



UNICAMP
Instituto de Química

ESPECTROMETRIA DE MASSA DE COMPOSTOS
HETEROCICLICOS DERIVADOS DO FURANO
E DO BENZO[B]TIOFENO.
PIRÓLISE DA NAFTO[2,1-b]FURANODIONA-1,2.

LUZIA KOIKE

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. LUIZ G. BRAVO NAVARRETE

CAMPINAS

1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Luiz um apoio e compreensão

e a M. Akio.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
CAPÍTULO I	
Introdução	1
CAPÍTULO II	
Objetivos do Trabalho	25
CAPÍTULO III	
Preparação e Propriedades dos Compostos Estudados	28
CAPÍTULO IV	
Espectrometria de Massa dos Derivados Dicarboxílicos do Benzo b Tiofeno e Furano	68
CAPÍTULO V	
Furanodionas: Espectrometria de Massa e Pirólise	108
CAPÍTULO VI	
Preparação da benzofurano-2,3-diona	118
Preparação da nafto 2,1-b furanodiona-1,2	120
Preparação do ácido acetilenodicarboxílico	120
Preparação do ácido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	121
Preparação do éster dimetílico do ácido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	122
Preparação do anidrido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico .	123
Preparação do ácido 5-bromobenzo b tiofeno-2,3-dicarboxilico	124
Preparação do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	124
Preparação do anidrido 5-bromobenzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	125
Preparação do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico	126
Preparação do éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico	128
Preparação do ácido furano-3,4-dicarboxílico	129
Preparação do anidrido furano-3,4-dicarboxílico	129
Preparação do dietil- α,β -diacetilsuccinato	130

Preparação do éster dietílico do ácido 2,3-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico	131
Preparação do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico ..	132
Preparação do éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico	132
Preparação do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hi -droxi-dihidrofurano-2,3-dicarboxílico	133
Preparação do éster dimetílico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico	134
Preparação do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico ..	135
Pirólise da nafto 2,1-b furanodiona-1,2	136

CAPÍTULO VII

Resumo	138
Abstract	139

CAPÍTULO VIII

Espectros de infravermelho

Espectro 1. i.v. (KBr) da benzofurano-2,3-diona	140
Espectro 2. i.v. (KBr) da nafto 2,1-b furanodiona-1,2 ...	141
Espectro 3. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	142
Espectro 4. i.v. (KBr) do difenildissulfeto	143
Espectro 5. i.v. (KBr) do difenildissulfeto (literatura).	144
Espectro 6. i.v. (KBr) do ácido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	145
Espectro 7. i.v. (KBr) do ácido 5-bromobenzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	146
Espectro 8. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	147
Espectro 9. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido bis (p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (rf = 0,20)	148
Espectro 10. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido bis (p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (rf = 0,14)	149
Espectro 11. i.v. (KBr) do anidrido benzo b tiofeno-2,3-dicarboxílico	150

Espectro 12. i.v. (KBr) do anidrido 5-bromobenzo b tiofe - no-2,3-dicarboxílico	151
Espectro 13. i.v. (filme) do éster dimetílico do ácido fu- rano-3,4-dicarboxílico	152
Espectro 14. i.v. (KBr) do ácido furano-3,4-dicarboxílico.	153
Espectro 15. i.v. (KBr) do anidrido furano-3,4-dicarboxili- co	154
Espectro 16. i.v. (KBr) do composto (80)	155
Espectro 17. i.v. (Nujol) do dietil α,β -diacetil-succinato	156
Espectro 18. i.v. (KBr) do éster dietílico do ácido 2,5-di- metilfurano-3,4-dicarboxílico	157
Espectro 19. i.v. (KBr) do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-di- carboxílico	158
Espectro 20. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido 2,5- dimetilfurano-3,4-dicarboxílico	159
Espectro 21. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido 4,5- difênil-4 hidróxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxi- lício	160
Espectro 22. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido 4,5- difênilfurano-2,3-dicarboxílico	161
Espectro 23. i.v. do ácido 4,5-difênilfurano-2,3-dicarboxi- lício	162
Espectro 24. i.v. do anidrido 4,5-difênilfurano-2,3-dicar- boxílico	163
Espectro 25. i.v. do dissulfeto do p-bromotiofenol	164
Espectro 26. i.v. (KBr) do composto espiro (168)	165
CAPÍTULO IX	
Bibliografia	166

I. INTRODUÇÃO

O estudo em espectrometria de massa de diácidos aromáticos e seus correspondentes diésteres e anidridos tem sido pouco desenvolvido. Um dos trabalhos primordiais foi feito por MacLafferty e Gohlke¹, os quais fizeram uma análise da espectrometria de massa de diversos diácidos aromáticos e diésteres. Por exemplo, o ácido ftálico (1) injetado diretamente na câmara de ionização, perde o grupo hidroxila em competição com dióxido de carbono, seguido pela perda de hidroxila (Fig. 1). Em comparação o ácido o-ftálico

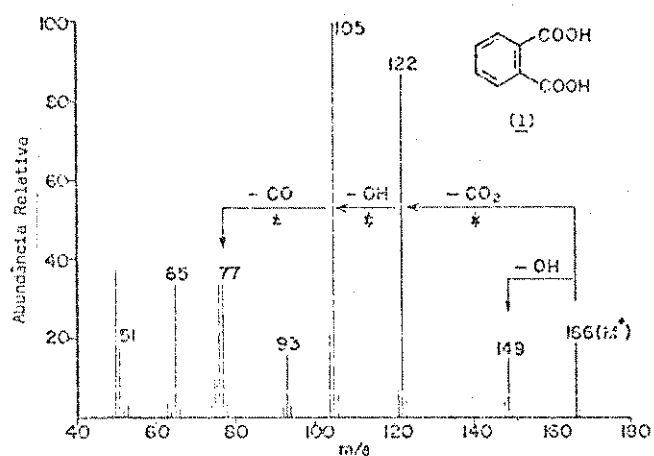
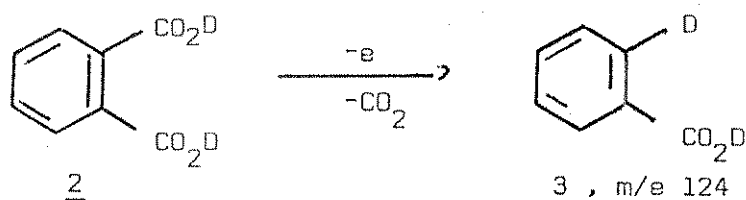


Fig. 1. Espectro de massa do ácido ftálico (1), 75 ev².

deuterado (2) sob impacto eletrônico não perde o grupo hidroxila inicialmente. Este comportamento pode ser uma consequência da configuração espacial dos grupos carboxilas, que restringe a rotação da ligação que associa estes grupos com o anel benzênico. A expulsão de dióxido de carbono de (2) dá uma espécie (3) que se comporta semelhantemente ao ion molecular do ácido benzóico deuterado (3). As subseqüentes eliminações de OD e OH de (3) foram observados através do estudo de picos metaestáveis a 90.3 e 92.3 respectivamente.



