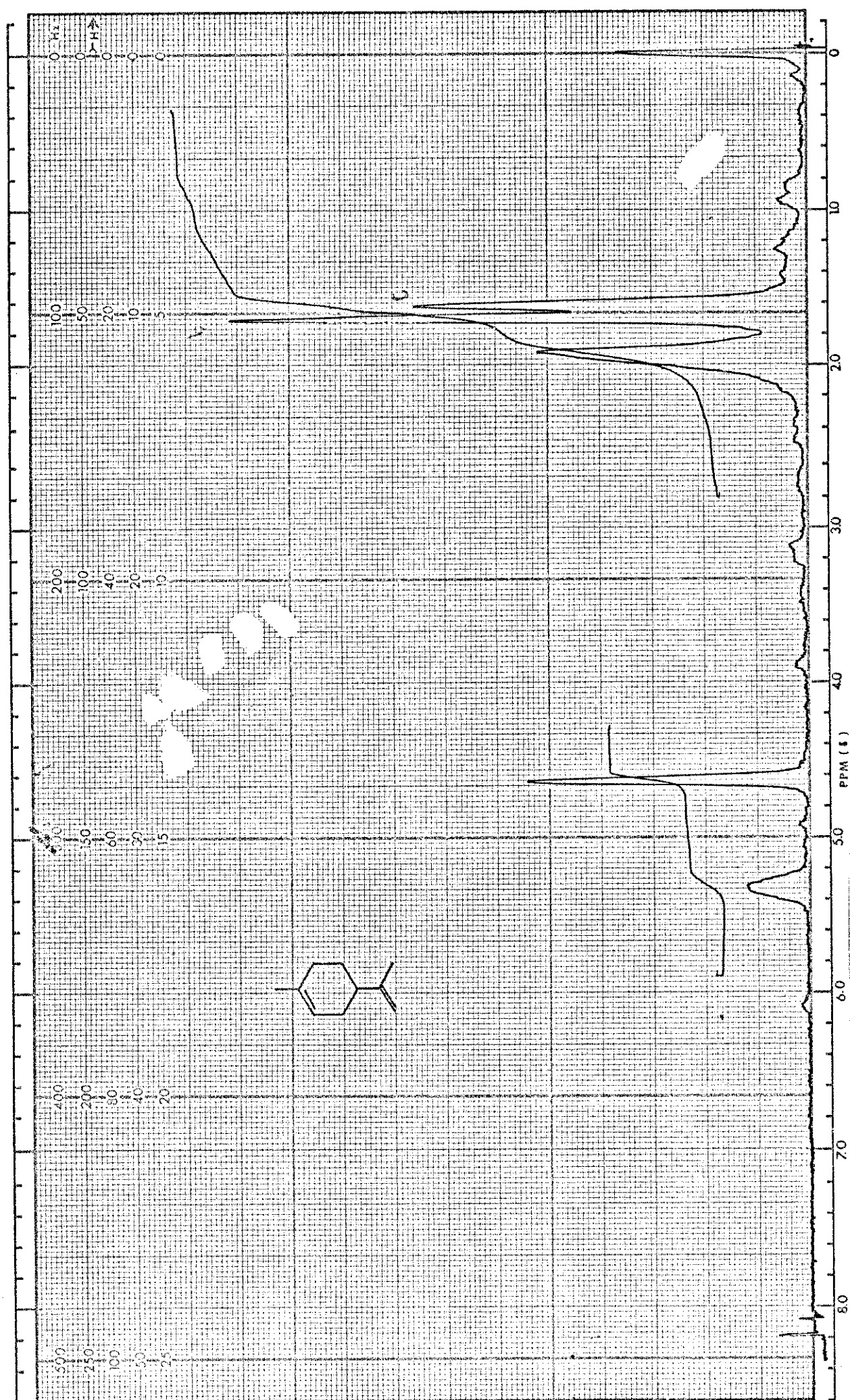
Espectro 18 - r.m.p. do 3,3-dimetilacrilato de etila (37) (CCl_4).

