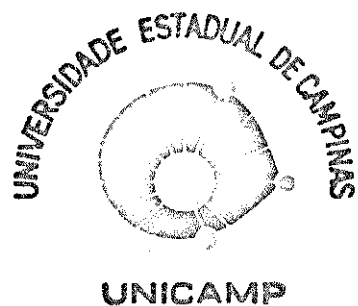




Instituto de Química

ESPECTROMETRIA DE MASSA DE
 α -CETOTOSILHIDRAZONAS E
p-TOLUENOSULFONILHIDRAZINA.
PIRÓLISE DE p-TOLUENOSULFONILHIDRAZINA.

Concetta Kascheres

Tese de Mestrado

Orientador: Profa. Dra. Ruiess V.F. Bravo

CAMPINAS

1975

Ao Al, um apoio constante,
e ao James.

AGRADECIMENTOS

Eu desejo expressar meu reconhecimento

- à direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades de trabalho proporcionadas;
- à Eva Gonçalves Magalhães, por sua valiosa ajuda, especialmente na correção do português desta tese;
- aos meus colegas e amigos pelo incentivo durante a realização do trabalho;
- aos funcionários do Instituto de Química, especialmente
- Sr. Roberto Siqueira Camargo, pelo seu esmero na obtenção dos espectros de massa;
- Katyna Maria Zuntini Luchiari, pela sua ajuda no laboratório;
- Sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho de datilografia;
- à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos.

Em especial, à Profa. Dra. Ruess V.F. Bravo, pelo apoio durante a execução deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
Capítulo I	
INTRODUÇÃO	1
Capítulo II	
OBJETIVOS DO TRABALHO	10
Capítulo III	
PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DAS α -CETOTOSILHIDRAZONAS ESTUDADAS	15
A. Monotosilhidrazona de benzila	15
B. Monotosilhidrazona de furila	21
C. 3-Tosilhidrazona de tioisatina	24
D. 3-Tosilhidrazona de isatina	25
E. 2-Tosilhidrazona de isatina	26
Capítulo IV	
ESPECTROS DE MASSA DAS α -CETOTOSILHIDRAZONAS ESTUDADAS .	28
Capítulo V	
O ESPECTRO DE MASSA E A PIRÓLISE DE TOSILHIDRAZINA	46
Capítulo VI	
PARTE EXPERIMENTAL	66
Preparação de tosilhidrazina	66
Preparação de monotosilhidrazona de benzila	67
Preparação de furoina	68
Preparação de furila	69
Preparação de monotosilhidrazona de furila	69
Preparação de tioisatina	70
Preparação de 3-tosilhidrazona de tioisatina	71
Preparação de 3-tosilhidrazona de isatina	72
Preparação do sal de prata de isatina	72
Preparação de 2-metoxi-3H-indol	72
Preparação de 2-tosilhidrazona de isatina	73
Pirólise de tosilhidrazina	
A. na fase líquida	74
B. em solução	79
Pirólise de p-toluiltio-p-toluenosulfonato	79
Capítulo VII	
RESUMO	83

	<u>Página</u>
ABSTRACT	84
Capítulo VIII	
ESPECTROS DE INFRA-VERMELHO	85
Espectro 1. i.v. (KBr) de benzila	85
Espectro 2. i.v. (KBr) de monotosilhidrazona de benzila	86
Espectro 3. i.v. (KBr) de furila	87
Espectro 4. i.v. (KBr) de monotosilhidrazona de furila	88
Espectro 5. i.v. (KBr) de tioisatina	89
Espectro 6. i.v. (KBr) de 3-tosilhidrazona de tioisatina	90
Espectro 7. i.v. (KBr) de isatina	91
Espectro 8. i.v. (KBr) de 3-tosilhidrazona de isatina	92
Espectro 9. i.v. (KBr) de 2-tosilhidrazona de isatina	93
Espectro 10. i.v. (KBr) de ditolueno de disulfeto	94
Espectro 11. i.v. (KBr) de toluiltio-p-toluenosulfonato	95
Espectro 12. i.v. (KBr) de p-toluenosulfonato de hidrazidio	96
Espectro 13. i.v. (KBr) de tosilhidrazina	97
Espectro 14. i.v. (filme) de ácido p-toluenosulfônico.	98
Espectro 15. i.v. (KBr) de ditosilhidrazona de benzila	99
Capítulo IX	
BIBLIOGRAFIA	100

FIGURAS

Figura 1. Espectro de rmp de monotosilhidrazona de benzila em CDCl_3 imediatamente depois da dissolução	18
Figura 2. Espectro de rmp de monotosilhidrazona de benzila em CDCl_3 duas horas e meia depois da dissolução	18
Figura 3. Espectro de rmp de monotosilhidrazona de benzila em CDCl_3 22 horas depois da dissolução	19

Figura 4.	Formas prováveis para α -cetonitrofenilhidrazonas	21
Figura 5.	Espectro de rmp de monotosilhidrazona de furila em CDCl_3	24
Figura 6.	Espectro de massa de monotosilhidrazona de benzila, 20 eV.	29
Figura 7.	Espectro de massa de monotosilhidrazona de furila, 20 eV.	34
Figura 8.	Espectro de massa de 3-tosilhidrazona de tioisatina, 20 eV.	38
Figura 9.	Espectro de massa de 3-tosilhidrazona de isatina, 20 eV.	41
Figura 10.	Espectro de massa de 2-tosilhidrazona de isatina, 20 eV.	41
Figura 11.	Espectro de massa de tosilhídrazina, 70 eV. ..	47
Figura 12.	Espectro de massa de ditoluenodissulfeto, 20 eV	52
Figura 13.	Espectro de rmp de ditoluenodissulfeto em CCl_4 .	52
Figura 14.	Espectro de massa de p-toluitio-p-toluenossulfonato	53
Figura 15.	Espectro de rmp de p-toluitio-p-toluenossulfonato em CCl_4	54
Figura 16.	Espectro de rmp de p-toluenossulfonato de hidrazídio em TFA	56
Figura 17.	Espectro de rmp de p-toluenossulfonato de hidrazídio em D_2O	56
Figura 18.	Espectro de rmp de tosilhídrazina em TFA	57
Figura 19.	Espectro de rmp de p-toluenossulfonato de hidrazídio em DMSO deuterado	58
Figura 20.	Espectro de rmp de p-toluenossulfonato de hidrazídio em DMSO deuterado + base	58
Figura 21.	Espectro de massa de p-toluenossulfonato de hidrazídio, 20 eV.	59
Figura 22.	Espectro de massa do gás residual	59

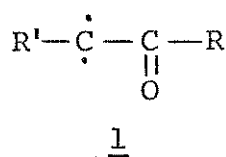
	<u>Página</u>
Figura 23. Espectro de massa do ácido p-toluenosulfônico, 20 eV.	60
Figura 24. Espectro de rmp em CCl ₄ da fração solúvel em CH ₂ Cl ₂ na experiência nº VI	77
Figura 25. Espectro de rmp em CCl ₄ da fração solúvel em CH ₂ Cl ₂ na experiência nº VII	77
Figura 26. Espectro de rmp em CCl ₄ da fração solúvel em CH ₂ Cl ₂ na experiência nº V	78
Figura 27. Espectro de rmp em CCl ₄ da fração solúvel em CH ₂ Cl ₂ na experiência nº VIII	78
Figura 28. Espectro de rmp da fração eluído com hexano na experiência nº XV	82

TABELAS

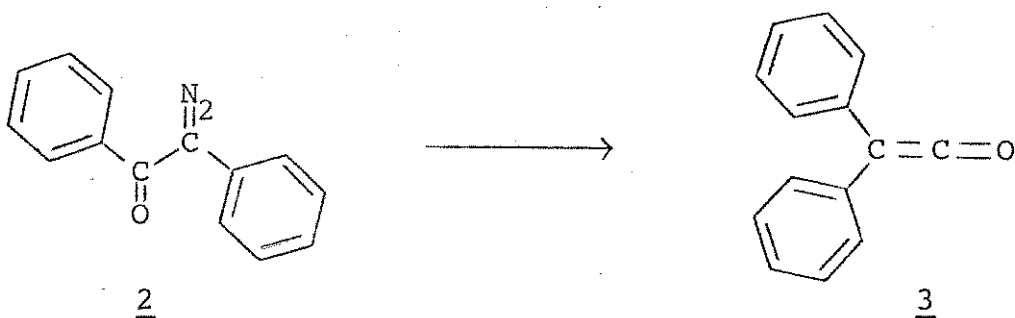
Tabela 1. Reação das tosilhidrazonas RSO ₂ NHN=X com Na em etileno glicol quente	8
Tabela 2. Análise dos espectros de infra-vermelho das α- cetototossilhidrazonas estudadas	16
Tabela 3. Análise do espectro de rmp da monotossilhidra- zona de benzila	19
Tabela 4. Análise do espectro de rmp da monotossilhidra- zona de furila	23
Tabela 5. Percentagens relativas dos produtos das piró- lises de tosilhidrazina	62
Tabela 6. Pirólise de tosilhidrazina na fase líquida ...	76
Tabela 7. Pirólise de tosilhidrazina em solução	80
Tabela 8. Pirólise de toluiltio-p-toluenosulfonato	81

I. INTRODUÇÃO

É interessante estudar a química das α -diazocetonas sob dois pontos de vista, mecanístico e sintético. Um modo de reação destes compostos é através da eliminação de nitrogênio molecular formando um intermediário α -cetocarbeno (1), o qual então pode se transformar de varias maneiras. Uma delas foi descoberta por



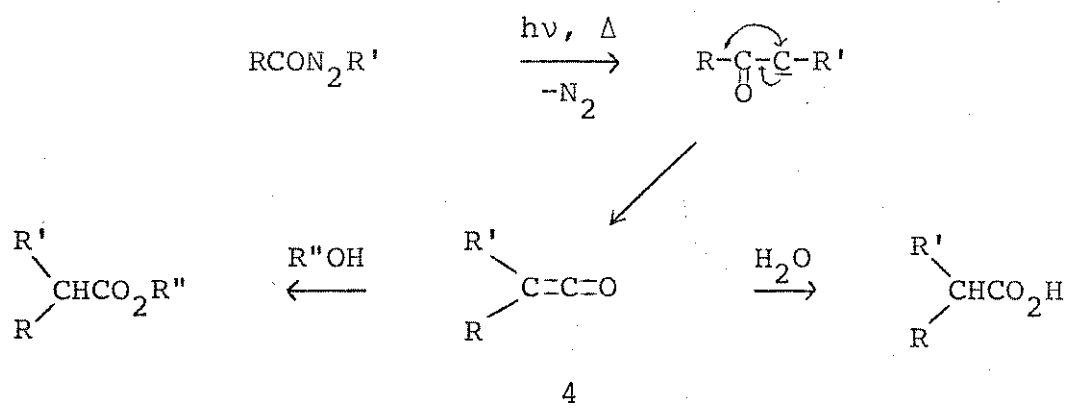
Wolff¹ fazendo a decomposição de compostos diazo carbonílicos em solução aquosa e isolando produtos formados com rearranjo do esqueleto carbonico (rearranjo de Wolff). Em seguida Schroeter² obteve difenilceteno (3) através da termólise de fenilbenzoildiazometano (2).



Os resultados obtidos por Wolff e Schroeter foram explicados supondo-se que se forma um intermediário cetênico (4)³ resultante da migração de um grupo alquílico. Propõe-se que a força propulsora para esta reação seja a maior estabilidade do ceteno em relação ao cetocarbeno.

Os intermediários cetênicos podem produzir uma grande va-

riedade de produtos. As reações mais comuns com água, álcoois, e aminas, dando derivados de ácidos carboxílicos já foram extensiva-

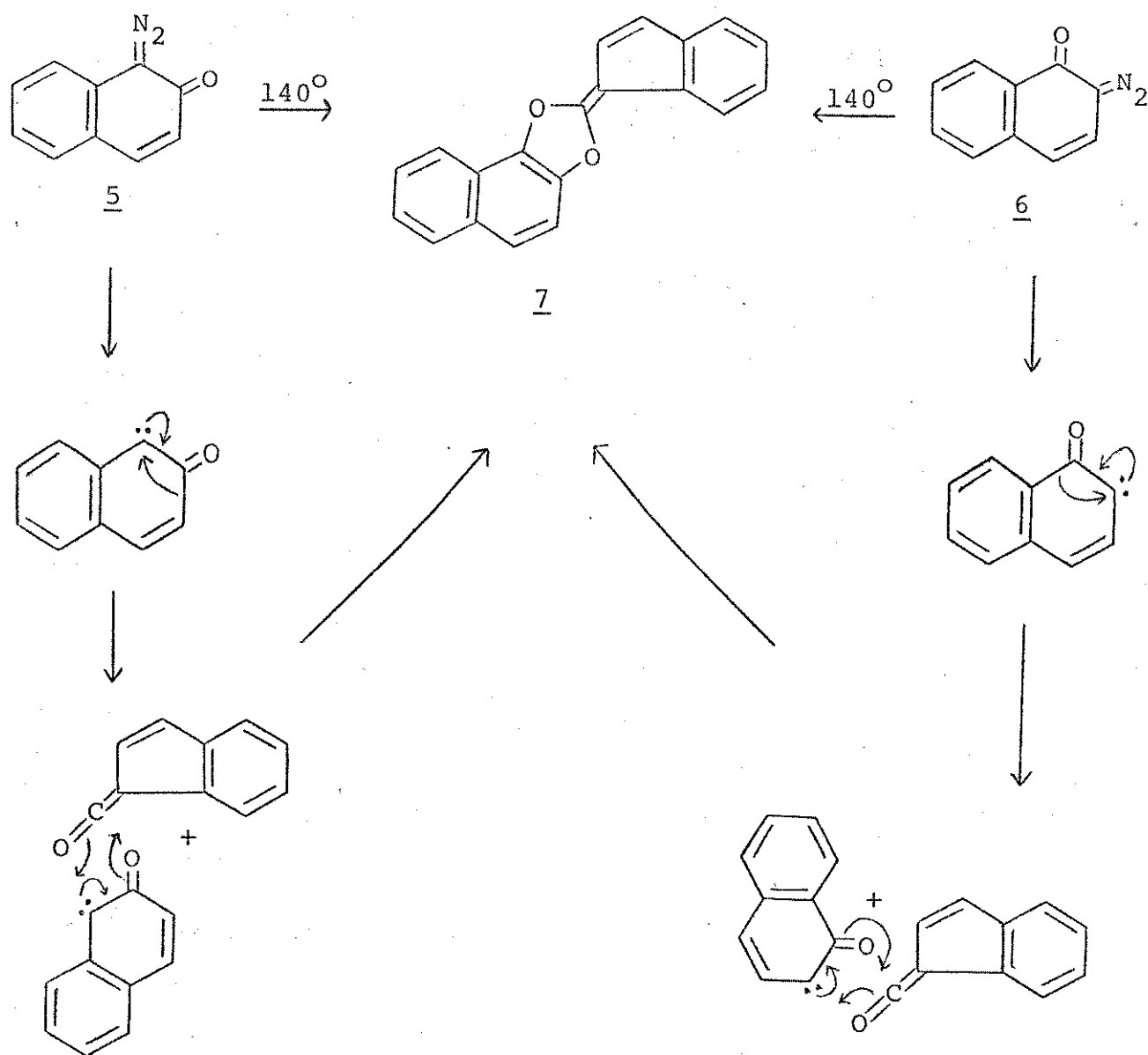


mente estudados e não vão ser discutidas mais aqui.

Por outro lado pode-se obter produtos muito interessantes através do rearranjo de Wolff em decomposições térmicas. As vezes é difícil preparar estes produtos por outros meios e aí está a importância deste estudo como instrumento de síntese. Assim por exemplo, o produto obtido pela pirólise de 1,2-naftalenodiazóxido (5) e 2,1-naftalenodiazóxido (6) foi designado possuindo a estrutura molecular 7.⁴ Ele parece ser o resultado da reação do ceteno produzido via o rearranjo de Wolff com o α -cetocarbeno sem rearranjo.

Um outro exemplo mostra como o rearranjo de Wolff pode também ser usado para formar sistemas cíclicos sob tensão. Trata-se da decomposição térmica da diazocetona 8, a qual procedeu via a cicloadição intramolecular do intermediário cetênico para formar 6,7,7-trimetil-triciclo[3.2.1.0^{3.6}]octan-4-ona (9) como o produto principal mesmo numa mistura de dioxano e água em ebulição.⁵

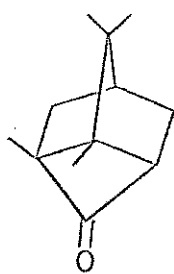
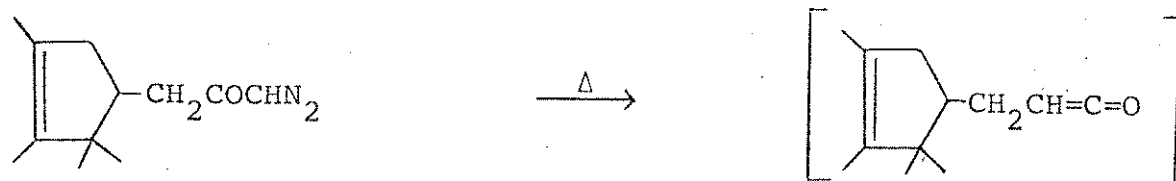
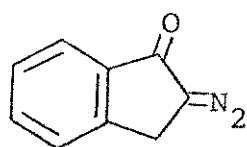
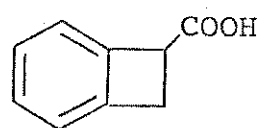
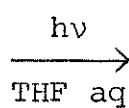
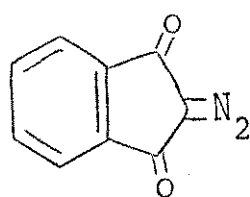
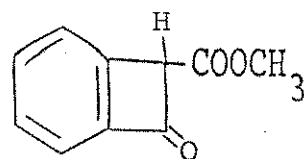
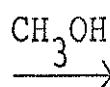
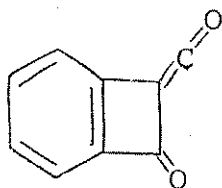
O rearranjo de Wolff também tem sido observado em reações fotoquímicas. Assim a fotólise de 2-diazoindan-1-ona (10) levou à síntese de benzociclobuteno ácido carboxílico (11).⁶ Esta é uma



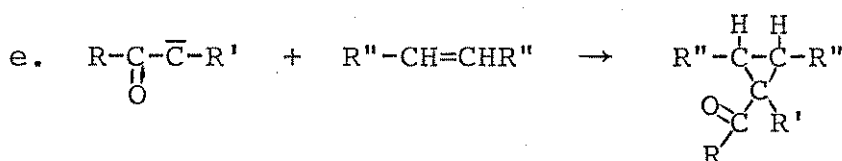
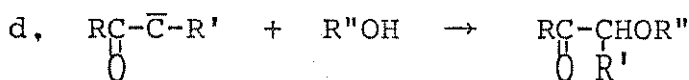
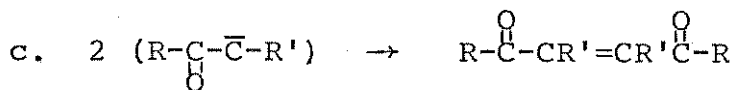
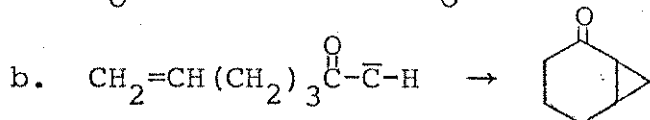
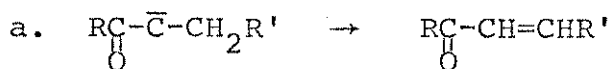
das maneiras pela qual costuma-se obter o sistema benzociclobuteno.

Tentativas semelhantes para sintetizar 2-carbometoxiben-zociclobuteno (13) por fotólise de 3-diazoindan-1,3-diona (12) fa-lharam por causa da instabilidade fotoquímica do composto 13. Po-rém, a pirólise da diazocetona 12 em fase gasosa na presença de vapor de metanol resultou na formação do composto 13 com rendimen-to de 45-50%.⁷

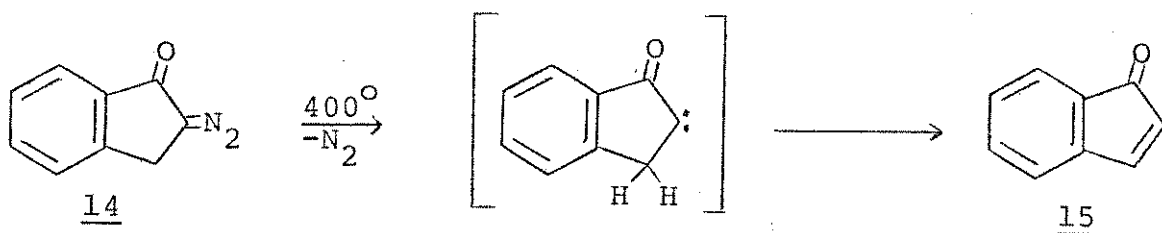
Um cetocarbeno pode reagir por outros caminhos além do rearranjo de Wolff; (a) inserção intramolecular numa ligação C-H, (b) adição intramolecular numa ligação C=C, (c) dimerização, (d)

910111213

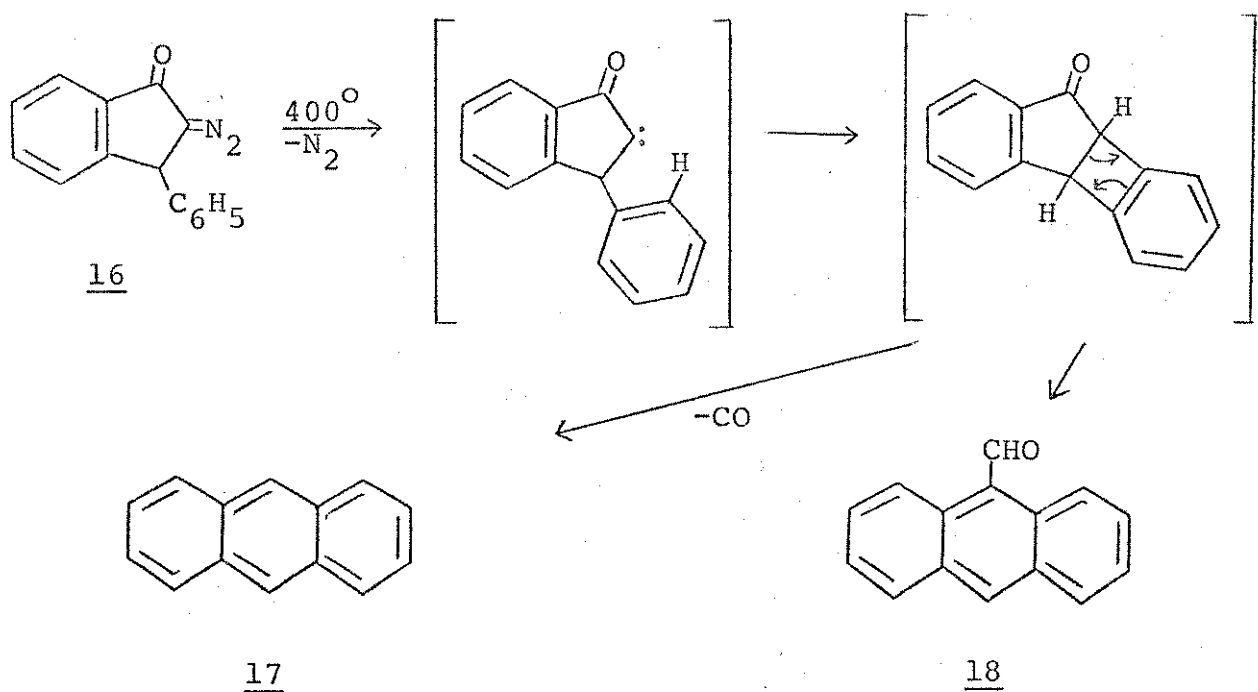
inserção intermolecular em ligações simples e (e) adição intermolecular em ligações múltiplas.



A pirólise em fase gasosa de 2-diazo-1-indanona (14) não produz um produto de contração do anel, indicando ausência do rearranjo de Wolff.⁸ Neste caso, o cetocarbeno intermediário faz uma inserção na ligação C-H adjacente produzindo uma molecular estável (15).

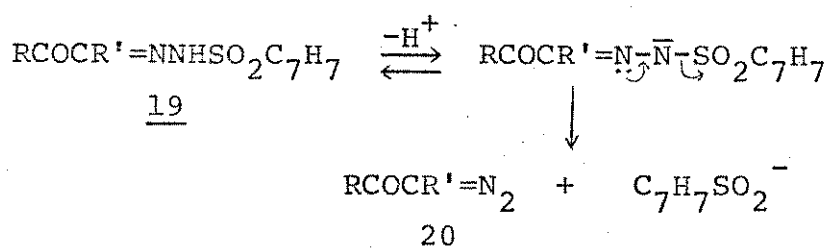


Assim também, os produtos da pirólise de 2-diazo-3-fenilindan-1-ona (16) em fase gasosa: antraceno (17) e o 9-antraceno-carbox-aldeído (18),⁸ foram explicados, como formados a partir da inserção do carbeno intermediário na ligação C-H do anel benzenico preferencialmente à inserção na ligação C-H adjacente.



Os exemplos acima ilustram a extensão da química dos α -cetocarbenos indicando como este tipo de sistema é importante sinteticamente e mecanísticamente.

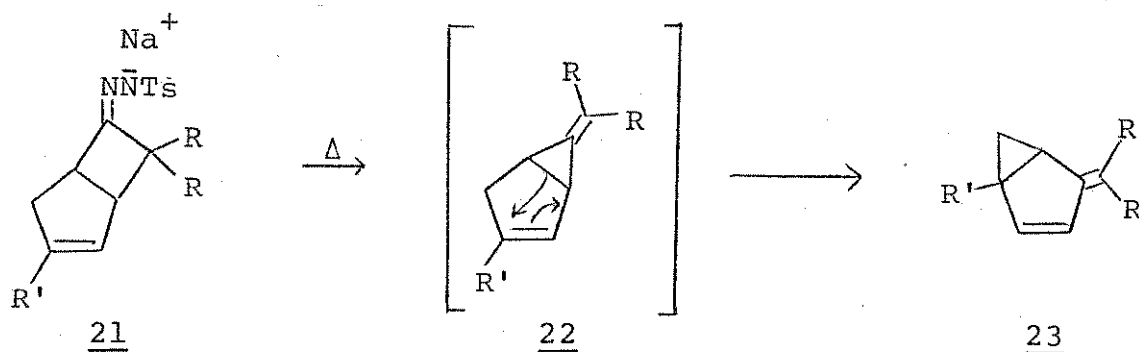
Entre os métodos usados para preparar diazocetonas (**20**), precursoras dos α -cetocarbenos, encontra-se a decomposição básica de p-toluenosulfonil hidrazonas (tosilhidrazonas) de ceto-aldeídos e dicetonas (**19**). Muitas vezes o produto de decomposição de tosil



hidrazonas não é o composto diazo. Nestes casos, explicou-se a formação dos compostos obtidos a partir da decomposição do composto diazo instável, via perda de nitrogênio, dando um intermediário carbênico o qual então pode reagir de várias maneiras. Um trabalho clássico sobre este assunto foi aquele realizado por W.R. Bamford e T.S. Stevens.⁹ Eles estudaram a reação de varias tosil-

hidrazonas em etileno glicol quente sobre sódio metálico. Alguns dos resultados obtidos por eles estão apresentados na Tabela I.

Já houve muitos estudos sobre pirólise de sais de tosilhidrazonas. Estes compostos deram produtos formados a partir de intermediários carbênicos respectivos. Assim, a decomposição térmica dos sais de sódio das tosilhidrazonas de biciclo[3.2.0]hept-2-en-6-onas (21) deram homofulvenos (23) entre os produtos hidrocarbonicos.¹⁰ Para explicar a formação de homofulveno foi sugerido que o intermediário carbeno sofreu uma contração de anel e em seguida isomerizou-se 22 aliviando a tensão do anel e formando um produto (23) que ganhou mais estabilidade por conjugação.¹¹



A pirólise dos sais de sódio das tosilhidrazonas dos sulfetos de alquila 24, 25 e 26 produziu olefinas típicas de reações de carbenos (27, 28, 29 e 30).¹²

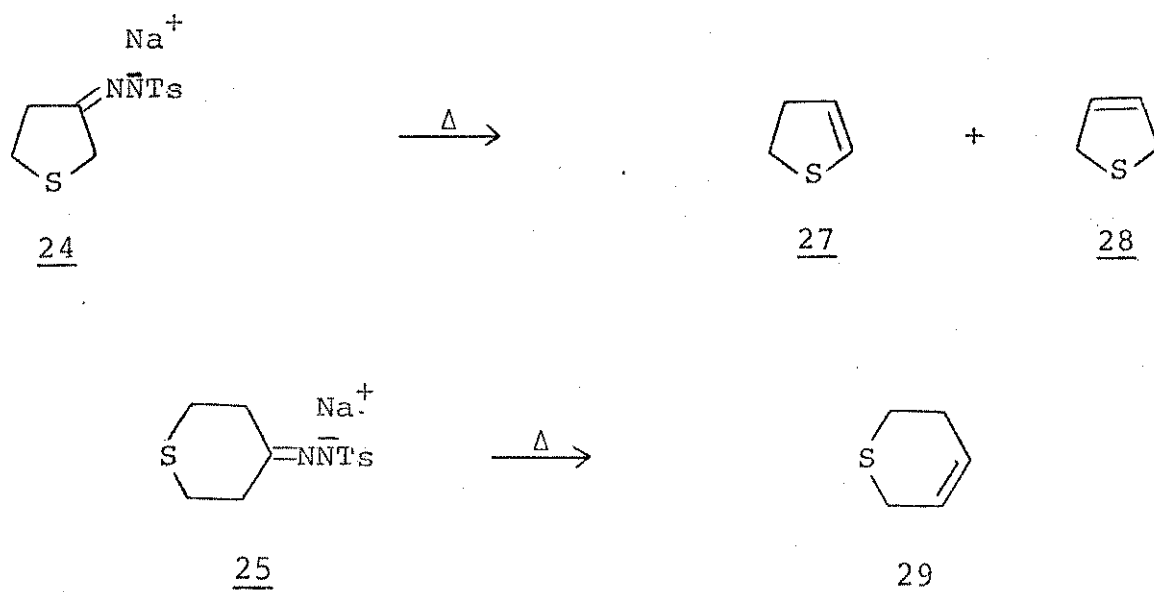
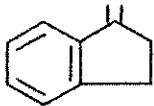
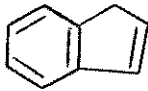
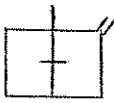
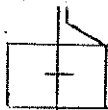
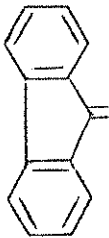
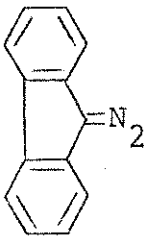
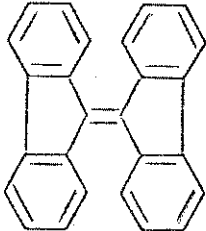
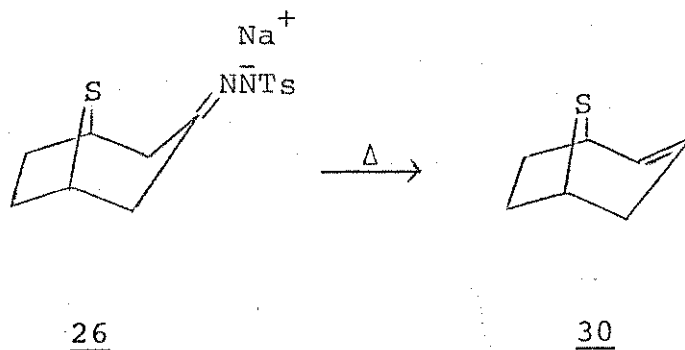


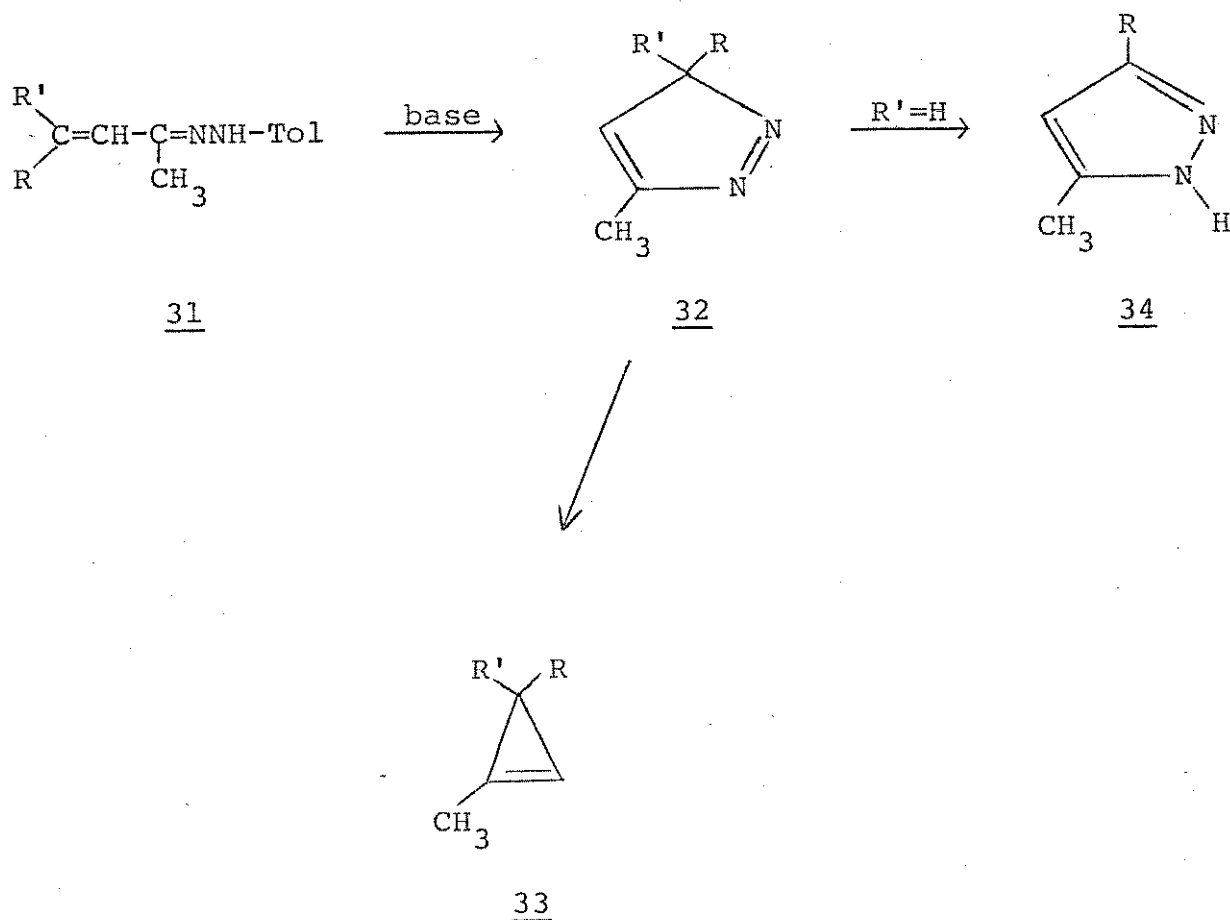
Tabela 1. Reação das tosilhidrazonas $\text{RSO}_2\text{NHN}=\text{X}$ com Na^0 em etileno glicol quente.^a

<u>Grupo X em $\text{RSO}_2\text{NHN}=\text{X}$</u>	<u>Produtos</u>	<u>Rendimento (%)</u>
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-
ciclohexilideno	ciclohexeno	100
$\text{PhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=$	$\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	80
$(\text{PhCH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{Ph}$	95
		92
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)=$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	34
		94
$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	$\text{PhCH}=\text{N}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ $\text{PhCH}=\text{N}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{R}$	54 14
$\text{PhCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{PhCH}_3\text{C}=\text{N}_2 \rightarrow (\text{PhCH}_3\text{C}=\text{N}-)_2$	85
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{PhC}=\text{N}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCHPh}_2$ $\text{PhC}=\text{N}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$	14 prod.principal
	 $\rightarrow$ 	95

a. Ref.: W.R. Bamford e T.S. Stevens, J. Chem. Soc., 4735 (1952).



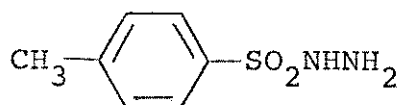
Nem todas as tosilhidrazonas formam intermediários carbênicos. Tosilhidrazonas de aldeídos e cetonas α - β insaturados (por exemplo, 31) formam pirazoleninas (32) que podem ser convertidos a ciclopropenos (33) por fotólise via os intermediários diazoalce-nos.¹³ Quando há hidrogênio presente na posição 3, se observa re-arranjo para formar pirazolas (34).¹⁴



II. OBJETIVOS DO TRABALHO

Nos estamos interessados em estudar a pirólise de α -cetotossilhidrazonas, pois pelo que sabemos nunca se fez pirólise desta classe de compostos. Os principais motivos do nosso interesse são os seguintes. Existem casos, nos quais as diazocetonas não são suficientemente estáveis para serem isoladas de maneira que talvez a pirólise das tosilihidrazonas direta possa fornecer um método fácil de gerar o intermediário α -cetocarbeno. Seria interessante também averiguar a possibilidade de outros caminhos de reação nestes compostos.

Tendo em mente o estudo da pirólise de α -cetotossilhidrazonas a longo prazo, decidimos pirolizar a tosilihidrazina (34) pa-



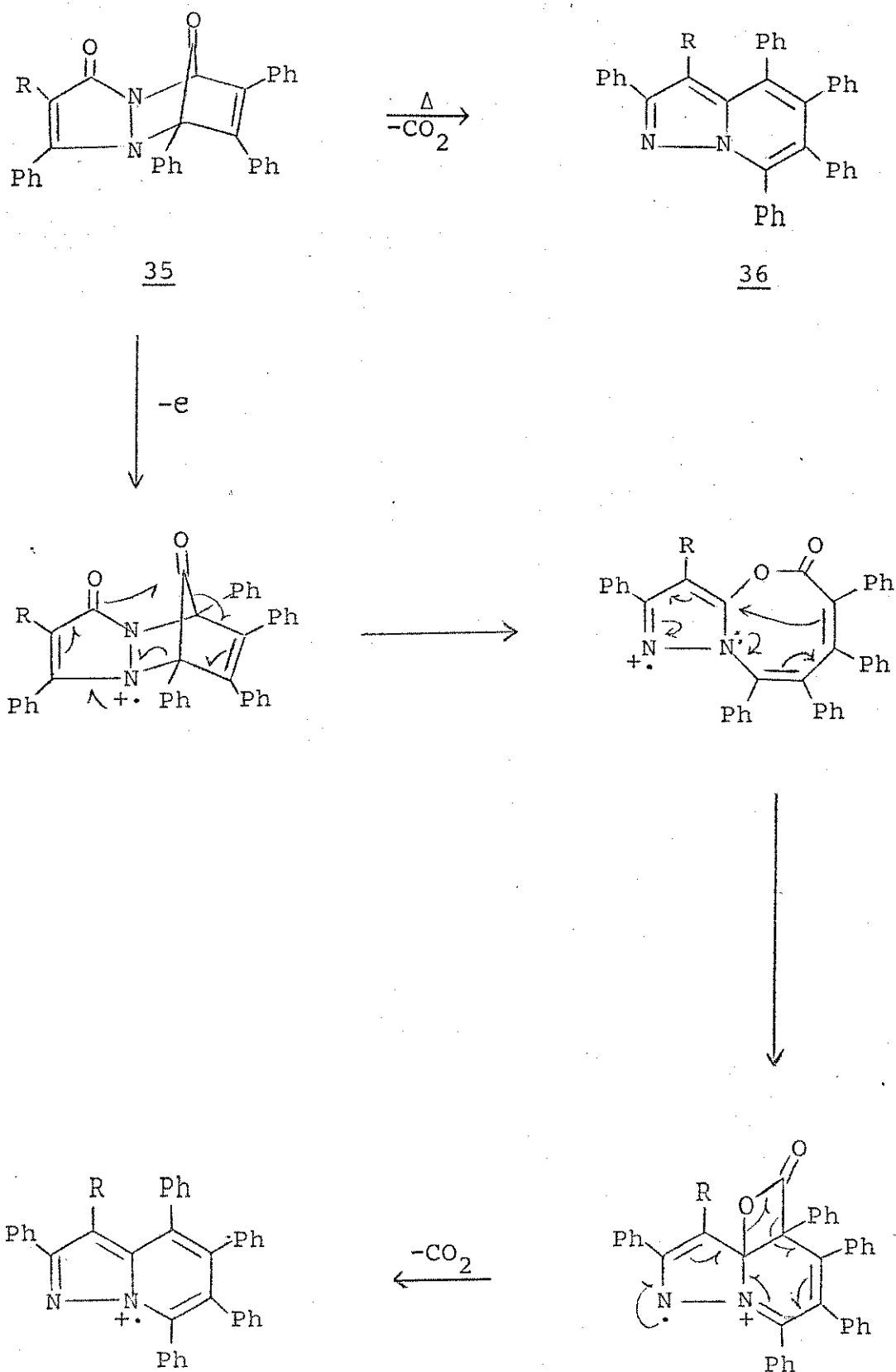
34

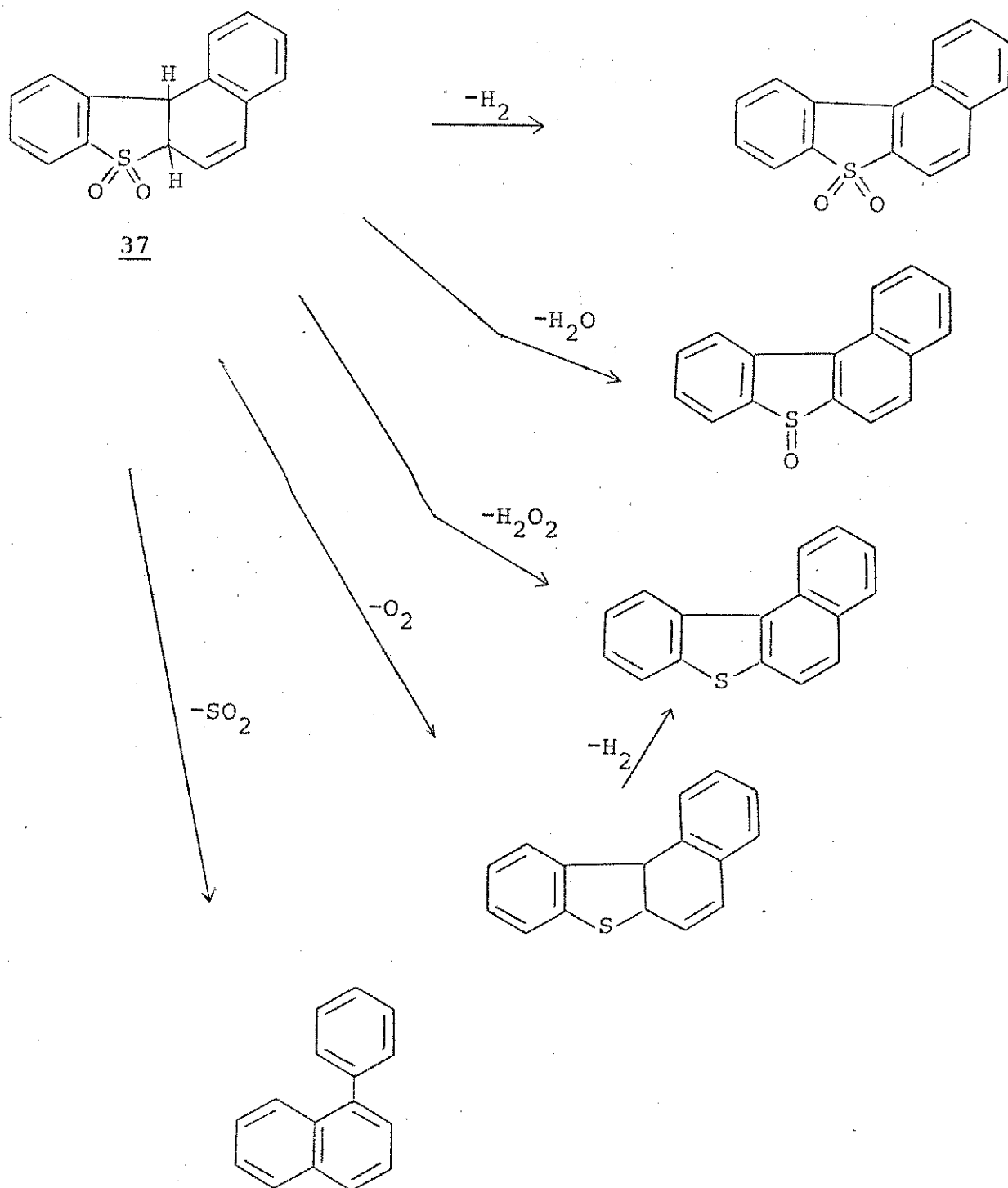
ra determinar os produtos esperados de uma parte da molécula de α -cetotossilhidrazonas. Paralelamente estudamos o espectro de massa da tosilihidrazina para ver se é possível estabelecer alguma semelhança entre o padrão de fragmentação desta molécula no espectrometro de massa e os produtos formados da sua decomposição térmica.