MacLafferty e Gohlke analisaram o espectro de massa dos diesteres metilicos dos três isômeros do ácido ftálico¹ (Tabela 1) e mostram somente pequenas diferenças em certos fragmentos com relação à abundância relativa. Os principais fragmentos notados foram aqueles correspondentes a perda de um grupo metoxila ($M^+ - 31$), perda de um grupo carbometoxila ($M^+ - 59$) e perda de dois grupos carbometoxilas ($M^+ - 118$), ou seja, fragmentações estas comuns em monoesteres e diesteres^{1,2}. Os espectros de massa dos ftalatos de alquila (Tabela 1) apresentam um pico bastante significativo a m/e 149. Esta fragmentação característica nos ftalatos de alquila, faz com que os fragmentos comuns que aparecem normalmente em monoesteres e diesteres ($M^+ - 31$, $M^+ - 59$, $M^+ - 118$), sejam praticamente desprezíveis. Para o fragmento característico dos ftalatos de alquila (4), m/e 149 sugeriu-se a formação do anidrido protonado (5) (Esquema 1), a exemplo do o-ftalato de dietila (6)² (Fig. 2).

Os trabalhos de espectrometria de massa de anidridos aromaticos, a exemplo dos diácidos e diesteres, são poucos, e somente a partir de 1964 trabalhos mais importantes nesta área passaram a ser encontrados na literatura⁴. Fields e Meyerson estudaram o anidrido ftálico (7)^{3,4}. O espectro de massa deste composto tem um pico intenso a m/e 76 (Esquema 2), resultante da perda consecutiva de dióxido de carbono e monóxido de carbono. A este fragmento foi atribuído a estrutura 8 (benzino) que se fragmenta poste-

Tabela 1

Espectro de massa de diesteres aromáticos (a.r%)¹

Bentoatos de dimetila*				Ftalatos de alquila $[C_6H_4(CO_2R)_2]$ **						
PM	194	194	194	PM	250	250	278	278	278	306
	o-	m-	p-		n-pr	i-pro	n-bu	i-bu	i-bu	n-am.
	o-	m-	p-		o-	o-	o-	o-	p-	o-
m/e				m/e						
50	5,0	6,0	5,0	29	-	-	5,0	8,0	5,0	7,0
51	2,0	1,0	1,0	31	-	-	-	-	-	6,0
52	1,0	3,0	3,0	41	6,0	5,0	5,0	8,0	9,0	15,0
59	-	1,0	1,0	42	-	-	-	-	-	16,0
64	1,0	-	-	43	7,0	8,0	-	-	4,0	14,0
66	1,0	5,0	4,0	45	-	-	-	4,0	3,0	-
76	6,0	9,0	7,0	55	-	-	-	-	3,0	13,0
77	14,0	6,0	4,0	56	-	-	4,0	5,0	39,0	3,0
78	1,0	-	-	57	-	-	5,0	23,0	29,0	5,0
79	1,0	-	-	59	-	4,0	-	-	-	-
92	5,0	2,0	2,0	65	3,0	4,0	-	3,0	9,0	3,0
104	3,0	4,0	6,0	70	-	-	-	-	-	11,0
105	2,0	1,0	1,0	71	-	-	-	-	-	6,0
107	-	2,0	-	76	4,0	4,0	3,0	4,0	8,0	3,0
119	-	4,0	3,0	77	-	4,0	-	-	-	-
120	2,0	6,0	5,0	93	3,0	3,0	-	-	-	-
133	4,0	-	-	104	5,0	3,0	3,0	5,0	14,0	3,0
135	6,0	24,0	19,0	105	3,0	11,0	3,0	-	-	3,0
136	-	2,0	2,0	121	-	-	-	-	12,0	-
148	-	3,0	-	122	-	6,0	-	-	3,0	-
149	-	-	9,0	123	-	3,0	-	-	-	-
163	100,0	100,0	100,0	132	-	-	-	-	3,0	-
164	1,0	1,0	1,0	149	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
165	1,0	1,0	1,0	150	9,0	11,0	9,0	10,0	5,0	10,0
167	1,0	-	-	167	-	4,0	-	3,0	44,0	2,0
178	1,0	-	-	191	8,0	3,0	-	-	-	-
193	-	2,0	-	192	-	4,0	-	-	-	-
194	11,0	24,0	24,0	205	-	-	5,0	-	100,0	-
				209	8,0	6,0	-	-	-	-
				219	-	-	-	-	-	3,0
				223	-	-	6,0	7,0	44,0	-
				250	0,3	0,4	-	-	-	-
				278	-	-	0,8	0,1	0,2	-
				306	-	-	-	-	0,3	-

* Tabela compilada da literatura¹ (abundância relativa acima de 1%).