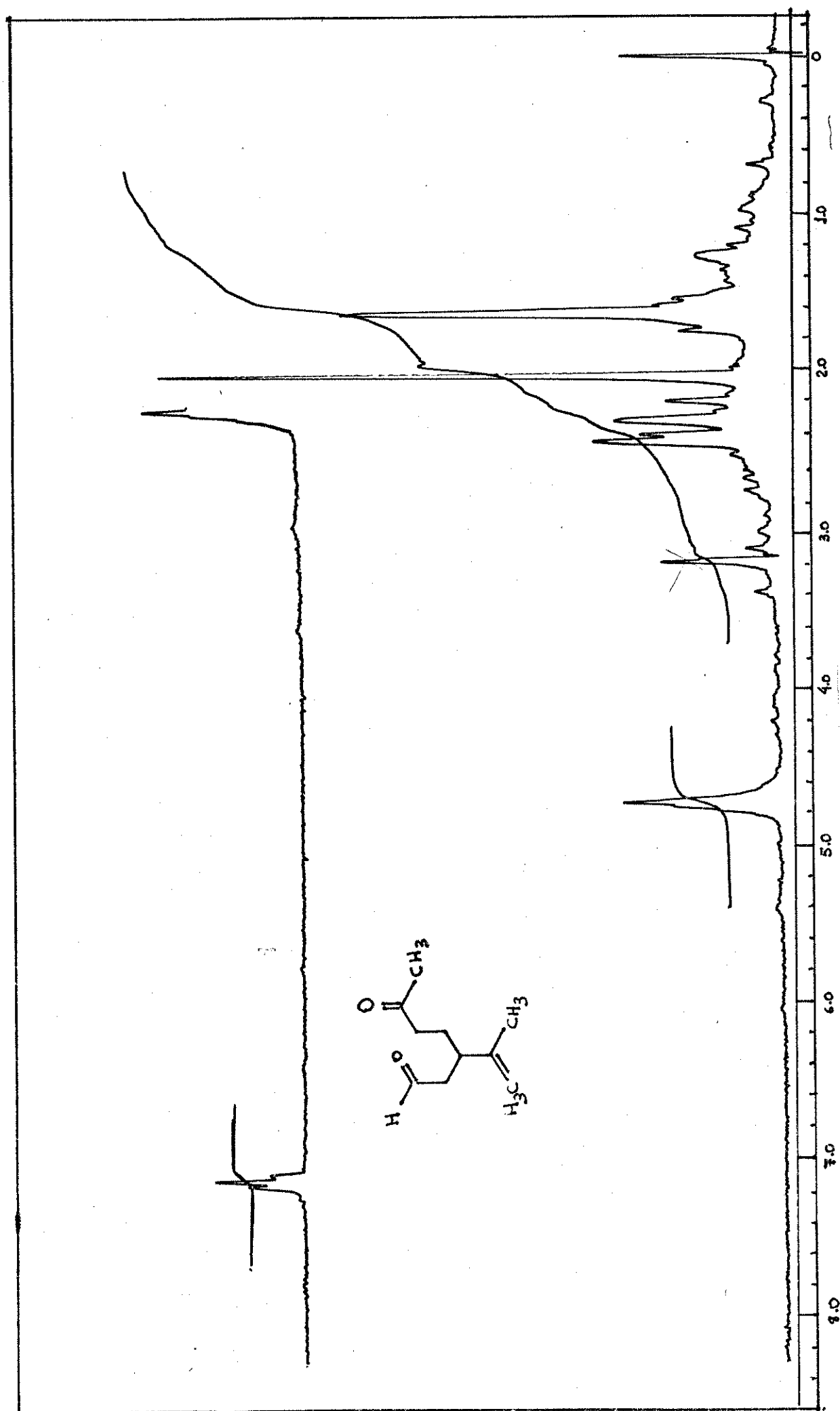


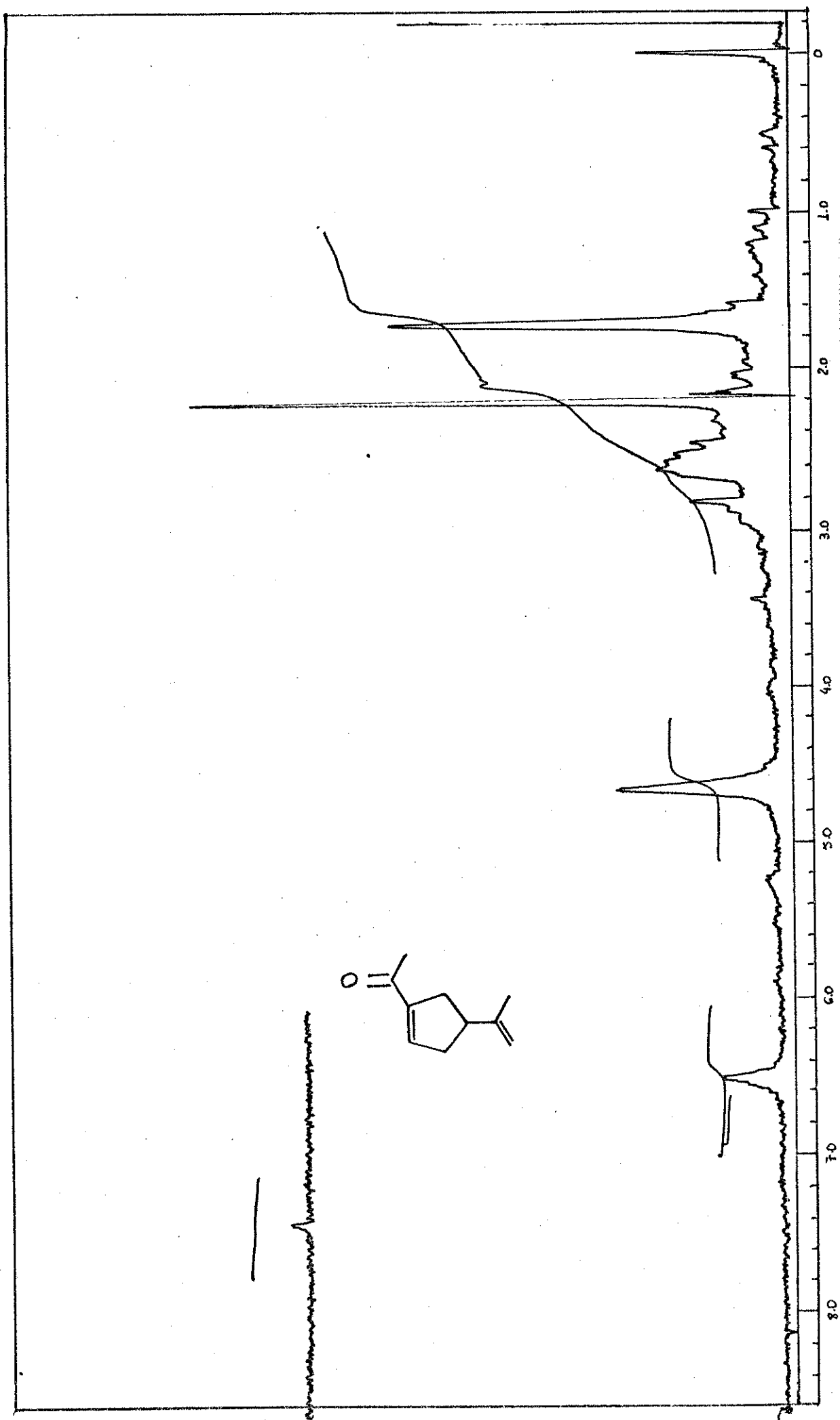
Espectro 19 - r.m.p. do metilenoaminoacetonitrila (63) (CDCl_3).