Vários estudos mostraram que a fragmentação de uma molécula por impacto de eletrons (espectrometria de massa) e a fragmentação por pirólise são semelhantes. Assim, por exemplo, o espectro de massa de pirazolonas (35) mostra um pico correspondente à perda de CO_2 e entre os produtos da sua pirólise está o produto 36 cuja formação é explicada também por eliminação de CO_2 .¹⁵

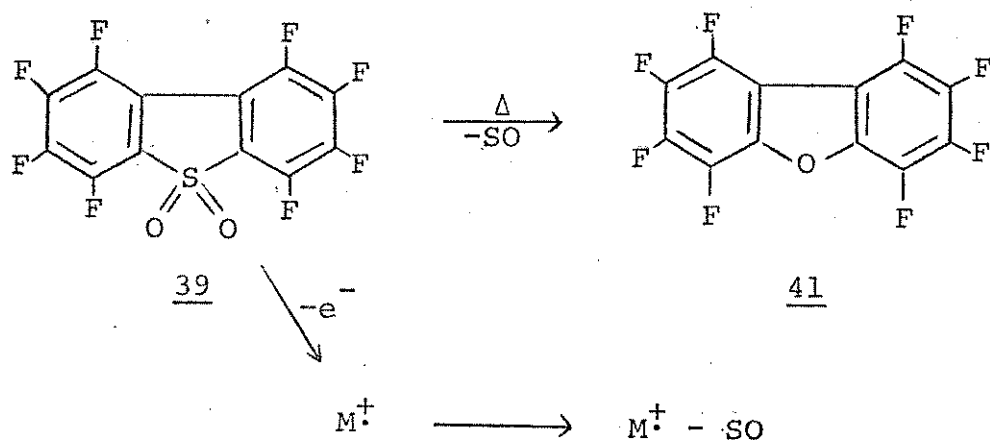
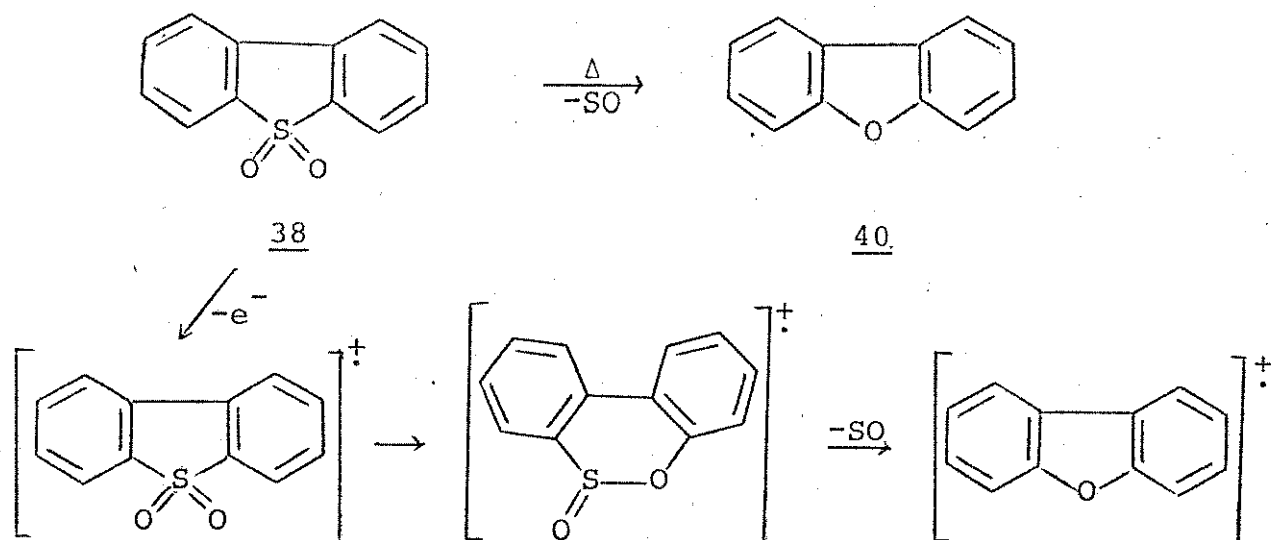
Num outro exemplo, 6a,11b-dihidronaftol|2,1-b|benzo|d|-

tiofeno-7,7-dioxido (37) se fragmenta no espectrometro de massa perdendo competitivamente SO_2 , H_2O_2 , O_2 , H_2O e H_2 . Não se observa a perda de CO ou SO . A pirólise de 37 produz cinco produtos, todos os quais podem ser explicados por estas mesmas eliminações.¹⁶

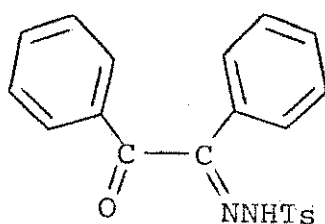


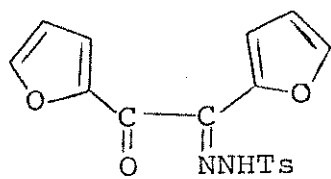
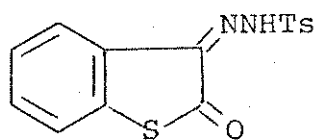
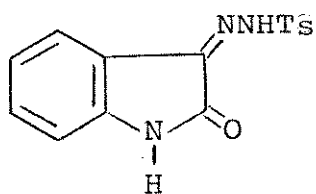
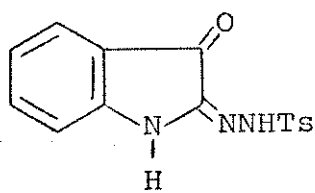


Por outro lado, dibenzotiofeno-5,5-dioxidos (38, 39) se decompõem no espectrometro de massa via perda de SO e CO . A pirólise destes compostos formam os dibenzofuranos esperados (40, 41).^{17,18}



Nos estudamos os espectros de massa de cinco α -cetotosil-hidrazonas (42-46) com o objetivo de obter um diagnostico da pirólise destes compostos, pois nossa hipótese é que este sistema também apresenta decomposição térmica semelhante à fragmentação por impacto eletrônico, observada no espectrometro de massa.

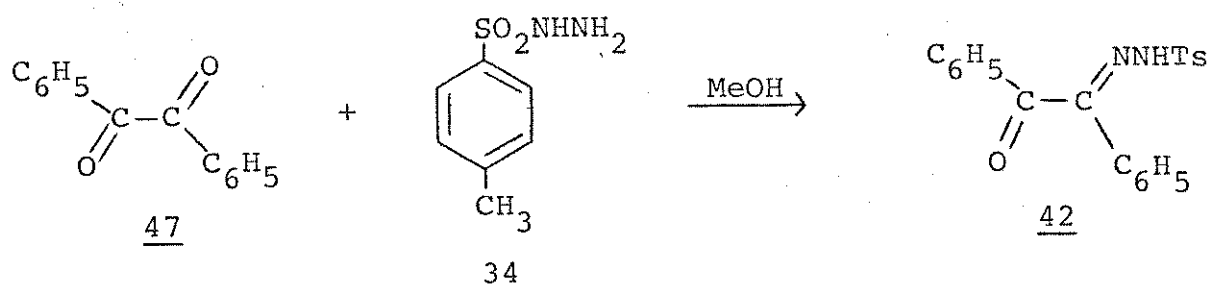


43444546

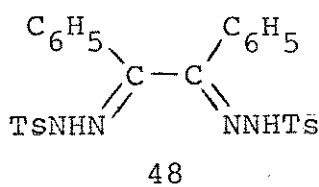
III. PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DAS α -CETOTOSILHIDRAZONAS ESTUDADAS (42 - 46)

A. Monotosilhidrazona de benzila (42)

A monotosilhidrazona de benzila (42), a qual não foi achada na literatura, foi preparada a partir da reação de benzila (47) com tosilhidrazina (34).



Nos encontramos dificuldades na preparação deste composto (42) porque a benzila (47) tem a tendência de reagir com duas moléculas de tosilhidrazina (34), formando a já conhecida ditosilhidrazona (48). Para evitar este problema foi necessário controlar cuidadosamente as condições da reação e, na etapa final, separar a monotosilhidrazona dos outros componentes.



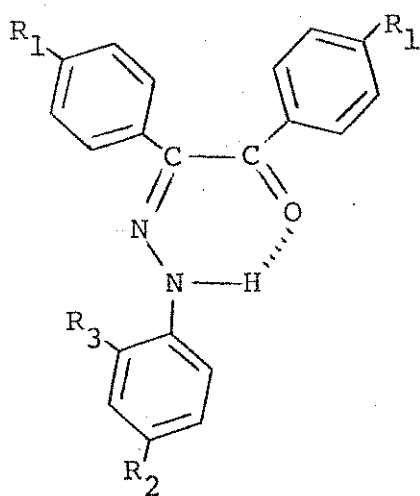
A monotosilhidrazona de benzila (42) é um sólido branco que funde entre 125 e 129°C com decomposição. O espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 2) contém bandas que correspondem às vibrações nas ligações N-H, C=O, e SO₂ como analisados na Tabela 2. O espectro de ressonância magnética protônica mostra um fe-

Tabela 2.¹⁹ Análise dos espectros de infra-vermelho dos compostos 42 até 46.

Grupo Funcional	Composto				
	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>
					3250 3200
estiramento N-H	3200	3200	3200	3160	
estiramento C-H		3150, 3130			
estiramento C=O	1685	1660	1670	1705	1710
estiramento assimétrico do -SO ₂ -	1375	1370	1375	1370	1370
estiramento simétrico do -SO ₂ -	1175	1170	1170	1165	1170

nômeno interessante. O espectro tirado logo depois de dissolver a amostra em cloroformio deuterado (Fig. 1) contém os sinais esperados pela estrutura do composto. A análise é dada na Tabela 3. Os espectros tirados depois varios intervalos de tempo (Fig. 2) mostram a presença de duas bandas novas. Uma das bandas aparece em $\delta 2,40$ e corresponde aos protons do grupo metila no anel aromatico. A outra banda aparece em $\delta 8,2$ e corresponde ao proton do grupo N-H. Depois de um dia, a relação entre as alturas das bandas em $\delta 2,35$ e $\delta 2,40$, e em $\delta 8,30$ e $\delta 8,20$ é 1:1 (Fig. 3). Daí por diante não observa-se mais mudança com tempo. Parece que está havendo um equilíbrio dinamico entre duas espécies.

Dois trabalhos sugerem possiveis estruturas envolvidas neste equilibrio. Num dos trabalhos,²¹ varias monoarilhidrazonas de benzila e anisila (49) foram preparados. Foi verificado que estas hidrazonas existem em uma forma só, provavelmente a forma "syn", estabilizada por ponte de hidrogenio, isso é, a forma que-



49

Varios fatores levaram os autores a esta conclusão: a) em geral, as monohidrazonas estudadas resistem à N-acetilação com cloro de acetila em dimetilanilina ou com ebulição na presença de

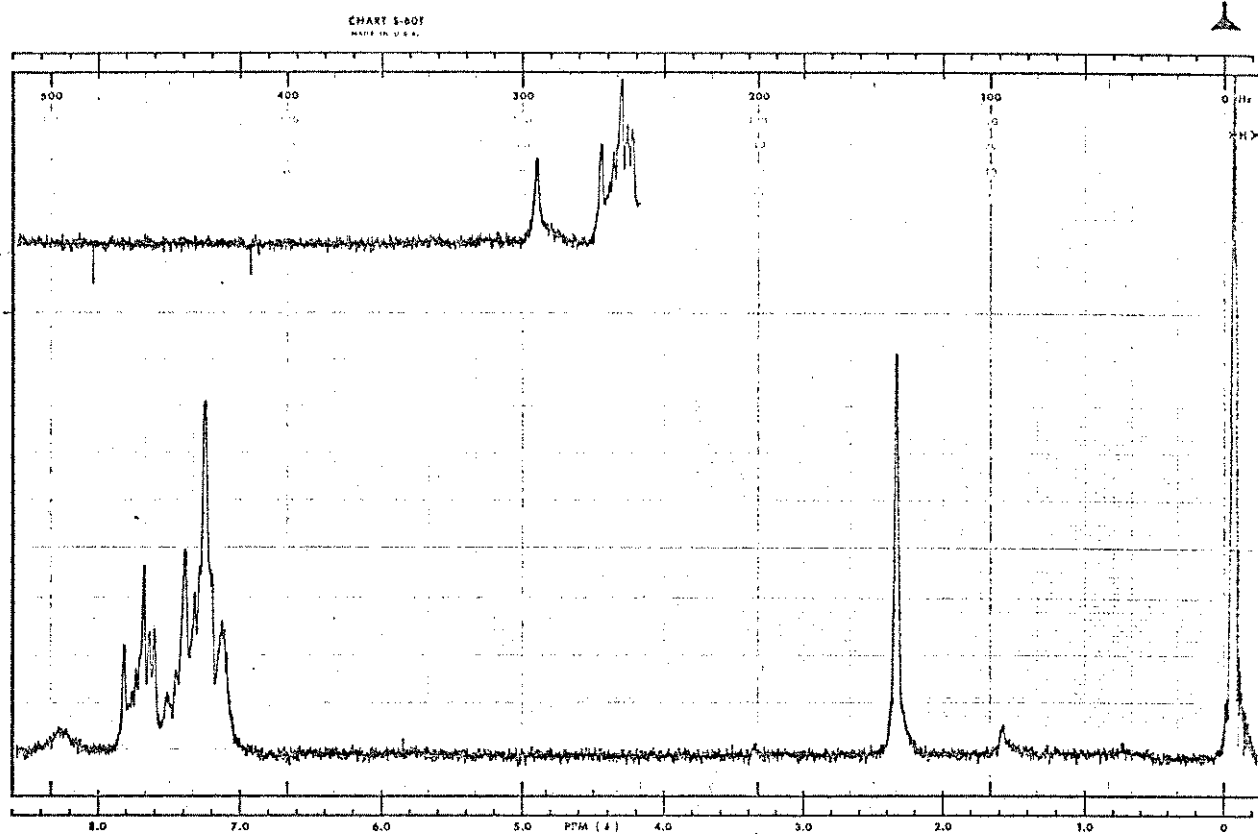


Fig. 1. Espectro de rmp de monotosilhidrazona de benzila (42) em CDCl_3 imediatamente depois da dissolução.

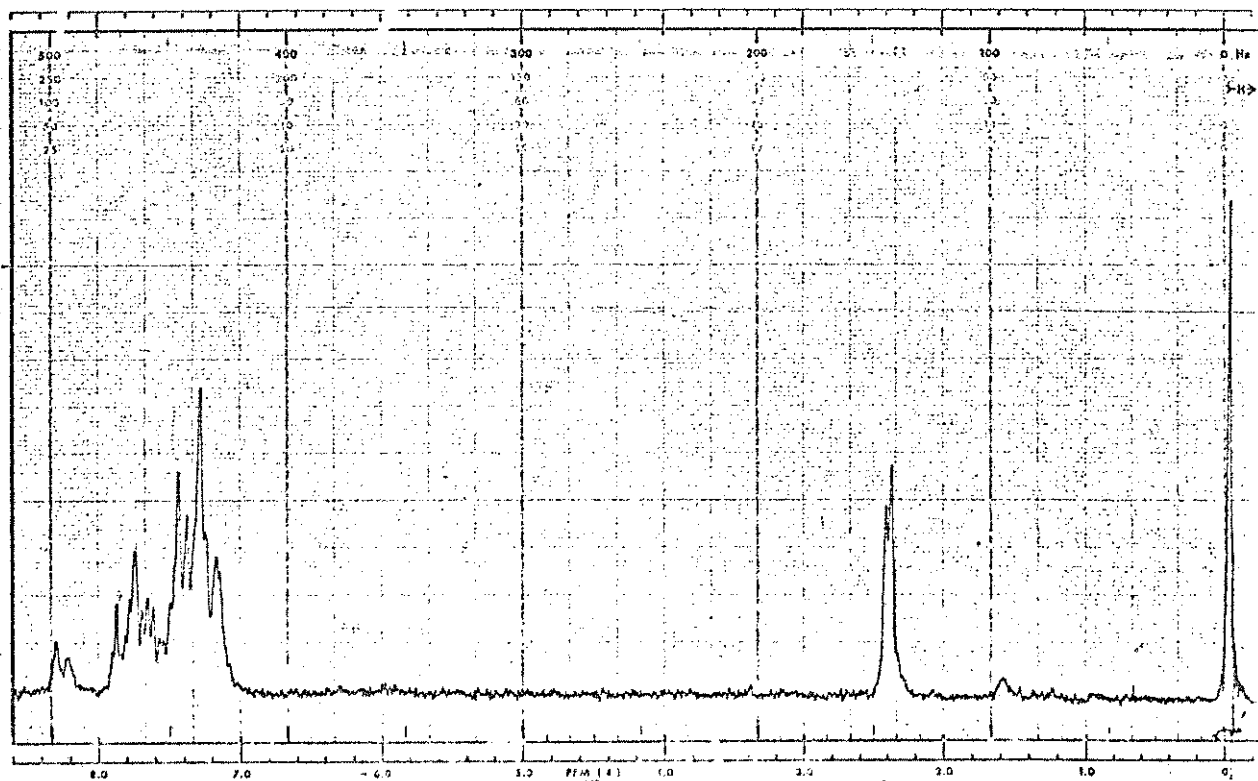


Fig. 2. Espectro de rmp do composto 42 em CDCl_3 duas horas e meia depois da dissolução.

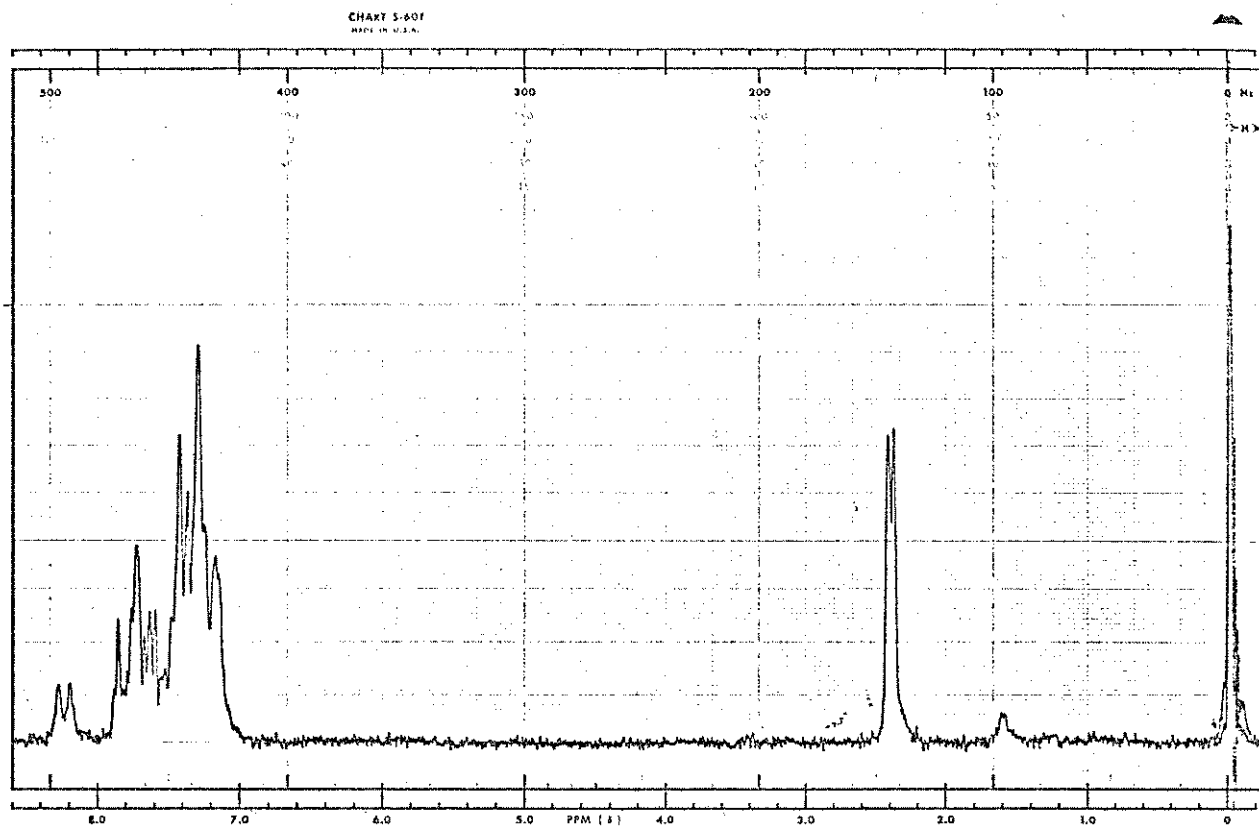


Fig. 3. Espectro de rmp do composto 42 em CDCl_3 22 horas depois da dissolução.

Tabela 3. Análise do espectro de rmp da monotosilhidrazona de benzila (42).

Absorções (δ)	Protons correspondentes ²⁰
2,35 (3H, s)	CH_3
7,1-8,0 (14 H, m)	prótons aromaticos
8,3 (1H, s) desaparece com adição de D_2O	$\text{N}-\underline{\text{H}}$

Solvente: CDCl_3

Referencia interna: TMS

s - banda simples

m - banda múltipla

anidrido acetico; b) a mono-p-toluilhidrazona de benzila (49; $R_1, R_3=H$; $R_2=CH_3$) forma a bishidrazona com um excesso de arilhidrazina enquanto as outras hidrazonas não dão bisarilhidrazonas; c) o espectro de absorção no infra-vermelho mostra um deslocamento da banda de estiramento do grupo carbonila de 1660 para 1620 cm^{-1} ao passar de benzila (47) para mono-p-toluilhidrazona de benzila (49; $R_1R_3=H$; $R_2=CH_3$).

O outro trabalho²² envolve um estudo de ressonância magnética protônica de varias α -cetonitrofenilhidrazonas (50). Os autores sugerem que estes compostos possam existir nas formas a-d da Figura 4, das quais a forma a, contem uma ponte de hidrogenio (forma quelada). No estudo do deslocamento químico dos prótons do grupo N-H, eles verificaram que os valores de δ em cloroformio deuterado na forma quelada (50, a) variam entre $\delta 10,94$ e $\delta 15,58$. Os autores não tentaram distinguir entre as formas não-queladas, para as quais fornecerem valores de deslocamento químico em cloroformio deuterado entre $\delta 8$, e $11,89$.

Considerando a tendencia dos dois grupos carbonilicos de benzila (47) reagirem com tosilhidrazina (34) e a posição do deslocamento químico do proton do grupo N-H ($\delta=8,3$), nos concluimos que a monotosilhidrazona de benzila (42) não existe na forma quelada. Esta conclusão, tambem é consistente com a pequena diferença no deslocamento químico dos protons do grupo N-H no equilíbrio ($\Delta\delta = 0,1$). Provavelmente, o equilibrio existe entre as formas syn (não-quelada) e anti.

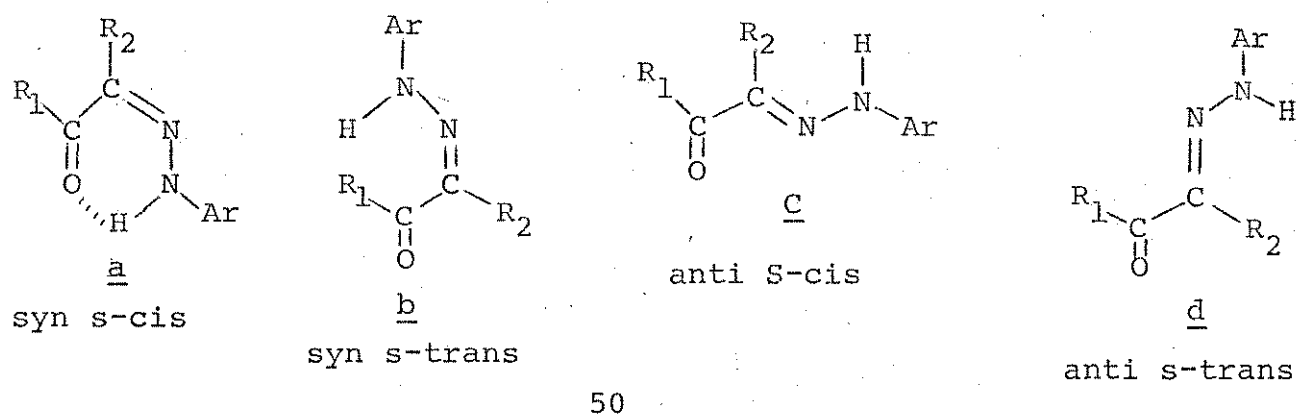
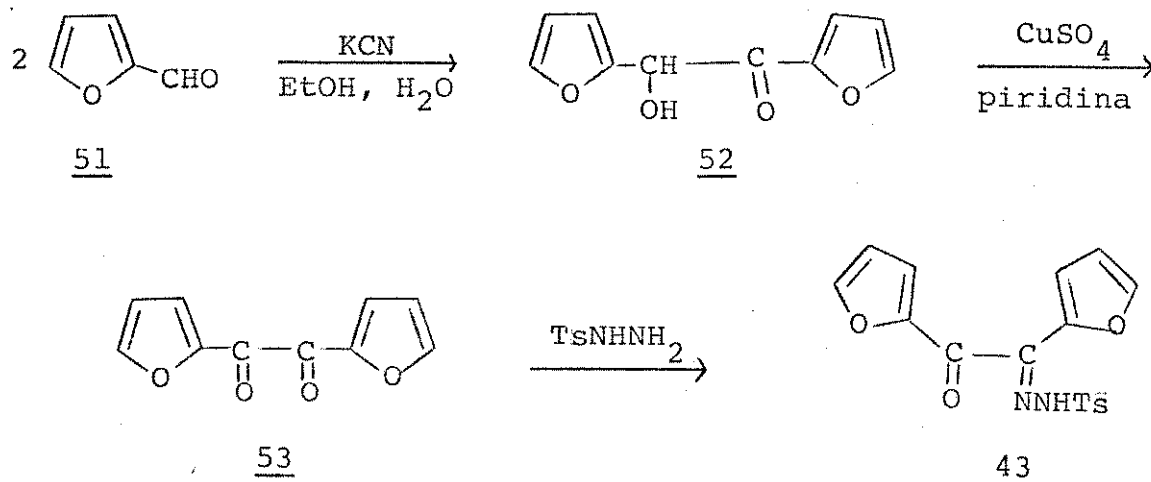


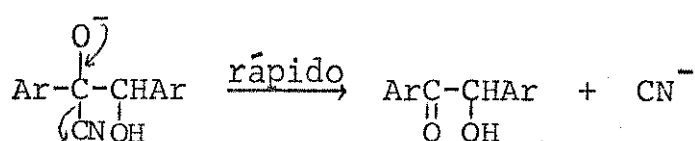
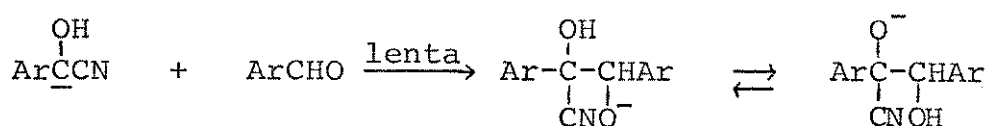
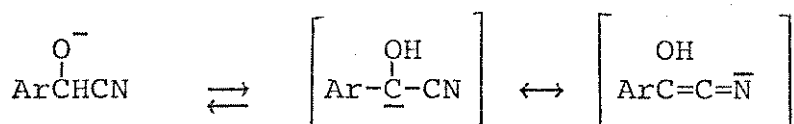
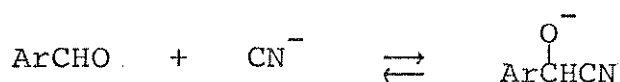
Fig. 4. Formas prováveis para α -cetonitrofenilhidrazonas (50).

B. Monotosilhidrazona de furila (43)

A monotosilhidrazona de furila (43), ainda não conhecida na literatura, foi preparada como mostra a sequência abaixo:



A primeira etapa utiliza o íon cianeto como catalisador na condensação "benzoina". Esta reação é bem conhecida e foi extensivamente estudada.²³ Como a velocidade da reação depende da concentração do íon cianeto e do quadrado da concentração da furfural (51), o seguinte mecanismo é, geralmente, aceito.²³



Em seguida, a furoina (52) é convertida à furila (53) via oxidação com o íon cuprico na presença de piridina.

A reação de furila (53) com tosilhidrazina (34) apresentou algumas dificuldades devido à insolubilidade de 53 em metanol e a instabilidade da tosilhidrazona formada (43), em solução. Depois de várias tentativas, um rendimento razoável da monotosilhidrazona de furila (43) foi obtido usando benzeno como solvente.

Composto 43 é um sólido amarelo com um ponto de fusão entre 131 e 135°C (com decomposição). Seu espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 4) contém todas as bandas esperadas para uma α-cetotosilhidrazona (Tabela 2). Seu espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 5) apresenta algumas diferenças quando comparado à monotosilhidrazona de benzila (42). Por exemplo, o espectro do composto 43 não varia com tempo. Também, o deslocamento químico do proton do grupo N-H é δ10,1 para a monotosilhidrazona de furila (43, Tabela 4) vs. δ8,3 para a monotosilhidrazona de benzila (42, Tabela 3). Considerando estas diferenças, nos conclui-

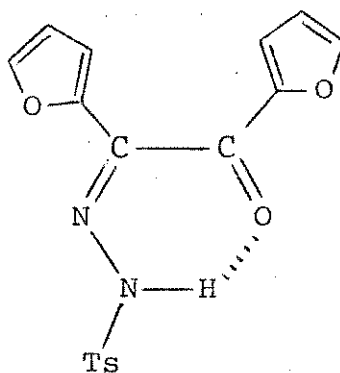
43

Tabela 4. Análise do espectro de rmp da monotosilhidrazona de furila (43).

Absorções (δ)	Protons correspondentes ²⁰
2,4 (3H, s)	
6,5 (2H, q)	
7,1-8,0 (8H, m)	prótons aromaticos
10,1 (1H, s) desaparece com adição de D ₂ O	N-H

Solvente: CDCl₃

Referencia interna: TMS

s - banda simples

q - banda quádrupla

m - banda múltipla

mos que provavelmente o composto 43 existe na forma "syn - cis", isso é, a forma quelada em solução.

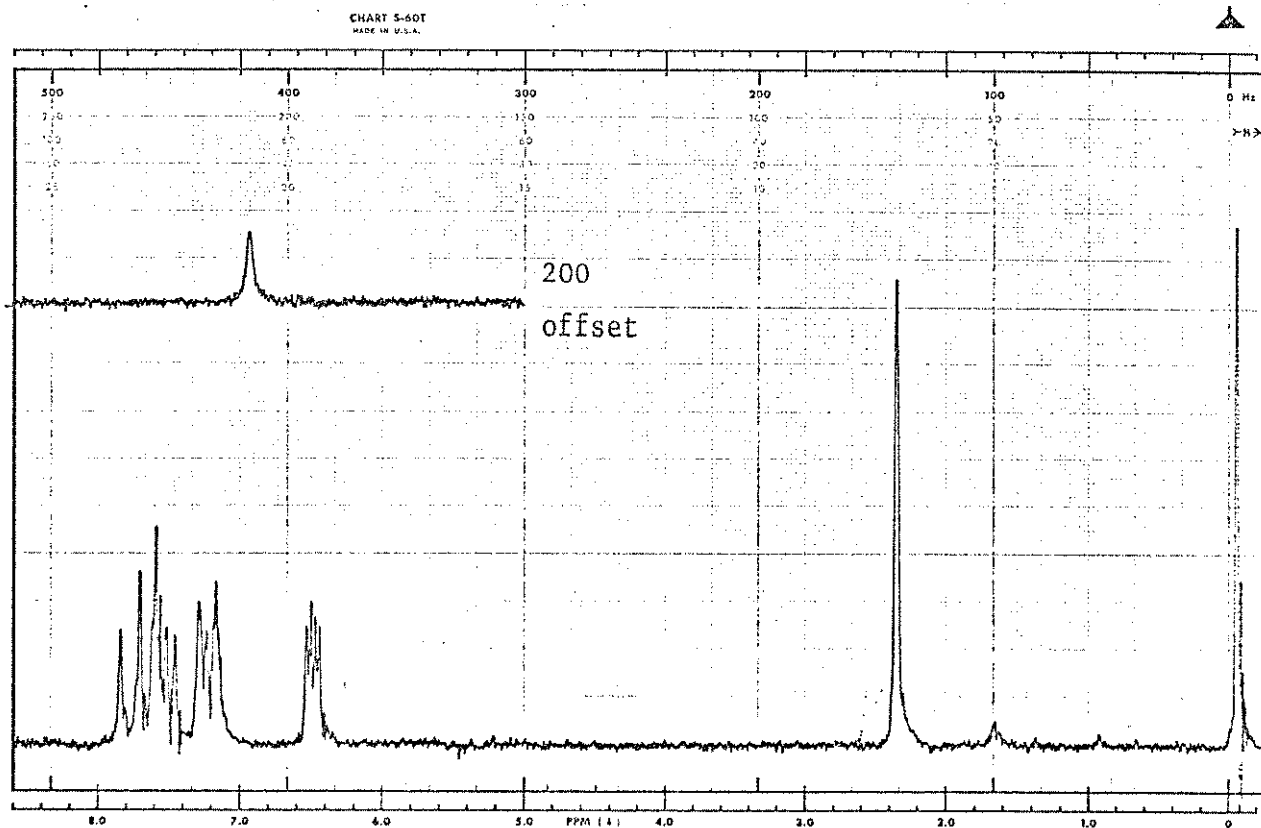
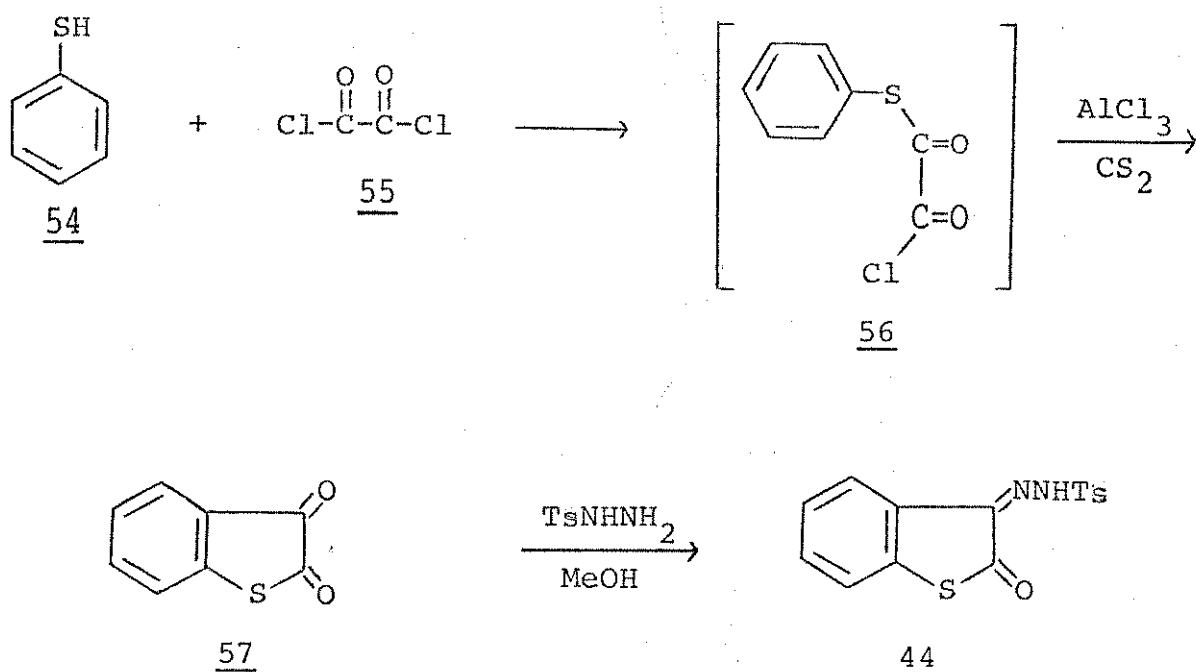


Fig. 5. Espectro de rmp de monotosilhidrazona de furila (43) em CDCl_3 .

C. 3-Tosilhidrazona de tioisatina (44)

Para formar a 3-tosilhidrazona de tioisatina (44) aproveitou-se do fato que muitas moléculas covalentes contendo um par de eletrons não-compartilhado sobre enxofre agem como nucleófilos fortes. Deslocamentos por enxofre são usualmente rápidos devida a baixa basicidade da espécie enxofre. Consequentemente, não há muito problema com eliminação como uma reação secundária. Tiois são capazes de reagir através de substituições nucleofílicas com com-

postos carbonílicos.²⁴ Portanto, a reação de tiofenol (54) com cloreto de oxalila (55) formou o intermediário (56) por substituição nucleofilica. Em seguida, uma acilação intramolecular do tipo Friedels-Craft produziu o sistema heterocíclico tioisatina (57)²⁵ cuja reação com tosilhidrazina (34) formou o composto 44 desejado.

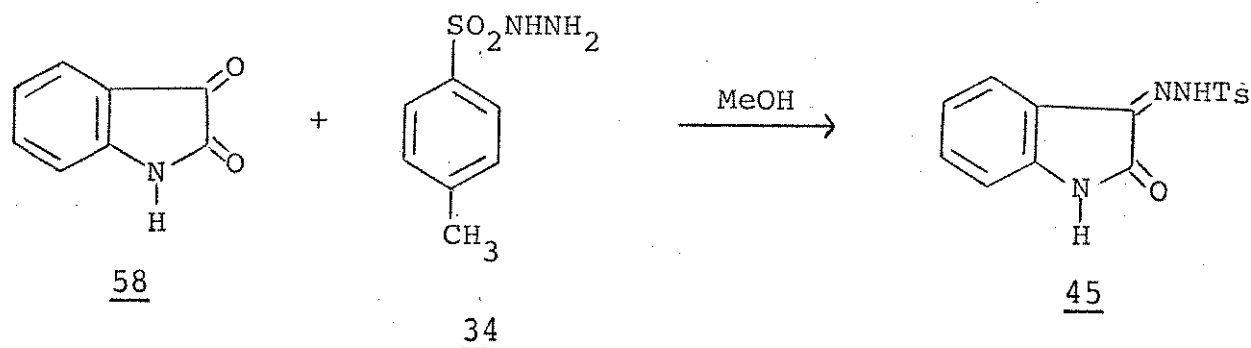


O ponto de fusão da 3-tosilhidrazona de tioisatina (44) é $163-169^\circ\text{C}$ com decomposição. O espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 6) contém as bandas esperadas para uma α -cetotosilhidrazona como mostrado na Tabela 2.