** Tabela compilada da literatura¹ (abundância relativa acima de 3%, exceto os íons moleculares).

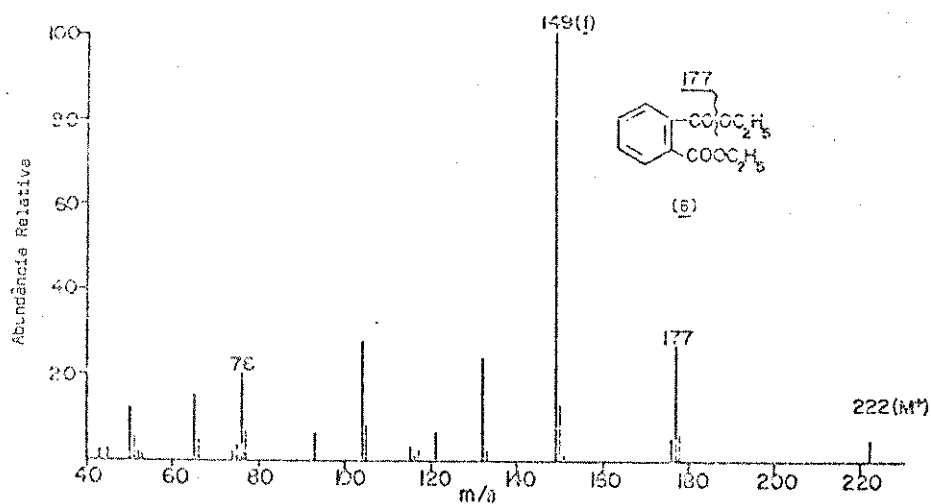
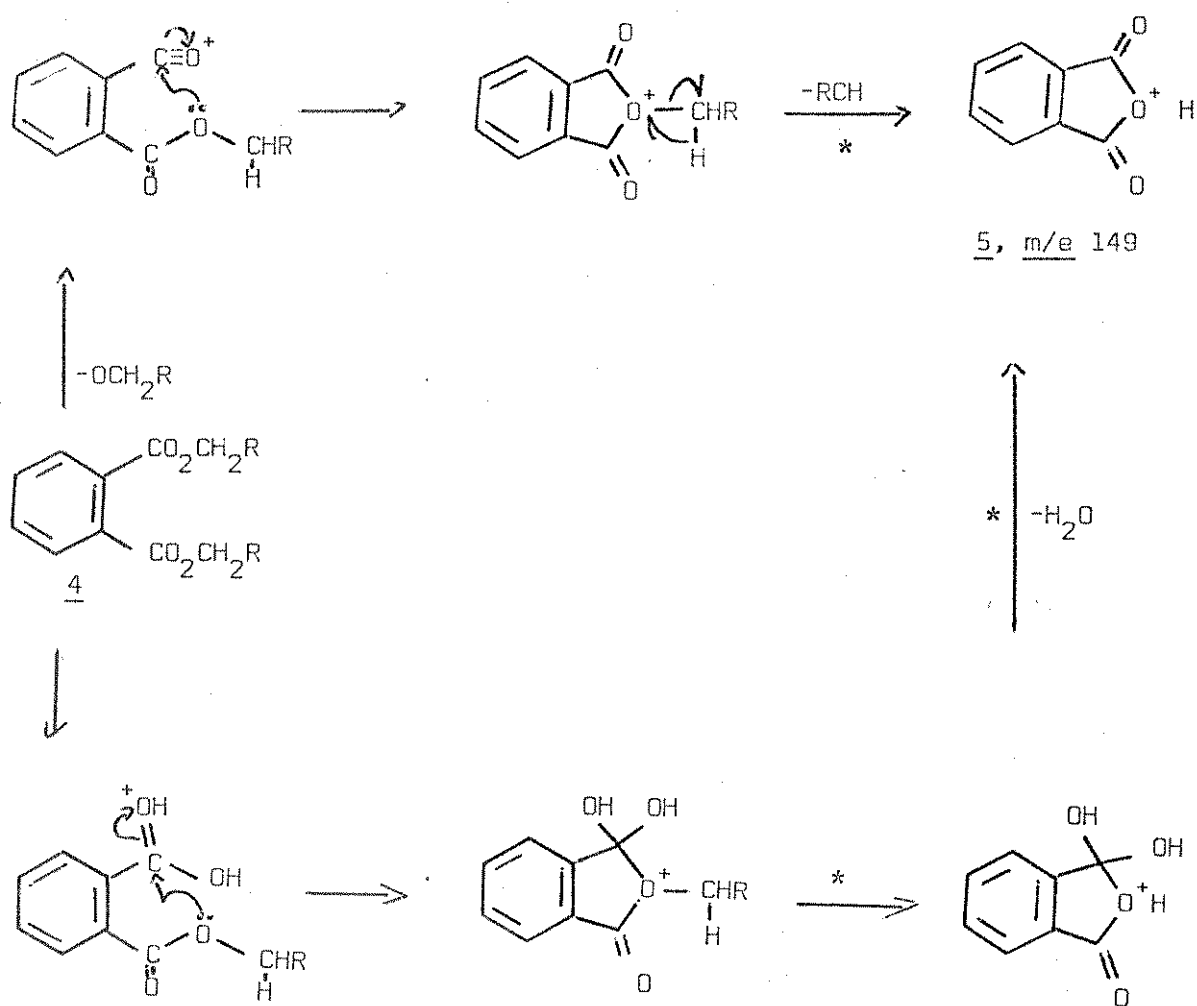
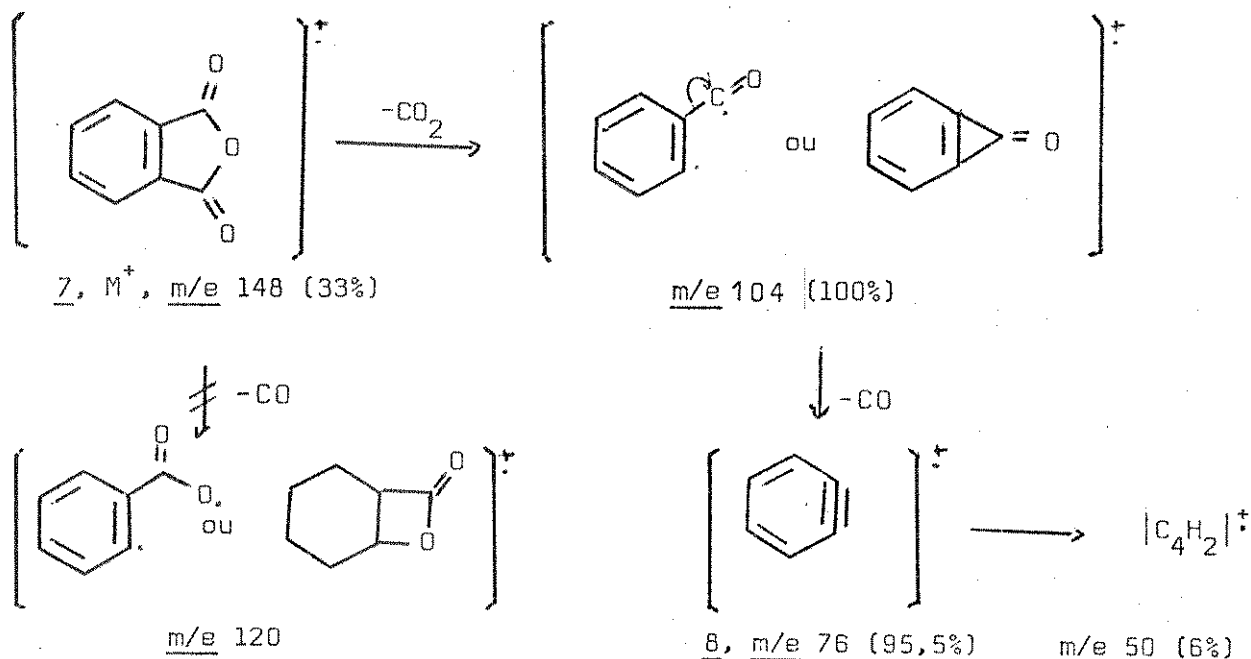


Fig. 2. Espectro de massa do o-ftalato de dietila (6), 12 eV².