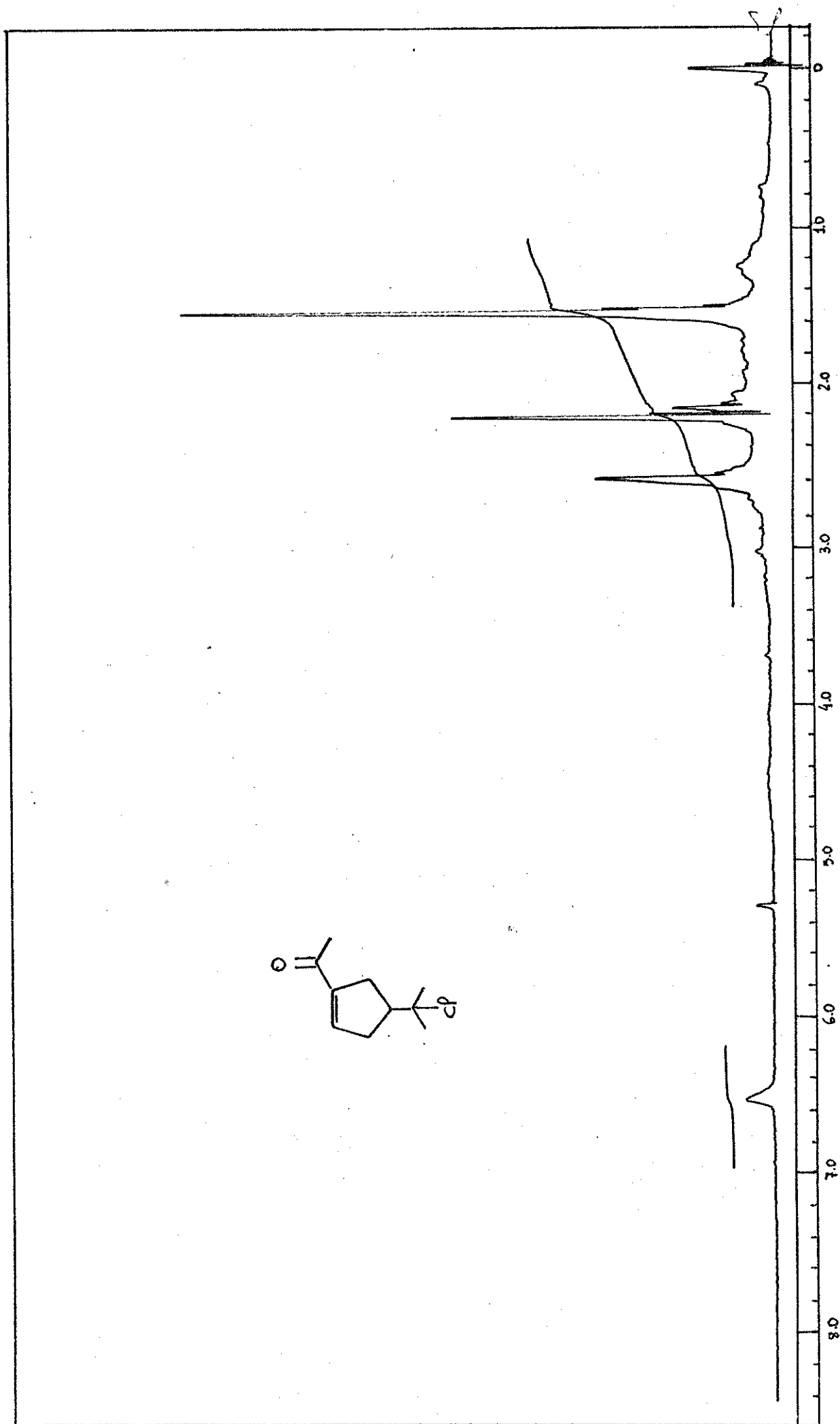


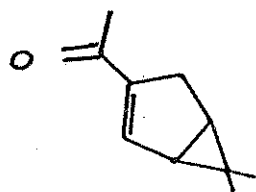
Espectro 20 - r.m.p. do diazoacetato de etila (65) (CCl_4).