D. 3-Tosilhidrazona de isatina (45)

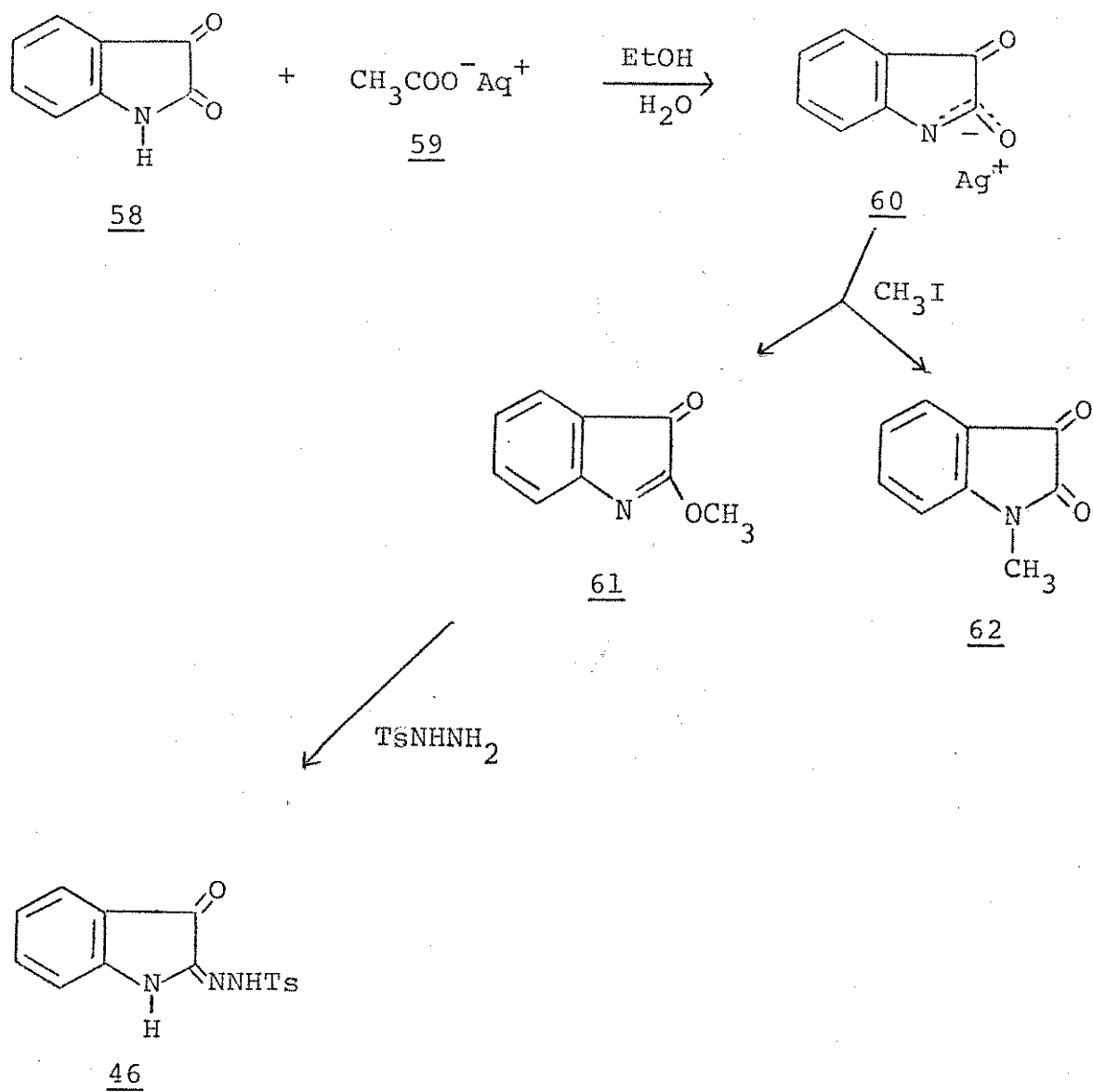
A 3-tosilhidrazona de isatina (45) foi preparada pelo método de Cava, Little e Napier a partir de isatina (58) e tosilhidrazina (34)²⁶. O produto precipitou da mistura de reação como um sólido amarelo que após recristalização apresentou o ponto de fusão igual a $188-200^\circ\text{C}$ (com decomposição). O espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 8) está coerente com uma α -cetotosil-

hidrazona apresentando uma absorção na região de estiramento do grupo carbonílico (1710 cm^{-1}) e as duas absorções de estiramento do grupo sulfonila (1370 e 1165 cm^{-1}) como mostra a Tabela 2.



E. 2-Tosilhidrazona de isatina (46)

O grupo carbonílico na posição dois da isatina (58) é pouco reativo por ser do tipo lactama. Então, para formar a 2-tosilhidrazona de isatina (46) foi necessário transformar o grupo cetona na posição dois de isatina (58) num outro grupo mais ativo do que a carbonila na posição três. Portanto, usando o método de Moriconi e Murray²⁷, o sal de prata de isatina (60) foi preparado a partir da reação de isatina (58) com acetato de prata (59). No composto 60, a carga negativa é deslocizada entre o nitrogenio e o oxigenio. Em consequência disso, a metilação deste sal (60) produziu 2-metoxi-3H-indol (61) e N-metilisatina (62), os produtos de O-metilação e N-metilação. Foi necessário separar estes dois compostos antes de proceder com a última etapa. Finalmente, a reação de 2-metoxi-3H-indol (61) com tosilhidrazina (34) deu o composto 46. Esta sequencia de reações é dada abaixo. O ponto de fusão ($189\text{-}190^\circ\text{C}$, dec.) e o espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 9, Tabela 2) estão de acordo com a literatura.²⁷

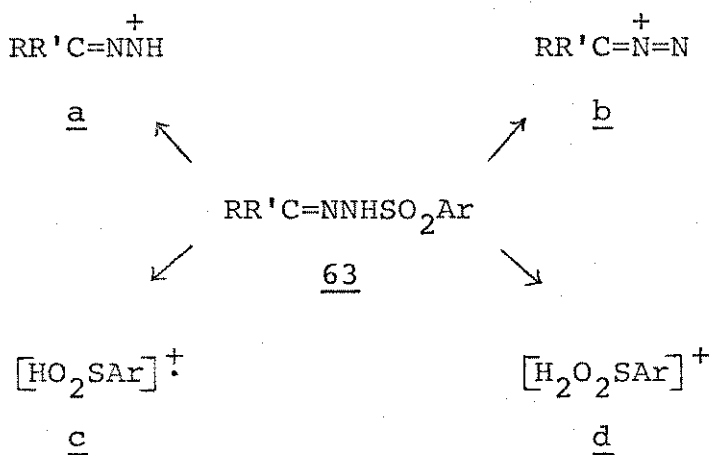


IV. ESPECTROS DE MASSA DAS α -CETOTOSILHIDRAZONAS
ESTUDADAS (42 - 46)

Os espectros de massa de sulfonilhidrazonas simples já foram estudados.²⁸ Em geral, as sulfonilhidrazonas de benzeno e p-tolueno (63) dão íons moleculares cujas clivagens na ligação N-S produzem quatro espécies (a até d):

- (a) íon do composto diazo protonado
- (b) íon do composto diazo
- (c) íon do ácido sulfínico
- (d) íon do ácido sulfínico protonado.

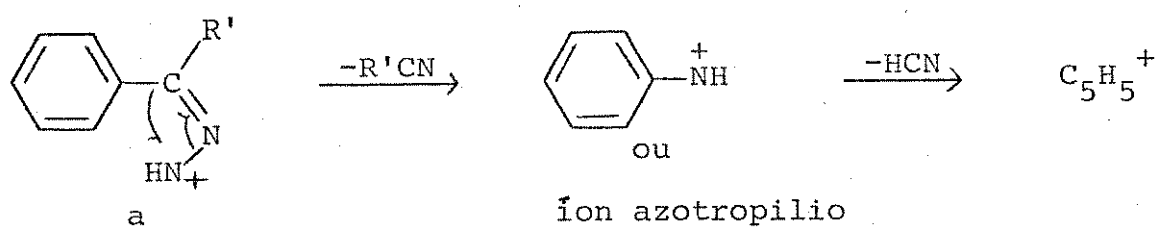
O íon d, contendo dois átomos de hidrogenio transferidos, se forma preferencialmente ao c quando um dos grupos R ou R' do composto 63 é um grupo alquila com hidrogenio no átomo de carbono α .



Para as sulfonilhidrazonas aromáticas (63, R = C₆H₅; R' = H, D, CH₃, C₆H₅), o íon b simplesmente elimina a molécula de nitrogenio; mas o íon a rearranja com saída de uma molécula de nitrila (R'-CN).

Pelo que sabemos, os espectros de massa de α -cetotosilhidrazonas não foram estudados ainda. Portanto, nos decidimos estudar os espectros de massa dos compostos 42 até 46 usando o es-

pectrometro de massa Finnigan 1015 S/L.



O espectro de massa de monotosilhidrazona de benzila (42, Fig. 6) não mostra um íon molecular e os picos correspondentes ao íon diazo protonado (m/e 223) e o íon diazo (m/e 222) são de muita baixa intensidade. Os fragmentos principais são M^+-184 (m/e 194),

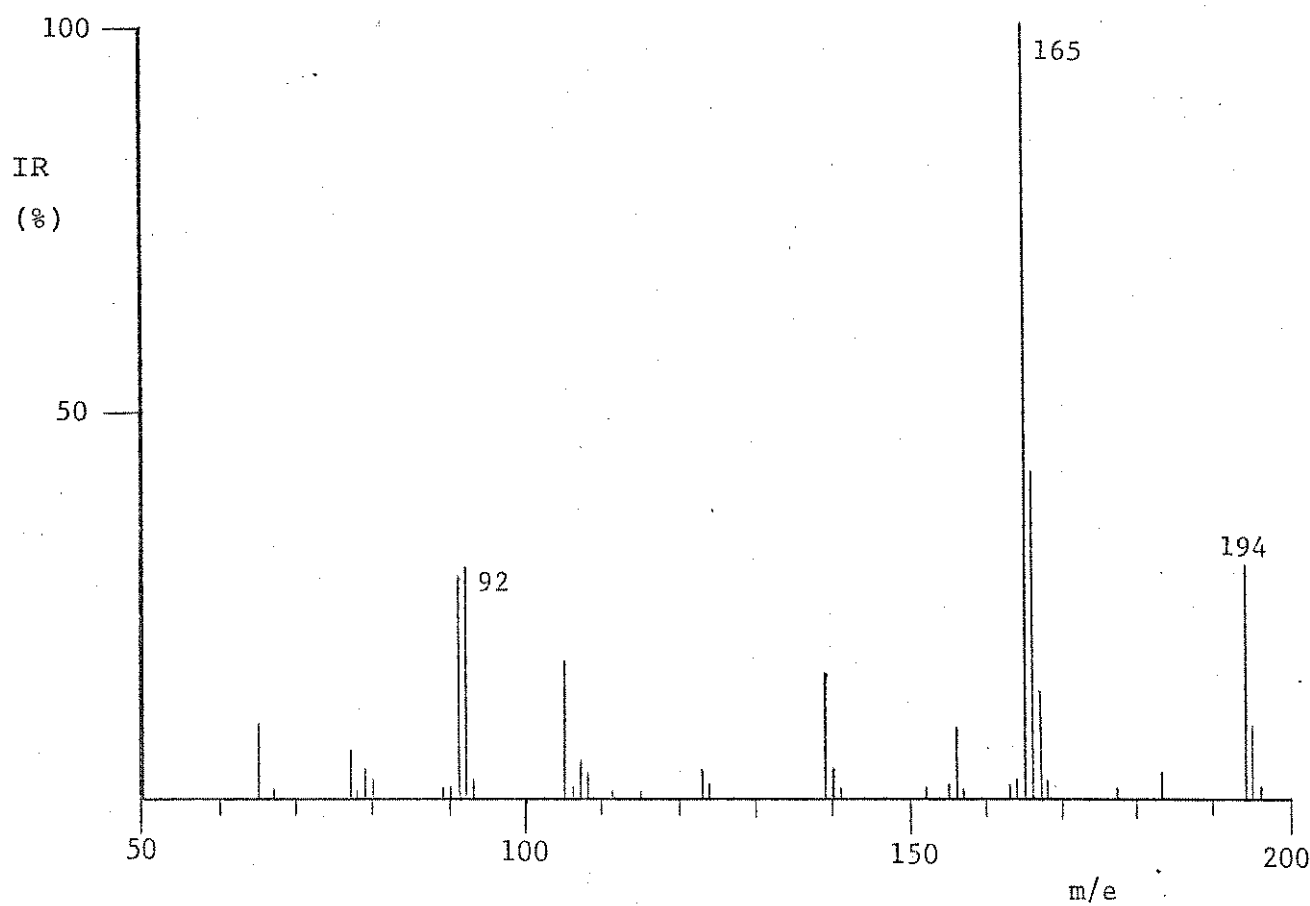
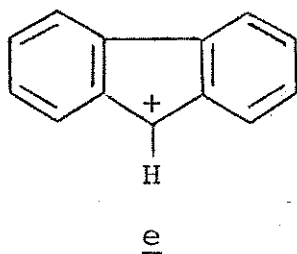


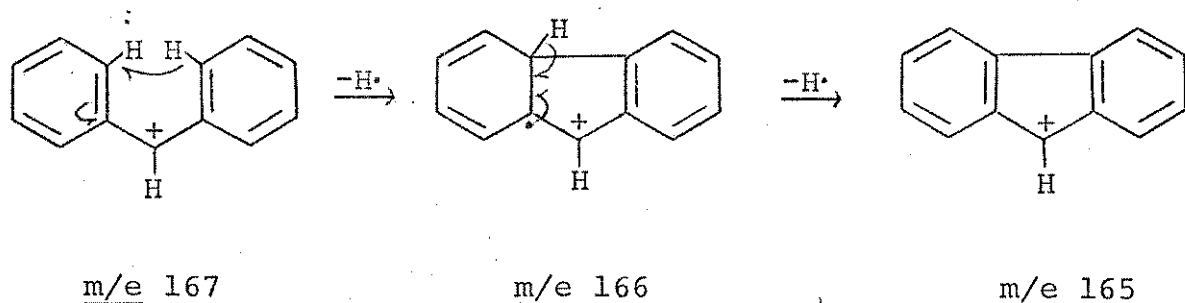
Fig. 6. Espectro de massa de monotosilhidrazona de benzila (42), 20 eV.

$M^+ - 212$ (m/e 166), $M^+ - 213$ (m/e 165, pico base), $M^+ - 273$ (m/e 105), $M^+ - 286$ (m/e 92) e $M^+ - 287$ (m/e 91). Os quatro primeiros picos representam a decomposição subsequente dos ions em m/e 223 e m/e 222 como mostrado no Esquema 1. Os picos em m/e 92 e m/e 91 resultam da decomposição da porção p-toluenosulfonila da molécula.

A grande intensidade do pico de m/e 165 é provavelmente devido à alta estabilidade do íon correspondente. Uma estrutura muito provável para este íon é o cation fluorenilo (e). Neste íon a carga positiva pode ser deslocalizada na molécula inteira.

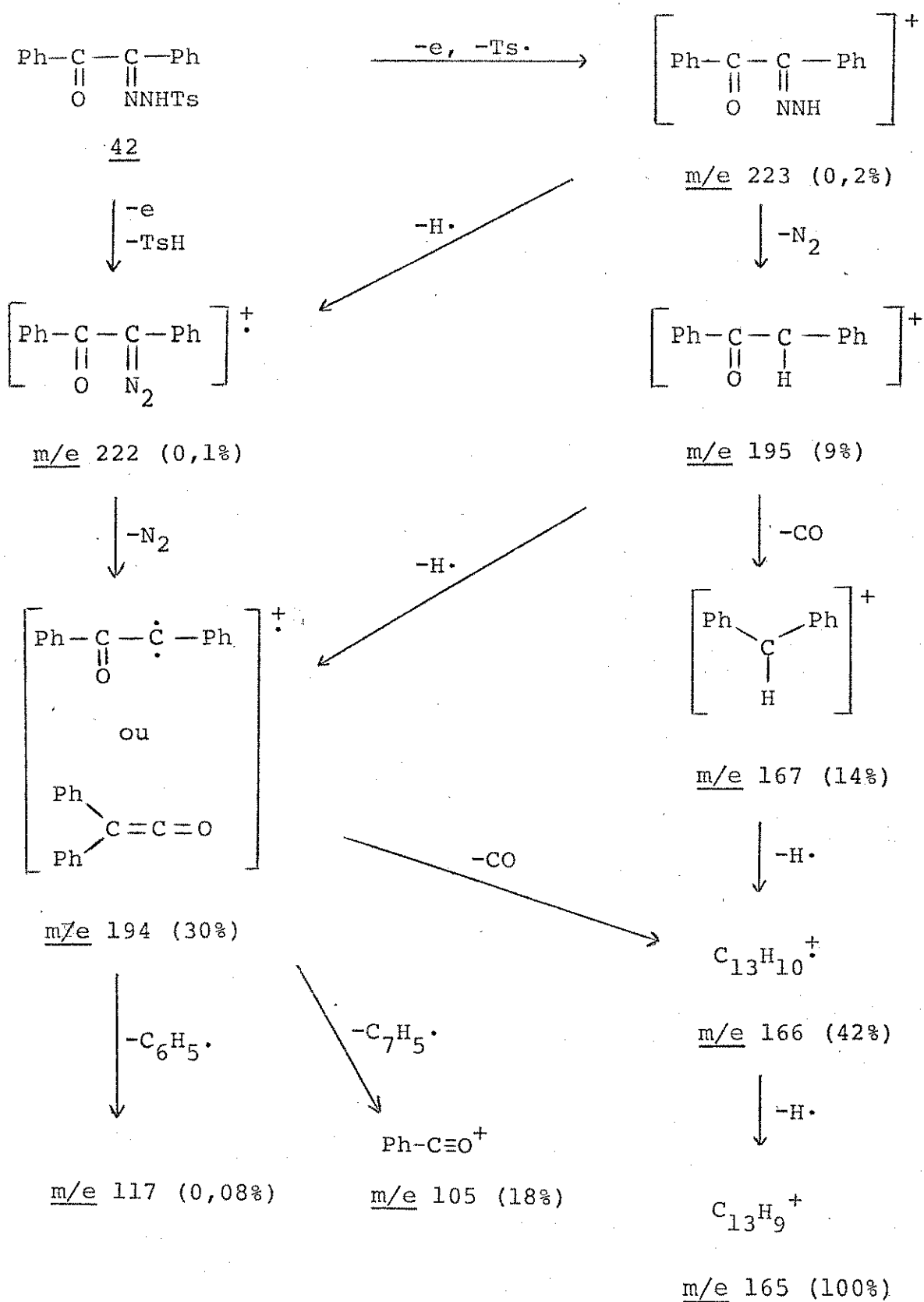


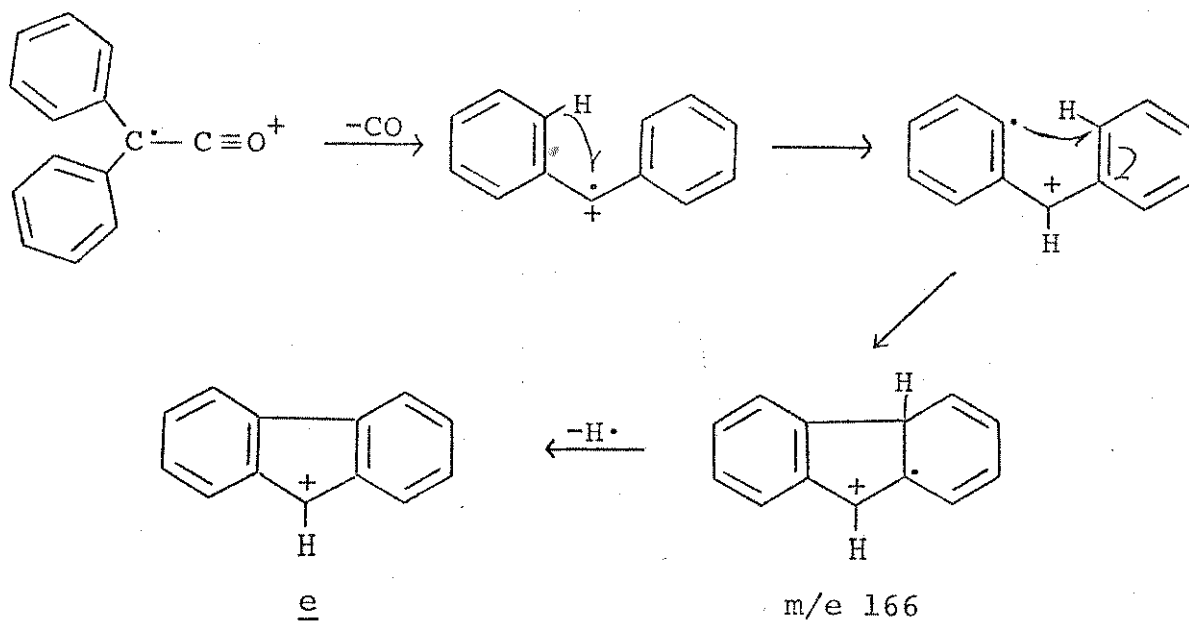
Um mecanismo possível para a formação do cation fluorenilo é o seguinte:



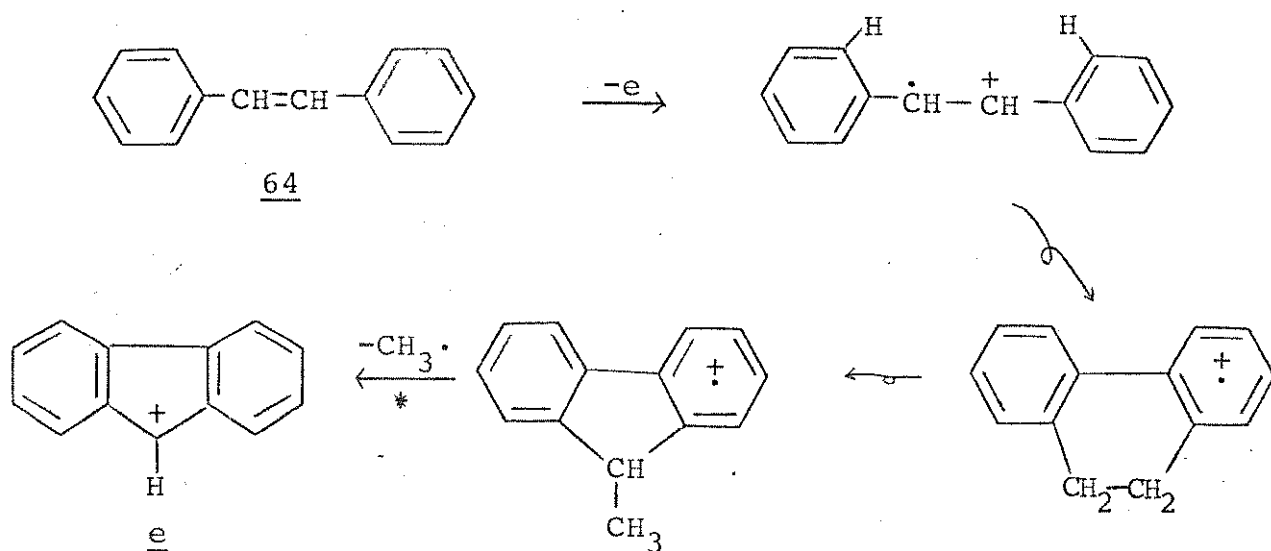
Uma outra possibilidade é:

Esquema 1

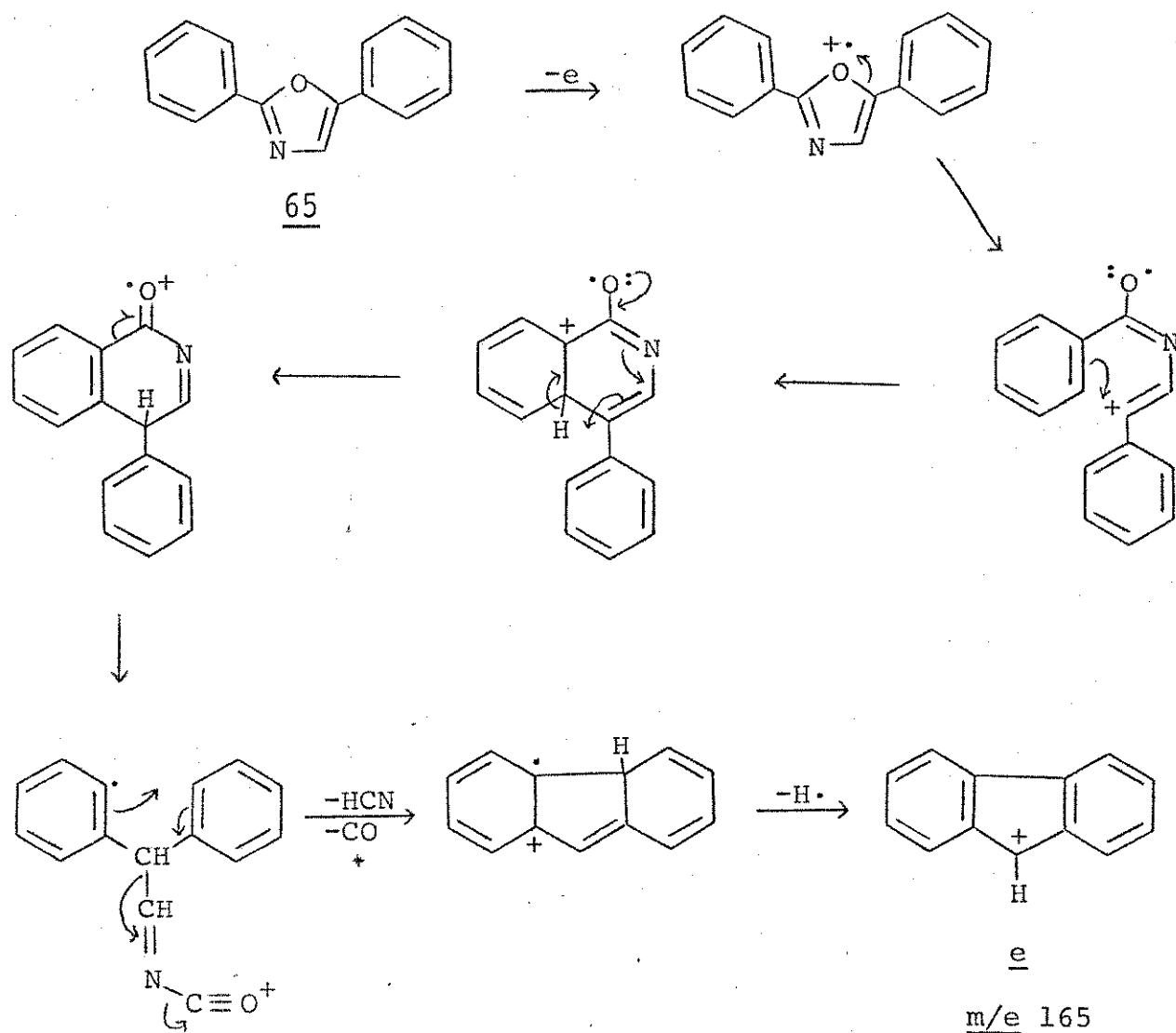




A formação de um íon de m/e 165 com a estrutura postulada (e) já foi observada em muitos sistemas que contêm grupos fenilas favoravelmente localizados. Por exemplo, stilbeno (64) exhibe relativamente pouca fragmentação. O fragmento mais notável a 70 eV corresponde à perda de um radical metila (40% abundancia relativa). Estudos com stilbeno marcado com o isótopo de deuterio mostraram²⁹ que um dos grupos C-H central junto com um átomo de hidrogenio-ortho de um ou outro anel é eliminado neste processo. A seguinte racionalização foi proposta:



Um outro exemplo é o sistema 2,5-difeniloxazola (65)³⁰ cujo espectro de massa tem como pico base o íon molecular, e o fragmento formado pela perda sucessiva de monóxido de carbono, cianeto de hidrogênio e um átomo de hidrogênio como o único fragmento em abundância. Este espectro foi explicado da seguinte maneira:



O espectro de massa de monotosilhidrazona de furila (43, Fig. 7) também não mostra um íon molecular. Os fragmentos que correspondem ao íon diazo protonado (m/e 203) e ao íon diazo (m/e 202) são de baixa intensidade como no espectro de monotosilhidrazona de benzila (42). Os fragmentos principais são M^+-183 (m/e 175), M^+-211 (m/e 147), M^+-240 (m/e 118), M^+-251 (m/e 107, pico base),

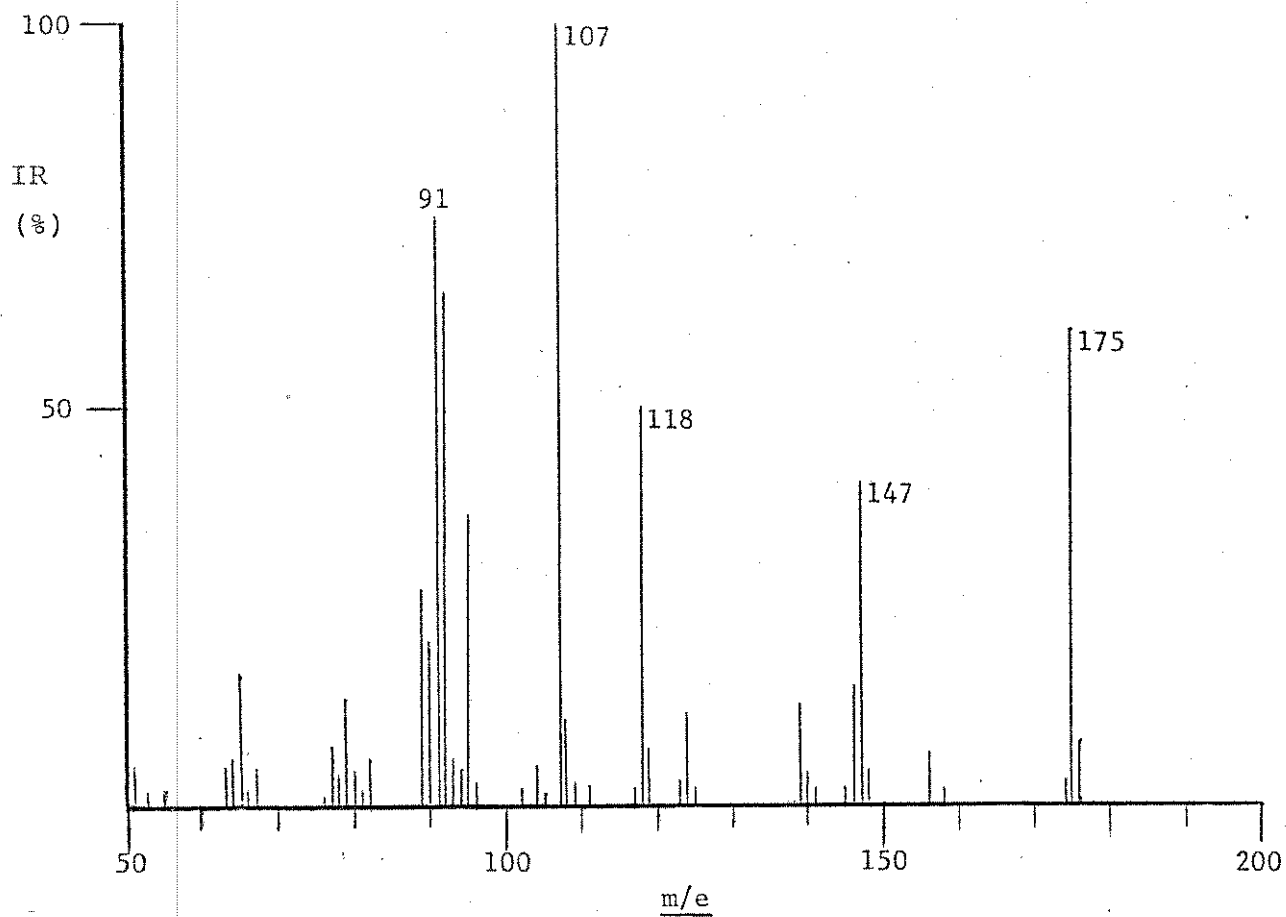
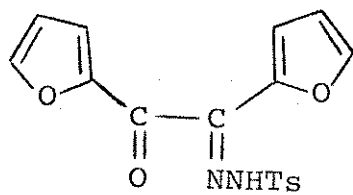


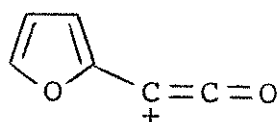
Fig. 7. Espectro de massa de monotosilhidrazona de furila (43), 20 eV.



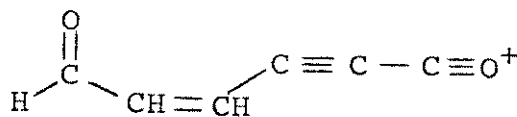
43

$M^+ - 263$ (m/e 95), $M^+ - 266$ (m/e 92), $M^+ - 267$ (m/e 91) e $M^+ - 269$ (m/e 89). O pico de m/e 175 representa a perda de uma molécula de nitrogénio do íon diazo protonado (m/e 203). Todos os outros picos com a exceção de m/e 92 e 91 podem resultar da decomposição do íon de m/e 175 como mostra o Esquema 2.

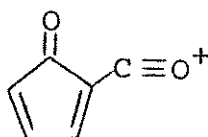
O íon de m/e 107, o pico base no espectro pode ter uma estrutura como f que representa o íon ceteno formado pelo rearranjo de Wolff seguido pela perda de um radical de furano ou pela eliminação de uma molécula neutra de furano do íon em m/e 175.



f

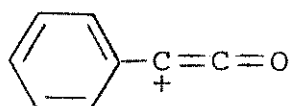


g



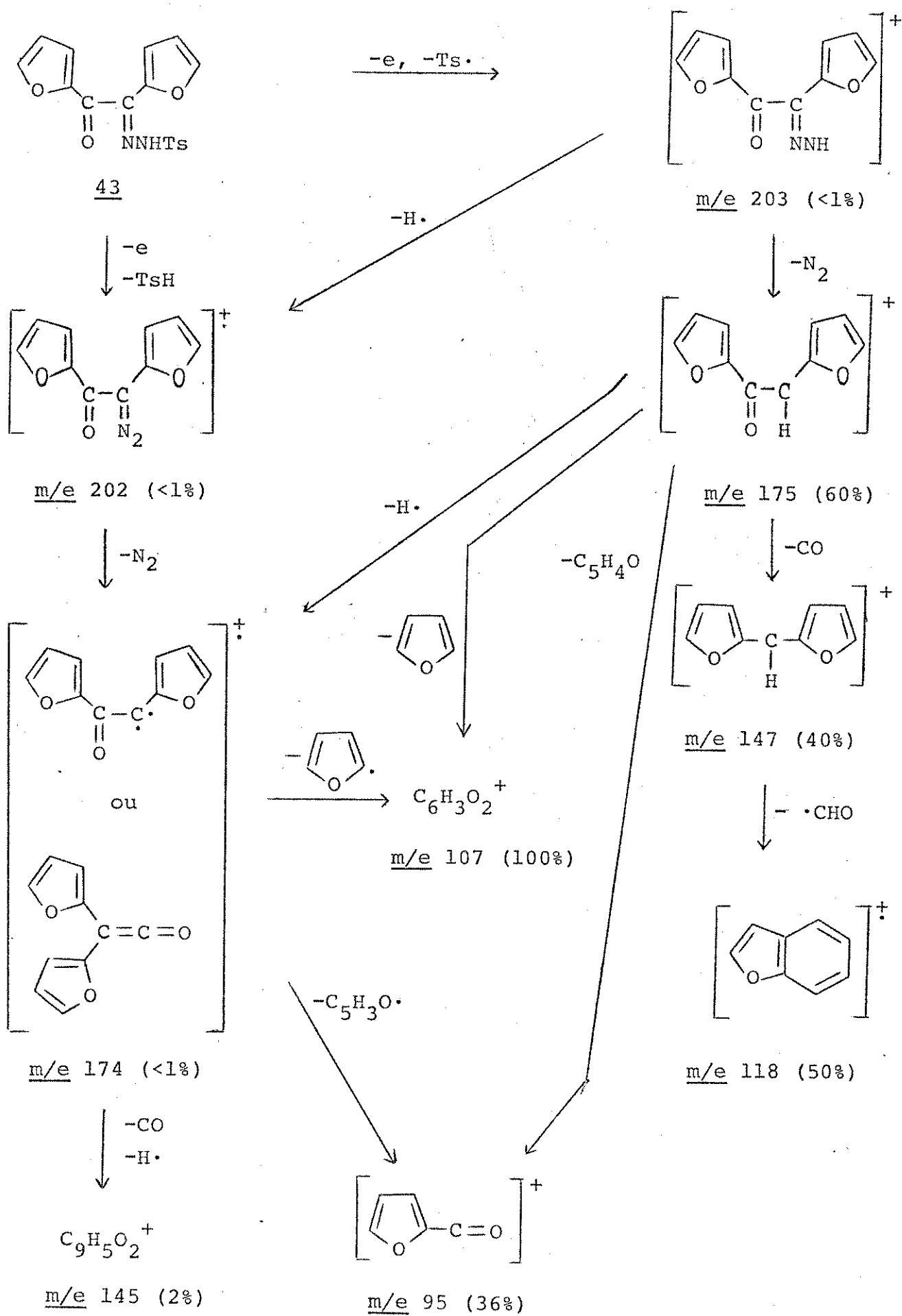
h

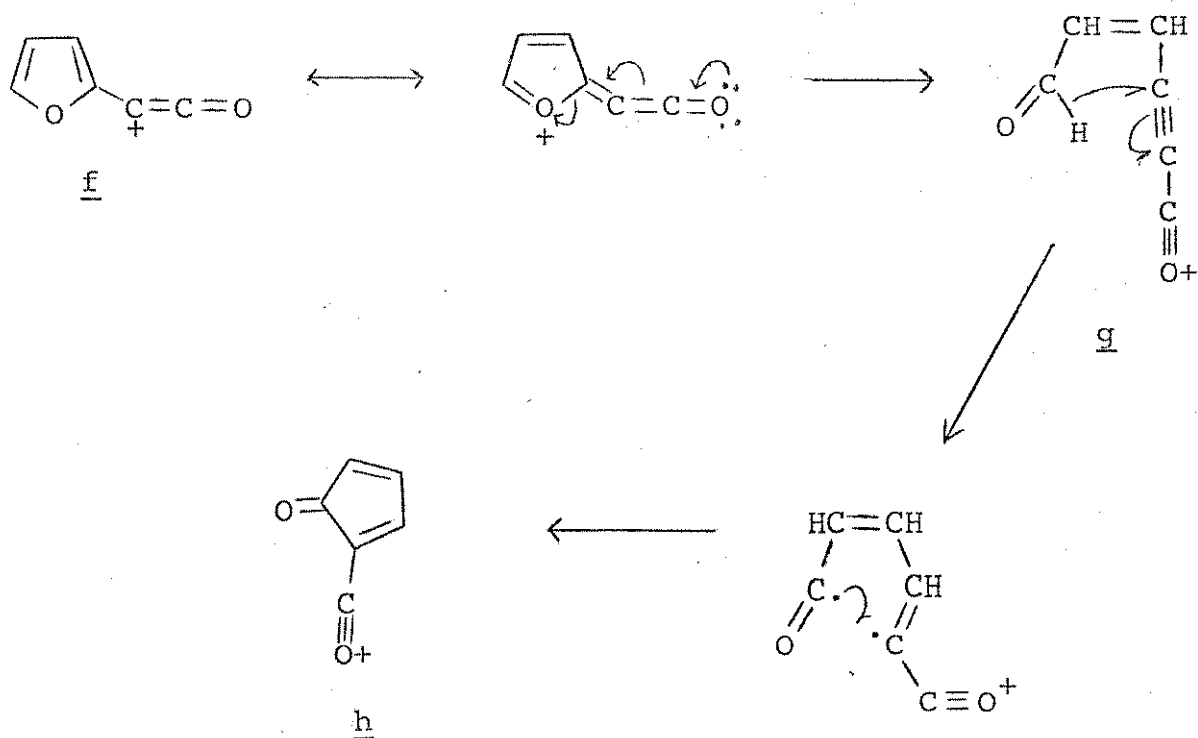
É interessante notar que o espectro de massa da monotosilhidrazona de benzila (42) não mostra um fragmento análogo (i) sendo em m/e 117. Talvez, este fato seja uma indicação de que a formação do íon de m/e 107 no composto 43 requer a abertura do anel furânico para ser estável. Este processo seria muito mais favorável para o anel furânico do que para o anel benzênico. Para esta razão nos propomos que o íon de m/e 107 no espectro de massa de monotosilhidrazona de furano tenha uma das estruturas g-h, as quais podem se formar através do seguinte mecanismo:



i

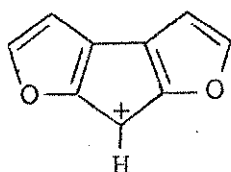
Esquema 2





Não é possível prever a estrutura correta para o íon de m/e 107. As estruturas g e h entretanto, parecem ser razoáveis por dois motivos. Primeiro, há muita deslocalização da carga positiva nestes íons. Segundo, é fácil racionalizar a formação deles.

A intensidade do fragmento que corresponde a $M^+ - 213$ (m/e 145); análogo a m/e 165, o pico base no caso da monotosilhidrazona de benzila (42); é muito baixa (2%). Se a estrutura do íon de m/e



j

145 no composto 43 também fôr análoga à estrutura do íon de m/e 165 no composto 42, ou seja a estrutura j; seria fácil explicar a baixa intensidade deste fragmento. Esta estrutura está sob muita tensão por ser três anéis de cinco membros condensados.