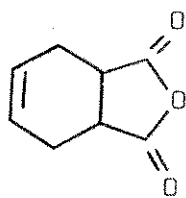
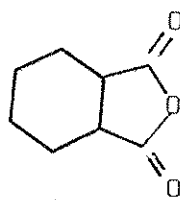
riormente eliminando acetileno, produzindo o fragmento m/e 50. A perda de monóxido de carbono do ion molecular não foi observado (Fig. 59).

Esquema 2



A produção de benzino (8) na pirólise do anidrido ftálico (7) na fase de vapor (a 50 mm de pressão, passando a substância por um fio de níquelcromo a 800^o, usando como gás carregador o nitrogênio), está consistente com a estrutura do benzino para o ion 8.

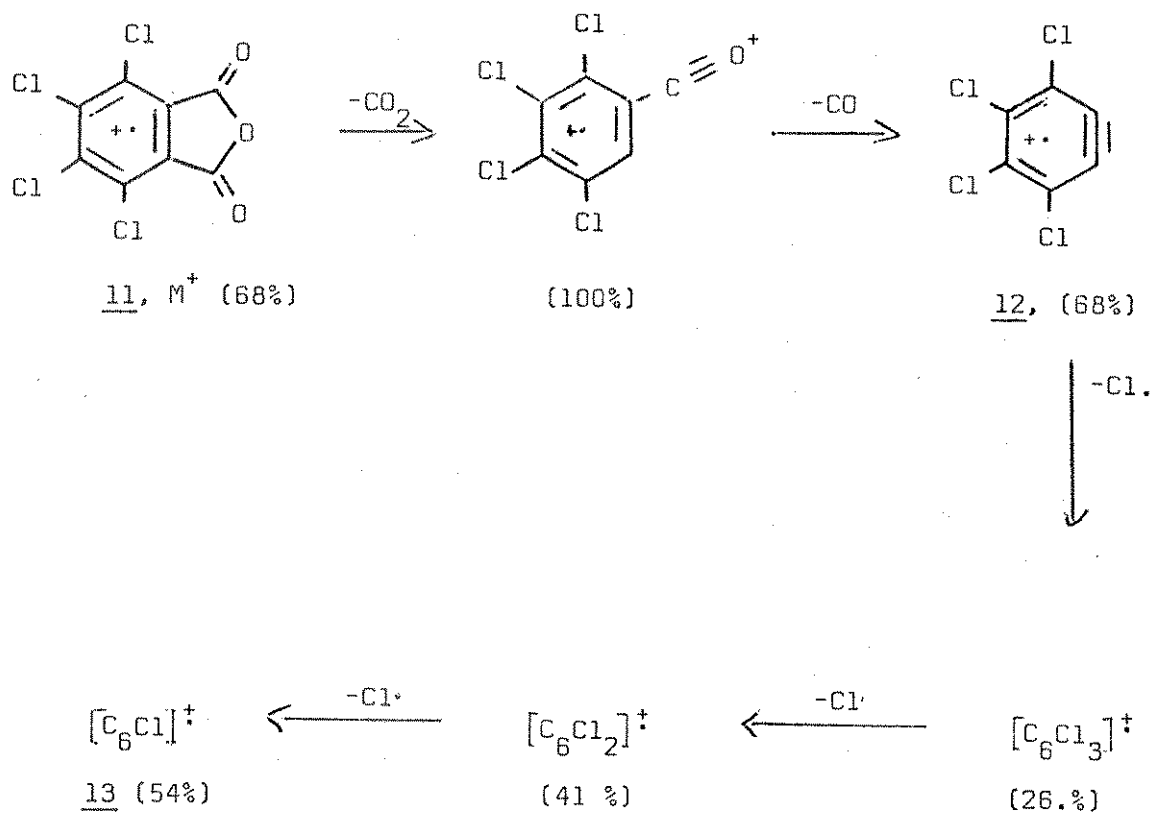
O anidrido tetrahydroftálico não segue este padrão de fragmentação. Por exemplo, o anidrido 1,2,3,6-tetrahydroftálico (9) não apresentou ion molecular em seu espectro de massa e nem o fragmento $M^+ - CO_2$ ^{5,6}. No entanto, foram observados picos intensos devidos a perda de -CO, -C₂O₃ e -C₂O₃H do ion molecular. Por outro lado, na fragmentação do anidrido hexahydroftálico (10), não apresenta um pico devido a perda de CO e CO₂ do ion molecular^{5,6}, apresentando também fragmentos devidos a perdas de -C₂O₃ e -C₂O₃H⁵.