Espectro 21 - r.m.p. do (+)-Limoneno (54) (CCl_4).

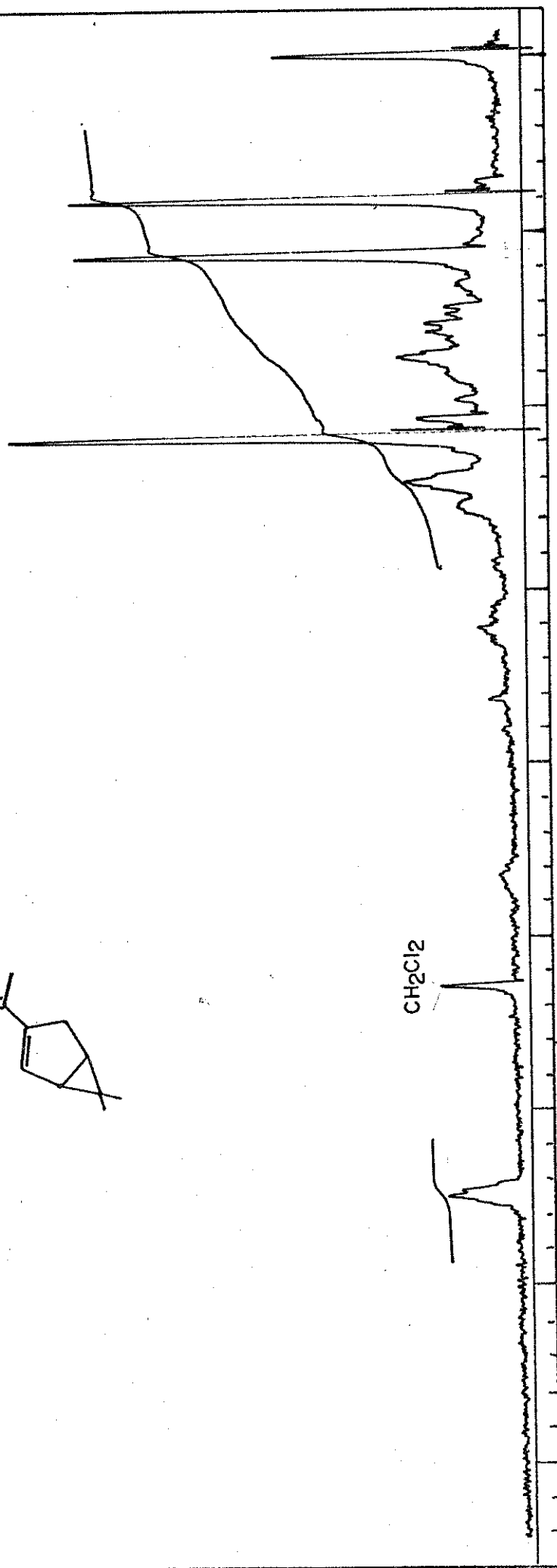
Espectro 22 - r.m.p. do ceto-aldeído 55 (CCl_4).