Os fragmentos principais no espectro de massa de 3-tosilhidrazona de tioisatina (44, Fig. 8) são $M^+ - 155$ (m/e 177), $M^+ - 156$

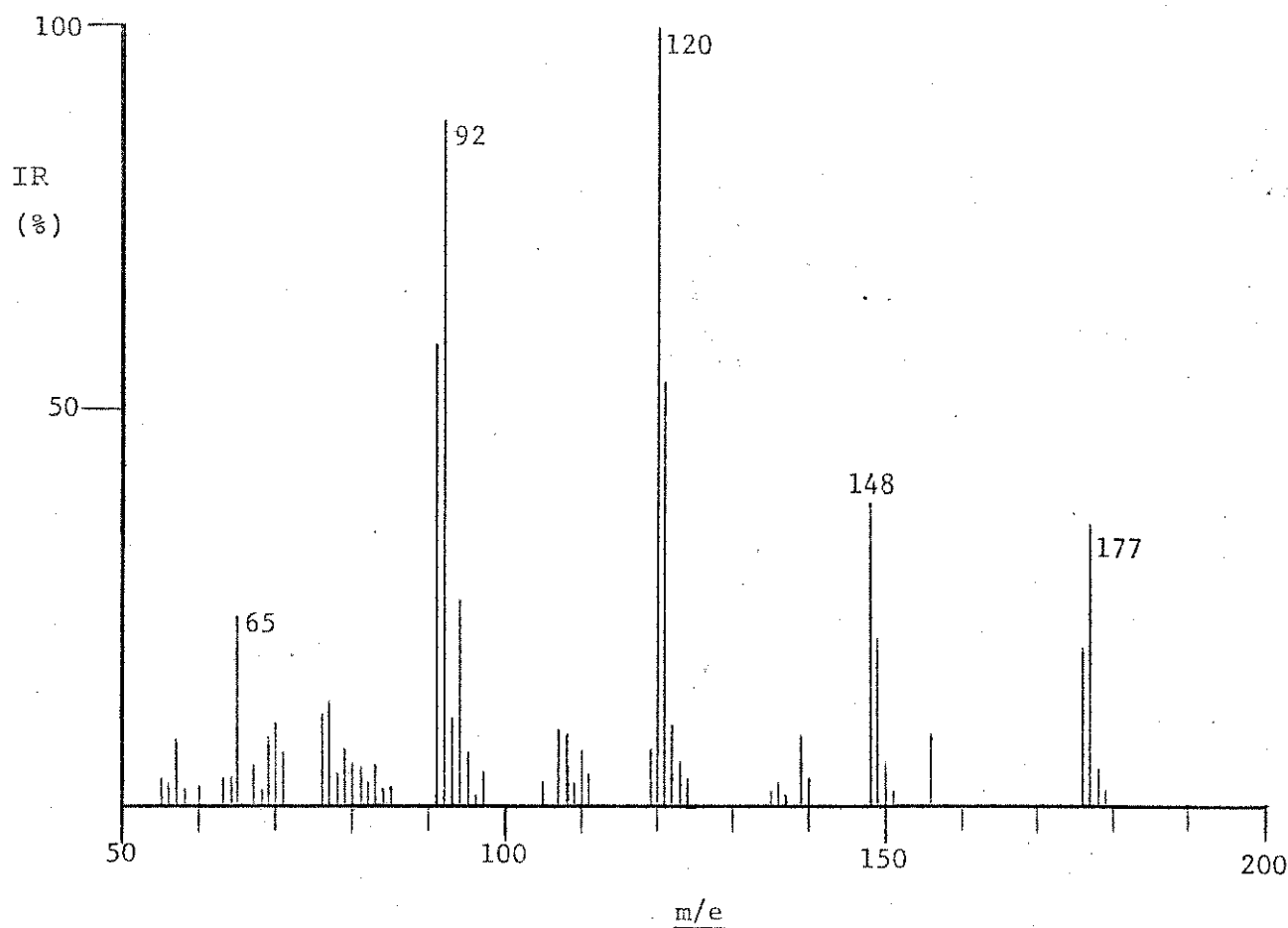
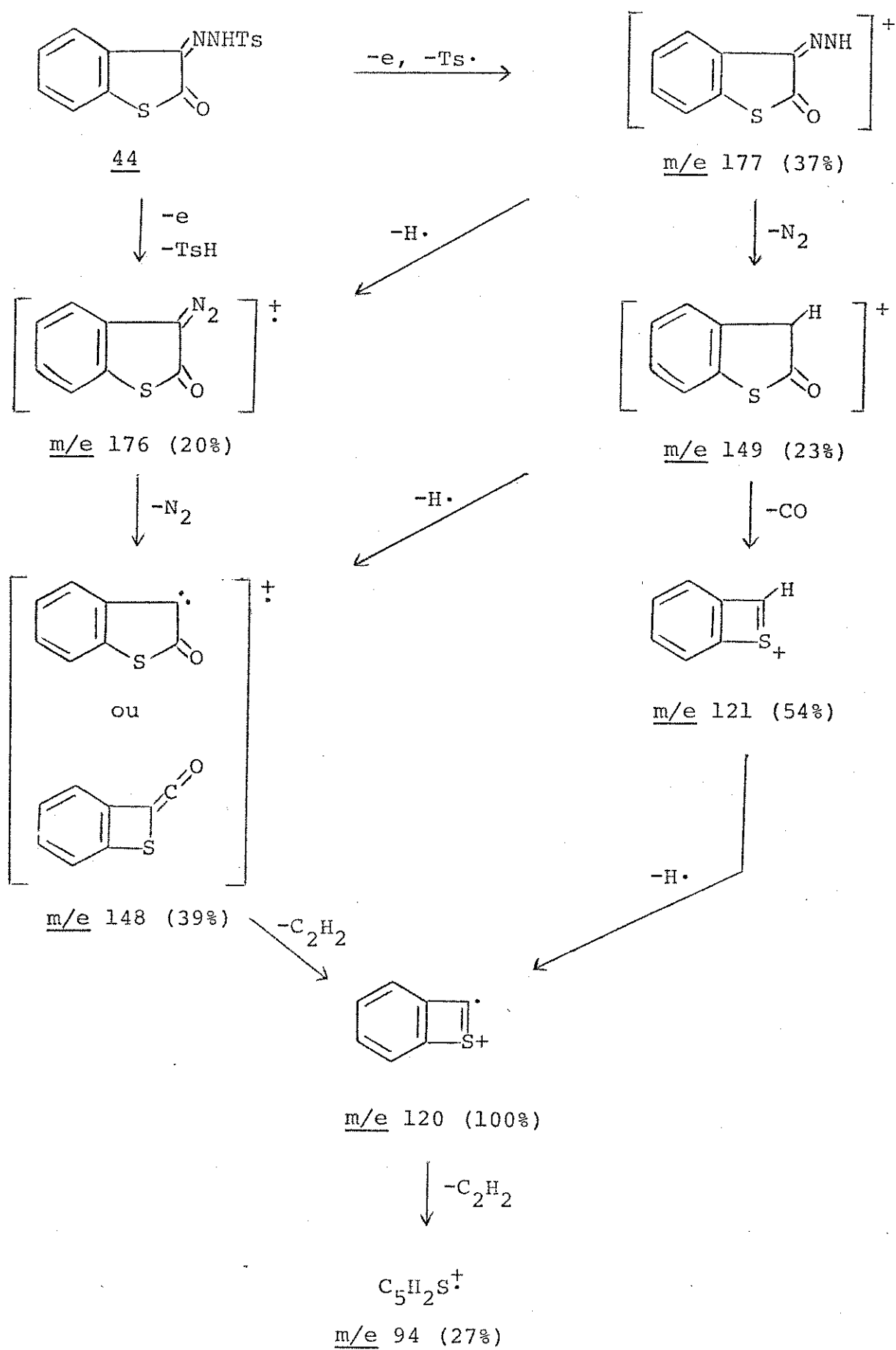


Fig. 8. Espectro de massa de 3-tosilhidrazona de tioisatina (44), 20 eV.

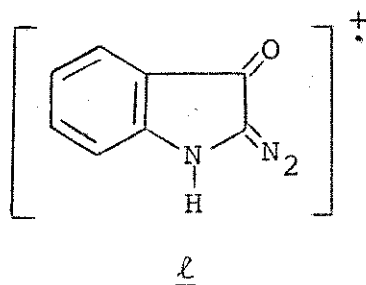
(m/e 176), M^+-183 (m/e 149), M^+-184 (m/e 148), M^+-211 (m/e 121), M^+-212 (m/e 120), M^+-238 (m/e 94), M^+-240 (m/e 92), M^+-241 (m/e 91) e M^+-267 (m/e 65). De novo se verifica a ausencia do íon molecular. Mas neste caso os íons diazo protonado (m/e 177) e diazo (m/e 176) têm uma intensidade relativamente alta. Talvez, isto se ja um reflexo da maior estabilidade destes íons na estrutura cíclica em comparação com os compostos discutidos anteriormente. As decomposições subsequentes resultam da perda de N_2 e CO dos íons m/e 177 e m/e 176 com o pico base em m/e 120. Uma interpretação deste espectro de massa é dada no Esquema 3.

Esquema 3



Comparando o espectro de massa do composto 44 com o espectro de massa de 3-tosilhidrazona de isatina (45, Fig. 9) podemos ver que os dois são análogos. O espectro de massa do composto 45 também tem os fragmentos principais M^+-155 (m/e 160), M^+-156 (m/e 159), M^+-183 (m/e 132), M^+-184 (m/e 131), M^+-211 (m/e 104), M^+-212 (m/e 103). Outros fragmentos importantes são M^+-223 (m/e 92), M^+-224 (m/e 91), M^+-238 (m/e 77), M^+-239 (m/e 76) e M^+-250 (m/e 65). O Esquema 4 fornece uma análise desta fragmentação. A comparação dos Esquemas 3 e 4, mostra que as diferenças nos espectros ocorrem depois do fragmento M^+-212 devido à diferença nos heteroátomos.

O espectro de massa de 2-tosilhidrazona de isatina (46), o isomero posicional do composto 45, é apresentado na Figura 10. Os espectros de compostos 45 e 46 são semelhantes. As diferenças mais notáveis estão na faixa de massa entre m/e 131 e m/e 160. O composto 46 não mostra um íon de m/e 159 correspondente ao diazo



(46). Talvez, a ausência deste fragmento seja uma indicação da própria instabilidade da diazocetona ($M^+ = 159$). Até agora, tentativas para preparar a 2-diazocetona de isatina (66) falharam^{27,31} enquanto a 3-diazocetona de isatina (67) é facilmente formada.

Pode ser, então, que a ausência deste fragmento não seja uma simples coincidência.

Nos não vimos nenhuma especulação referente à natureza *in* definida da 2-diazocetona de isatina (66). É possível que a capacidade do nitrogenio do anel doar carga negativa ao grupo diazo na posição dois, possa instabilizar o composto. Usualmente, se costuma explicar a estabilidade das diazocetonas pela seguinte esta-

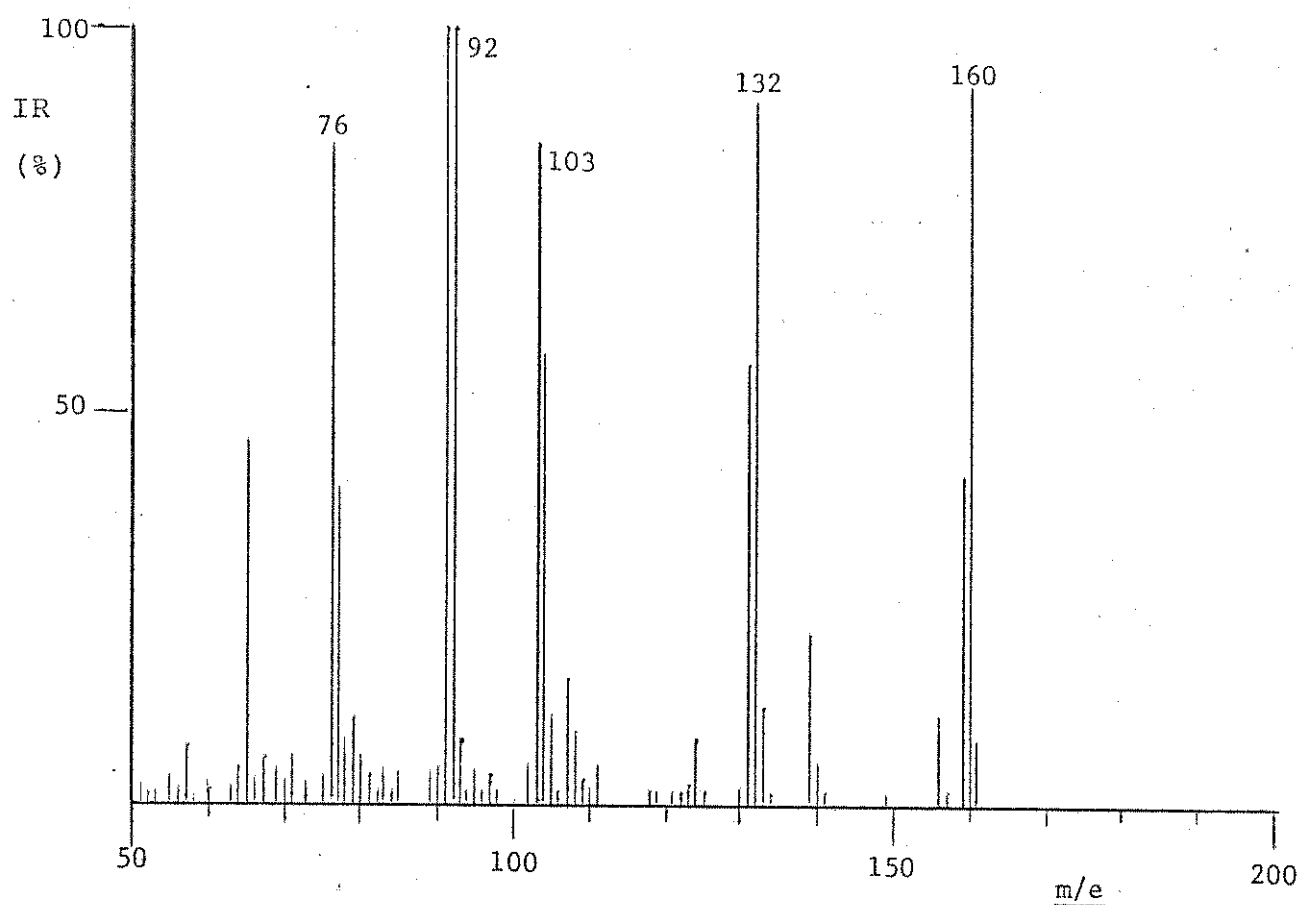


Fig. 9. Espectro de massa de 3-tosilhidrazona de isatina (45), 20eV.

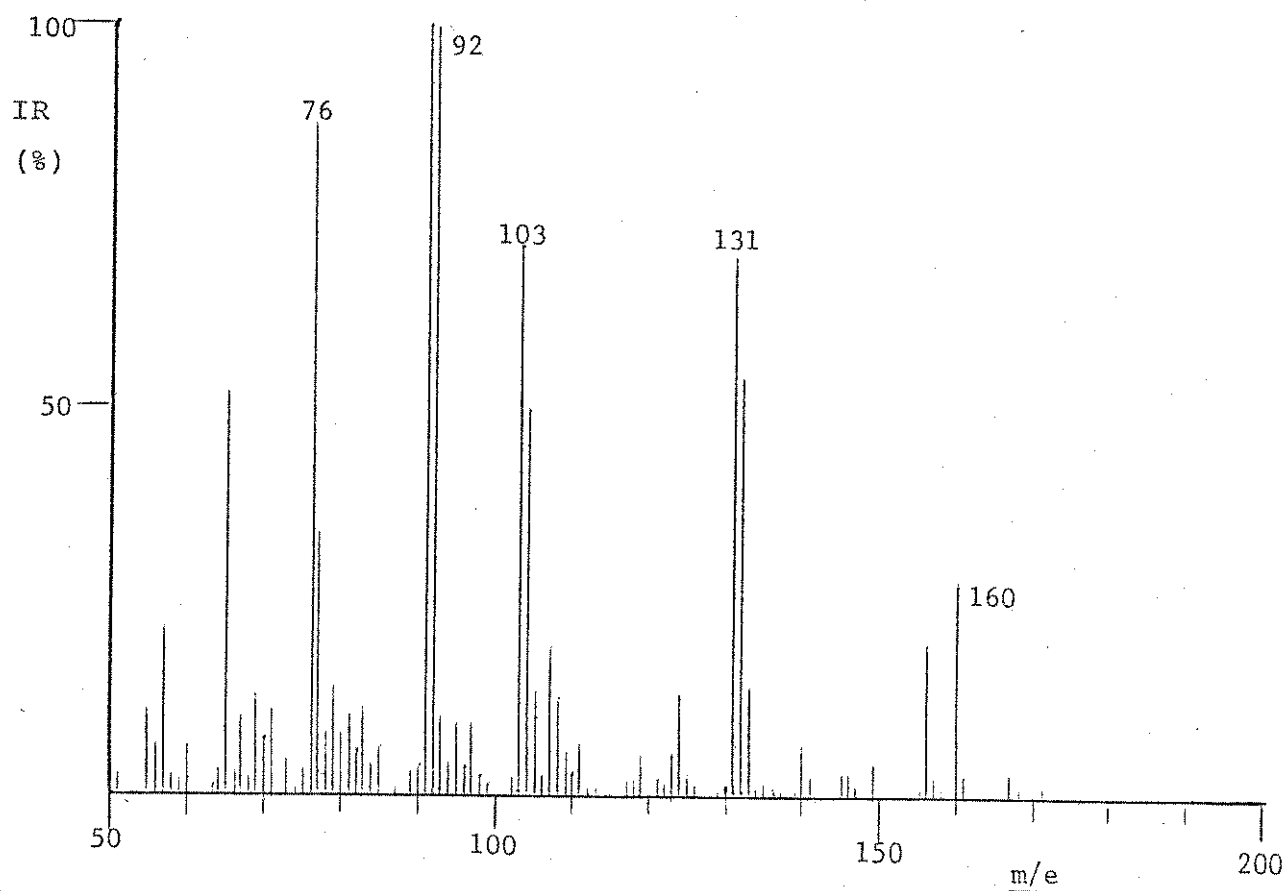
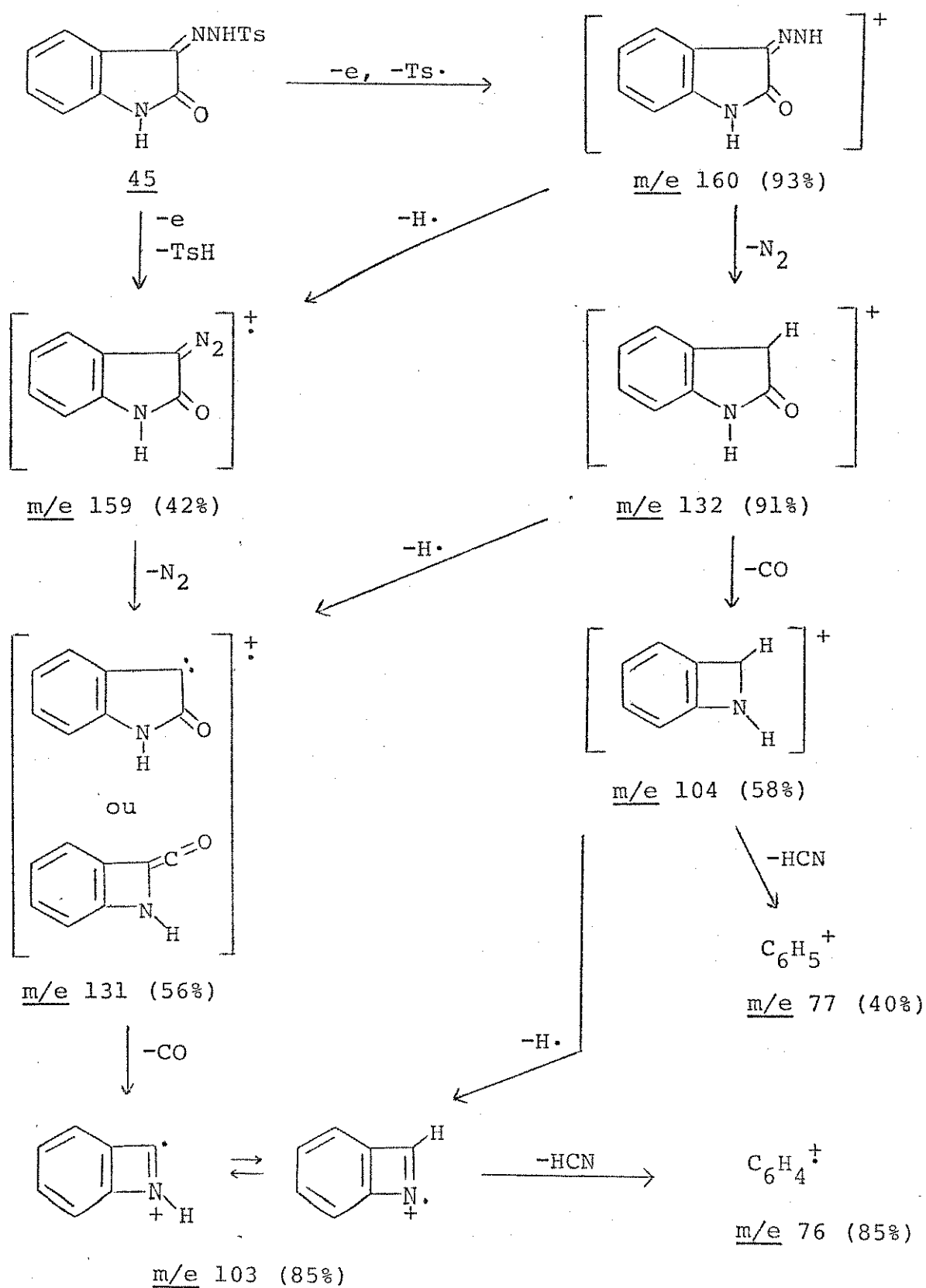
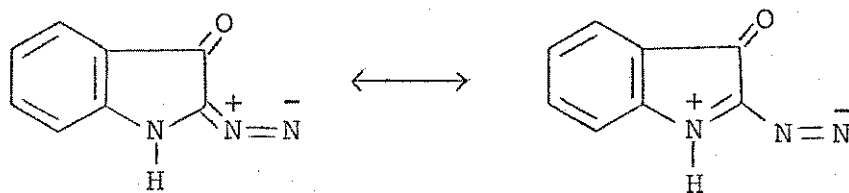


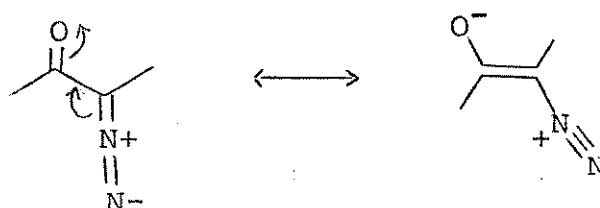
Fig. 10. Espectro de massa de 2-tosilhidrazona de isatina (46), 20eV.

Esquema 4

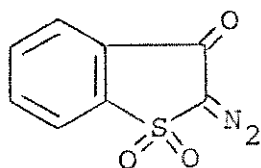
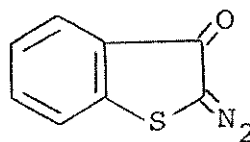


66

bilização de ressonância:



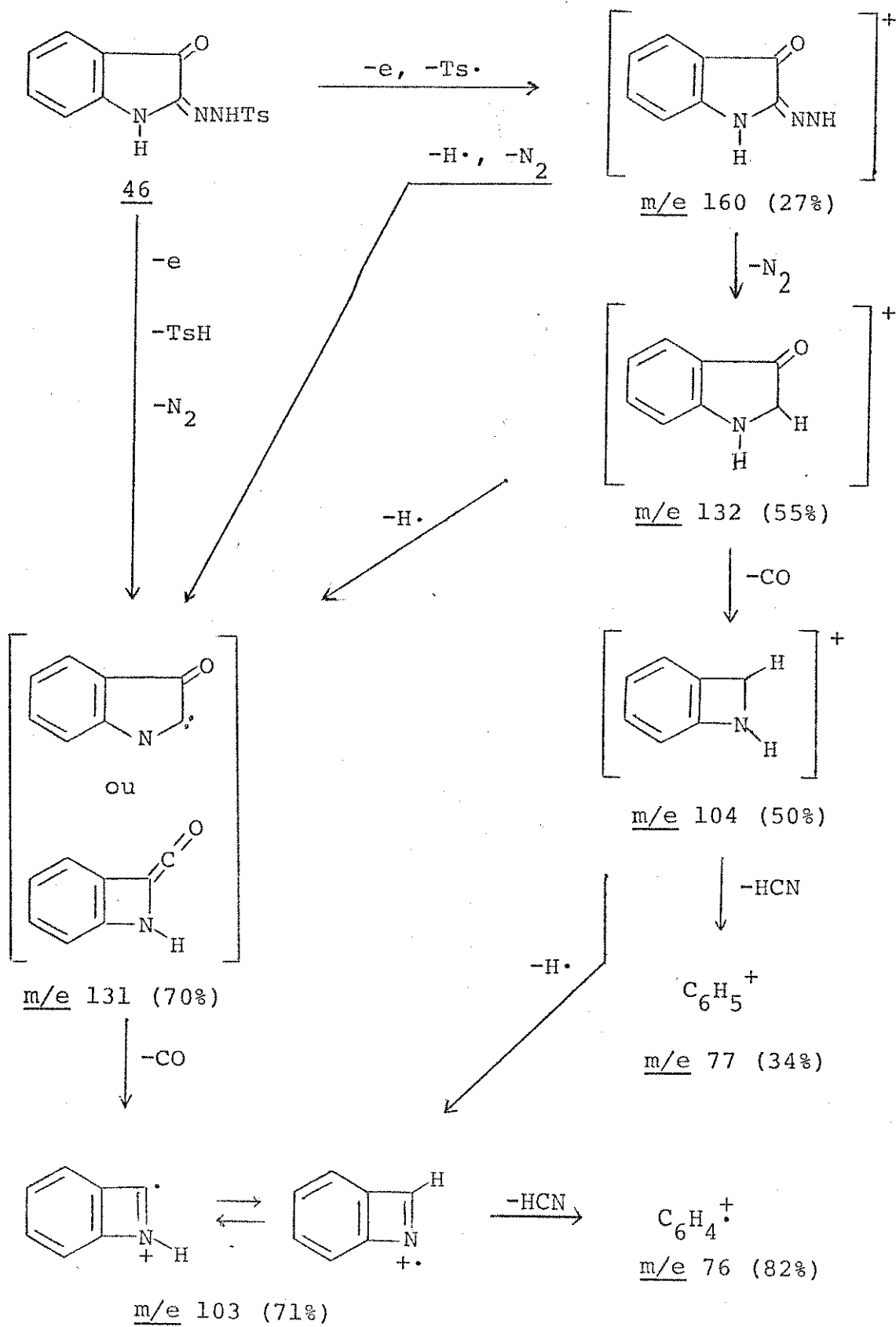
na qual a carga negativa é deslocalizada pelo sistema inteiro. Talvez, o oposto diminua a estabilidade. Pode ser que este argumento possa também explicar o fato de que embora o composto 68 seja conhecido,³¹ o composto 69 nunca foi preparado.

6869

Voltando aos espectros de massa de compostos 45 e 46, nota-se uma diferença grande nas intensidades relativas dos íons de m/e 160 e m/e 132 e 131. Talvez novamente isto possa ser explicado pela estabilidade relativa dos íons. O Esquema 5 mostra a fragmentação proposta para 2-tosilhidrazona de isatina (46).

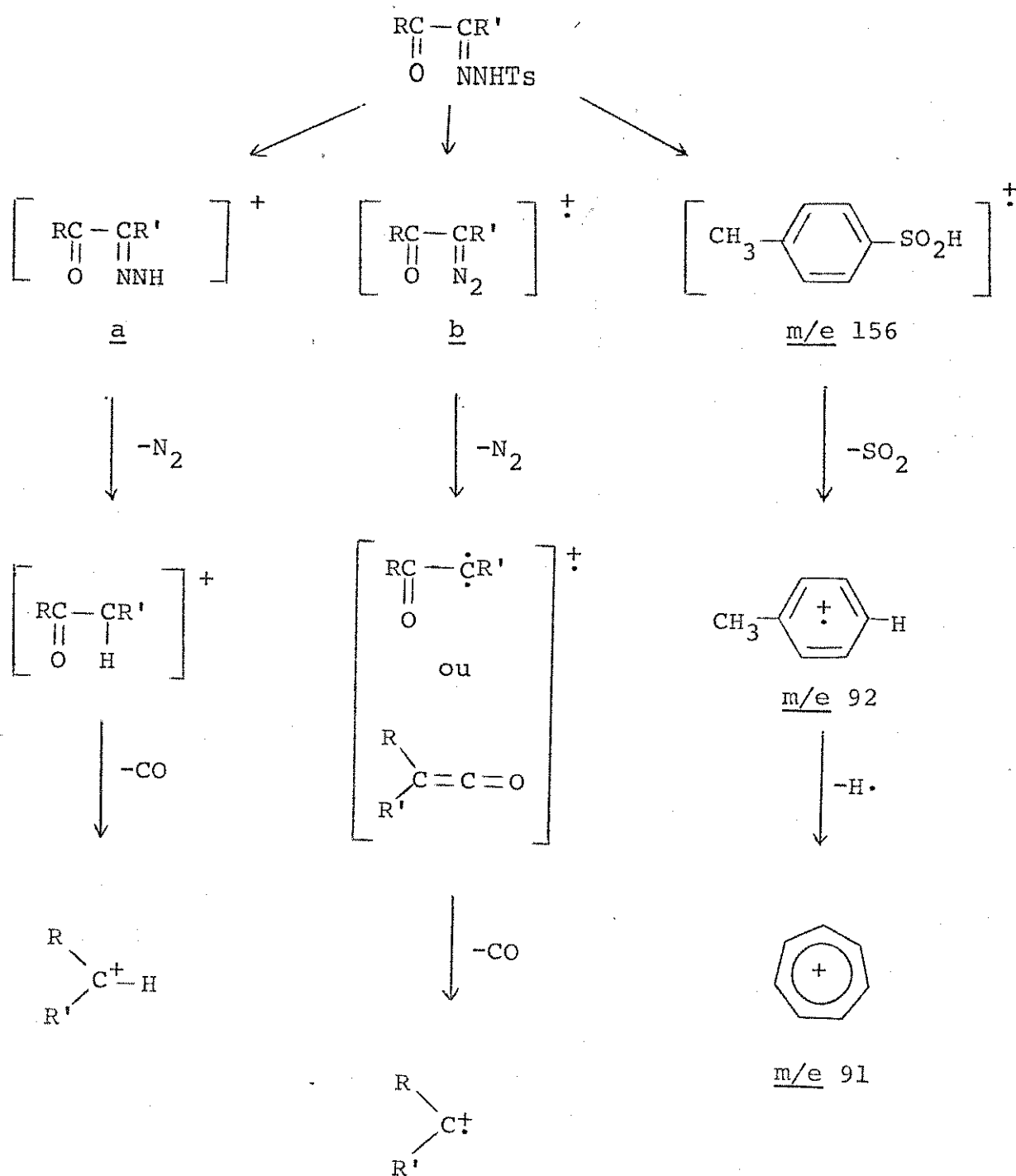
Resumindo, podemos ver que nenhum dos espectros de massa destas α -cetotosilhidrazonas apresenta um pico molecular. Mas apesar disso, a fragmentação é suficientemente característica para

Esquema 5



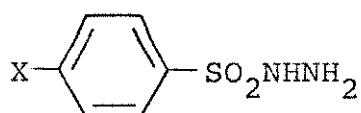
ser útil na identificação destes compostos. Em geral, a fragmentação de todos os compostos pode ser explicada pela decomposição dos íons diazo protonado (a), diazo (b) e o íon ácido sulfinico (c). Estas observações estão resumidas no Esquema 6.

Esquema 6



V. O ESPECTRO DE MASSA E A PIRÓLISE DE TOSILHIDRAZINA

Recentemente foi publicado na literatura um trabalho tratando do estudo dos espectros de massa de benzenosulfonilhidrazinas (70).³² Os autores constataram que os principais fragmentos destas substancias sob um impacto de eletrons de 70 eV são: M^+-30 , M^+-31 , M^+-94 , M^+-95 e os picos em m/e 64, 31, 30 e 29.



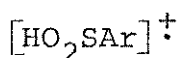
70 X = Br, H, CH₃, OCH₃

No caso de tosilhidrazina (34 = 70, X = CH₃). Entretanto, nós observamos que o fragmento correspondente a M^+-31 (m/e 155) e o pico em m/e 64 apresentam intensidades relativas de apenas 3,0% e 6% respectivamente. Os principais fragmentos desta substancia sob um impacto de eletrons de 70 eV são: M^+-29 , M^+-47 , M^+-94 , M^+-95 e os picos em m/e 156, 65, 31, 30 e 29. O Esquema 7 mostra nossa racionalização da fragmentação deste composto (34) no espectrometro de massa. O espectro é dado na Figura 11.

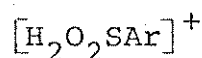
Voltando à discussão sobre os espectros de massa de tosilhidrazonas simples (63), foi notado²⁸ que o íon d é formado preferencialmente ao íon c quando um dos grupos R ou R' contem um hidrogenio no átomo de carbono α (R ou R' = CHR"R'''). Se o grupo arila (Ar) fôr igual a tolueno, daí o íon d corresponde ao fragmento em m/e 157 e o íon c ao fragmento em m/e 156.



63



c



d

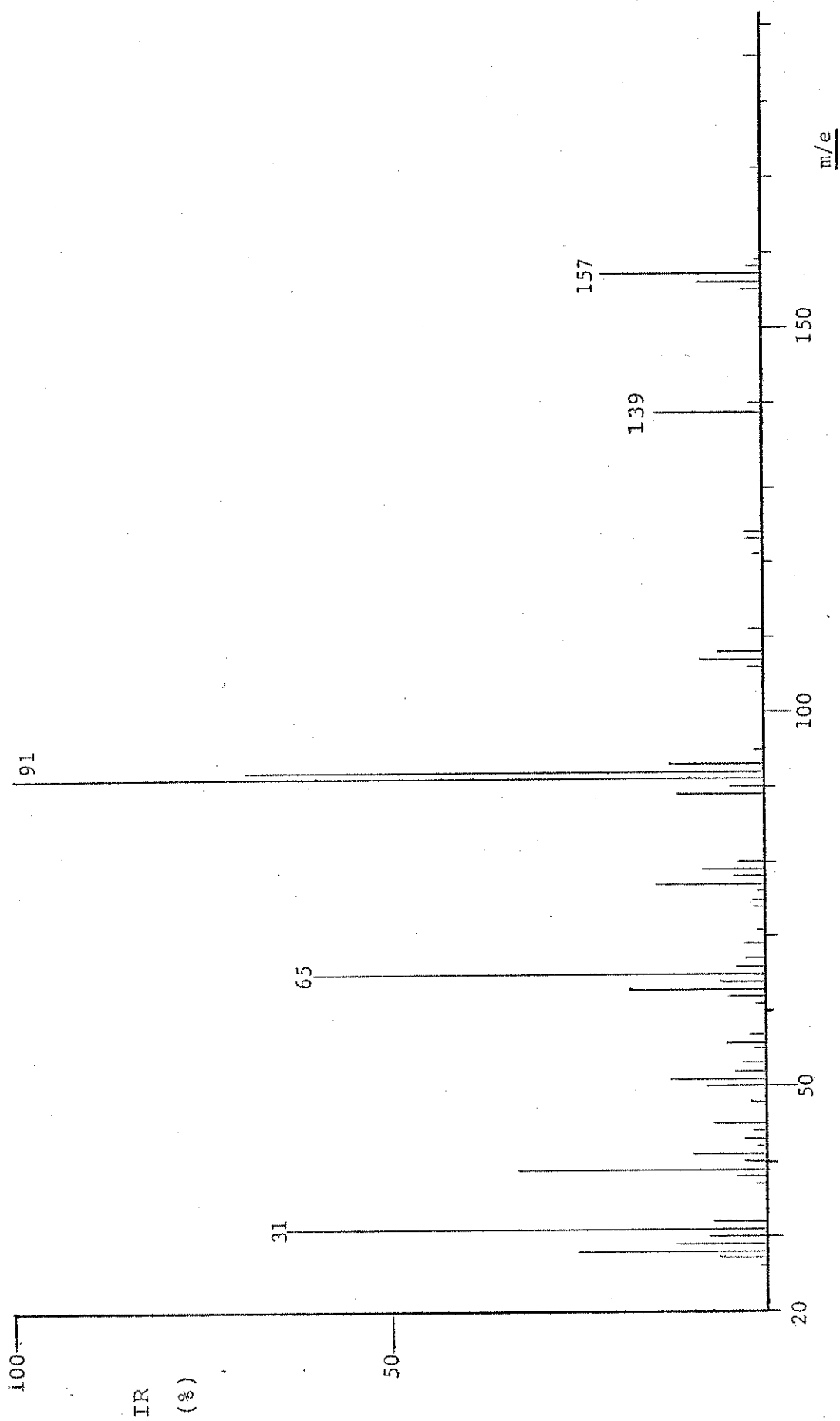
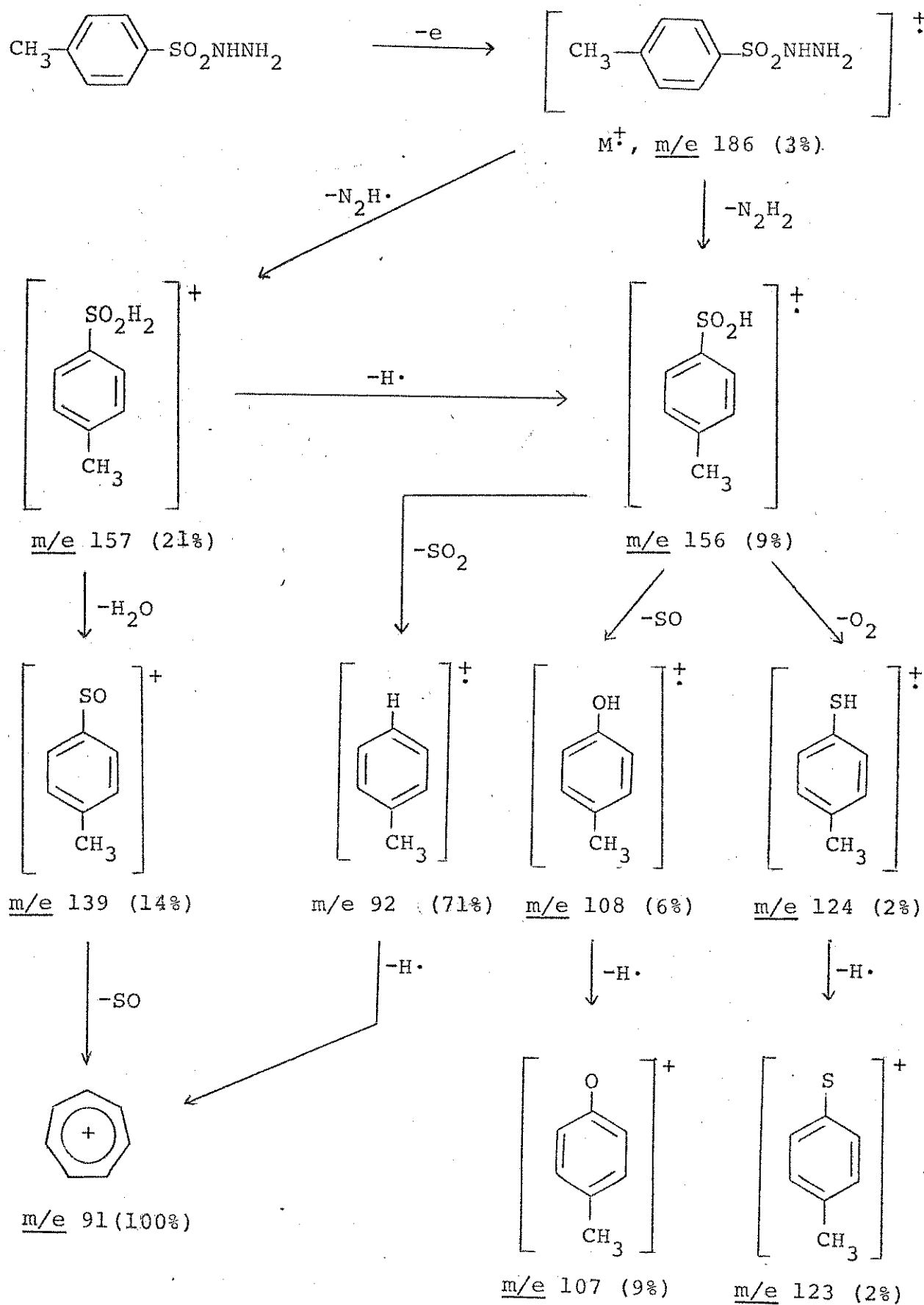
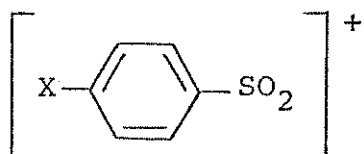


Fig. 11. Espectro de massa de tosilhidrazina (34), 70 eV.

Esquema 7

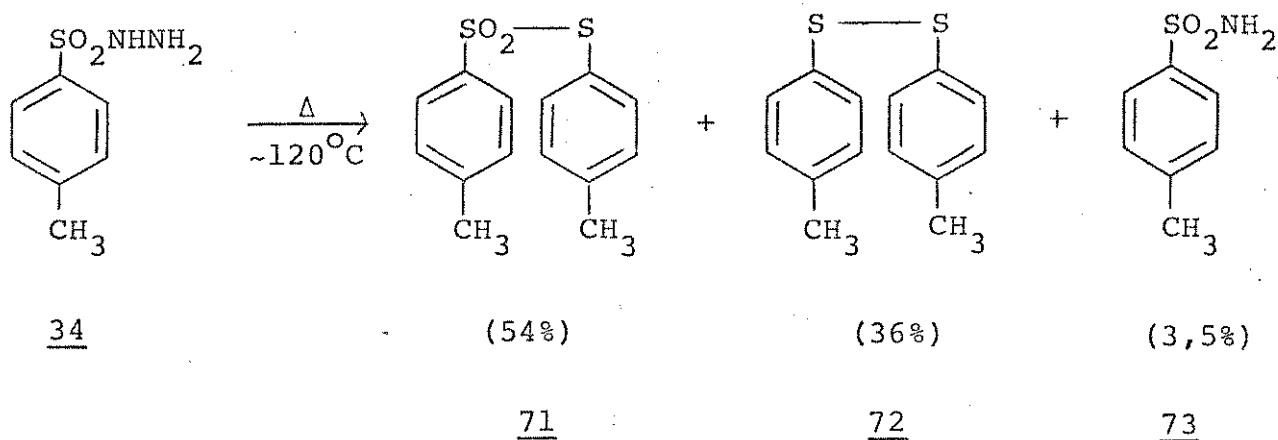


Além do hidrogenio no nitrogenio não-terminal, tosilhidrazina contem dois átomos de hidrogenio no nitrogenio terminal. Então, existe a possibilidade de haver transferencia de dois átomos de hidrogenio, formando o íon d que corresponde a M^+-29 (m/e 157). O íon c, correspondente a M^+-30 (m/e 156), pode ser formado pela transferencia de um átomo de hidrogenio como no caso das tosilhidrazonas simples (63). Portanto, a observação destes fragmentos é razoavel e, na realidade, mais consistente com a literatura do que o espectro de massa de tosilhidrazina reportado por F. Balza e N. Duran.³² Provavelmente, eles esperavam um pico intenso correspondente a M^+-31 (e) e enganaram-se na contagem do espectro de massa.

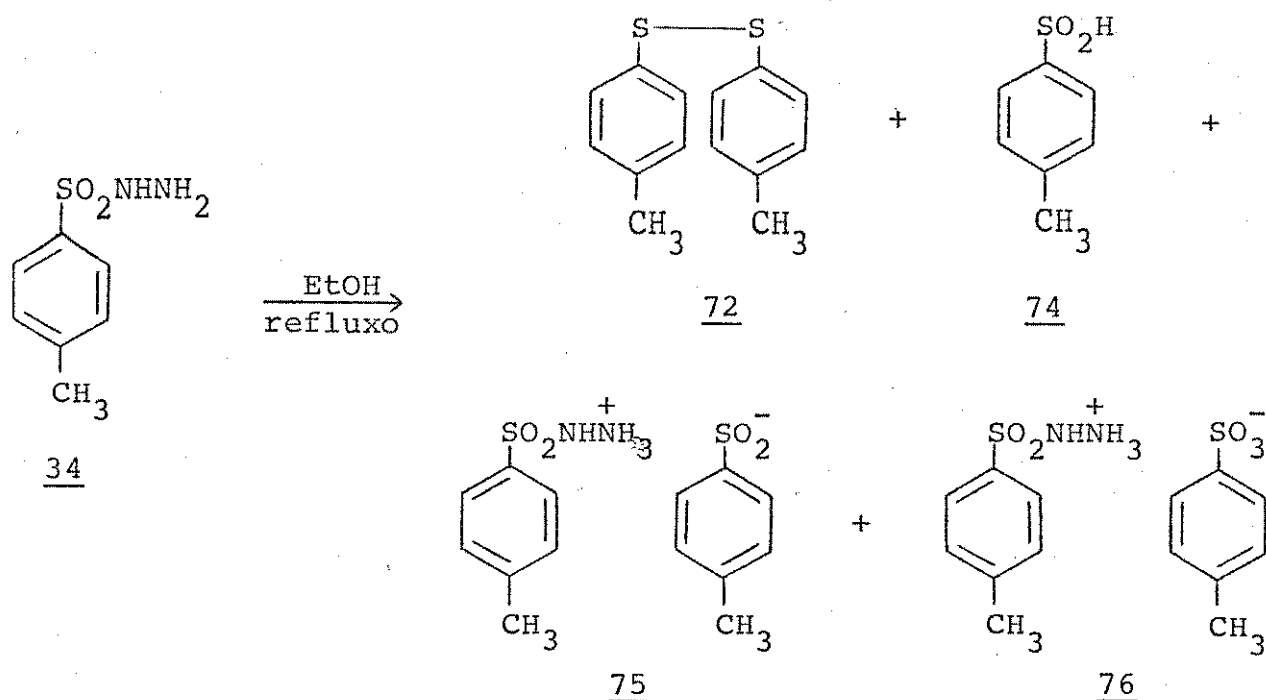


e

Com respeito a pirólise de tosilhidrazina (34), Meier e Menzel³³ reportaram a decomposição de tosilhidrazina (34) a 120°C aproximadamente como um método de preparar a p-toluiltio-p-toluenosulfonato (71). Eles verificaram, também a presença de ditoluenodisulfeto (72) e p-toluenosulfonamida (73).