910

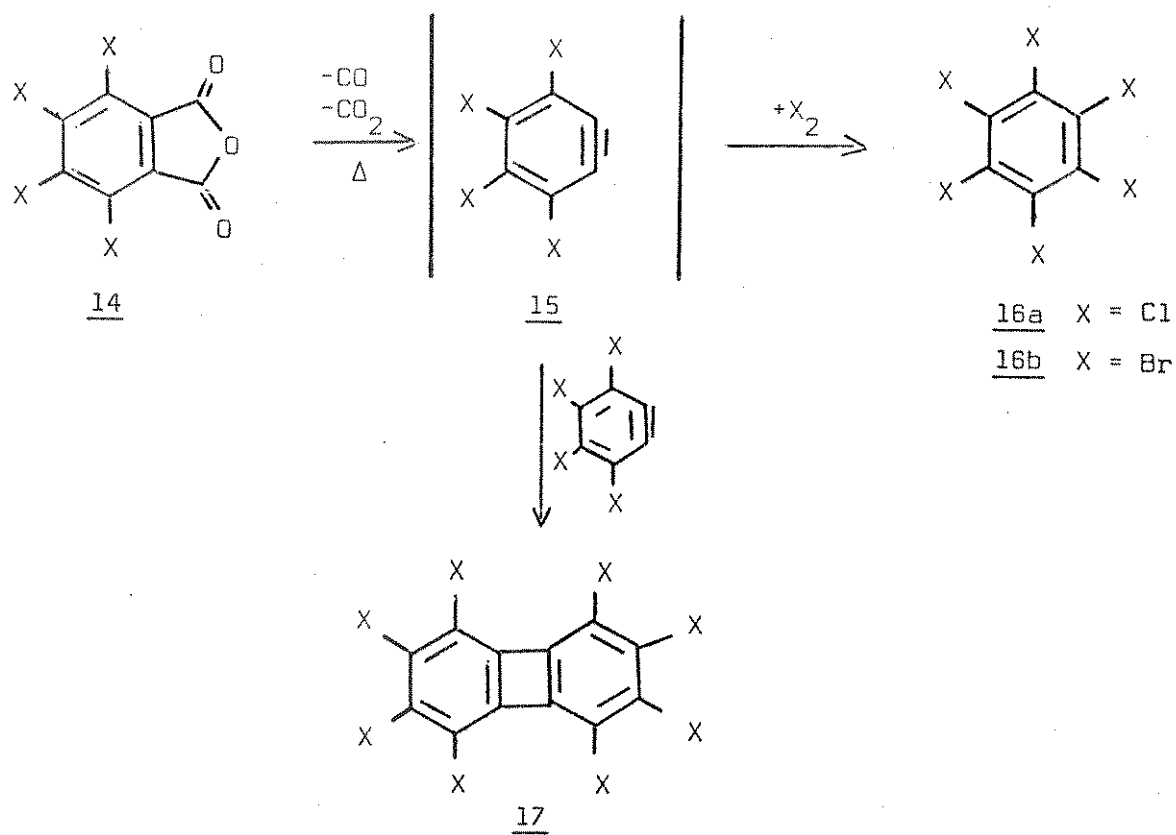
O anidrido tetracloroftálico⁷ (11, Esquema 3) sob impacto de elétrons, se fragmenta de maneira semelhante ao anidrido 7, exceto a ausência do fragmento que corresponderia a m/e 50 apresentado no espectro do composto 7. O cloro é eliminado sucessivamente do ion 12 para dar o fragmento 13, além do mais existem fragmentos correspondentes aos ions duplamente carregados $(C_6Cl_4)^{+2}$, $(C_6Cl_3)^{+2}$, $(C_6Cl_2)^{+2}$, $(C_6Cl)^{+2}$. A pirólise do anidrido tetracloroftálico⁷ (14, X = Cl), em fase de vapor a 800^o resultou em dois produtos 16a, 34% de rendimento, que provavelmente resultou da adição de cloro elementar ao tetraclorobenzino (15, X = Cl) e o octaclorobifenileno (17, 30% de rendimento).

O anidrido tetrabromoftálico⁷ (18) também perde dióxido de carbono, monóxido de carbono e halogênio sob impacto eletrônico (Esquema 5), da mesma maneira que o anidrido 11 também apresenta ions duplamente carregados. No entanto ao contrário do anidrido 11 o anidrido 18 não produz bifenileno (17) (Esquema 4. X = Br) sob termólise, mas somente o hexabromobenzeno (16b) que provavelmente foi formado pela adição de bromo ao tetrabromobenzino (15, X = Br).

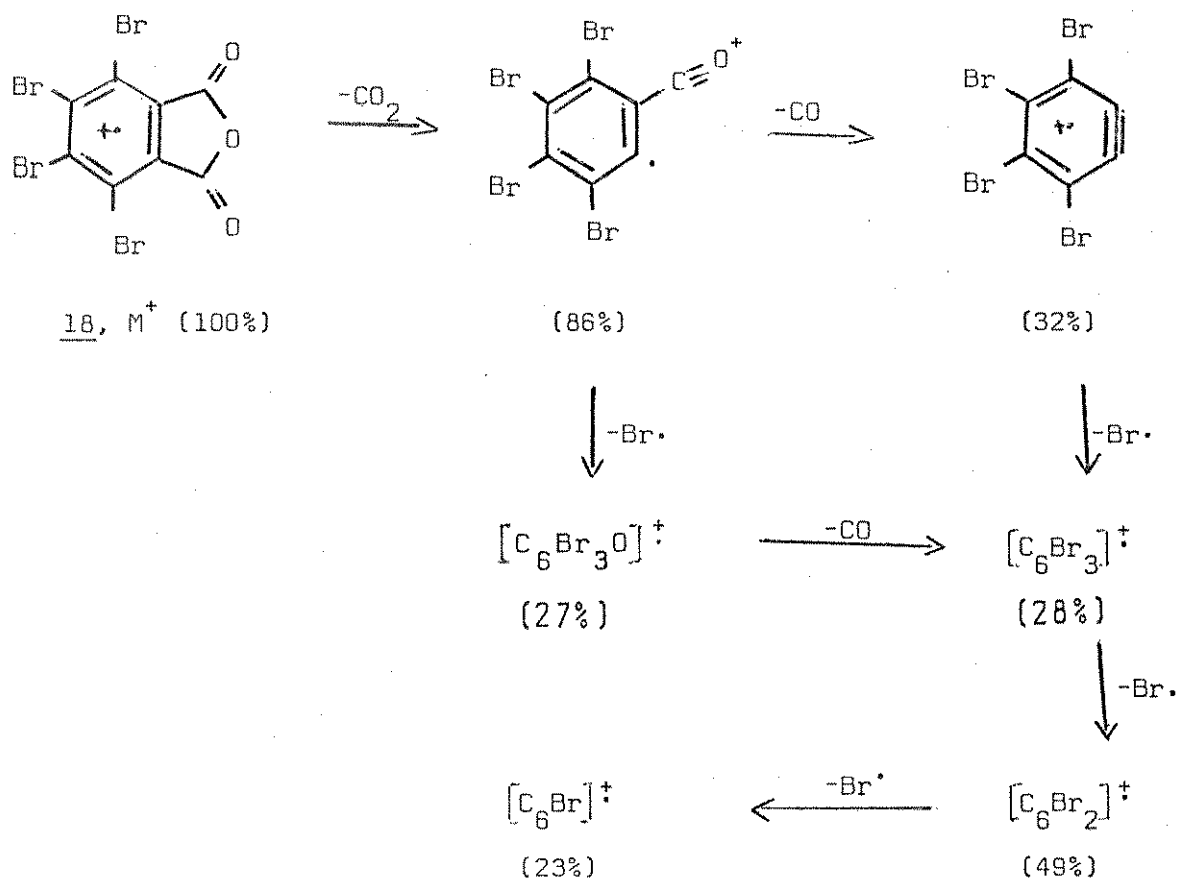
O anidrido tetrafenilftálico (19) segue o padrão de fragmentação geral do anidrido ftálico (7)⁴. Contudo a presença de um grupo fenila próximo aos grupos CO₂ e CO que vão ser eliminados, explicam a formação dos fragmentos apresentados no esquema 6. Um espectro de massa parcial deste anidrido publicado por Meyerson e