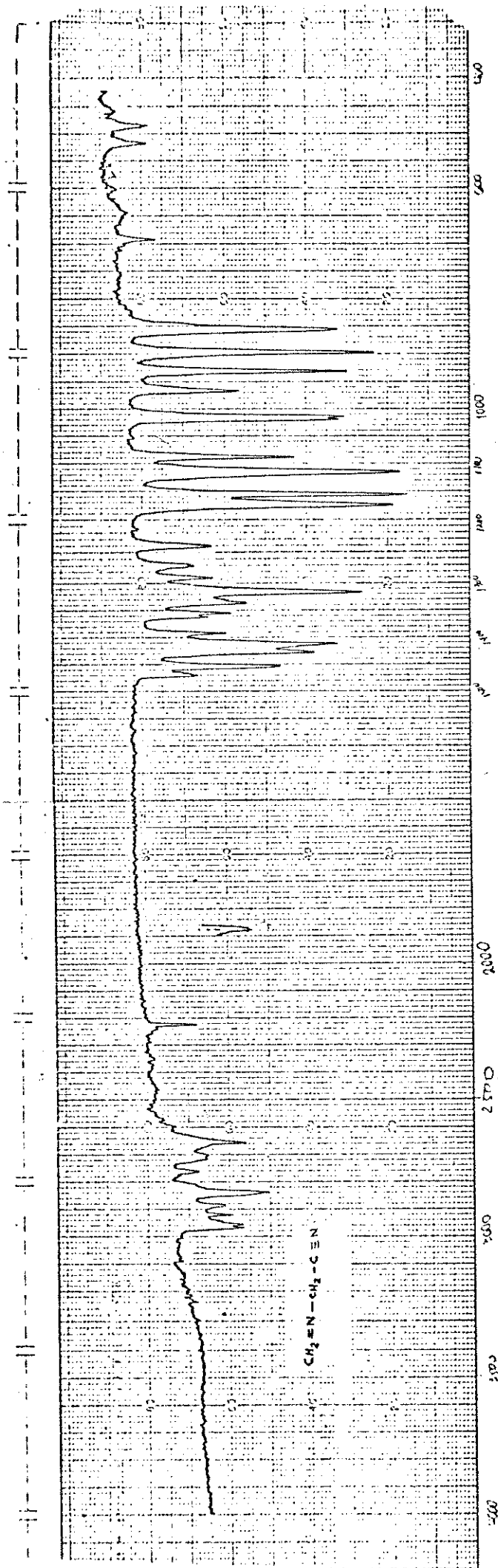
Espectro 24 - r.m.p. da cloro-cetona 57 (CCl_4).



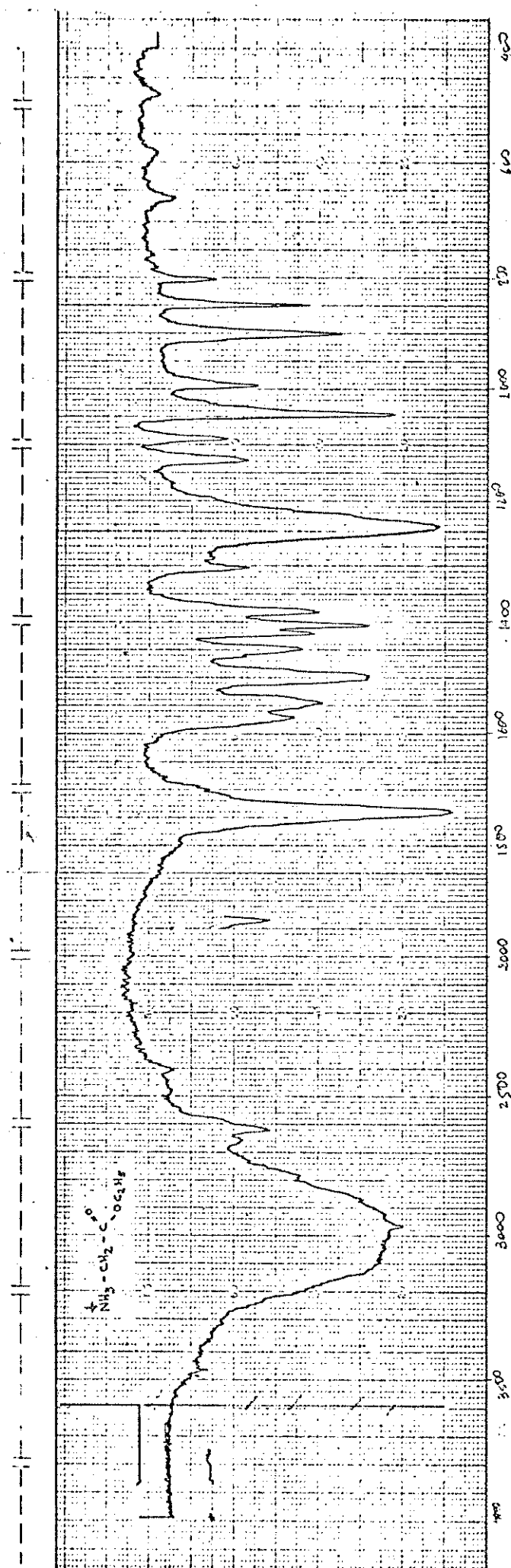
CH₂Cl₂



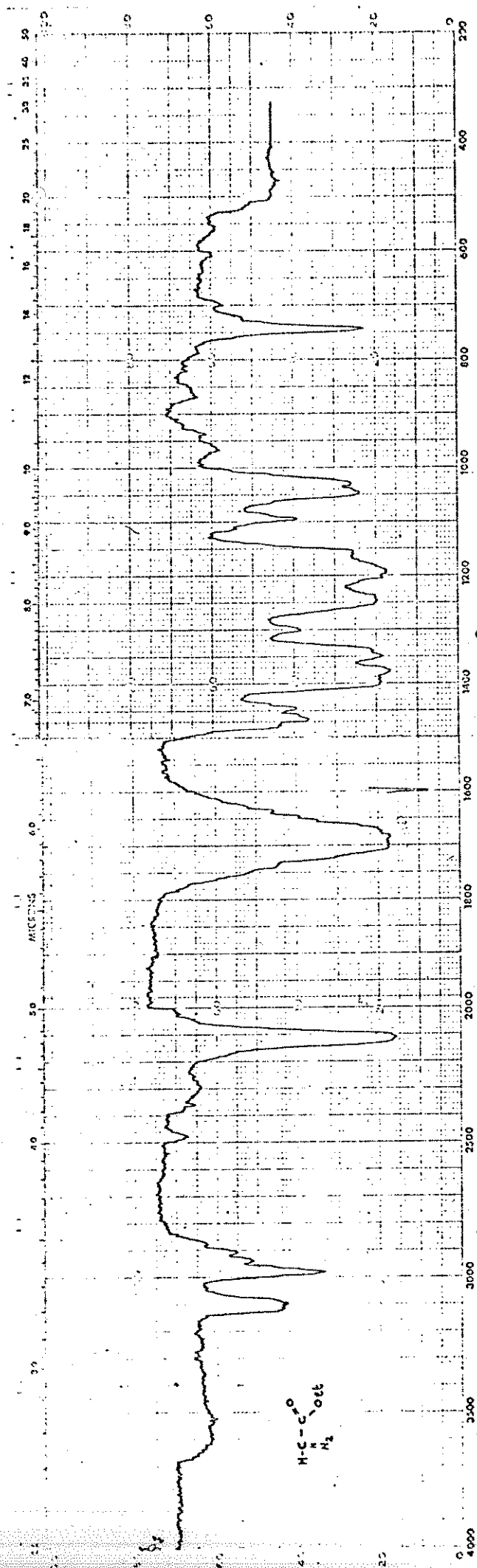
Espectro 25 - r.m.p. do bicyclo 58 (CCl₄).



Espectro 26 - i.v. do metilenoaminoacetonitrila (63) (KBr).



Espectro 27 - i.v. do glicinato de etila (64) (KBr).



Espectro 28 - i.v. do diazoacetato de etila (65) (filme).