Num trabalho anterior,³⁴ Deaven e Rees mostraram que tosilhidrazina (34) sob refluxo em etanol forma ditoluenodissulfeto (72), ácido p-toluenossulfônico (74), p-toluenossulfinito de p-toluenossulfonilhidrazidíio (75), e p-toluenossulfonato de p-toluenossulfonilhidrazidíio (76).

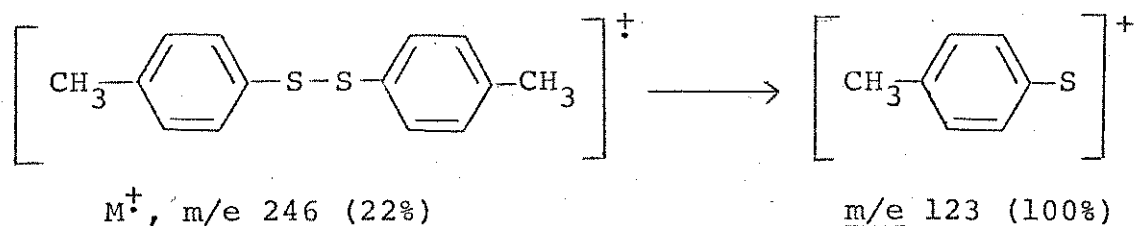


Estudamos a pirólise de tosilhidrazina (34) sob varias condições, as quais estão resumidas na Tabela 5 (p. 62). Em todas as experiências, a mistura obtida foi separada em duas frações, uma solúvel e a outra insolúvel em cloreto de metileno.

A cromatografia em camada delgada de sílica da fração solúvel em cloreto de metileno do produto das pirólises em fase líquida feitas na faixa de temperatura entre 130 e 154°C (Tabela 5), mostrou duas manchas ($R_f - \text{CHCl}_3 = 0,81$ e 0,73) que devem corresponder pelo menos a dois componentes. De fato, através de cromatografia em coluna de sílica eluída com hexano e clorofórmio conseguimos separar dois produtos.

O primeiro é uma substância branca cristalina com ponto de fusão de 45-45,5°C (recristalizado do metanol quente) que foi

identificado como ditoluenodissulfeto (72). Seu espectro de massa (Fig. 12) mostra o pico molecular em m/e 246 e o pico base em m/e 123 que representa o fragmento obtido por ruptura da ligação S-S.



O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 13) contém uma banda simples em $\delta 2,3$ correspondente aos dois grupos metílicos equivalentes do anel aromático e uma banda quádrupla, A_2B_2 , centralizado em $\delta 7,1$ ($J=8$ cps) correspondente aos hidrogênios em orto do anel aromático.

O espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 10) mostra a presença de apenas três bandas de absorções intensas de acordo com uma molécula tão simétrica. A absorção em 1500 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C aromático e em 805 cm^{-1} ao dobramento C-H de dois hidrogênios vizinhos no anel aromático. Existe uma absorção em 490 cm^{-1} que tem a possibilidade de ser do estiramento S-S. Mas como esta absorção costuma ser fraca, não podemos analisá-la com segurança.

O segundo produto é uma substância branca cristalina com ponto de fusão de $74-76^\circ\text{C}$ e foi identificado como sendo o p-toluidio-p-toluenosulfonato (71). Seu espectro de massa (Fig. 14) mostra o pico molecular em m/e 278 e o pico base em m/e 139. Os outros fragmentos principais são em m/e 155, 123 e 91. O Esquema 8 mostra nossa racionalização para explicar os principais caminhos de fragmentação deste produto no espectrometro de massa.

O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 15)

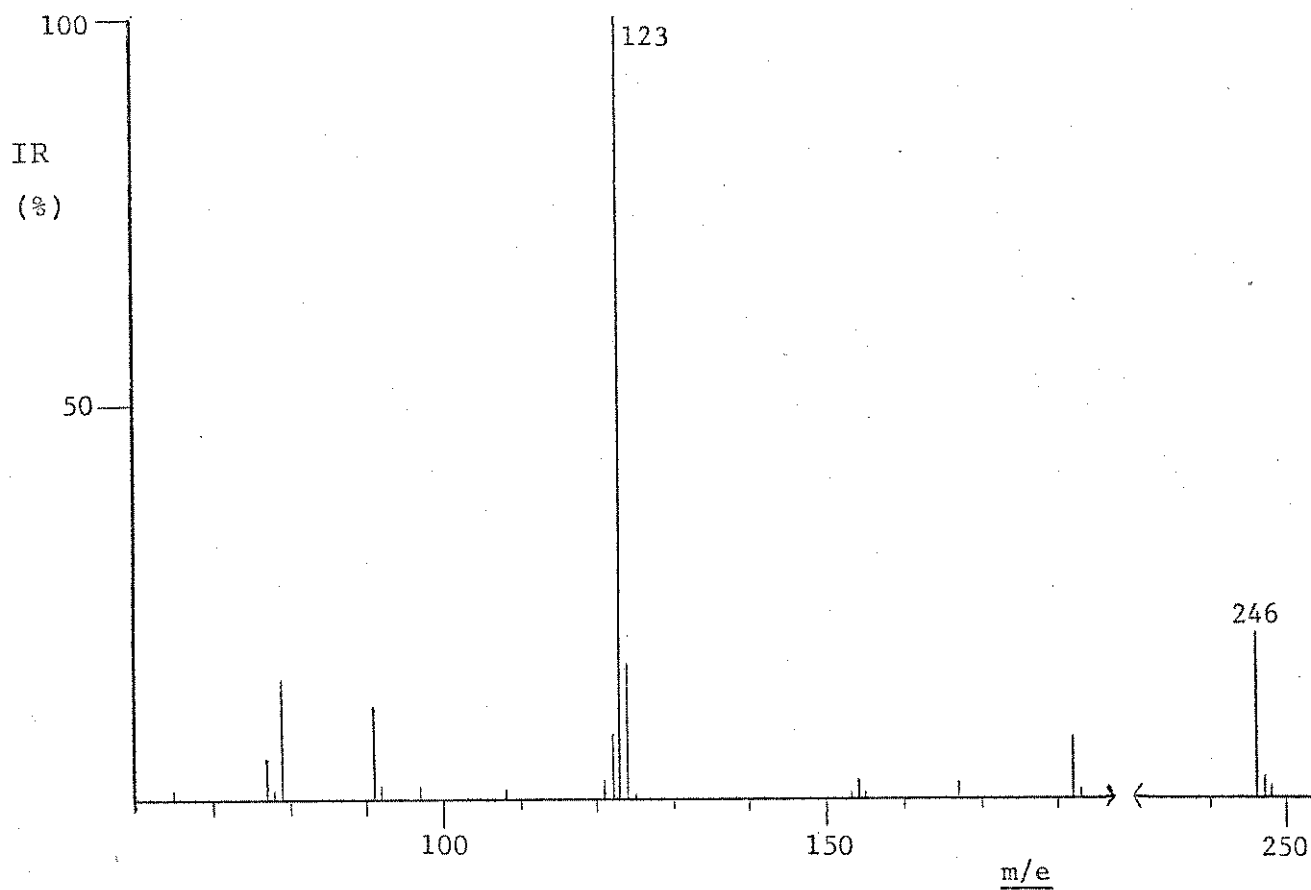


Fig. 12. Espectro de massa de ditoluenodisulfeto (72), 20 eV.

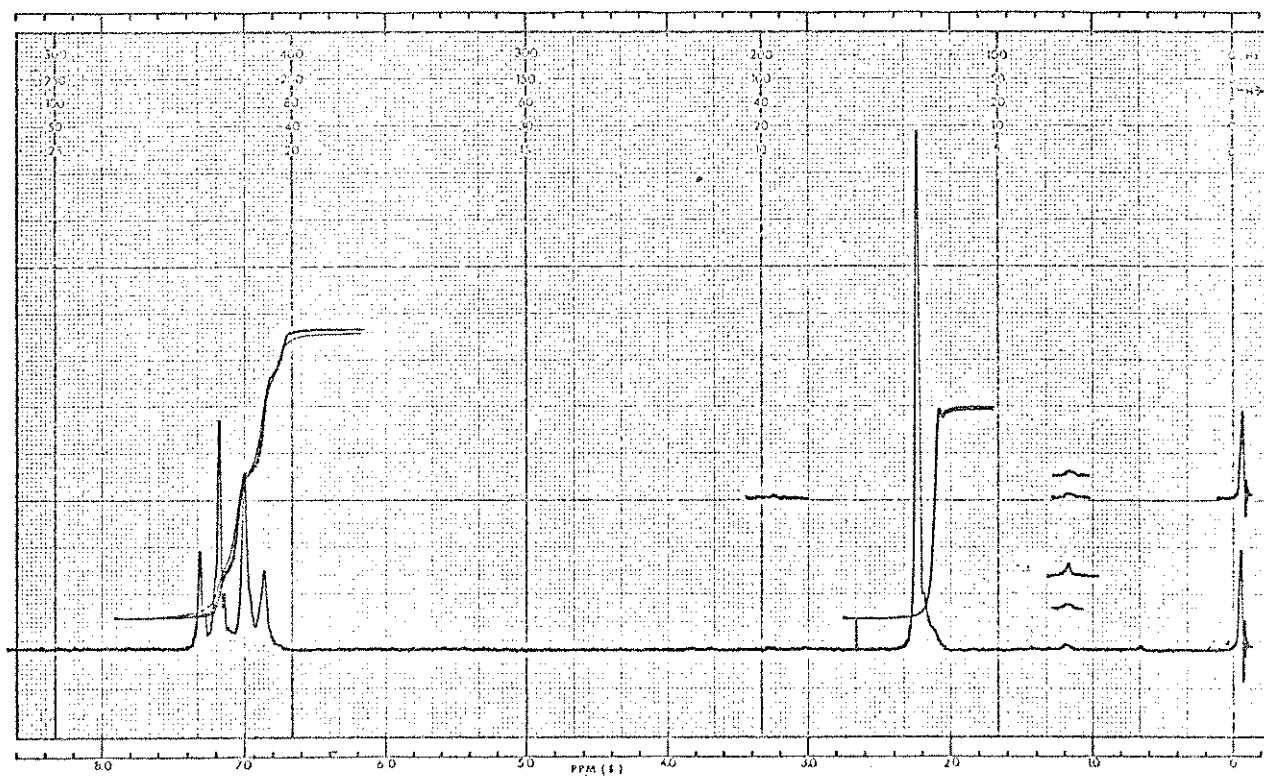


Fig. 13. Espectro de rmp de ditoluenodisulfeto (72) em CCl_4 .

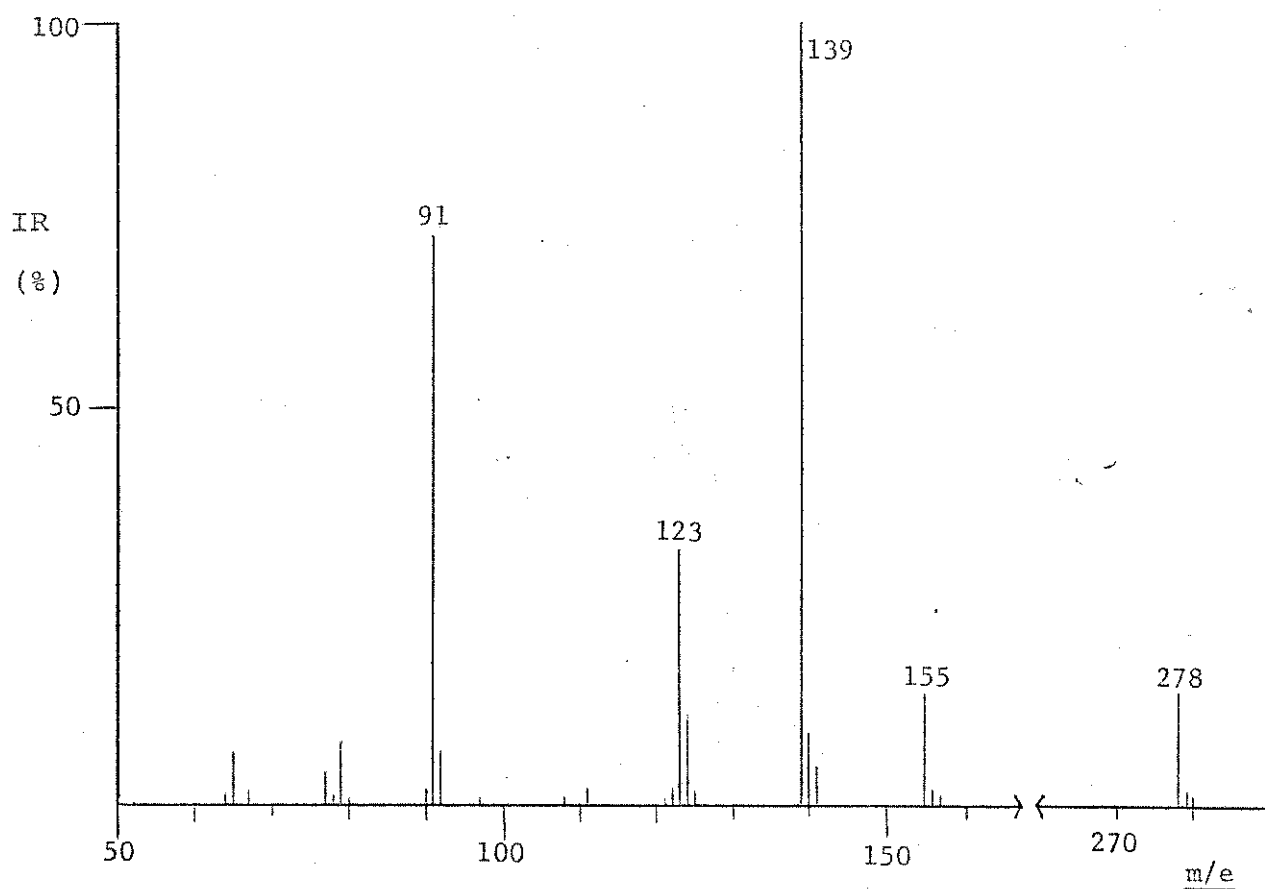
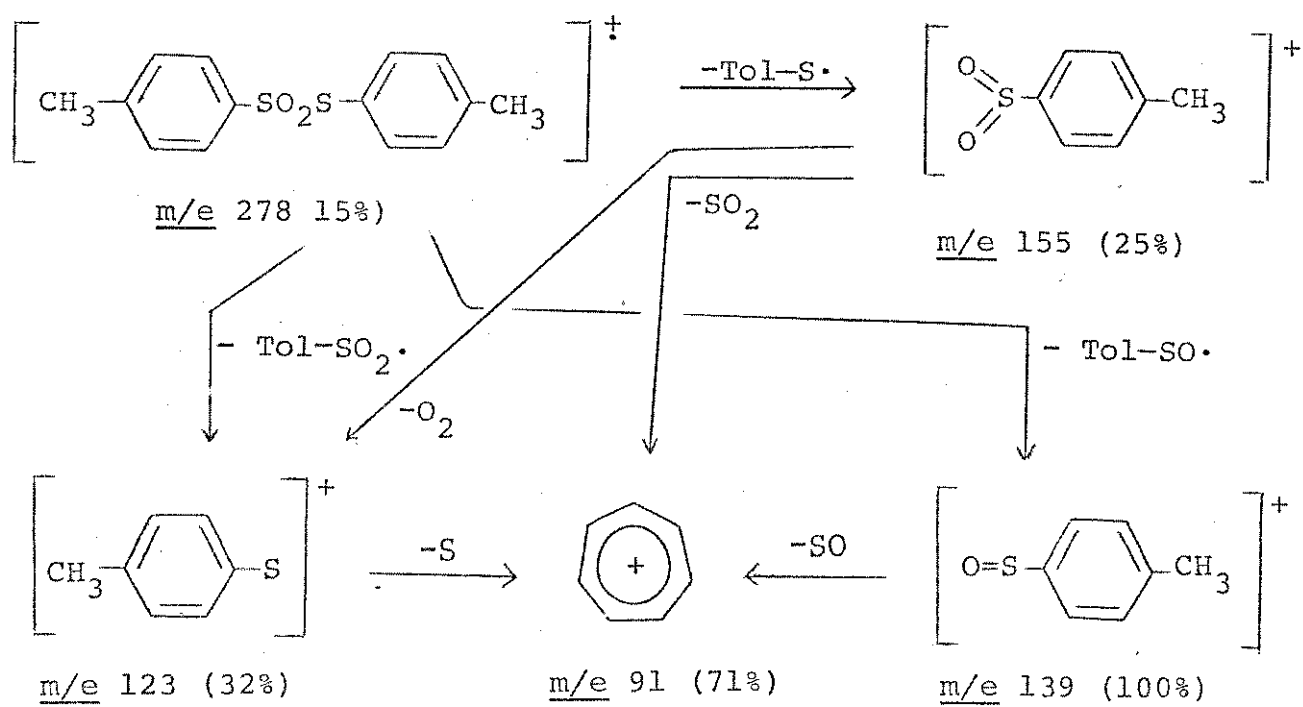


Fig. 14. Espectro de massa de p-toluenosulfonato (71), 20 eV.

Esquema 8



contem um par de bandas simples (6H) em $\delta 2,35$ e $\delta 2,40$ mostrando a presença de dois grupos metílicos não-equivalentes e uma banda múltipla complicada (8H) centralizada em $\delta 7,2$ dos protons aromaticos.

O espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 11) mostra bandas intensas em 1327 e 1140 cm^{-1} , carateristicas do estiramento assimetrico e simetrico de SO_2 .

Em todas as experiencias a fração insolúvel em cloreto de metileno apresentou só um componente principal por cromatografia em camada delgada ($R_f\text{-MeOH} = 0,7$). Este composto branco cristallino que sublima a 220°C aproximadamente, é solúvel em água e em álcool, mas é insolúvel em éter etílico, cloreto de metileno, aceto-

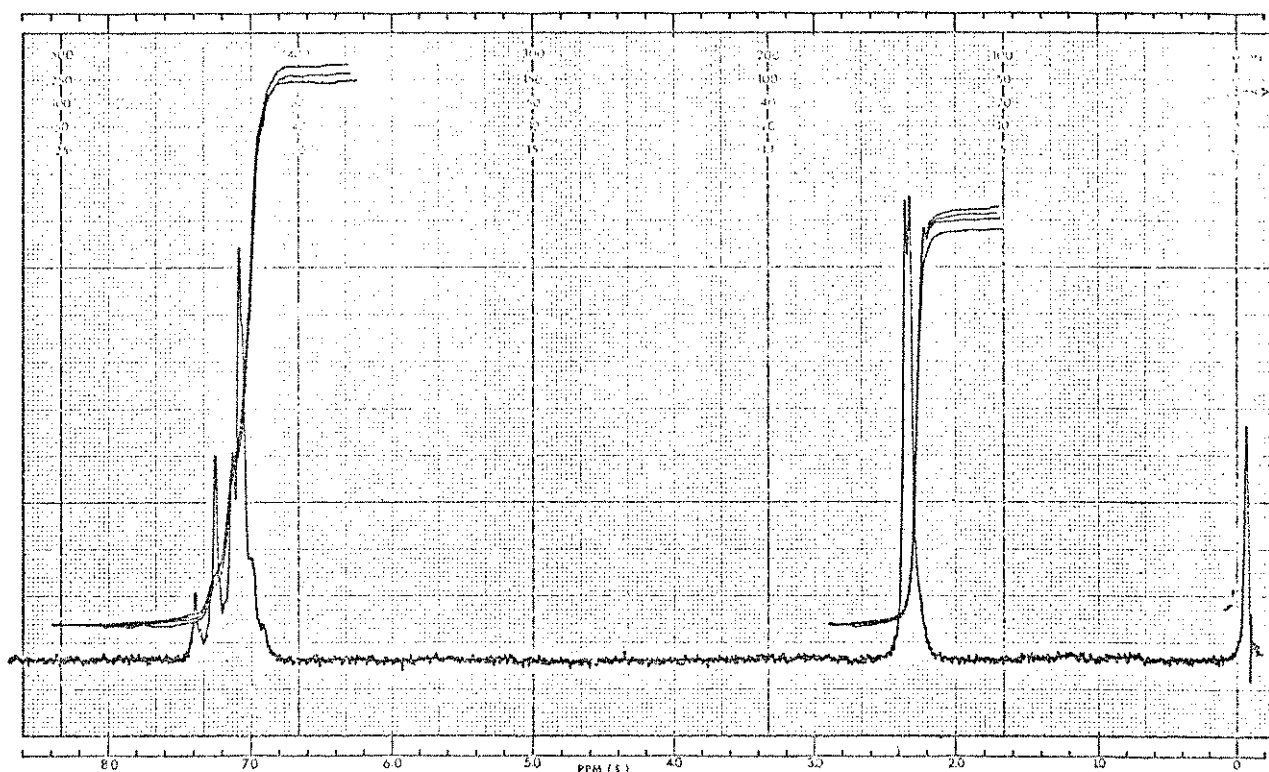


Fig. 15. Espectro de rmp de p-toluiltio-p-toluenosulfonato (71), em CCl_4 .

na e outros solventes orgânicos sugerindo a possibilidade de ser um sal.

Seu espectro de absorção no infra-vermelho (Espectro 12) mostra duas absorções fracas e largas em 1850 e 2100 cm^{-1} e uma absorção intensa e larga em 1185 cm^{-1} . O espectro não mostra uma banda entre 1300 e 1400 cm^{-1} característica dos grupos sulfonas, a qual está presente no espectro de absorção no infra-vermelho de tosilhidrazina (34, Espectro 13). O espectro do composto insolúvel em cloreto de metileno apresenta três absorções intensas e agudas entre 850 e 550 cm^{-1} enquanto o espectro de tosilhidrazina apresenta quatro absorções, duas das quais são muito largas.

Comparando o espectro de absorção no infra-vermelho do composto insolúvel (Espectro 12) com o espectro do ácido p-toluenosulfônico (77, Espectro 14), nos notamos que as regiões entre 850 e 550 cm^{-1} dos dois são muito parecidas e que o do ácido p-toluenosulfônico (77), também não apresenta uma absorção intensa entre 1300 e 1400 cm^{-1} .

O espectro de ressonância magnética protônica em ácido trifluoroacético (Fig. 16) mostra uma banda simples em $\delta 2,4$ (3H) correspondente a um grupo metílico no anel aromático, duas bandas simples em $\delta 5,7$ (1H) e $\delta 6,58$ (1H) e uma banda múltipla centralizada em $\delta 7,45$ (5H). Entretanto, o espectro tirado em óxido de deutério (Fig. 17) apresenta-se menos complicado contendo uma banda simples em $\delta 2,4$ (3H) e uma banda quádrupla A_2B_2 centralizada em $\delta 7,5$ (4H). Estes resultados indicam que a substância contém três prótons lábeis em óxido de deutério mas não em ácido trifluoroacético. O espectro de ressonância magnética protônica de tosilhidrazina (34, Fig. 18) mostra que os três prótons N-H são nesta molécula lábeis. Para eliminar a possibilidade do composto da pirólise ter decomposto em ácido trifluoroacético, o espectro de resso-

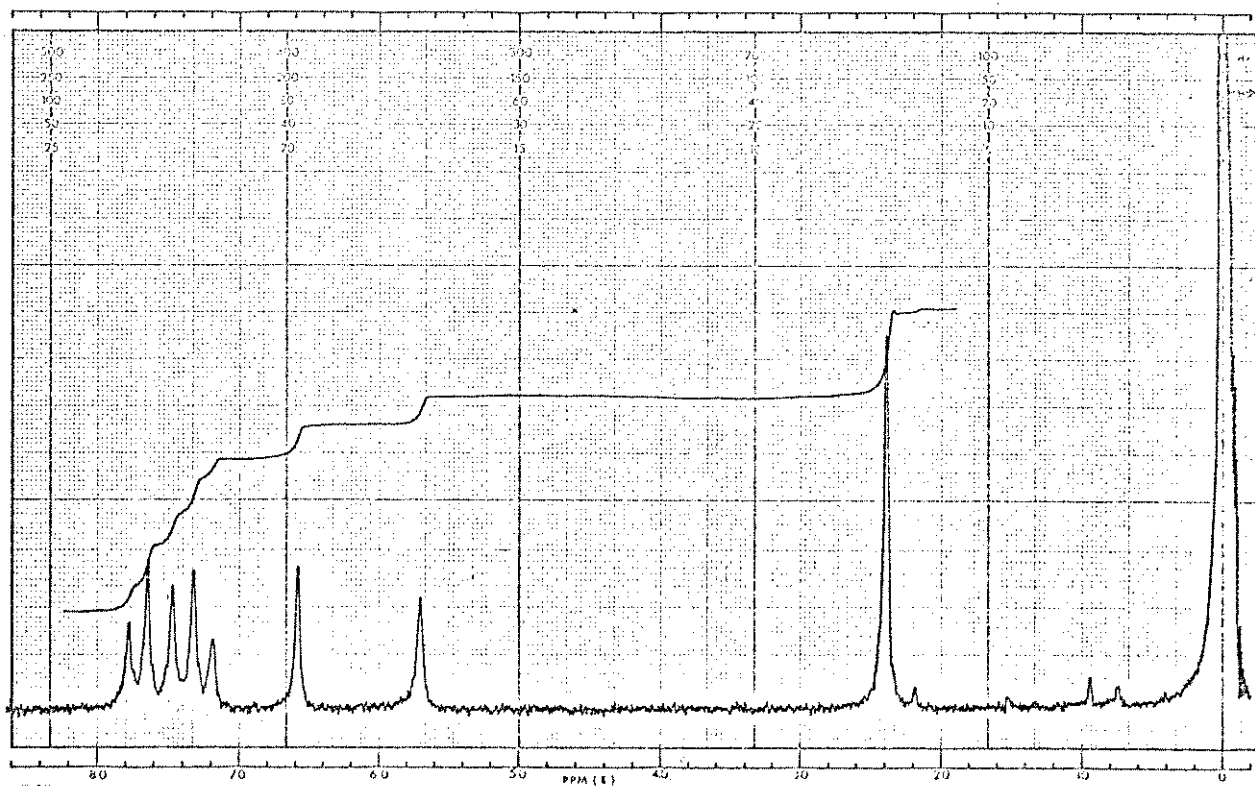


Fig. 16. Espectro de rmp do composto 78 (composto insolúvel em solventes orgânicos) em TFA.



Fig. 17. Espectro de rmp do composto 78 em D_2O .

nância magnética protônica foi tirado também em dimetilsulfoxido deuterado. A Figura 19 mostra o espectro entre $\delta 6,0$ e $\delta 8,6$. Comparação deste espectro com o espectro depois de adicionar uma solução de hidróxido de sódio mostra o desaparecimento de três bandas na solução básica (Fig. 20). Então verificamos que o composto da pirólise tem três protons, lábeis em solução básica mas não em solução ácida indicando que estes protons provavelmente existem na parte positiva da molécula.

Por outro lado o espectro de massa do produto insolúvel (Fig. 21) mostra picos principais em m/e 172, 108, 107, 91 (pico base), 32 e 17. Os picos de baixa m/e não são devidos ao gás re-

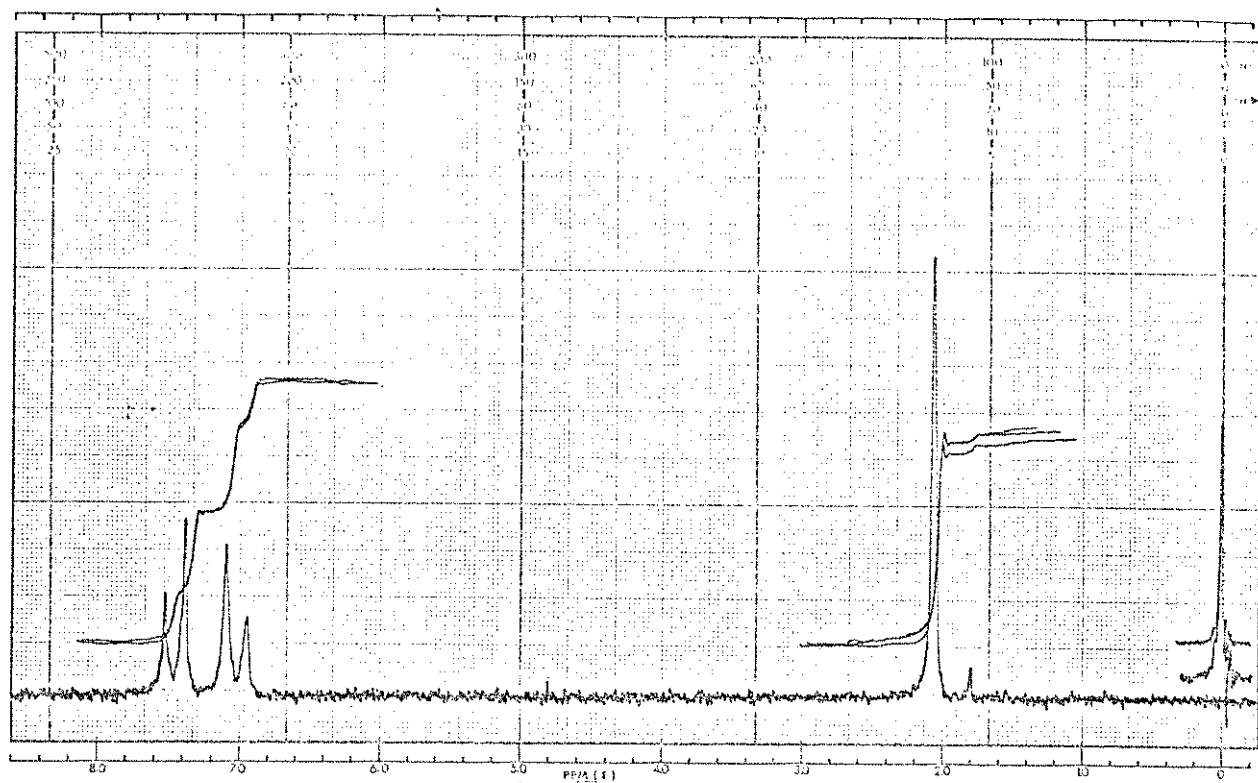


Fig. 18. Espectro de rmp de tosilhidrazina (34) em TFA.

sidual, como pode ser visto comparando o espectro de massa do gás residual (Fig. 22) com o espectro do composto da pirólise (Fig. 21). O espectro de massa do ácido p-toluenosulfônico (77, Fig. 23) é idêntico ao espectro do composto da pirólise exceto na região de baixa m/e , não mostrando fragmentos em m/e 32 e 17.

Com estes dados, nós propomos que o terceiro composto formado na pirólise de tosilhidrazina (34) seja o p-toluenosulfonato de hidrazídio (78).

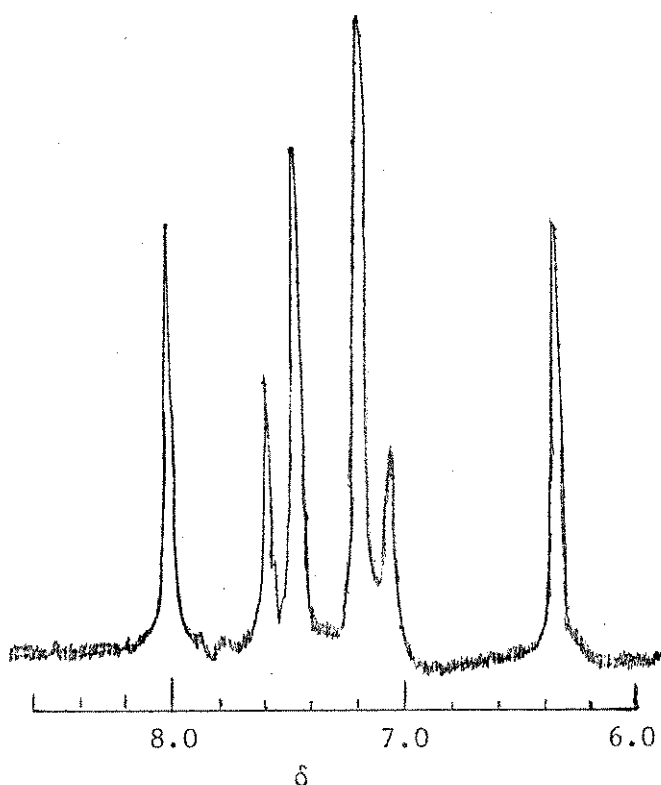
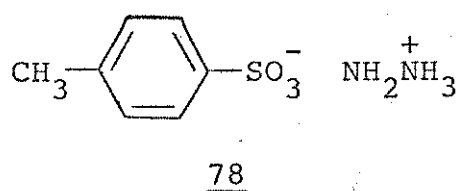


Fig. 19. Espectro de rmp do composto 78 em DMSO.

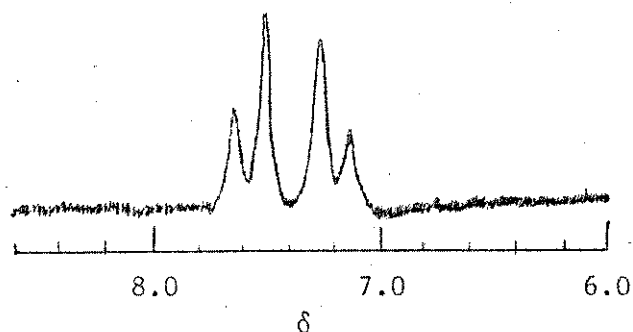


Fig. 20. Espectro de rmp do composto 78 em DMSO + base.

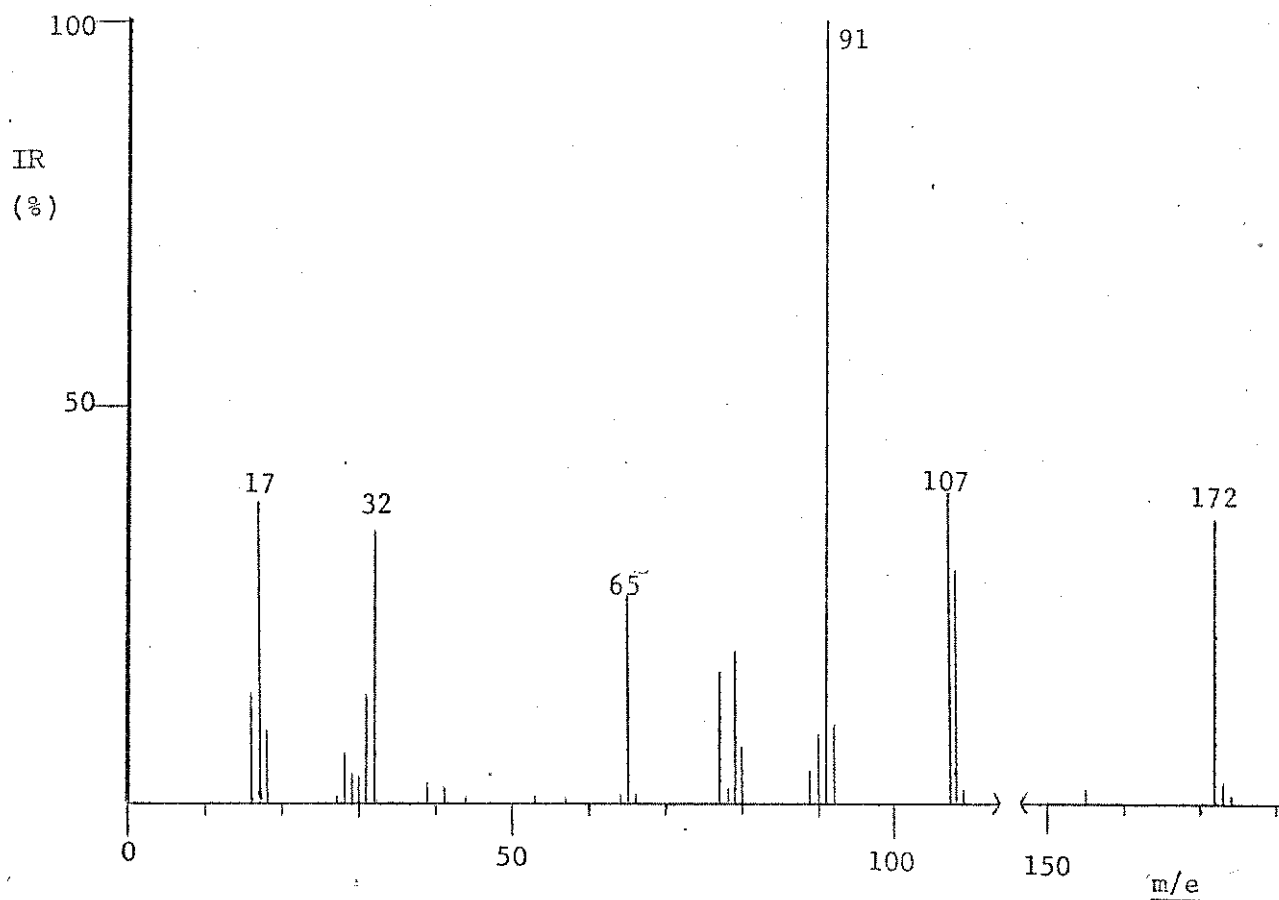


Fig. 21. Espectro de massa do composto 78 (composto insolúvel em solventes orgânicos), 20 eV.

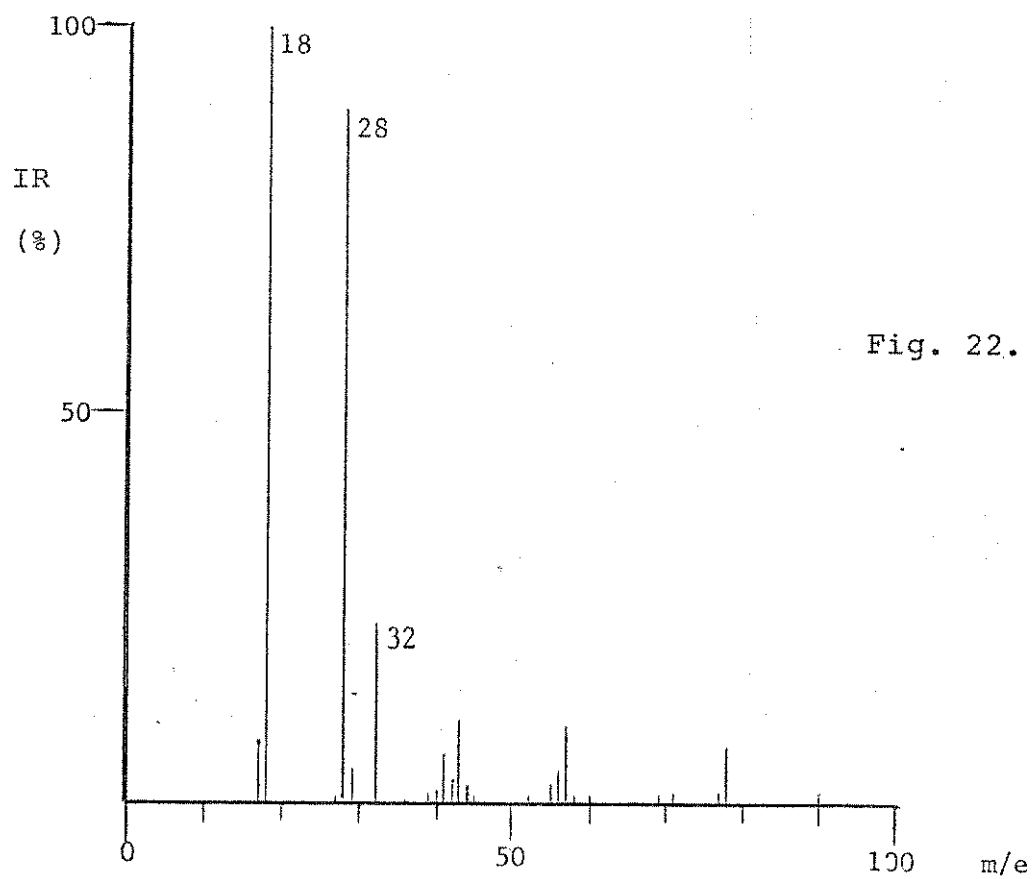


Fig. 22. Espectro de massa do gás residual.

Na realidade o espectro de massa do composto 78 corresponde ao espectro de massa do ácido p-toluenosulfônico (77) e da hidrazina (79) que se formam por decomposição. Normalmente, os sais orgânicos dão espectros de massa correspondentes aos seus produtos de decomposição formados no espectrometro pela transferencia de um grupo do cation para o anion dando duas espécies neutras.³⁵

A similaridade do espectro de absorção no infra-vermelho do composto 78 (Espectro 12) com o espectro do ácido p-toluenosulfônico (77, Espectro 14) foi uma indicação deste composto ser um p-toluenosulfonato e de só existir um anel aromatico neste composto da pirólise. As bandas fracas e largas em 1850 e 2100 cm^{-1} são provavelmente bandas do grupo NH_3^+ .