Esquema 4

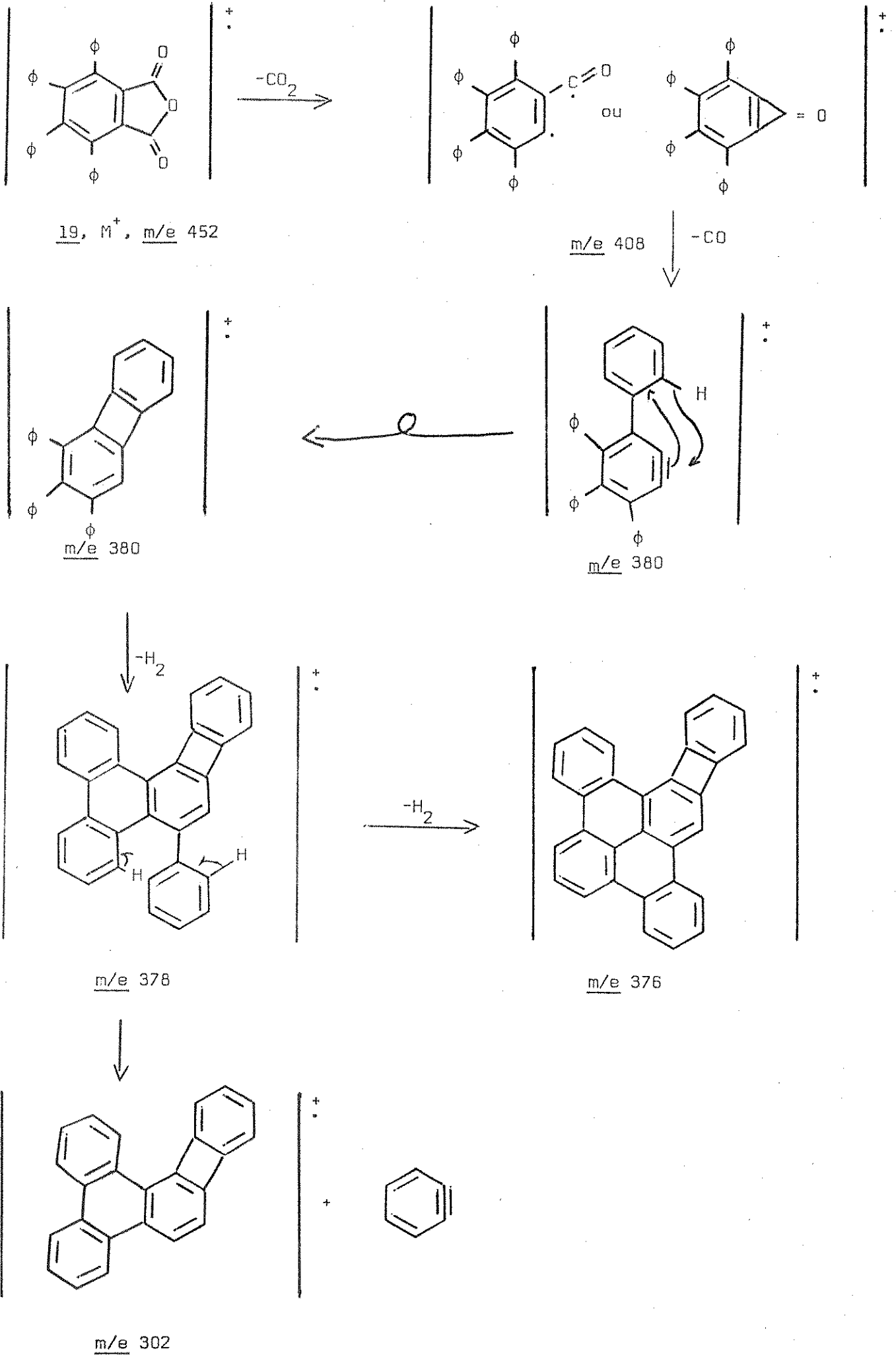


Esquema 5



Fields⁴ (Tabela 2), sugere a perda do hidrogênio molecular em duas etapas evidenciando a participação do grupo fenila (Esquema 6).

O anidrido naftaleno-2,3-dicarboxílico (20) e o anidrido naftaleno-1,8-dicarboxílico (21) apresentaram sob impacto eletro-nico fragmentos cujas estruturas estão propostas na Tabela 3⁴. Os anidridos 20 e 21 pirolizados separadamente em benzeno a 690° apresentaram produtos que evidenciaram a formação de dois intermediários naftalino-2,3 (22) e perinaftalino-1,8 (23) (Tabela 4; Esquema (7))⁴. O naftalino-2,3 (22) dá adição 1,2 e 1,4 produzindo o antraceno (24), por inserção dá o fenilnaftaleno (25) e binaftaleno (26) por dimerização. O naftalino-1,8 (23) reage com abstração de hidrogênio e inserção dando naftaleno (27), bifenila (28), 1-fe



nilnaftaleno (29) e pouca quantidade de antraceno (24).

Tabela 2

Espectro de massa parcial do anidrido tetrafenilftálico⁴

<u>m/e</u>	a.r. (%)	Processo
452	100.0	M^+
408	12.0	$M^+ - CO_2$
380	9.7	$M^+ - CO_2 - CO$
378	18.1	$M^+ - CO_2 - CO - H_2$
376	20.7	$M^+ - CO_2 - CO - 2H_2$
304	2.5	$M^+ - CO_2 - CO - C_6H_4$
302	21.4	$M^+ - CO_2 - CO - H_2 - C_6H_4$
		$M^+ - CO_2 - CO - C_6H_6$
300	8.6	$M^+ - CO_2 - CO - 2H_2 - C_6H_4$
		$M^+ - CO_2 - CO - H_2 - C_6H_6$

Tabela 3

Espectro de massa dos anidridos naftalenos
2,3 e 1,8 dicarboxílicos⁴

Intensidades Relativas (%)			Estruturas Sugeridas	
massa	2,3	1,8	2,3 (20)	1,8 (21)
198	3,52	53,4		
154	47,5	100,0		
126	100,0	98,8		

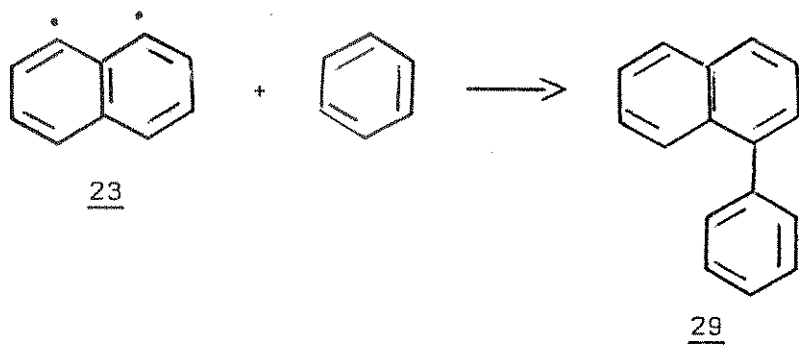
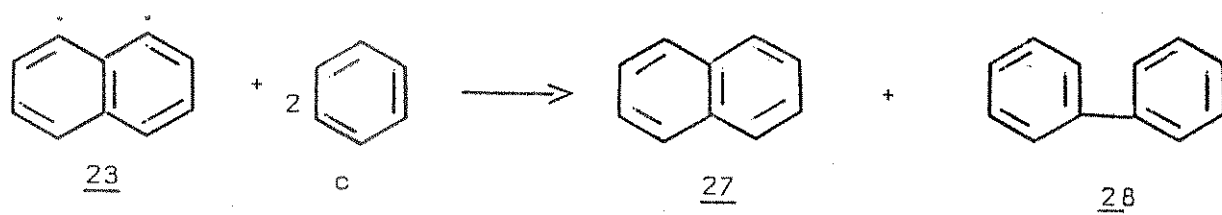
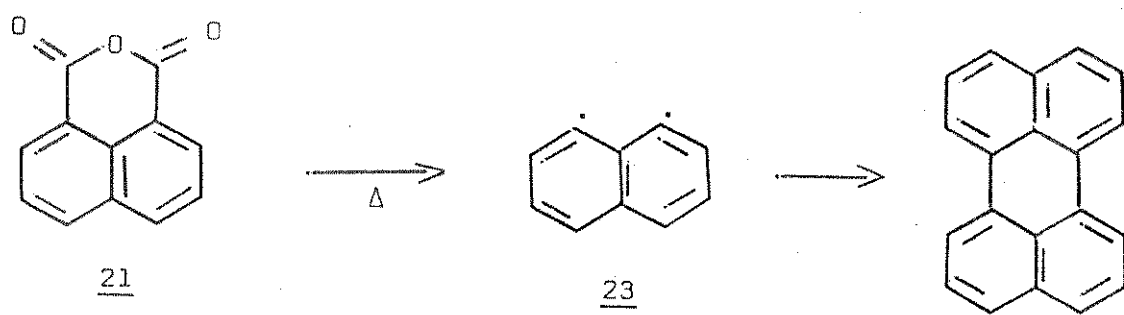
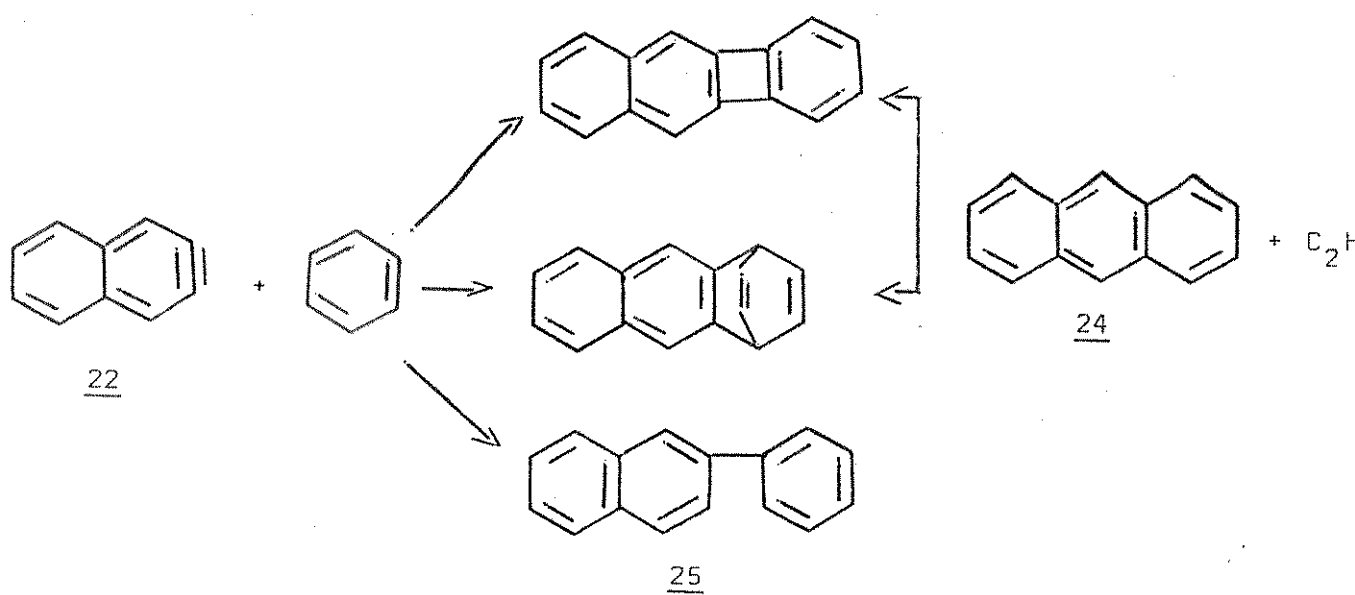
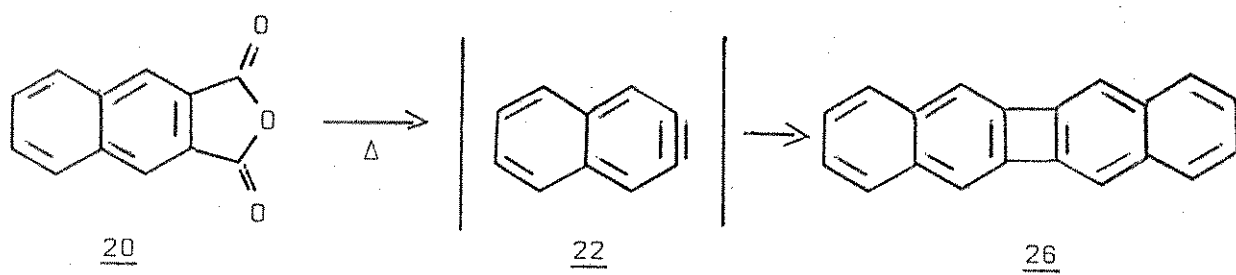
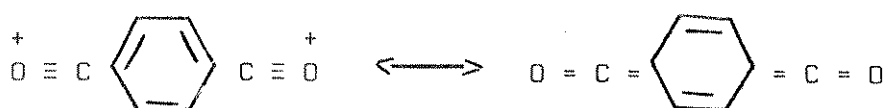