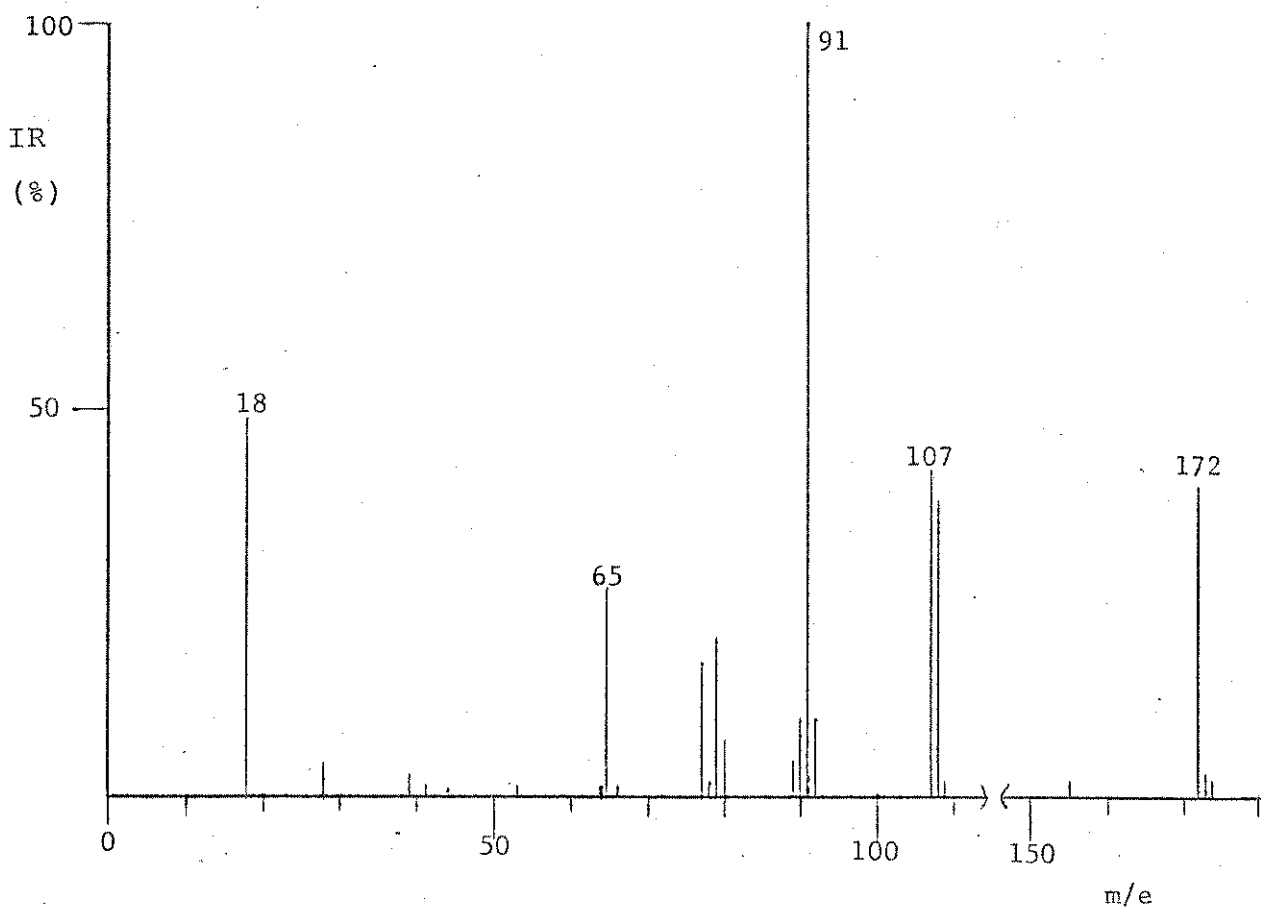


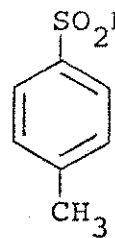
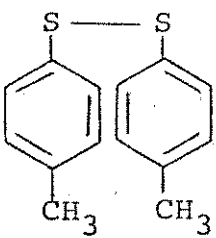
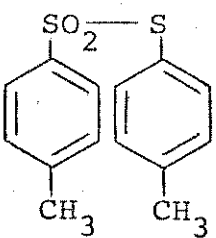
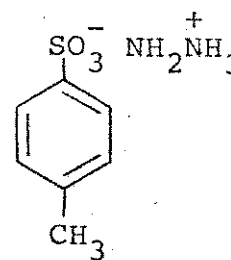
Fig. 23. Espectro de massa do ácido p-toluenosulfônico 77, 20 eV.

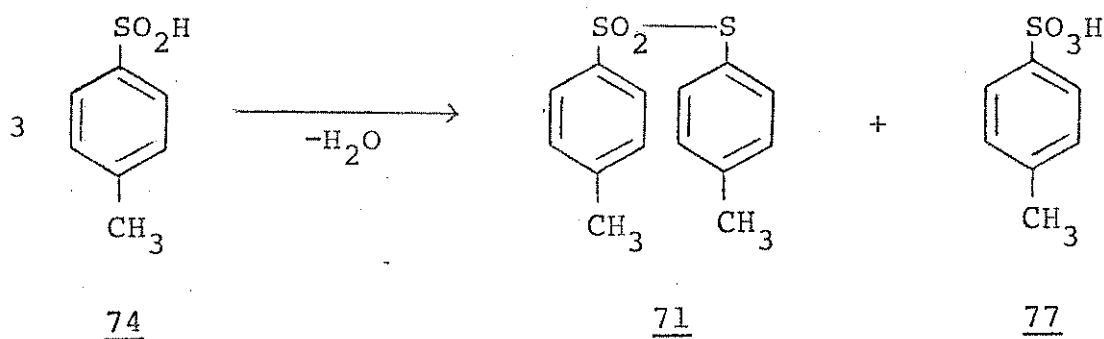
A primeira vista, os espectros de ressonância magnética protônica do composto 78 em varios solventes (Figs. 16, 17, 19 e 20) parecem ser anomalias. A chave da interpretação destes espectros envolve uma consideração do acoplamento entre o hidrogenio e o nitrogenio do grupo NH_3^+ . Devido ao fato do núcleo de nitrogenio ter um número de spin $I = 1$, teoricamente a absorção de um proton ligado ao nitrogenio pode ser desdobrada numa banda tríplici-ce $(2I + 1)$. Este comportamento é observado para aminas em soluções ácidas nas quais as trocas dos protons ligados ao nitrogenio são lentas. A absorção do grupo NH_3^+ é uma banda tríplice bastante espaçada com o acoplamento J_{HN} igual a 52 cps.³⁶ Olhando de novo ao espectro de ressonância magnética protônica do composto 78 em ácido trifluoroacetico (Fig. 16), concluimos que as três bandas devido aos três protons lábeis em D_2O e solução básica são, na realidade uma banda tríplice de acoplamento J_{HN} igual a 52 cps. O espectro não mostra os dois protons do grupo NH_2 pois eles são lábeis em todas as soluções.

A Tabela 5 apresenta as varias condições da pirólise de tosilhidrazina (34) e as percentagens médias relativas dos produtos. Nós notamos que nas pirólises feitas em fase líquida entre 130 e 154°C, as quantidades molares relativas dos compostos 71 e 72 são um para um. Nas pirólises entre 164 e 170°C por duas horas, o produto principal é ditoluenodisulfeto (72). Nas experiencias de decomposição térmica em tolueno e em xileno refluxo, o produto principal é p-toluenatio-p-toluenosulfonato (71).

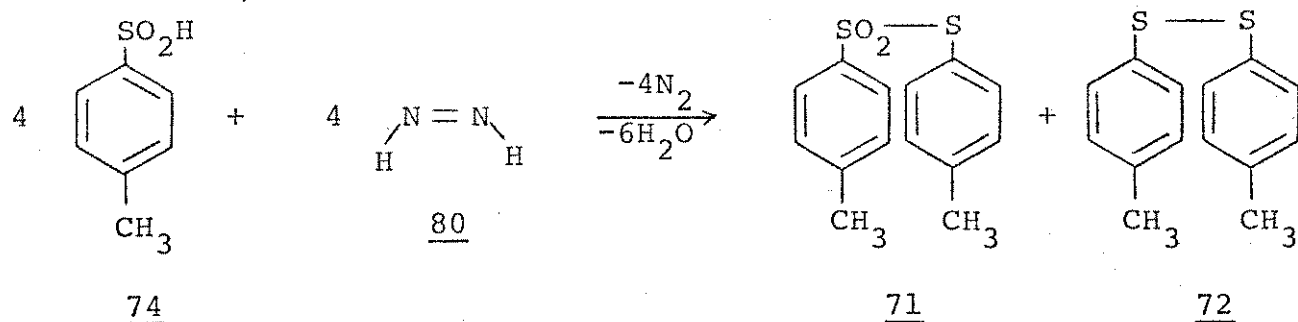
Considerando os trabalhos anteriores feitos com sistemas análogos, podemos propor um mecanismo para explicar a formação dos produtos 71, 72 e 73. É fato conhecido que o ácido p-toluenosulfínico (74) desproporciona-se formando p-toluiltio-p-toluenosulfonato (71) e o ácido p-toluenosulfônico (77)³⁷ além de também poder

Tabela 5. Percentagens Relativas dos Produtos das
Pirólises de Tosilhidrazina (34).

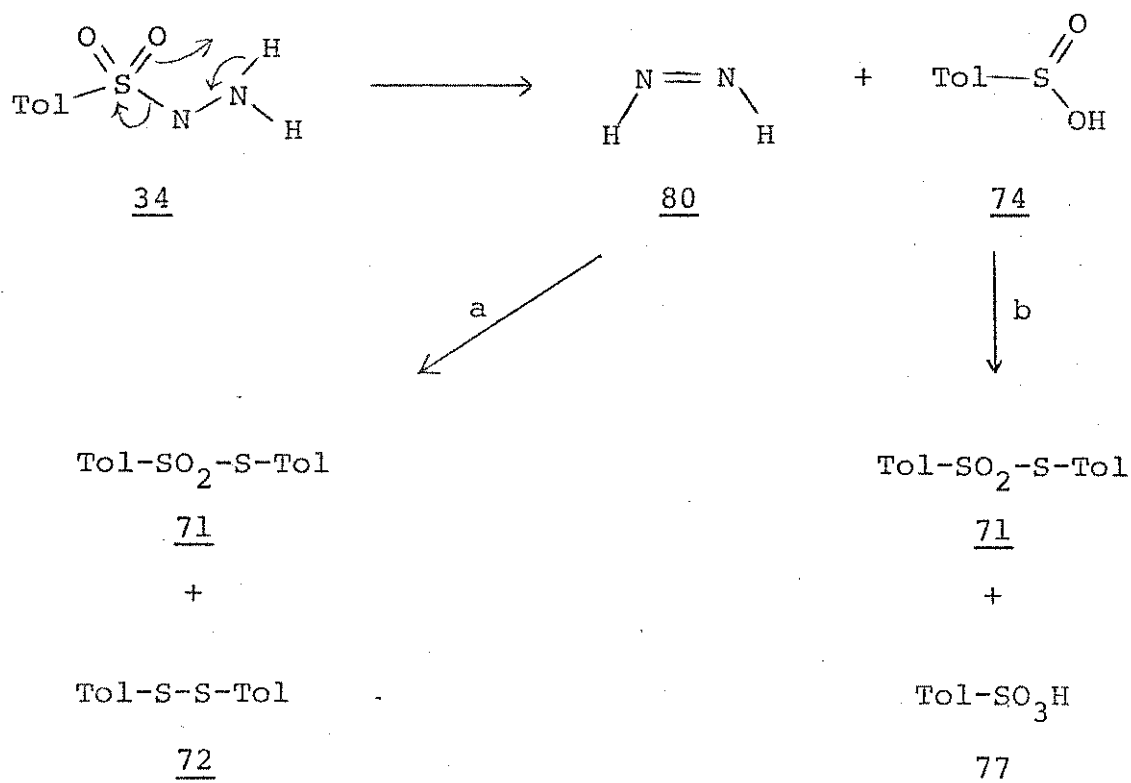
 <u>34</u>	$\xrightarrow[2 \text{ horas}]{130-134^{\circ}}$	 <u>72</u>	 <u>71</u>	 <u>78</u>
		(42%)	(42%)	(16%)
	$\xrightarrow[2 \text{ horas}]{146-154^{\circ}}$	(35%)	(41%)	(24%)
	$\xrightarrow[2 \text{ horas}]{164-170^{\circ}}$	(45%)	(12%)	(43%)
	$\xrightarrow[1 \text{ minuto}]{166^{\circ}}$	(42%)	(28%)	(30%)
	$\xrightarrow[\text{refluxo}]{\text{tolueno}}$	(22%)	(75%)	(3%)
	$\xrightarrow[\text{refluxo}]{\text{xileno}}$	(18%)	(67%)	(15%)



ser reduzido por diimida (80) formando p-toluiltio-p-toluenosulfonato (71) e ditoluenodissulfeto (72).³⁸



Sabendo da evidencia da tosilhidrazina (34) ser uma fonte de diimida (80)^{39,40}, achamos razoavel supor que as reações de decomposição térmica procedam através dos intermediários ácido p-toluenosulfínico (74) e diimida (80). Daí, (a) uma parte do ácido 74 pode ser reduzida pela diimida (80) formando os compostos 71 e 72; e (b) a outra parte pode desproporcionar-se formando ácido p-toluenosulfônico (77) e p-toluiltio-p-toluenosulfonato (71).



Tol = tolueno

VI. PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão foram determinados em placa de aquecimento, segundo Kofler instalada em um microscópio modelo Thermopan (C. Reichert Optische Werke A.G.) e o aparelho Mettler FP5 acoplado com FP52 e não sofreram correções.

O espectrometro de massa Finnigan modelo 1015 S/L, tipo quadrupolo, foi empregado para obter os espectros de massa em baixa resolução. Quando não estiver indicado, os espectros foram tirados a 20 eV.

Os espectros de ressonância magnética protônica foram obtidos num instrumento Varian T-60, utilizando-se tetrametilsilano como padrão, usualmente interno.

Para obter os espectros na região do infra-vermelho o instrumento Perkin-Elmer modelo 337 foi usado. Em geral estes espectros foram tirados numa pastilha de KBr (1,5% de composto).

A cromatografia em coluna e em camada delgada empregou sílica gel como absorvente (coluna; 0,05 a 0,20 mm; camada delgada; tipo G). Revelação das placas foi feita com uma lâmpada de ultravioleta (254 e 366 nm) e com vapor de iodo ressublimado.

Quando não estiver indicado, os solventes e os reagentes utilizados não foram purificados. Em geral, estes foram do grau analiticamente puro das marcas Carlo Erba, Fischer, Eastman e Aldrich.

Preparação de tosilhidrazina (34)

A tosilhidrazina (34) foi preparada pelo método de L. Friedman, R.L. Little e W.R. Reichle.⁴¹

O tetrahidrofurano usado nesta experiência foi passado

através de uma coluna de alumina ativada e sulfato de sódio anidro para secá-lo.

Cloreto de p-toluenosulfonila (25,14 g; 0,1323 moles) foi dissolvido em tetrahidrofurano (44 ml). Depois de esfriar esta solução num banho de gelo e sal, foi adicionada uma solução de hidrazina em água (16,8 ml de 85% hidrato de hidrazina; 0,276 moles) durante quinze minutos. Depois de completada a adição, a solução foi agitada por mais quinze minutos.

Em seguida, a mistura de reação foi transferida para um funil de separação e a camada de água removida. A solução de tetrahidrofurano foi esfriada num banho de gelo enquanto se adicionava dois volumes de água destilada para precipitar o produto. Os cristais brancos formados foram filtrados sob pressão reduzida, lavados com água destilada e secos ao ar fornecendo 11,47 g (0,0617 moles; 46,6% rendimento) de tosilhidrazina:

p.f.: 106,5-109,5°C (lit⁴¹ 108-109,5°C).

Preparação de monotosilhidrazona de benzila (42)

Tosilhidrazina (34; 0,885 g; 0,00475 moles) foi adicionada a uma solução morna de benzila (47; 1,006 g; 0,00479 moles) em metanol (30 ml). Depois de ter deixado a solução à temperatura ambiente por alguns dias, a solução foi aquecida por duas horas, esfriada e deixada na geladeira para ajudar a precipitação. O sólido amarelo que se formou foi filtrado sob pressão reduzida produzindo 0,836 g de produto bruto.

Em seguida, este produto foi recristalizado com metanol quente. O primeiro sólido branco a se formar (0,022 g) não mostrou uma banda de estiramento C=O no espectro de infra-vermelho (Espectro 15) e apresentou um ponto de fusão de 170-171°C.

O composto desejado (42), um sólido branco, foi o segundo composto a precipitar. Filtração sob pressão reduzida produziu 0,436 g (0,00115 moles; 24,3% rendimento) da monotosilhidrazona de benzila (42):

p.f.: 125-129°C (dec);

i.v. (Espectro 2): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3200 (N-H), 1680 (C=O),
1375 (SO_2), e 1175 (SO_2);

rmp (Fig. 1): (CDCl_3 -TMS) δ 2,35 (3H, s, CH_3), δ 7,1-8,0
(14 H, m, aromático), δ 8,3 (1 H, s);

e.m. (Fig. 6): m/e 195 (9%), 194 (30%), 167 (14%), 166
(42%), 165 (100%), 105 (18%).

Preparação de furoina (52)⁴²

Furfural (51) foi destilado à vácuo (6mm Hg) a 40°C.

Dentro de um balão de um litro foram colocados água (400 ml), etanol-95% (150 ml) e furfural (51; 173 ml; 2,09 moles). A mistura de reação foi aquecida em agitação até refluxo e logo removida do aquecimento. Enquanto ainda quente, cianeto de potássio (10,0 g) dissolvido em 30 ml de água foi adicionado durante 20 minutos. A mistura foi aquecida de novo até refluxo. Depois de esfriar, a mistura de reação foi acidificada com ácido acético glacial até pH = 5 e deixada na geladeira durante a noite. Os cristais escuros foram filtrados, lavados com água fria e com metanol frio, e recristalizados com metanol quente ao qual tinha sido adicionado carvão ativado. Uma segunda recristalização com etanol-tolueno deu 31,1 g (0,162 moles; 16,2% rendimento) de cristais (52):

p.f.: 131-135°C (lit.⁴² 135-136°C).

Preparação de furila (53)⁴³

Dentro de um balão de 250 ml foram colocados sulfato de cobre pentahidratado (34,76 g; 0,1393 moles), água (20 ml) e piridina (47 ml). A mistura de reação foi aquecida com agitação até homogenizar (Temperatura do banho: 50°C). Furoina (52; 12,50 g; 0,0651 moles) foi adicionada e a mistura aquecida no intervalo de 75-80°C por duas horas. Adicionou-se a mistura de reação em água (250 ml), filtrou-se o precipitado sob pressão reduzida, lavou-se com água fria e depois com metanol frio (50 ml). O sólido preto foi recristalizado com metanol quente ao qual tinha sido adicionado carvão ativado dando 6,57 g (0,0346 moles; 53% rendimento) de cristais compridos e amarelos:

p.f.: 164-165°C (lit.⁴³ 165-166°C);

i.v. (Espectro 3): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3160 (CH), 1660 (C=O).

Preparação de monotosilhidrazona de furila (43)

A. Furila (53; 1,004 g; 0,00528 moles) foi dissolvida em 80 ml de metanol quente. A esta solução foi adicionada tosilhidrazina (34; 1,018 g; 0,00547 moles) dissolvida em 20 ml de metanol quente. A solução foi deixada sem agitação no escuro. Depois de um dia a furila que tinha recristalizado foi redissolvida com aquecimento e a solução de novo deixada no escuro. Depois de três dias de reação, cromatografia em camada delgada mostrou a presença de só um pouco de material de partida e de produto. A maioria do solvente foi evaporada sob pressão reduzida, o sólido filtrado e recristalizado com metanol quente produzindo 1,133 g de produto bruto que ainda mostrou presença de furila. Uma outra recristalização com metanol quente seguida de recristalização usando uma mistura de metanol-benzeno forneceu 0,280 g (0,0007 moles; 14,8% rendimento) de um sô

lido amarelo (43) que mostrou uma mancha em cromatografia de camada delgada:

p.f.: 131-135°C dec;

i.v. (Espectro 4): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3200 (N-H), 3150, 3130

(CH), 1660 (C=O), 1370 (SO_2), 1170 (SO_2);

rmp (Fig. 5): (CDCl_3 -TMS) δ 2,4 (3H, s, CH_3), δ 6,5 (2H, AB, furano) δ 7,2-7,9 (8H, m, aromático), δ 10,5 (1H, s, NH);

e.m. (Fig. 7): m/e 175 (60%); 147 (40%), 118 (50%), 107 (100%), 95 (36%), 92 (65%), 91 (75%), 89 (27%).

B. Tosilhidrazina (34; 0,1024 g; 0,00055 moles) foi adicionada com agitação a uma solução de furila (53; 0,1012 g; 0,00053 moles) em benzeno (13 ml). A solução foi aquecida suavemente por duas horas e depois deixada à temperatura ambiente por quatro dias. Uma parte do solvente foi evaporada sob pressão reduzida e deixou-se a solução restante na geladeira. O sólido que precipitou foi filtrado produzindo 0,0579 g (0,00016 moles, 30,5%) de um sólido amarelo (43) cujos espectros de infra-vermelho, de ressonância magnética protônica e de massa apresentaram-se idênticos sob todos os aspectos ao composto preparado pelo método A.

Preparação de Tioisatina (57)²⁵

O cloreto de oxalila (55) usado foi destilado a 62°C para purificá-lo.

Tiofenol (54; 7,5 g; 5 ml; 0,068 moles) e cloreto de oxalila (55; 30 g; 20 ml; 0,238 moles) foram misturados e deixados agitando por três dias. O excesso de cloreto de oxalila (55) foi removido por destilação entre 56-60°C. O resíduo foi dissolvido em disulfeto de carbono, que tinha sido previamente passado atra-

vés de uma coluna de sulfato de sódio, formando uma solução amarela. Adicionou-se cloreto de alumínio anidro (9 g; 0,08 moles) aos poucos a temperatura ambiente. Depois de uma hora, adicionou-se água produzindo um precipitado cor de laranja. Este sólido foi extraído com 200 ml de cloreto de metileno (100 ml x 2) e a solução secada com sulfato de sódio anidro. O cloreto de metileno foi removido por evaporação sob vácuo e o sólido recristalizado com benzeno quente para fornecer 3,1 g (0,019 moles; 28% rendimento) de tioisatina (57):

p.f.: 120,7-120,8°C (lit.⁴³ 121°C);

i.v. (Espectro 5): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 1730 (C=O);

e.m.: M⁺ m/e 164.

Preparação de 3-tosilhidrazona de tioisatina (44)²⁶

Adicionou-se tosilhidrazina (34; 1,2 g; 0,0064 moles) a uma solução quente de tioisatina (57; 0,99 g; 0,0060 moles) em metanol (50 ml). A solução foi deixada a temperatura ambiente por algumas horas. Durante este tempo houve precipitação de cristais amarelos que foram filtrados sob vácuo. A solução restante foi concentrada formando mais cristais amarelos que foram juntados aos primeiros cristais e recristalizados com metanol quente fornecendo 1,2 g (0,0036 moles; 60% rendimento) de produto (44):

p.f.: 163-169°C (dec);

i.v. (Espectro 6): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3200 (NH), 1670 (C=O), 1375 (SO₂), 1170 (SO₂);

e.m. (Fig. 8): m/e 177 (37%), 176 (20%), 149 (23%),

148 (39%), 121 (54%), 120 (100%), 94 (27%), 92

(88%), 91 (59%) e 65 (24%).

Preparação de 3-tosilhidrazona de isatina ⁴⁵₂₆

Adicionou-se tosilhidrazina (34; 5,569 g, 0,02994 moles) a uma solução morna de isatina (58; 4,354 g; 0,002961 moles) em metanol (110 ml). Depois de dissolver toda a tosilhidrazina (34), a solução foi deixada sem agitação por quatro horas à temperatura ambiente. Durante este tempo houve precipitação de um sólido amarelo (45). Este sólido foi filtrado sob pressão reduzida produzindo 7,430 g (0,0236 moles; 80% rendimento) de produto (45) que foi recristalizado em metanol quente fornecendo 6,718 g (0,02132 moles; 72% rendimento) de cristais amarelos (45):

p.f.: 188-200°C dec (lit. ²⁶ 190-200°C dec.);

i.v. (Espectro 8): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3160 (NH), 1705 (C=O),
1370 (SO₂), 1165 (SO₂);

e.m. (Fig. 9): m/e 160 (93%), 159 (42%), 132 (91%),
131 (56%), 104 (58%), 103 (85%), 92 (100%), 91
(100%), 77 (40%), 76 (85%).

Preparação do sal de prata de isatina (60) ²⁷

Isatina (58; 22,91 g; 0,1559 moles) e acetato de prata (59; 25,61 g; 0,1534 moles) foram misturados em uma solução de 10% etanol em água. A mistura de reação foi aquecida com agitação entre 60 e 74°C por uma hora e meia e depois deixada à temperatura ambiente durante a noite. Filtração do sólido marron-violeta sob pressão reduzida seguida de lavagem com água e secagem rendeu 33,05 g (0,1301 moles; 85% rendimento do produto (60) que foi usado sem purificação na próxima etapa.

Preparação de 2-metoxi-3H-indol (61) ²⁷

Antes de ser usado, o éter etílico utilizado nesta reação

foi secado com hidreto de cálcio sob refluxo e depois destilado, recolhendo o éter seco num balão contendo peneiras moleculares de 4 Å.

Em seguida, uma mistura heterogênea do sal de prata de isatina (60; 7,58 g; 0,0298 moles), iodeto de metila (3,6 ml, 0,060 moles) e éter etílico (25 ml) foi deixada no escuro à temperatura ambiente por três dias. A mistura foi após extraída com 4 porções de 20 ml de benzeno. Adicionou-se um volume igual (80 ml) de éter de petróleo (90-100°C). O solvente foi parcialmente evaporado sob vácuo para precipitar (N-metil)-isatina (62), um produto secundário desta reação. Depois da filtração deste composto, o solvente foi evaporado da água-mãe formando 2,405 g (0,01493 moles; 50% rendimento) de um sólido vermelho (61) que foi usado sem purificação na próxima etapa.

Preparação de 2-tosilhidrazona de isatina (46)²⁷

Tosilhidrazina (34; 2,767 g; 0,01487 moles) foi adicionada com agitação a uma solução morna de 2-metoxi-3H-indol (61; 2,405 g; 0,01493 moles) em 30 ml benzeno. A solução foi aquecida suavemente por meia hora. Durante este tempo precipitou um sólido cor de laranja. A mistura foi esfriada, filtrada sob pressão reduzida e lavada com benzeno fornecendo 3,309 g (0,0105 moles; 71% rendimento) de produto bruto (46). Em seguida, este produto foi recristalizado com metanol quente produzindo 1,386 g (0,0044 moles; 30% rendimento) de um sólido cor de laranja (46):

p.f.: 189-190°C dec, (lit.²⁷ 178-184 dec);

i.v. (Espectro 9): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3250 (NH), 3200 (NH), 1710 (C=O), 1370 (SO₂), 1170 (SO₂);

e.m. (Fig. 10): m/e 160 (28%), 156 (20%), 132 (54%), 131

(70%), 104 (50%), 103 (73%), 92 (100%), 91 (100%),
77 (34%), 76 (88%), 65 (51%).

Pirólise de tosilhidrazina (34)

Antes de ser usada, a tosilhidrazina (34) utilizada nestas experiências foi recristalizada em cloreto de metileno-hexano.

A. A pirólise de composto 34, na fase líquida

O procedimento nas experiências I até V (Tabela 6) foi o mesmo. Numa experiência típica, 34 foi pesado num balão que foi depois equipado com um condensador e um tubo de cloreto de cálcio. Em seguida, o balão foi aquecido por duas horas às temperaturas dadas na Tabela 6. O produto bruto (pirolisado) foi lavado com cloreto de metileno e a porção insolúvel filtrada.

A solução de cloreto de metileno, que mostrou duas manchas por cromatografia em camada delgada, foi secada com sulfato de magnésio (ou sulfato de sódio). O solvente foi evaporado e os componentes separados por cromatografia de coluna de sílica.

O primeiro composto ($R_f - \text{CHCl}_3 = 0,81$) foi eluído da coluna com hexano. Este composto foi recristalizado em metanol quente e identificado como disulfeto de ditolueno (72):

p.f.: 45-45,5°C (lit.³⁸ 46-47°C);

i.v. (Espectro 10): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 1500 (C-H), 805 (C-H)
490 (S-S) (Lit.⁴⁴ $\nu_{\text{max}}^{\text{filme}}$ 1490, 800, 485);

rmp (Fig. 13): (CCl_4 -TMS) δ 2,3 (3H, s), δ 7,1 (4H, A_2B_2);

e.m. (Fig. 12): m/e 246 M^+ (20%) e 123 (100%).

O segundo composto, ($R_f - \text{CHCl}_3 = 0,73$) foi eluído com 50% hexano-cloroformio. Depois de recristalizado em hexano quente, este composto foi identificado como toluiltio-p-toluenosulfonato (71)

de acordo com os seguintes dados:

p.f.: 74-76°C (lit.³⁸ 74-75);

i.v. (Espectro 11): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 1327 (SO_2), 1140 (SO_2);

rmp (Fig. 15): (CCl_4 -TMS) δ 2,35 (3H, s), δ 2,40 (3H, s),
 δ 6,9-7,45 (8H, m); (lit.⁴⁵ CDCl_3 -TMS, δ 2,37 (3H, s),
 δ 2,39 (3H, s), δ 6,9-7,40 (8H, m);

e.m. (Fig. 14): m/e 278 (15%), 155 (24%), 139 (100%), 123
 (31%), 91 (69%).

A fração insolúvel em cloreto de metileno mostrou uma mancha principal em cromatografia de camada delgada (R_f - MeOH = 0,7). Este composto foi identificado como p-toluenosulfonato de hidrazídio (78):

p.f.: 218-220 (sublima);

i.v. (Espectro 12): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 1185 (SO_3) 1035, 1010,
 815, 690, 570;

rmp (Fig. 16): (TFA-TMS) δ 2,40 (3H, s), δ 5,65, δ 6,60,
 δ 7,43 (3H, t), δ 7,6 (4H A_2B_2);

e.m. (Fig. 21): m/e 172 (36%), 108 (30%), 107 (39%), 91
 (100%), 32 (35%), 31 (14%), 17 (38%).

Nas experiências VI até VIII (Tabela 6), o procedimento é quase o mesmo, a única diferença sendo que a fração solúvel em cloreto de metileno não é separada. Uma análise foi feita só pelos espectros de ressonância magnética protônica mostrando que o produto principal nas experiências VI e VII é ditoluidisulfeto (72, Fig. 24 e Fig. 25). Um espectro de ressonância magnética protônica da fração solúvel em cloreto de metileno na experiência V (Fig. 26) mostra a mesma coisa. Na experiência VIII, o espectro de rmp (Fig. 27) mostra a presença dos compostos 72 e 71 na relação aproximada de 3:2 respectivamente.

Tabela 6. Pirólise de Tosilhidrazina (34) na fase líquida.

Nº da experiencia	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Composto <u>34</u>								
mg (mmoles)	789(4,24)	1019(5,48)	1002(5,51)	176(0,946)	253(1,36)	116(0,624)	110(0,591)	111(0,597)
temperatura °C	130-134	130-132	130-133	146-154	164-170	166-170	166-170	166
tempo, horas	2	2	2	2	2	2	2	1/60
Produto bruto, mg	609	806	762	135	140	72,2	70,1	82,3
Coluna:								
Peso de sílica, g	22	26	29	18	-	-	-	-
dimensões, cm	1,8x17	2,5x15	2x20	2x15	0,8x9	-	-	-
Composto <u>72</u>								
mg (mmoles)	138(0,561)	227(0,923)	240(0,980)	40(0,16)	53(0,22)	-	-	-
% em peso*	17,5	22,3	24,0	22,7	20,9			
Composto <u>71</u>								
mg (mmoles)	156(0,561)	264(0,950)	272(0,978)	54(0,19)	11(0,06)	traço	traço	-
% em peso*	19,8	25,9	27,1	30,7	4,3			
Composto <u>78</u>								
mg (mmoles)	15(0,074)	60(0,29)	88(0,43)	23(0,11)	43(0,21)	23(0,11)	19(0,093)	17(0,083)
% em peso*	1,9	5,9	8,8	13	17,0	20	17	15

* Baseado no peso de material de partida.

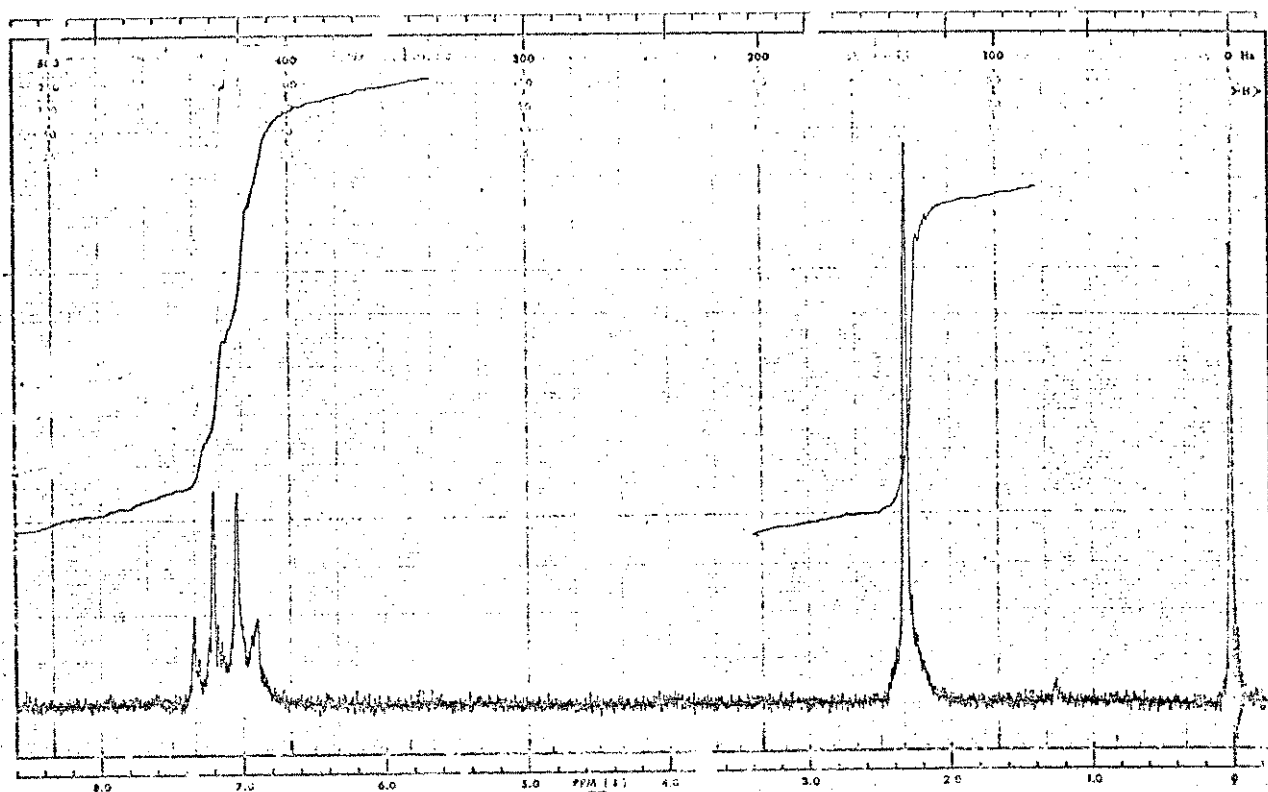


Fig. 24. Espectro de rmp em CCl_4 da fração solúvel em CH_2Cl_2 na Experiência nº VI.

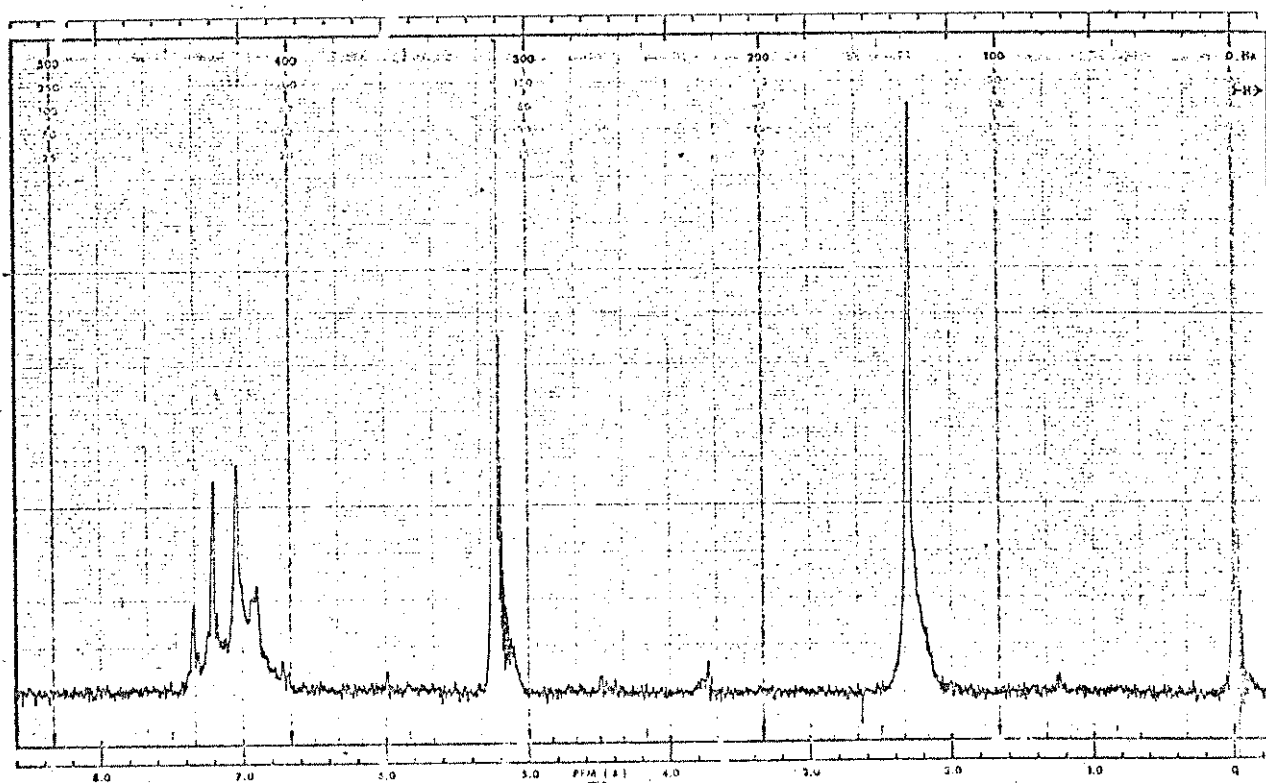


Fig. 25. Espectro de rmp em CCl_4 da fração solúvel em CH_2Cl_2 na Experiência nº VII.

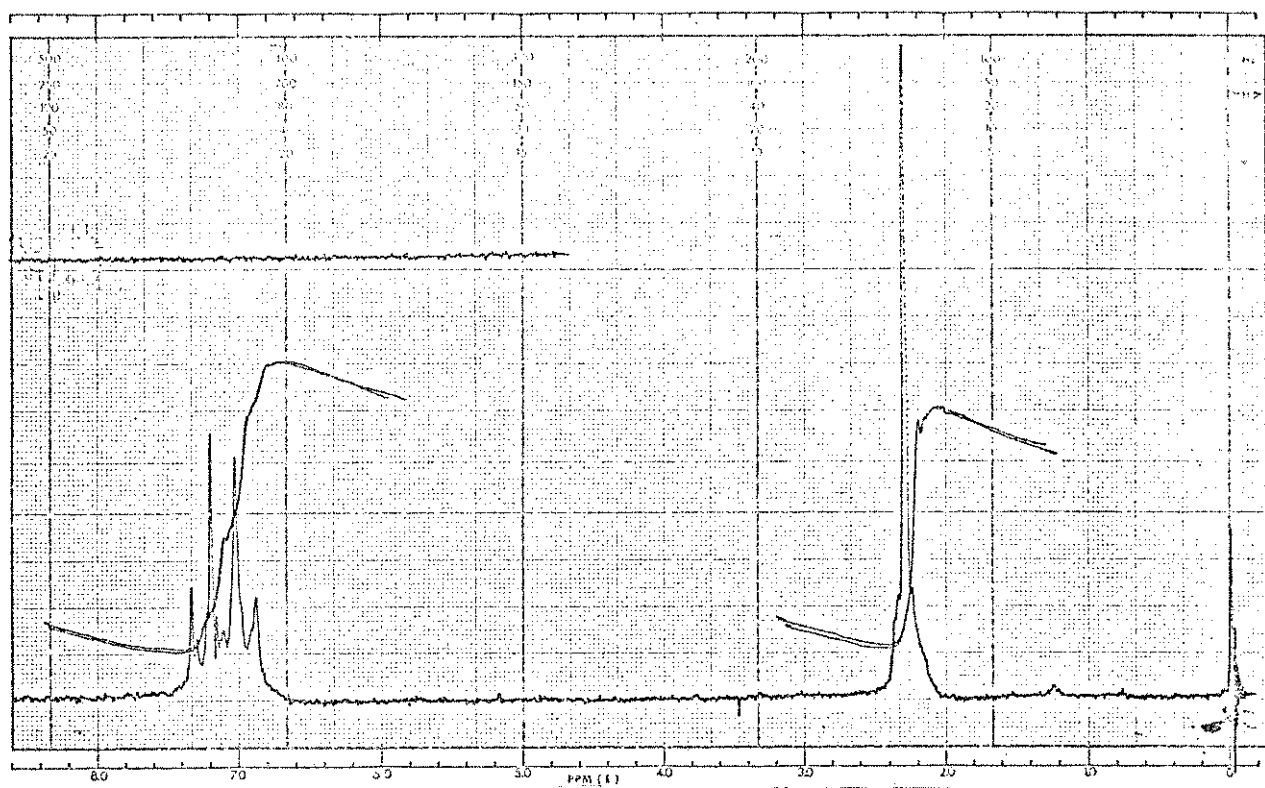


Fig. 26. Espectro de rmp em CCl_4 da fração solúvel em CH_2Cl_2 na Experiência nº V.

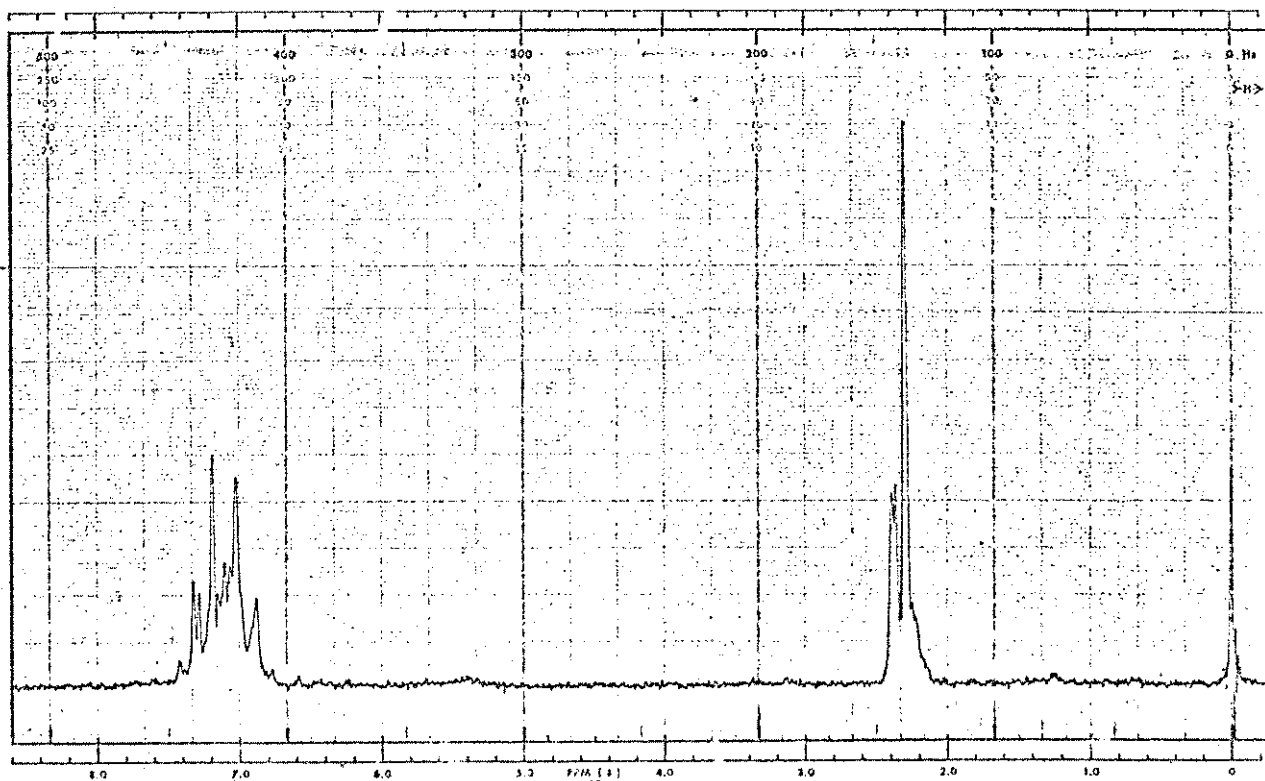


Fig. 27. Espectro de rmp em CCl_4 da fração solúvel em CH_2Cl_2 na Experiência nº VIII.

B. Pirólise de Composto 34 em Solução

Numa experiência típica (Tabela 7), tosilhidrazina (34) foi misturada com o solvente num balão equipado com um condensador e um tubo de cloreto de cálcio e a mistura aquecida até refluxo. Em todas as experiências a tosilhidrazina (34) dissolveu antes de 100°C. O refluxo contínuo até quando cromatografia em camada delgada mostrou a ausência de tosilhidrazina (34).

Em seguida, o solvente foi removido por evaporação ou destilação sob pressão reduzida. O produto bruto foi separado em frações solúveis e insolúveis em cloreto de metileno. A fração solúvel foi separada por cromatografia de coluna de sílica como na parte A. Os dados para cada experiência são dados na Tabela 7.

Pirólise de p-toluidíio-p-toluenosulfonato (71)

Nas três experiências de pirólise de p-toluidíio-p-toluenosulfonato (71), o composto foi colocado num balão equipado com um condensador e um tubo de cloreto de cálcio e em seguida, colocado num banho de óleo quente por duas horas (Tabela 8). O produto foi, então, pesado e dissolvido em cloreto de metileno no qual o produto mostrou-se completamente solúvel.

Cromatografia em coluna de sílica eluída com hexano e cloroformio foi usada para separar os componentes. Os resultados são dados na Tabela 8.

Na experiência XV, cromatografia em camada delgada mostrou que a fração eluída com hexano era uma mistura de pelo menos três compostos, R_f - Hexano = 0,51, 0,37 e 0,22; com um destes contendo o mesmo R_f do que ditoluidisulfeto (72, R_f - Hexano = 0,50). A quantidade de ditoluidisulfeto (72) deve ser pequena porque no espectro de rmp (Fig. 28) e no espectro de massa desta fração mui-

Tabela 7. Pirólise de Tosilhidrazina (34) em solução.

Nº da experiencia	IX	X	XI	XII
Composto <u>34</u>				
mg (mmoles)	798 (4,29)	669 (3,60)	628 (3,38)	642 (3,45)
Solvente, volume	tolueno, 25 ml	tolueno, 25 ml	xileno, 25 ml	xileno, 25 ml
Temperatura, °C	refluxo, 110	refluxo, 110	refluxo, 139	refluxo, 139
tempo, horas	39	40,5	5,75	3,5
Produto Bruto, mg	438	538	474	477
Coluna				
Peso de sílica, g	17	20	35	20
dimensões, cm	2x18	2x21	2,5x25	2x21,5
Composto <u>72</u>				
mg (mmoles)	102 (0,415)	89 (0,36)	72 (0,29)	43 (0,17)
% em peso*	12,8	13	11,5	6,7
Composto <u>71</u>				
mg (mmoles)	299 (1,08)	440 (1,58)	170 (0,61)	309 (1,11)
% em peso*	37,5	65,8	27,1	48,1
Composto <u>78</u>				
mg (mmoles)	4 (0,02)	19 (0,093)	45 (0,22)	32 (0,16)
% em peso*	0,5	2,8	7,2	5,0

* Baseado no peso de material de partida.

to pouco deste composto foi visto. Não foi verificada a presença do material de partida por cromatografia de camada delgada das frações eluídas da coluna.

Tabela 8. Pirólise de Toluiltio-p-toluenosulfonato (71)

Nº da Experiencia	XIII	XIV	XV
Composto <u>71</u>			
mg (mmoles)	93 (0,50)	63 (0,34)	75 (0,40)
Temperatura, °C	132-136	149-150	162-170
tempo, horas	2	2	2
Produto bruto, mg	93	63	67
Coluna:			
Peso de sílica, g	10		
dimensões, cm	2x8	0,8x9	0,8x9,5
Composto <u>72</u>			
mg (mmoles)	11 (0,044)	5 (0,02)	traço
% em peso*	12	7,9	
Composto <u>71</u>			
mg (mmoles)	76 (0,27)	50 (0,18)	traço
% em peso*	82	79	

* Baseado no peso de material de partida.

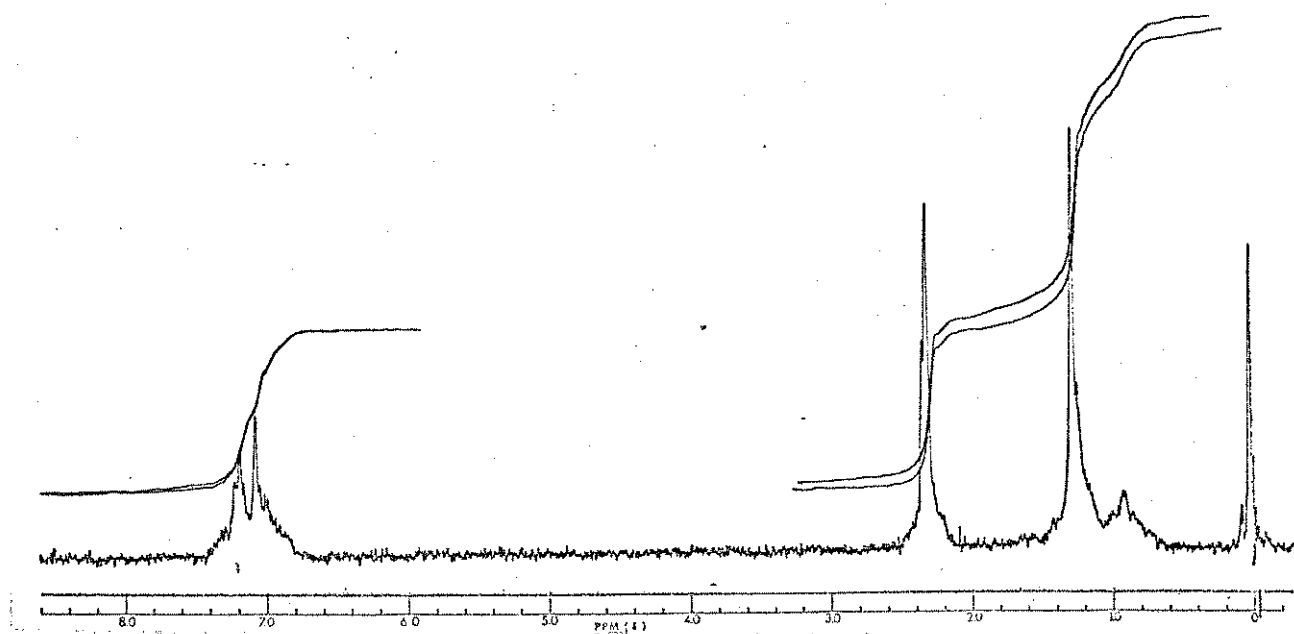


Fig. 28. Espectro de rmp da fração eluido com hexano
na Experiencia nº XV.

VII. RESUMO

Nos preparamos cinco α -cetotosilhidrazonas e estudamos os seus espectros de massa notando que nenhum dos compostos estudados apresentam íons moleculares observáveis. Entretanto, a fragmentação é suficientemente característica para ser útil em identificação. Em geral a fragmentação destas α -cetotosilhidrazonas pode ser explicada pela formação e decomposição subsequente de um íon diazo protonado, um íon diazo e um íon de ácido p-toluenosulfínico.

Também estudamos o espectro de massa de p-toluenosulfonilhidrazina e achamo-lo diferente do espectro reportado na literatura.¹ A pirólise deste composto na fase líquida, em xileno e em tolueno produziu ditoluenodisulfeto, toliltio-p-toluenosulfonato e p-toluenosulfonato de hidrazídio em proporções que dependem das condições de reação. A formação dos produtos pode ser explicada admitindo-se a existência do ácido p-toluenosulfínico numa etapa intermediária da reação global.

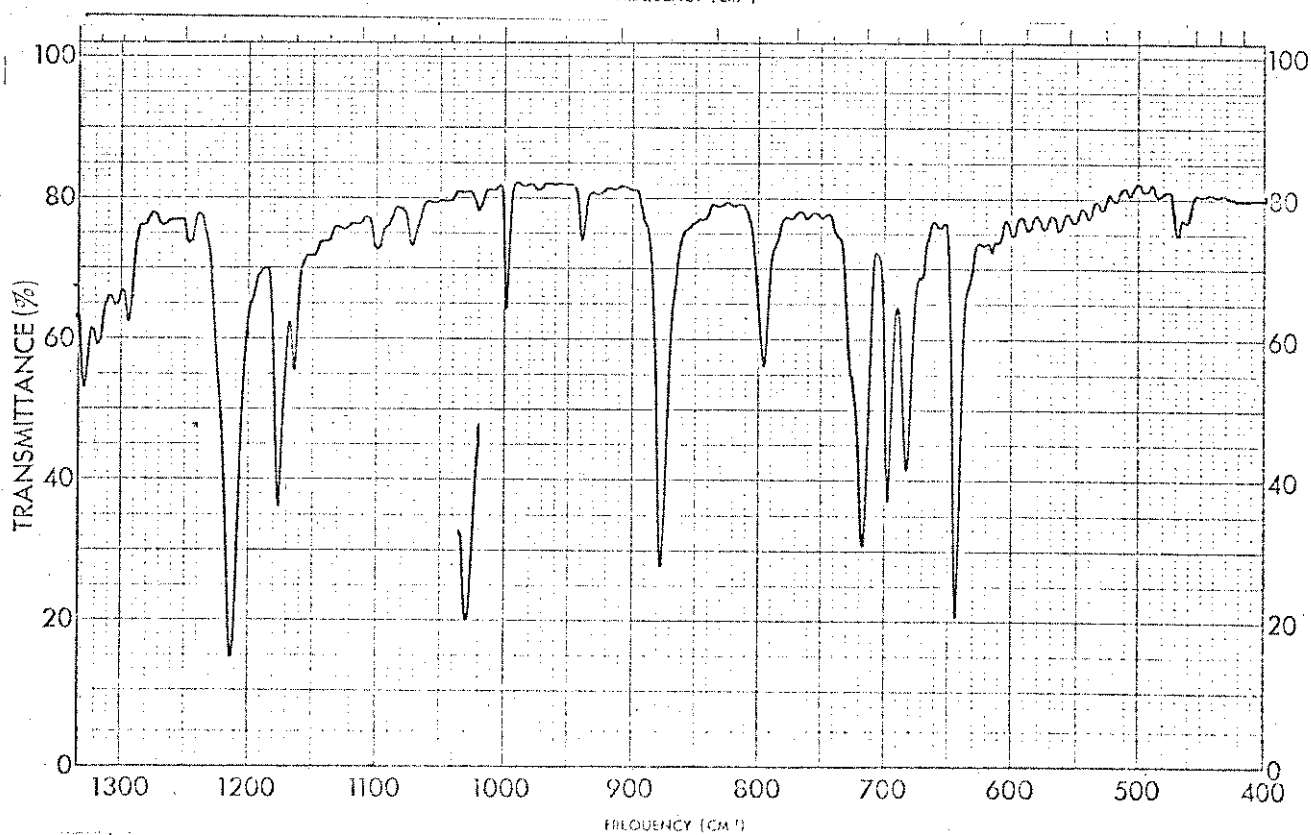
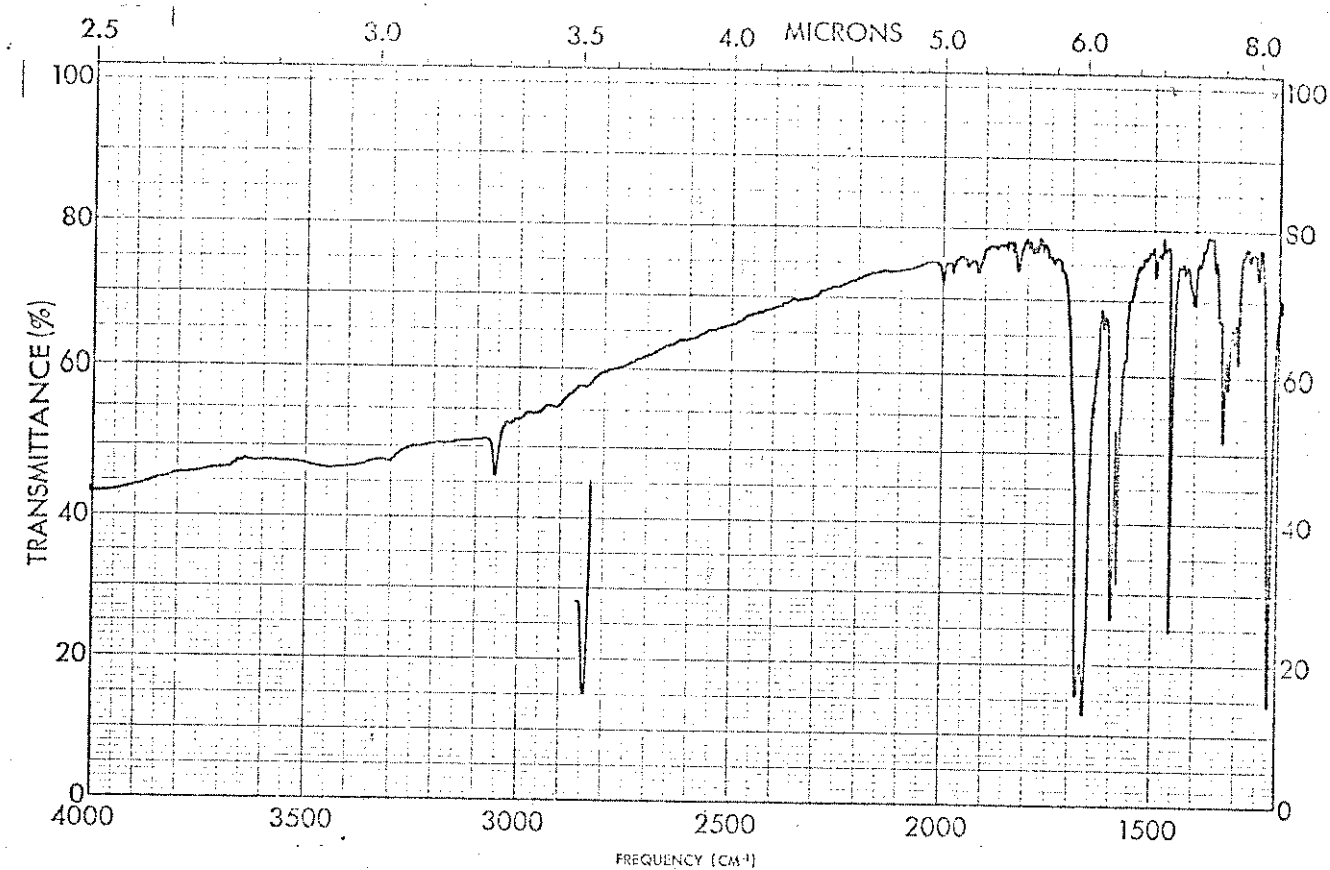
1. F. Balza e N. Duran, Org. Mass. Spectrom., 8, 413 (1974).

VII. ABSTRACT

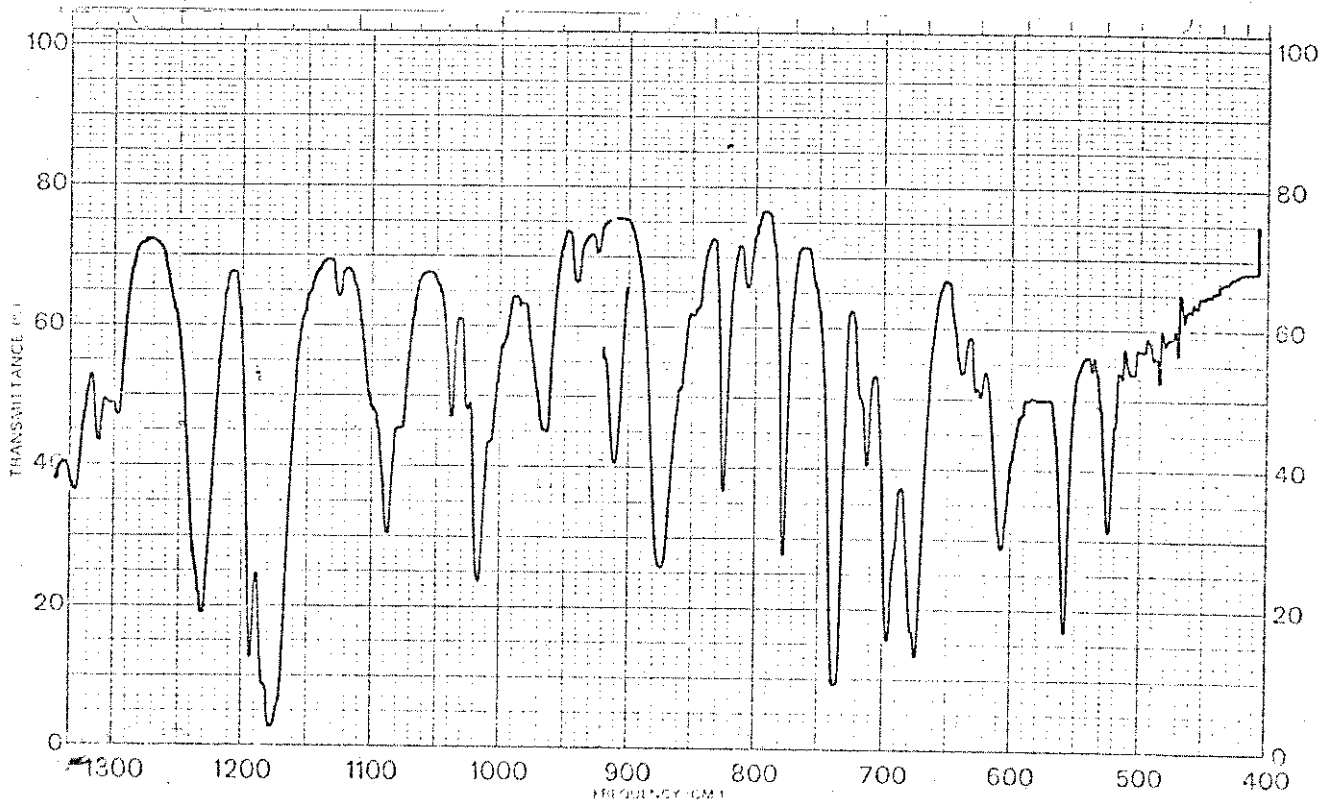
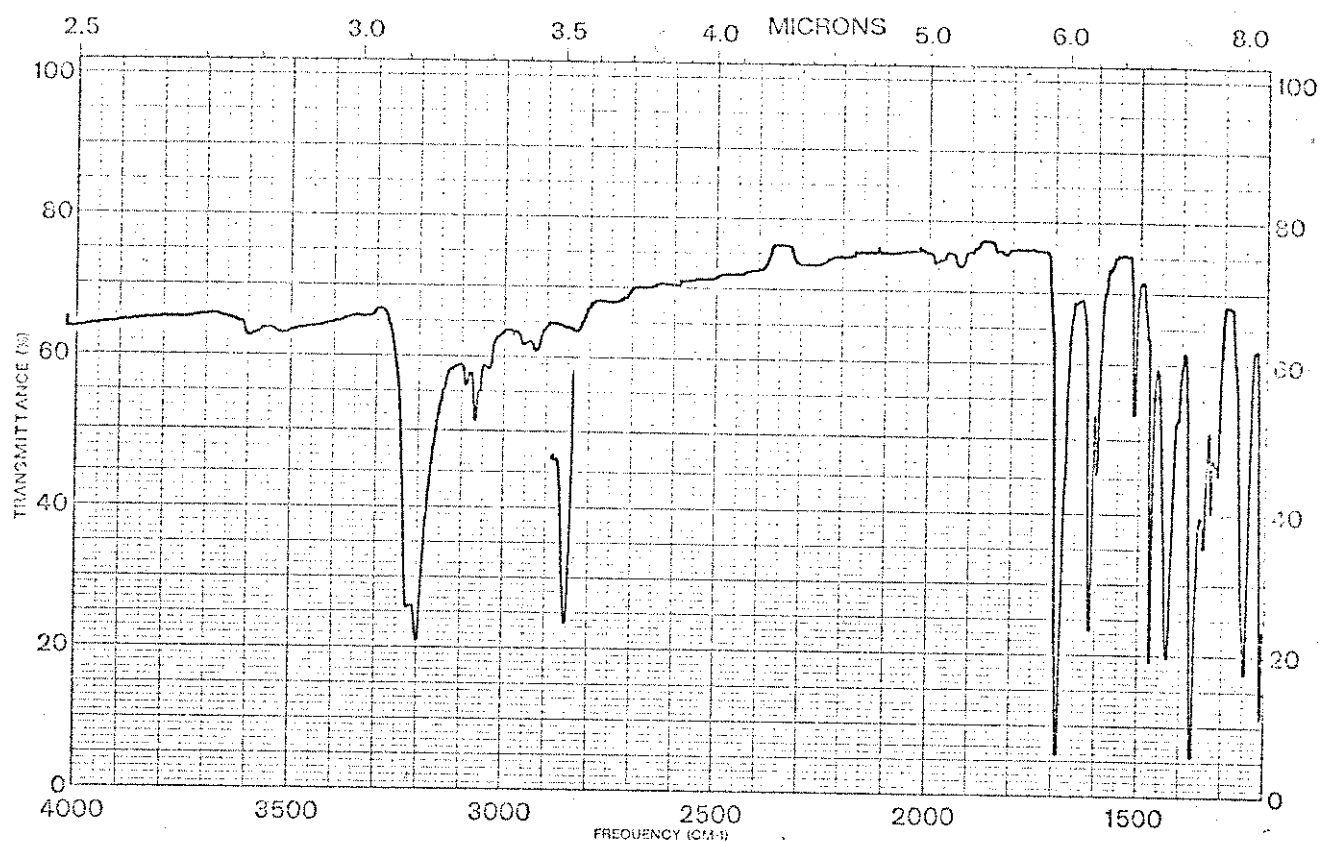
Five α -ketotosylhydrazones were prepared and their mass spectra studied. It was noted that none of the compounds investigated present observable molecular ions upon electron impact. However, their fragmentation is sufficiently characteristic to be useful for identification. In general, the fragmentation of the α -ketotosylhydrazones studied can be explained by the formation and subsequent decomposition of a protonated diazo ion, a diazo ion, and a p-toluenesulfinic acid ion.

The mass spectrum of p-toluenesulfonyl hydrazine (tosylhydrazine) was also studied and found to be different from that reported in the literature. The pyrolysis of this compound in the liquid phase, in xylene and in toluene produced ditoluenedisulfide, tolylthio-p-toluenesulfonate and hydrazidium p-toluenesulfonate in proportions that depend on the reaction conditions. The products may be explained as forming through the intermediate p-toluenesulfinic acid.

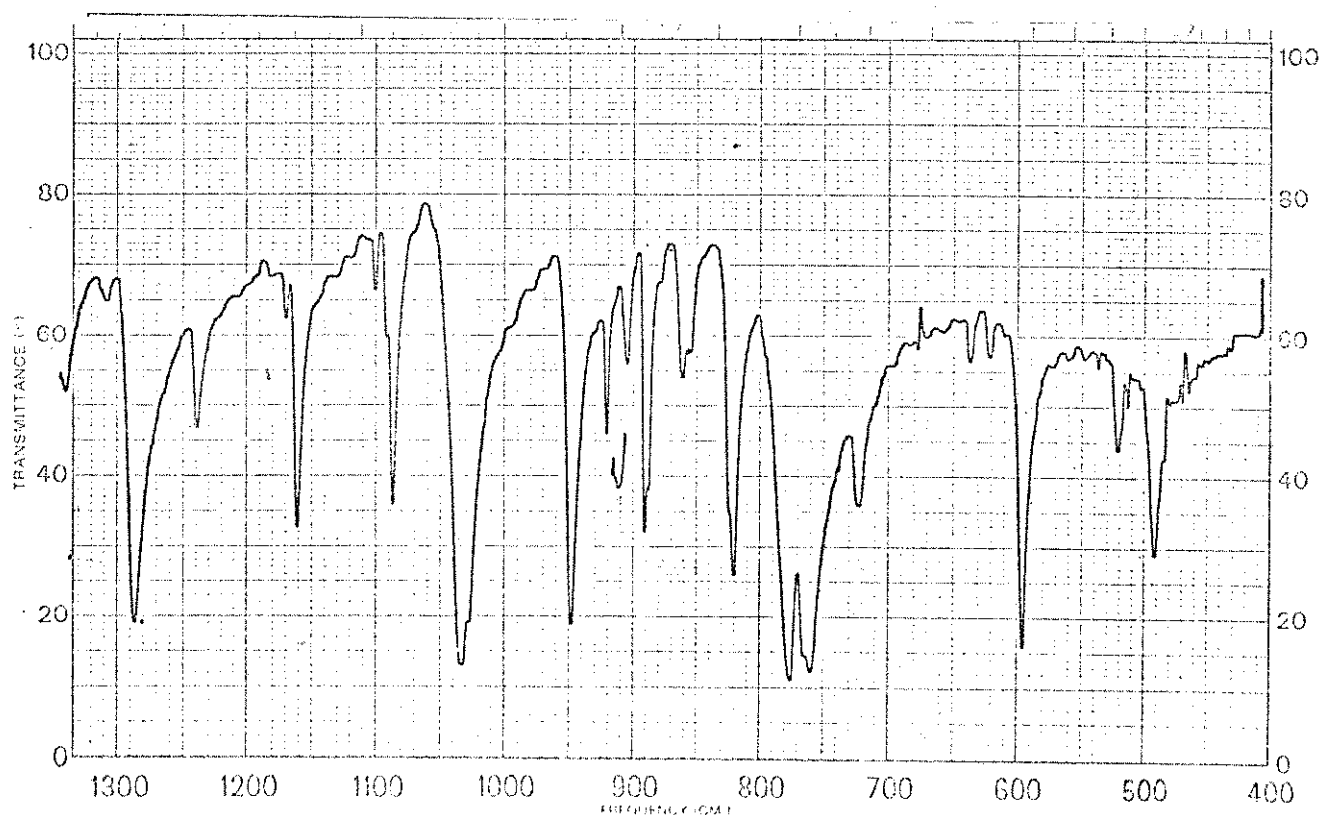
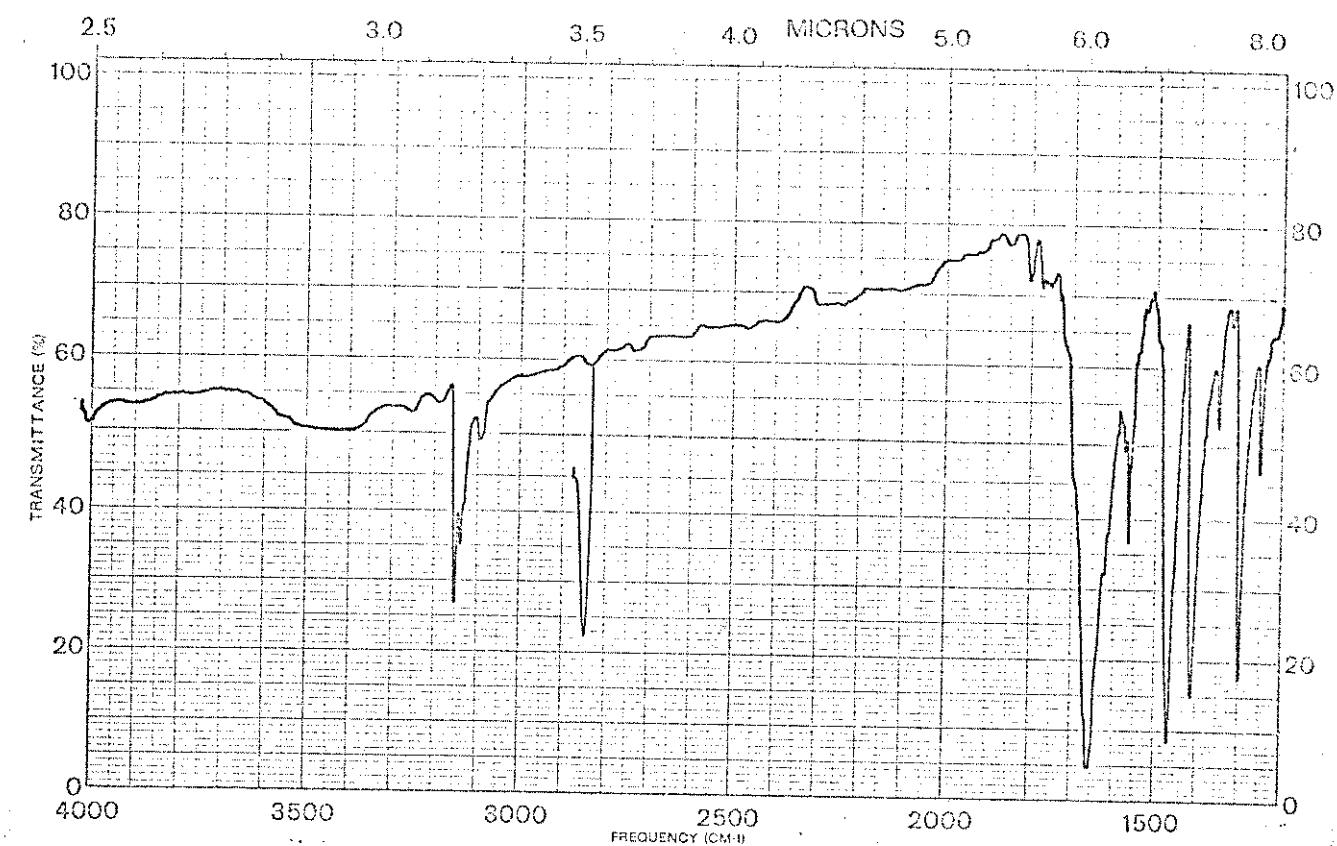
1. F. Balza and N. Duran, Org. Mass. Spectrom., 8, 413 (1974).

VIII. ESPECTROS DE INFRA-VERMELHO

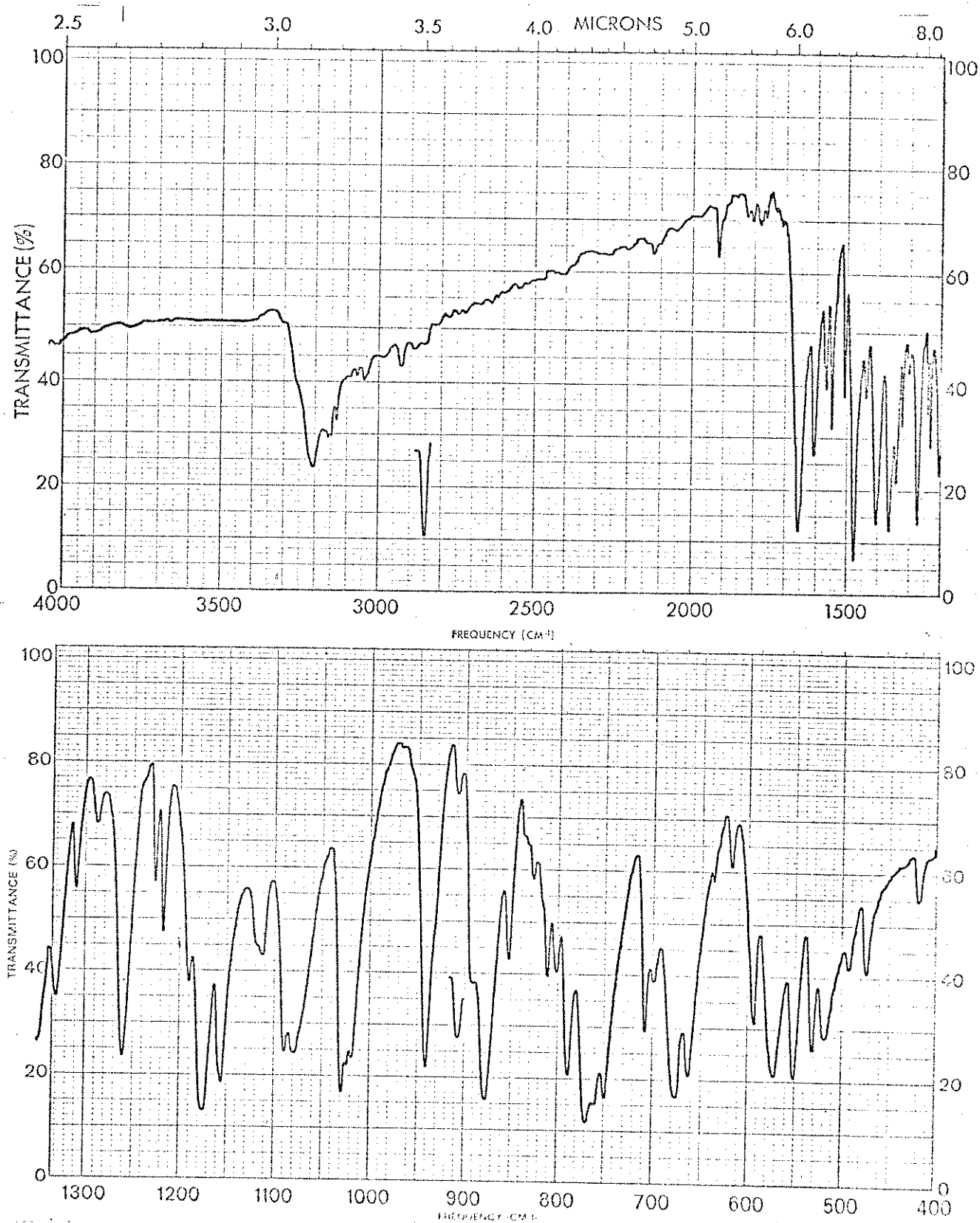
Espectro 1. i.v. (KBr) de benzila (47).



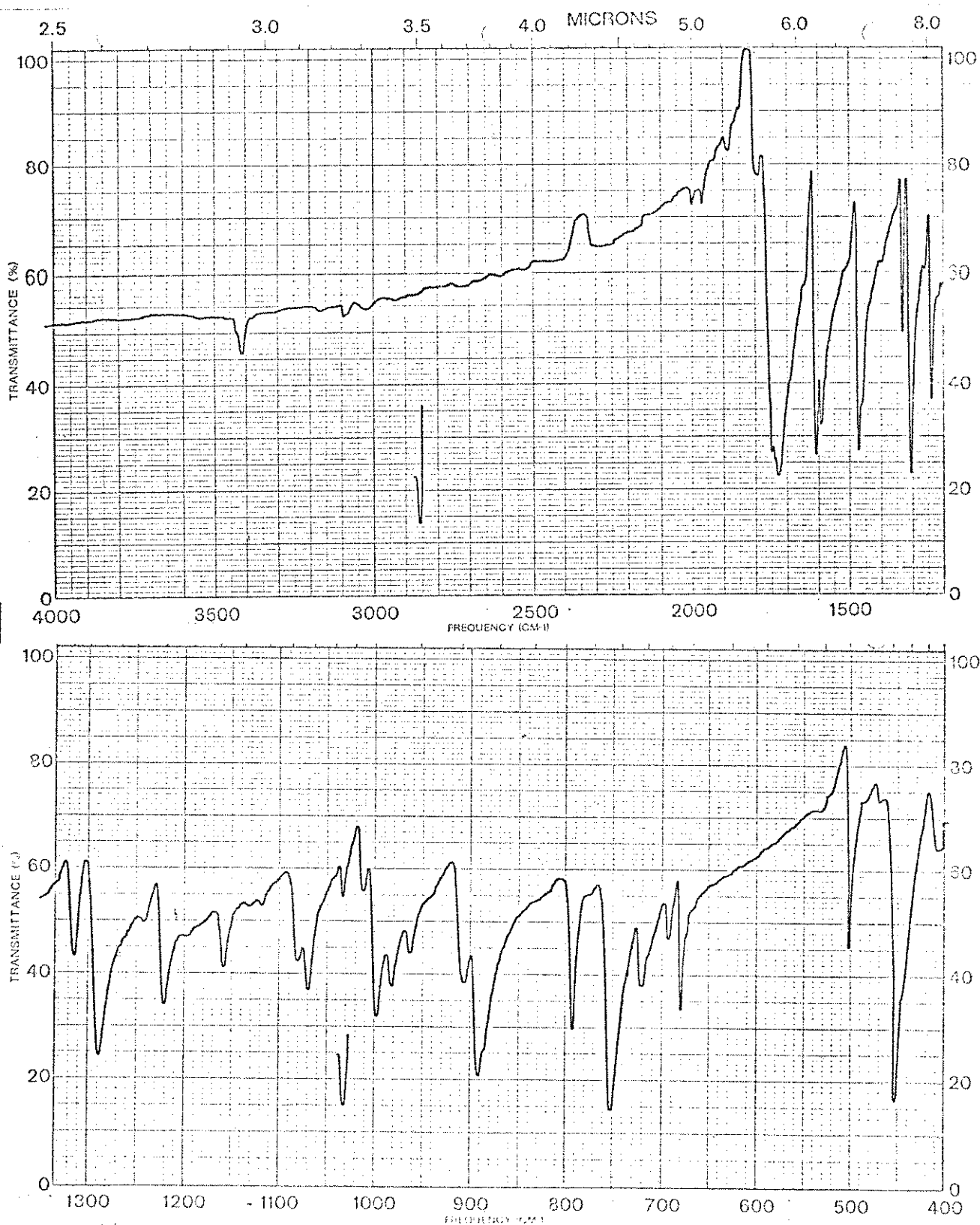
Espectro 2. i.v. (KBr) de monotosilhidrazona de benzila (42).



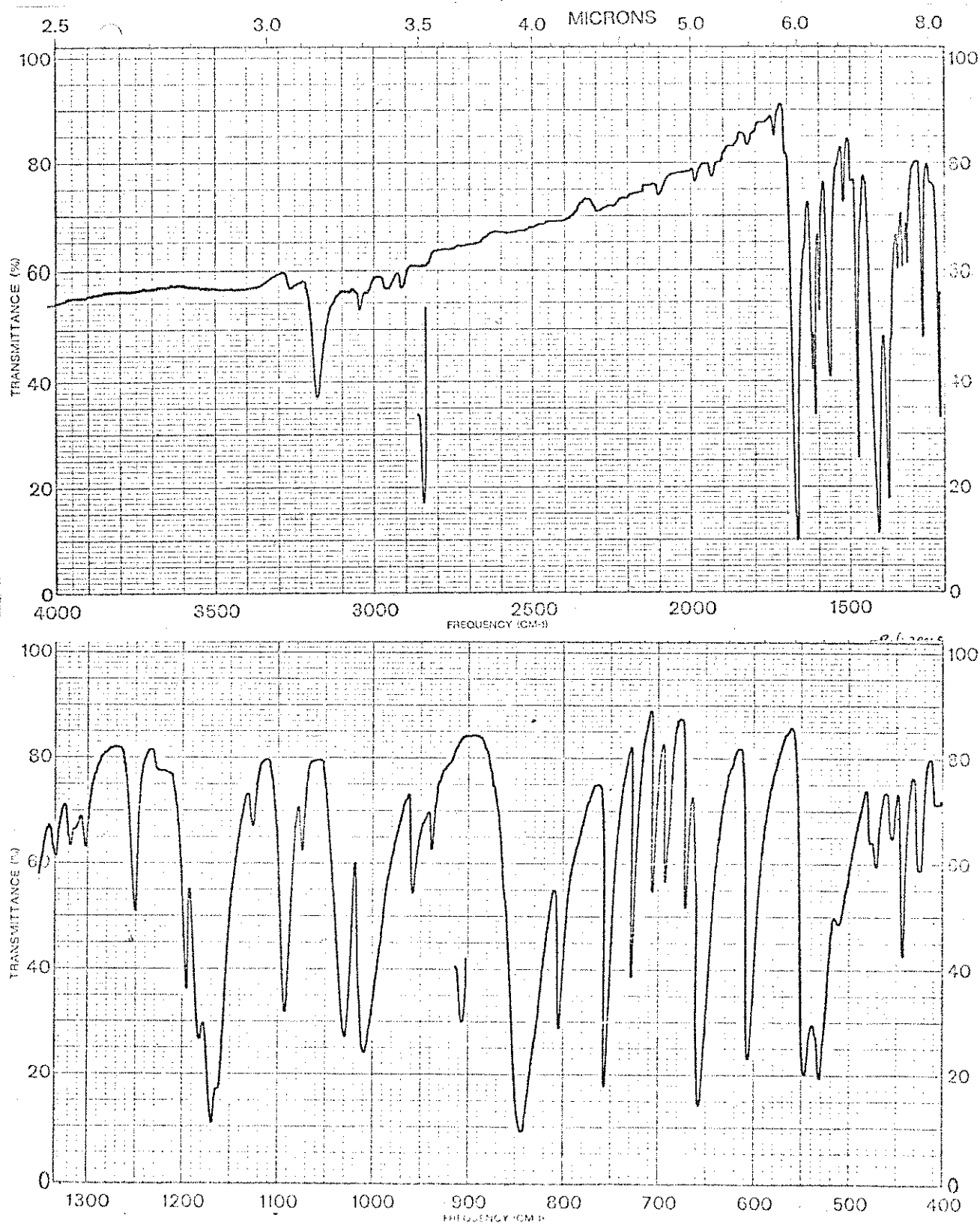
Espectro 3. i.v. (KBr) de furila (53).



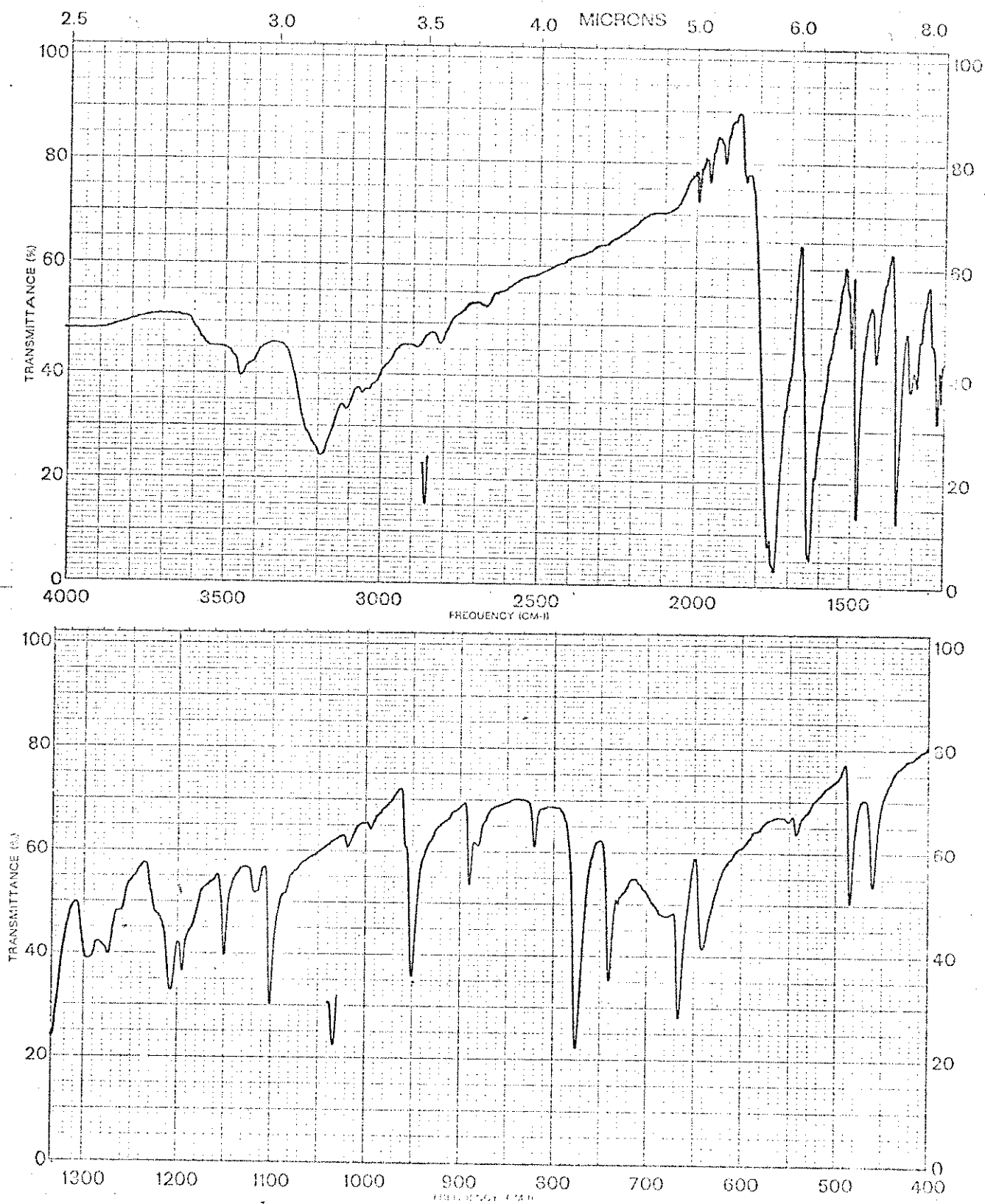
Espectro 4. i.v. (KBr) de monosilhidrazona de furila (43).



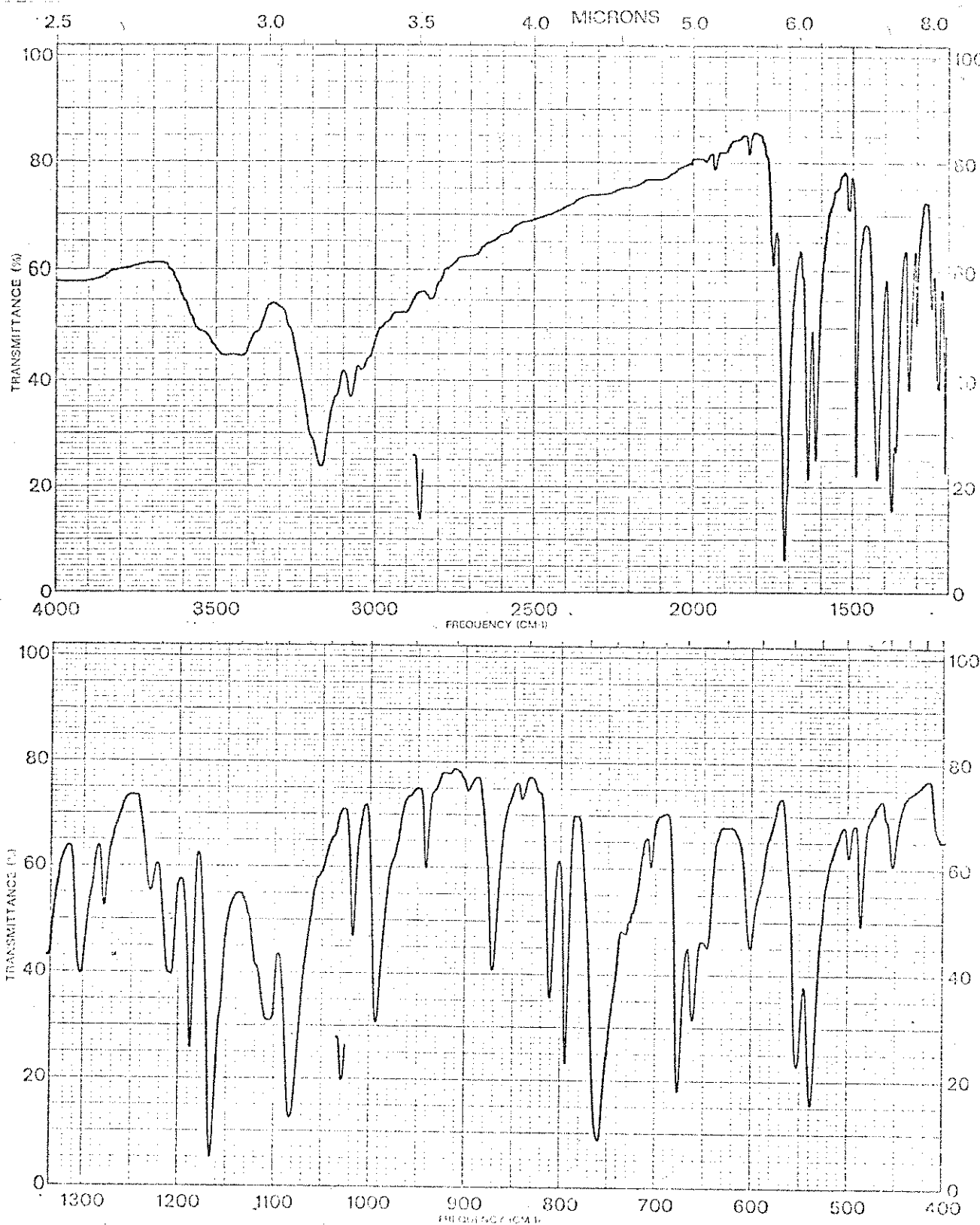
Espectro 5. i.v. (KBr) de tioisatina (57).



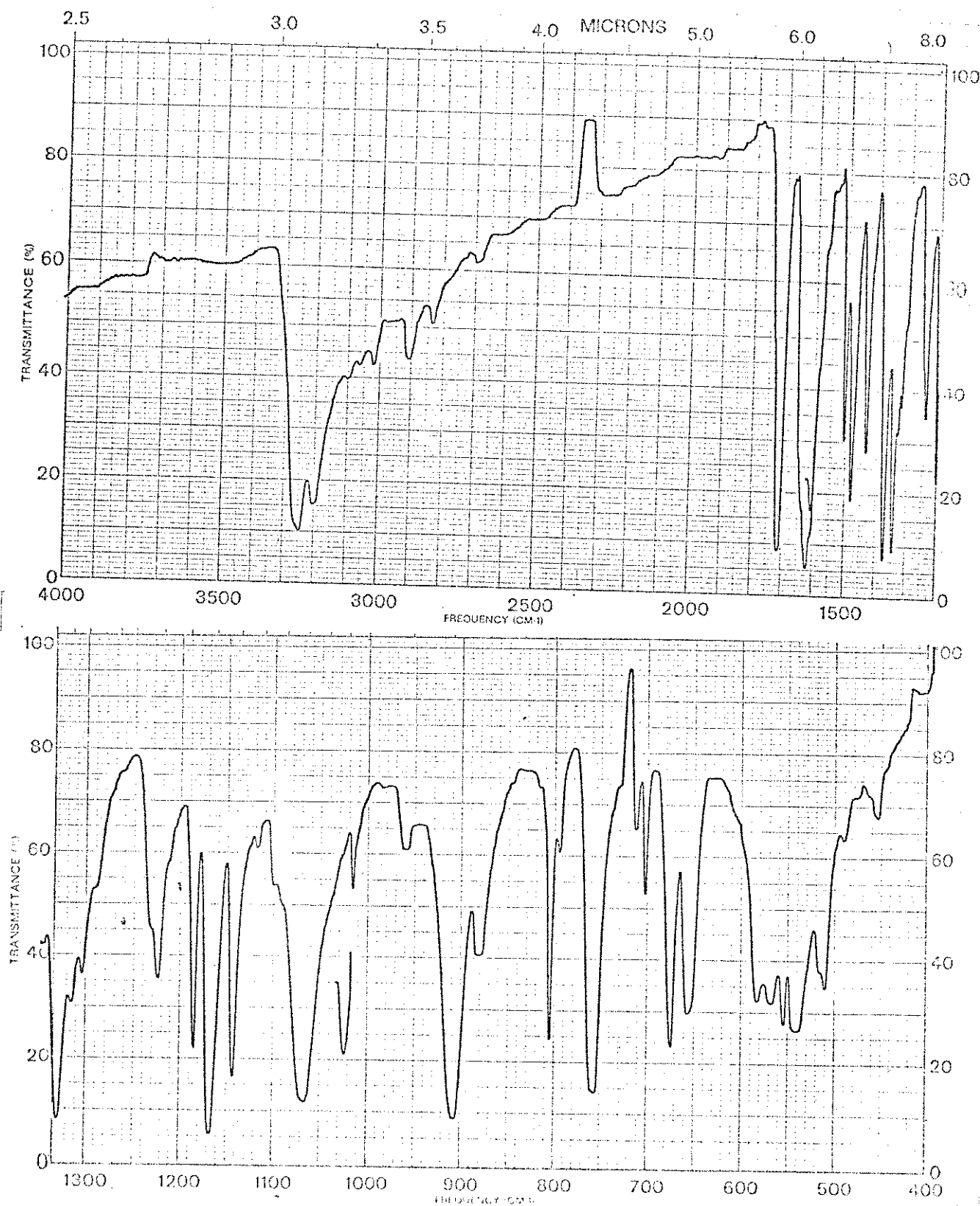
Espectro 6. i.v. (KBr) de 3-tosilhidrazona de tioisatina (44).



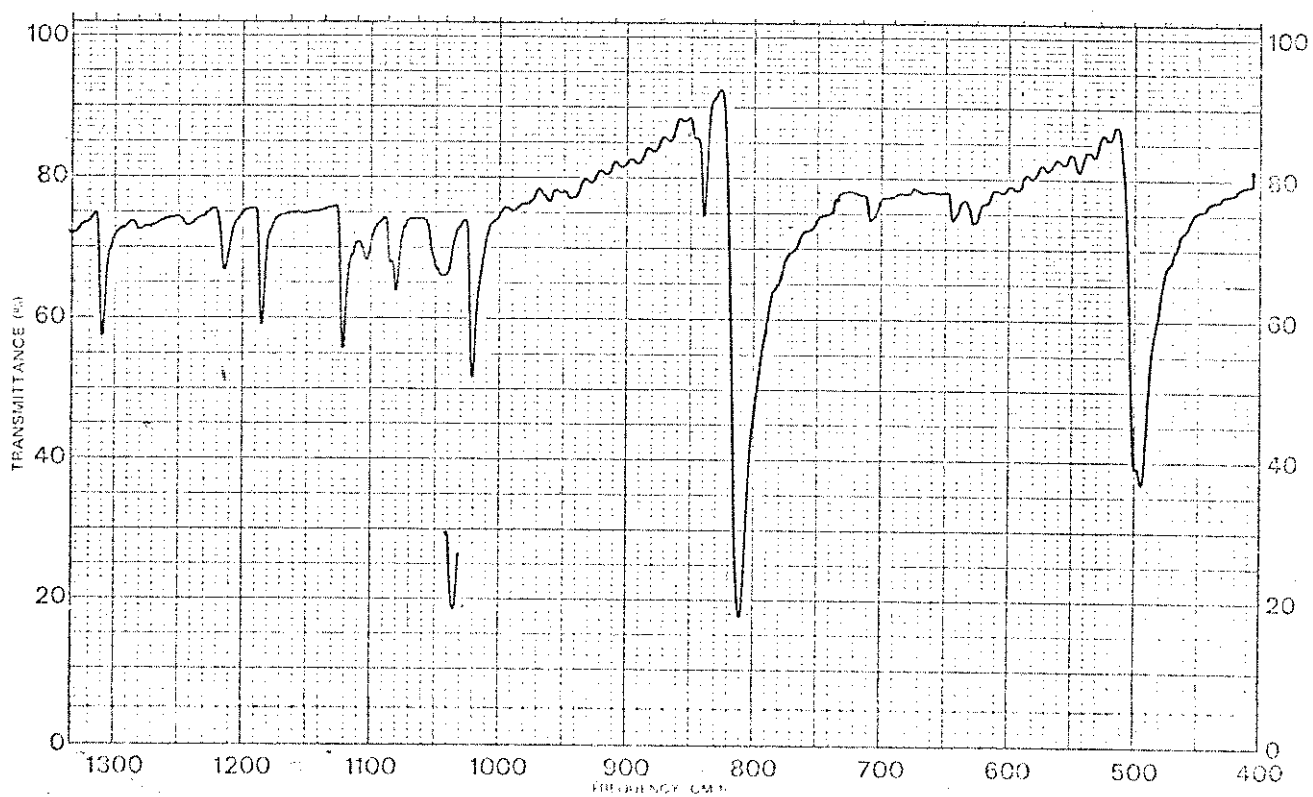
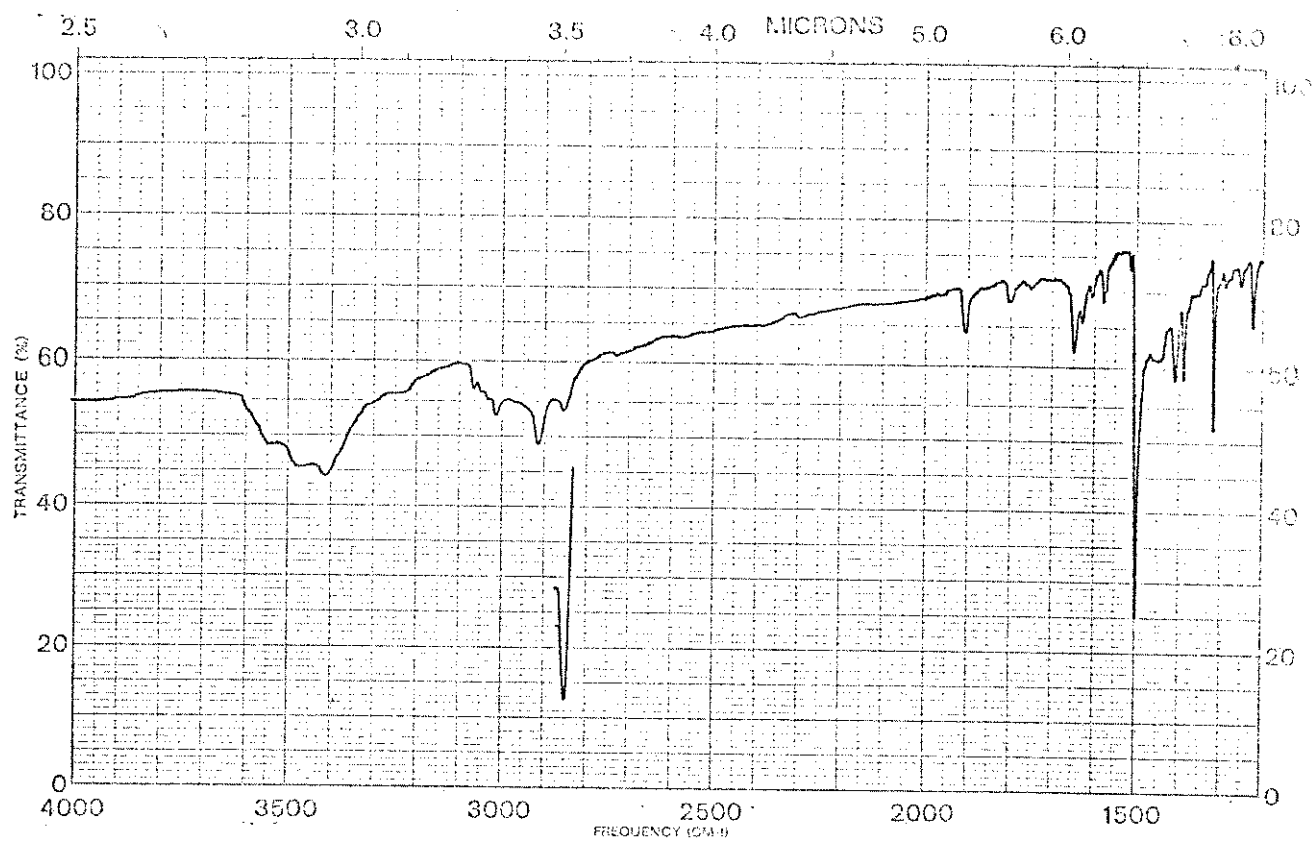
Espectro 7. i.v. (KBr) de isatina (58).



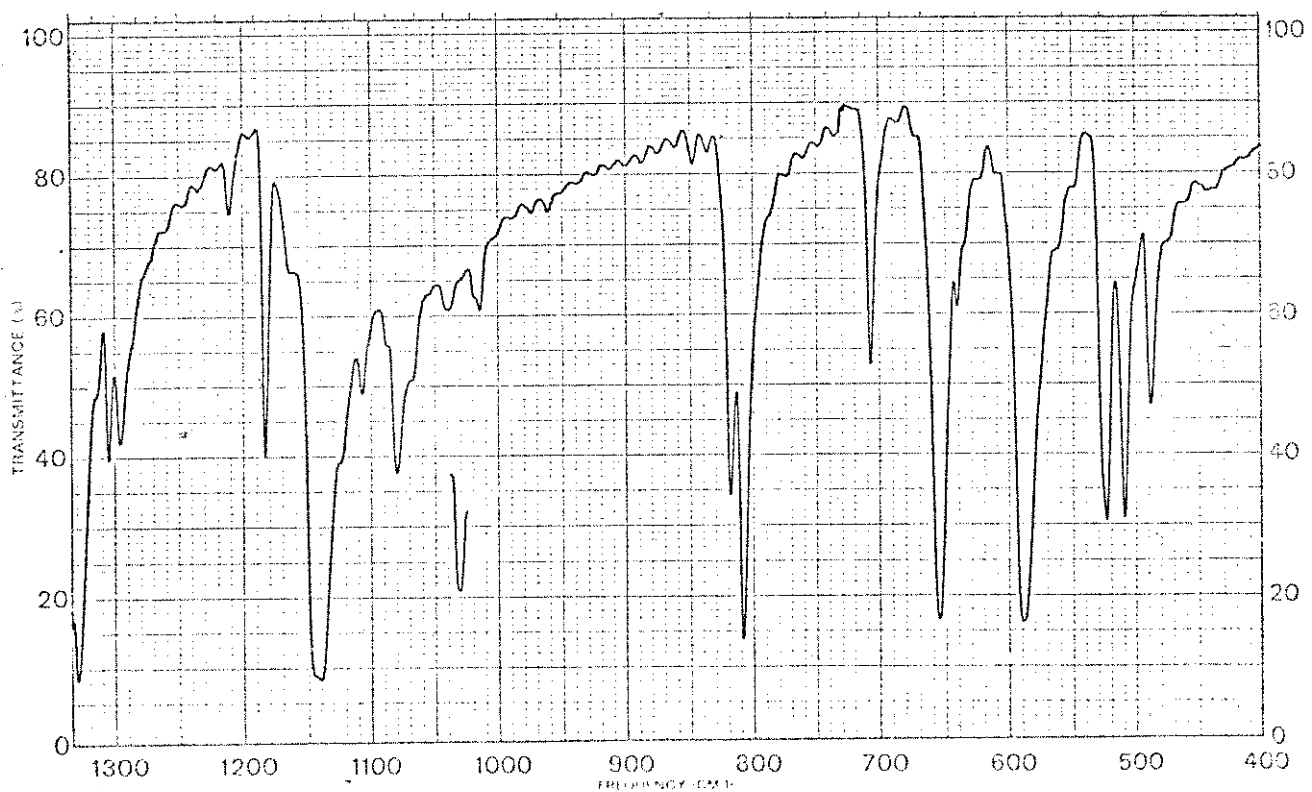
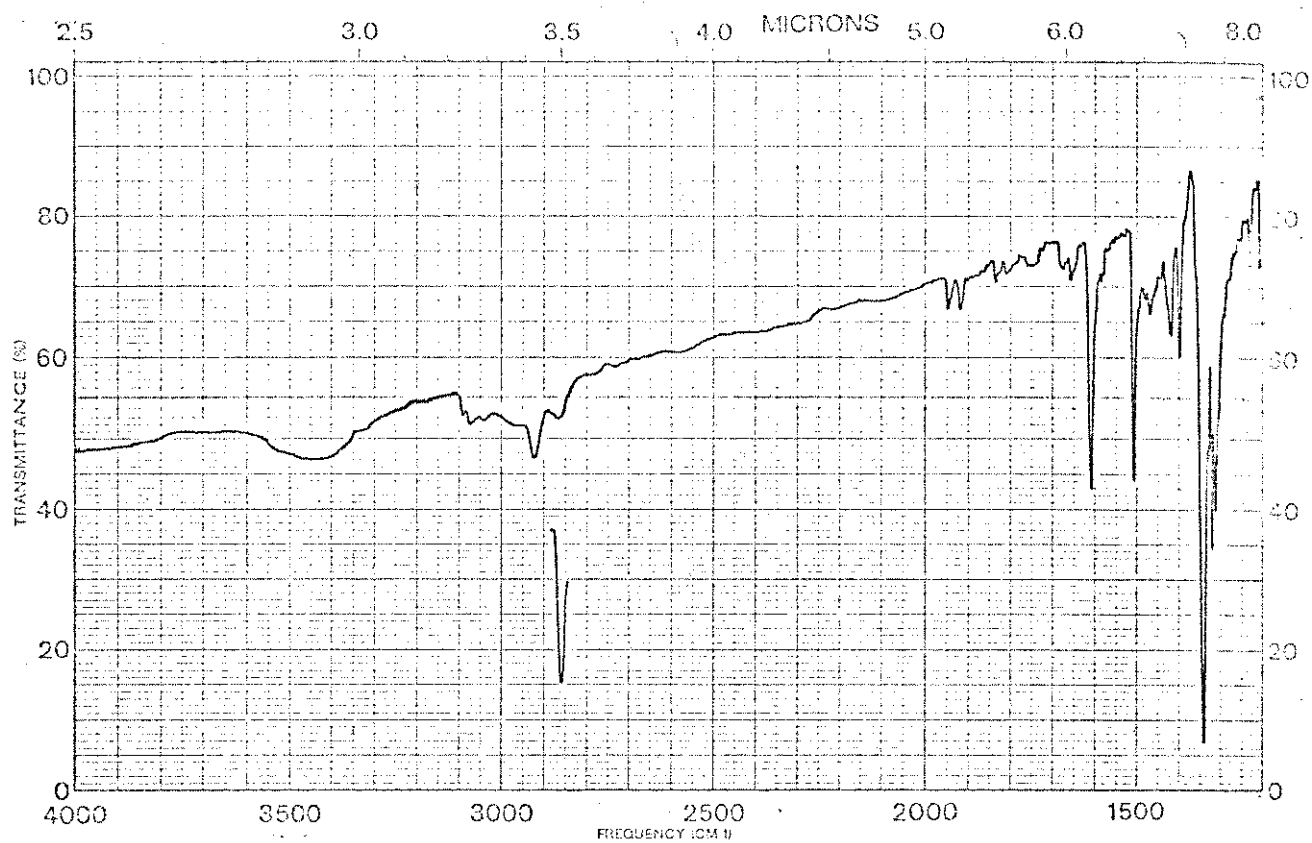
Espectro 8. i.v. (KBr) de 3-tosilhidrazona de isatina (45)



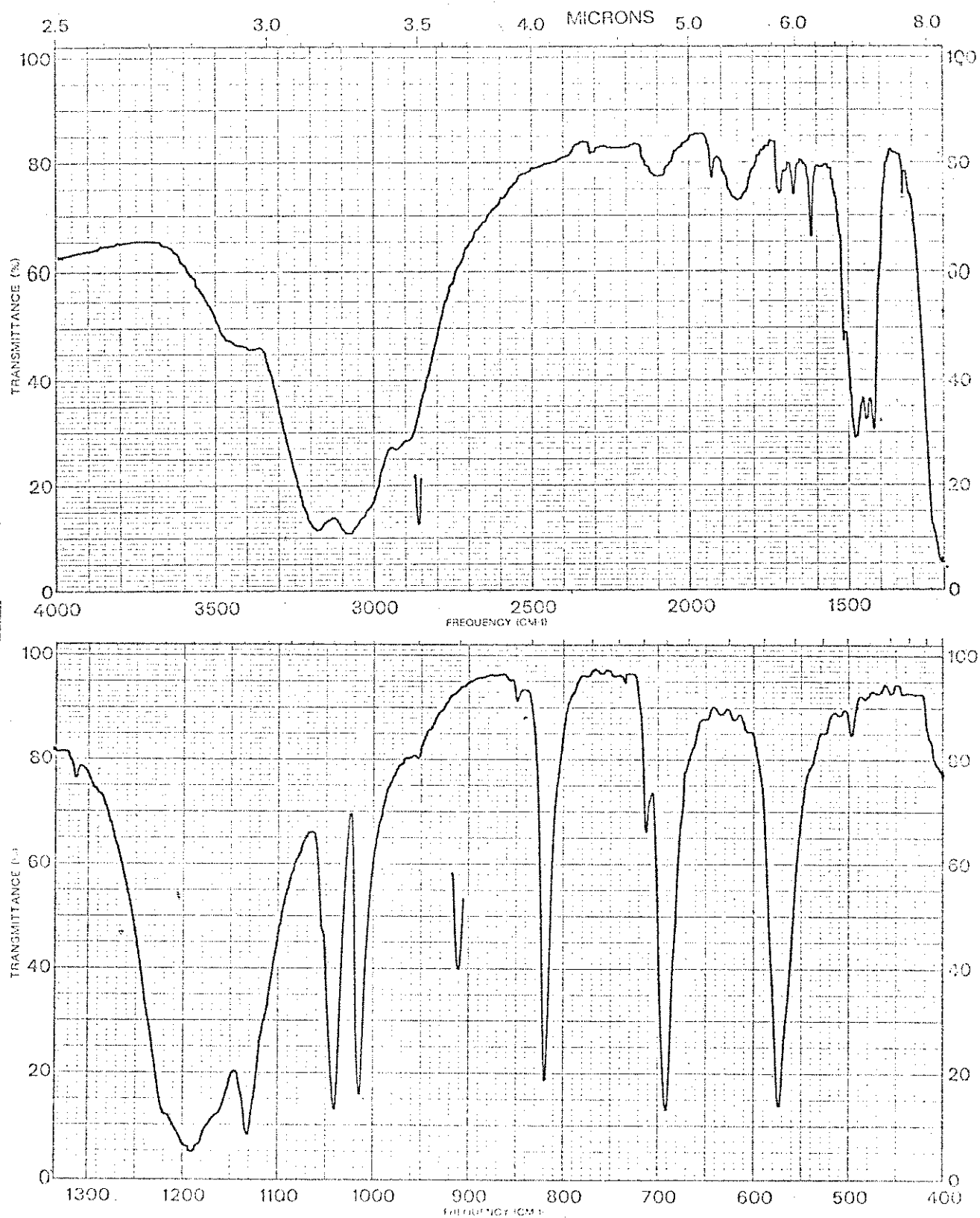
Espectro 9. i.v. (KBr) de 2-tosilhidrazona de isatina (46).



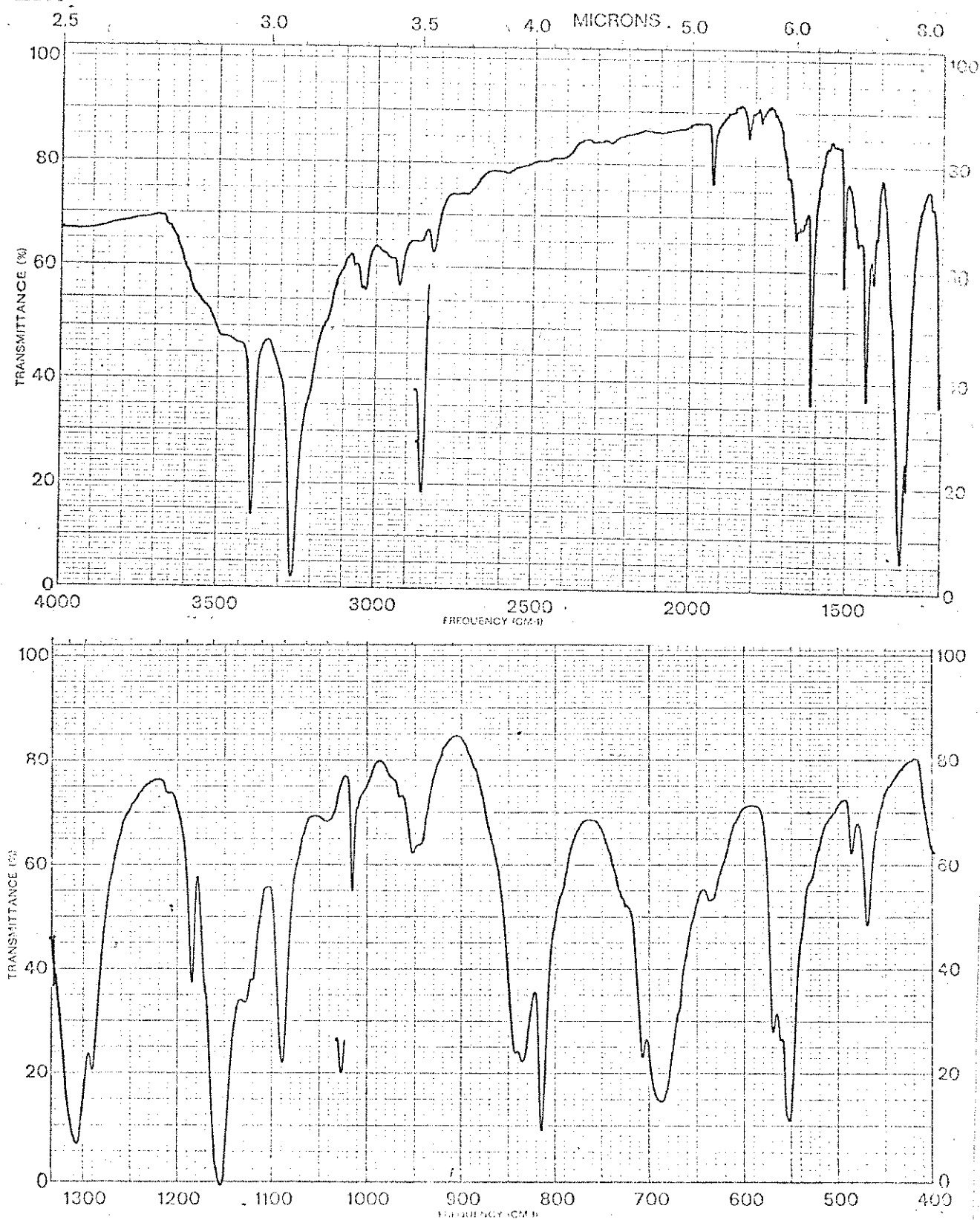
Espectro 10. i.v. (KBr) de disulfeto de ditolueno (72).



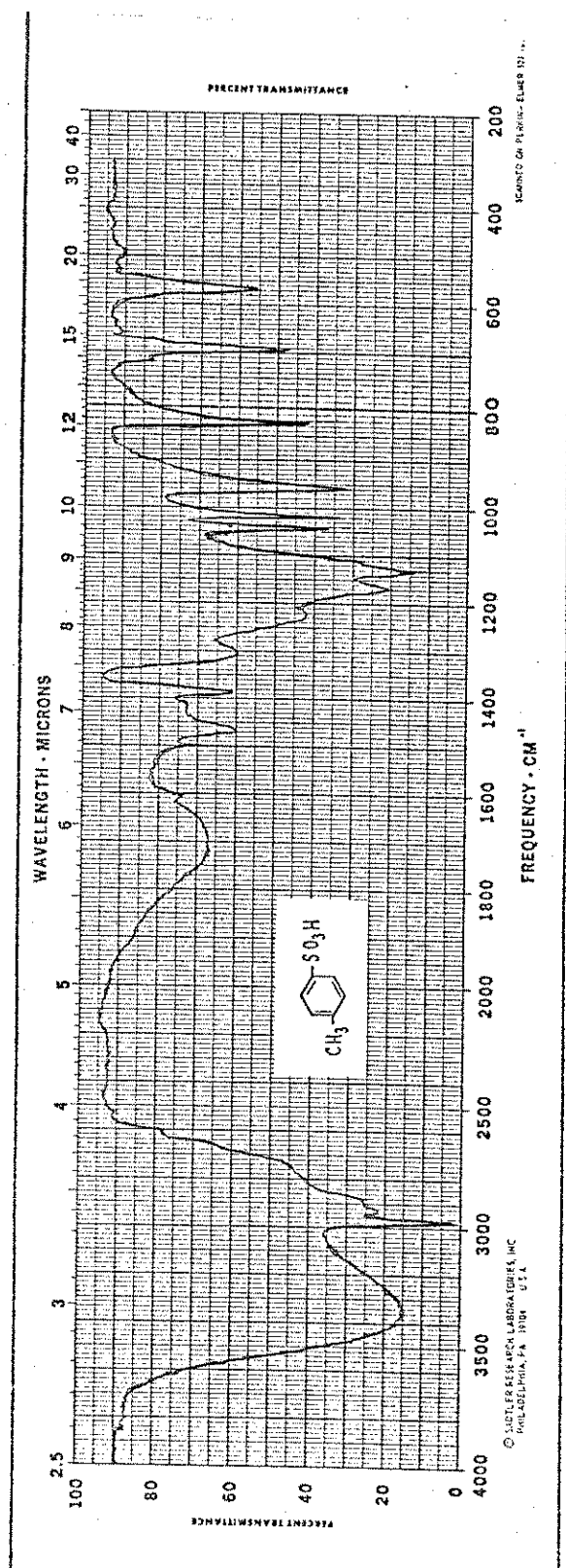
Espectro 11. i.v. (KBr) de toluiltio-p-toluenosulfonato (71).



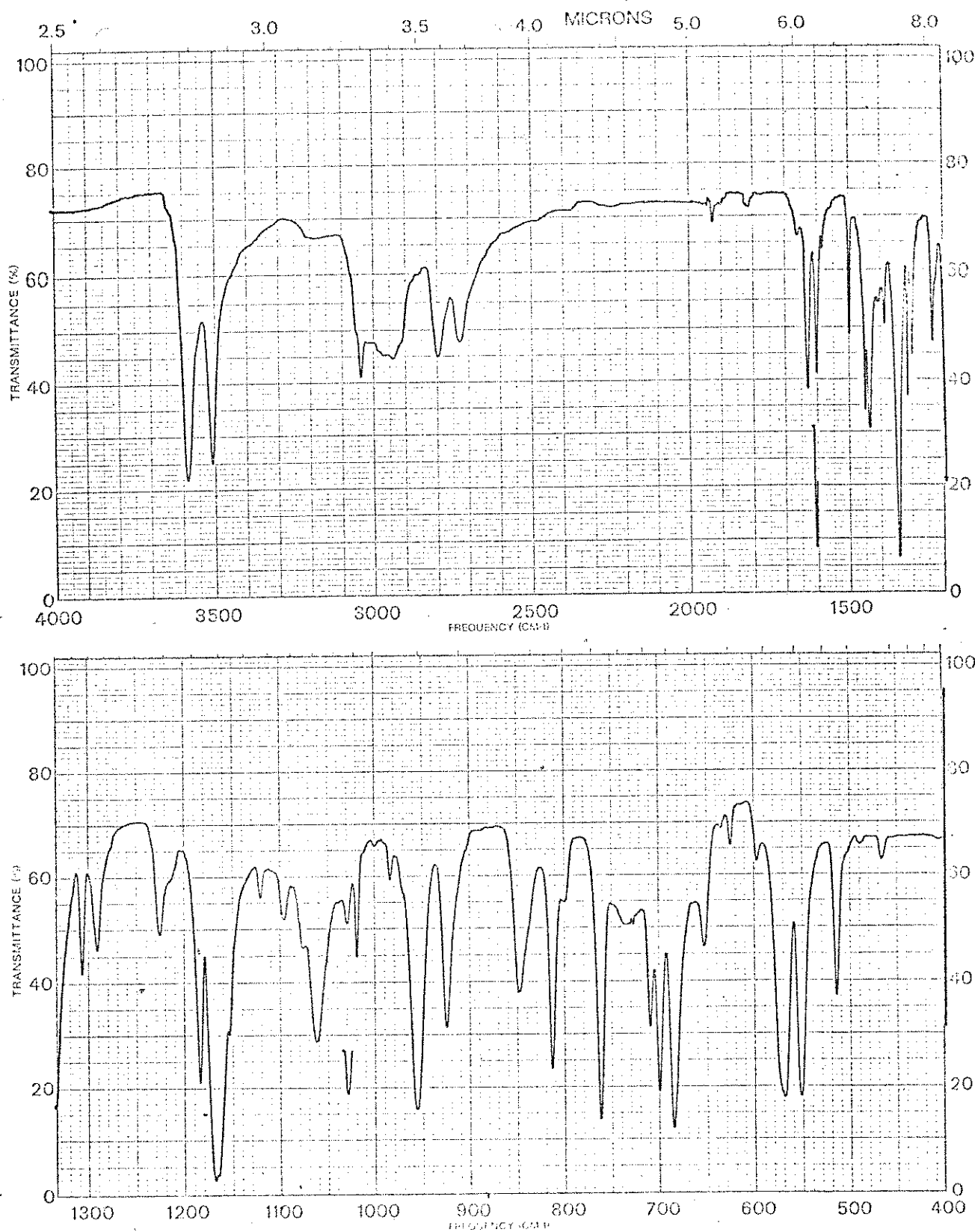
Espectro 12. i.v. (KBr) de p-toluenosulfonato de hidrazidio (78).



Espectro 13. i.v. (KBr) de tosilhidrazina (34).



Espectro 14. i.v. (filme) de ácido p-toluenosulfônico (77).



Espectro 15. i.v. (KBr) de ditosilhidrazona de benzila (48).

IX. BIBLIOGRAFIA

1. L. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem., 325, 129 (1902).
2. G. Schroeter, Ber. Deut Chem., 42, 2336 (1902).
3. L. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem., 394, 23 (1912).
4. P. Yates e E.W. Robb, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5760 (1957).
5. P. Yates e A.G. Fallis, Tetrahedron Letters, 2493 (1968).
6. M.P. Cava, R.L. Litle, e D.R. Napier, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2257 (1958).
7. M.P. Cava e R.J. Spangler, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4550 (1967).
8. D.C. DeJongh e R.Y. Van Fossen, Tetrahedron, 28, 3603 (1972).
9. W.R. Bamford e T.S. Stevens, J. Chem. Soc., 4735 (1952).
10. M. Rey, U.A. Huber e A.S. Drieding, Tetrahedron Letters, 3583 (1968).
11. Kirmse W., "Carbene Chemistry", 2a. Edição, Academic Press, Inc., New York, 1971, p. 474.
12. R.Y. Johnson e E. Koza, J. Org. Chem., 38, 2967 (1973).
13. G.L. Closs e W.A. Böll, Angew Chem., 75, 640 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 399 (1963).
14. R.K. Bartlett e T.S. Stevens, J. Chem. Soc., C 1964 (1967).
15. C.W. Rees e M. Yelland, Chem. Commun., 377 (1969).
16. W.F. Taylor, J.M. Kelliher e T.J. Wallace, Chem. Ind. (London), 651 (1968).
17. E.K. Fields e S.J. Meyerson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2836 (1966).
18. R.D. Chambers e J.A. Cunningham, Chem. Commun., 583 (1967).
19. (a) K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962.
(b) L.J. Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co., Ltd., London, 1966.

20. (a) J.R. Dyer, "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1965, pp. 58-125.
 (b) R.M. Silverstein, C. Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 2nd. Ed., J. Wiley & Inc., New York, 1967.
21. H. El Khadem, Z.M. El-Shafei e M.M. Hashem, J. Chem. Soc. C., 949-51 (1968).
22. F. Vénien e M. Kerfanto, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 271, 214-17 (1970).
23. J.P. Kuebrich, R.L. Schowen, M. Wang e M.E. Lupes, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1214 (1971).
24. J.B. Hendrickson, D.J. Cram, e G.S. Hammond, "Organic Chemistry", 3rd Edition, McGraw Hill, U.S.A. (1970) p. 419.
25. R. Van Fossen, Tese de Ph.D., Wayne State University, Detroit, Michigan, (1970).
26. M.P. Cava, R.L. Litle e D.R. Napier, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2257 (1958).
27. E.J. Moriconi e J.J. Murray, J. Org. Chem., 29, 3577 (1964).
28. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, e D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1967, p. 562.
29. R.A.W. Johnstone e B.J. Millard, Z. Naturf., 21a, 604 (1966).
30. W.D. Crow, J.H. Hodgkins e J.S. Shannon, Austral. J. Chem., 18, 1433 (1965).
31. R.J. Spangler, Tese de Ph.D., Wayne State University, Detroit, Michigan (1967).
32. F. Balza e N. Duran, Org. Mass. Spectrom., 8, 413 (1974).
33. H. Meier e J. Menzel, Synthesis, 5, 267 (1972).
34. A. Deavin e C.W. Rees, J. Chem. Soc., 4970 (1961).

35. Ref. 28, pp. 330-333.
36. Ref. 20 (a), pp. 93-94.
37. R. Otto e V. Guber, Ann., 145, 13 (1876).
38. S. Wawzonek e W. McKillip, J. Org. Chem., 27, 3946 (1962).
39. R.S. Dewey e E.E. Van Tamelen, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3729 (1961).
40. S. Hünig, H.R. Müller e W. Thier, Tetrahedron Letters, 353 (1961).
41. L. Friedman, R.L. Litle e W.R. Reichle, Org. Syn. Coll. Vol. 5, 1055 (1973).
42. Arthur I. Vogel, "A Text-book of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 1970, p. 835.
43. A. Bezdrik, P. Friedlander e P. Koeniger, Chem. Ber., 41, 227 (1908).
44. Sadtler, Standard Infrared Grating Spectra, 34, 33479 (1974).
45. Sadtler, Standard NMR Spectra, 28, 18400 (1974).