Tabela 4

Pirolise dos anidridos naftalenos 2,3 e 1,8
dicarboxilicos, ⁴ (produtos obtidos em %)

Produto	Anidrido	
	2,3 (20)	1,8 (21)
Bifenil	100	100
Naftaleno	44	21
Antraceno/fenantreno	85	2
Perinaftaleno	68	26
Binaftaleno;perilene	2	2

Os anidridos piromelítico (30) e melofanico (31) sob impacto eletrônico eliminam dióxido de carbono e monóxido de carbono dando um fragmento a m/e 146 cuja possível estrutura (32) está apresentada no Esquema 8⁴. Os fragmentos a m/e 174 e 130 podem ser atribuídos as benzociclopropenonas 33 e 34. O espectro de massa dos compostos 30 e 31 são bastante semelhantes, exceto o fragmento a m/e 130, que é mais intenso no anidrido 31. Esta diferença pode ser atribuída a estrutura de estabilização por ressonância 37 que provavelmente vem do anidrido 31 e não do anidrido 30 (Tabela 5). O íon de massa m/e pode ser atribuído às estruturas 35 e 36.



37

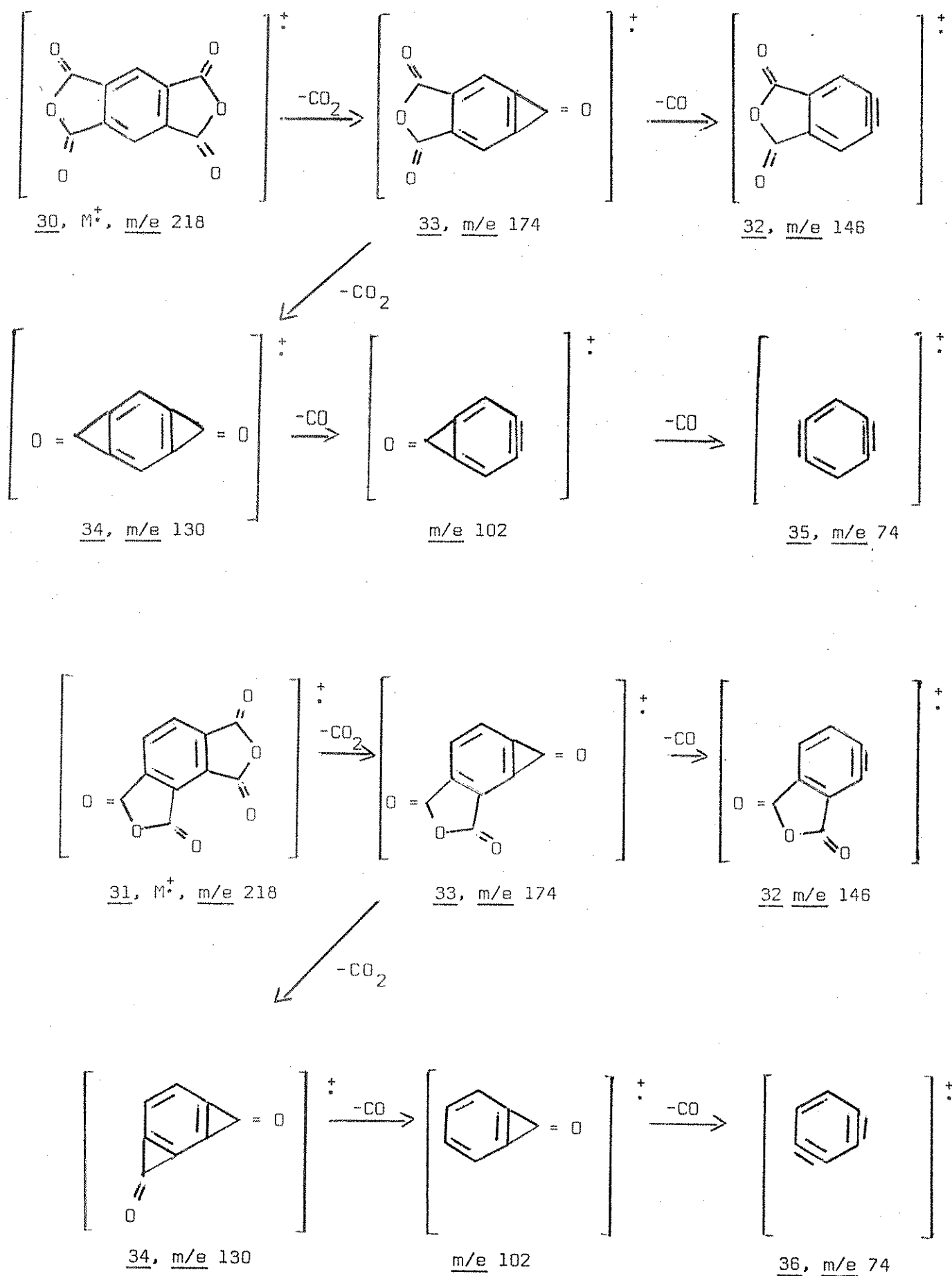


Tabela 5

Espectro de massa dos anidridos
piromelítico e melofânico⁴

Massa	Intensidade Relativa	
	Piromelítico (<u>30</u>)	Melofânico (<u>31</u>)
218	1,33	0,68
174	100	100
146	0,63	0,17
130	0,70	14,9
102	70,7	96,6
74	62,4	58,1

A pirolise dos compostos 30 e 31 foi feita separadamente em benzeno a 690⁰ e resultou nos produtos apresentados na Tabela 6 e Esquema 9⁴. Os anidridos 30 e 31 apresentaram sob pirólise um composto de massa 178 que foi tentativamente explicado como antraceno (24) vindo do anidrido 30 e fenantreno (38) vindo do anidrido 31. Embora sendo apenas estruturas especulativas, os compostos 24 e 38 podem ser resultantes da adição 1,4 de 35 e 36 ao benzeno respectivamente. O composto 39 (fenilnaftaleno) resultou de uma adição e uma inserção e o composto terfenil (40) resultou de duas inserções.

A literatura sobre espectrometria de massa e pirólise de diácidos, diésteres e anidridos heterocíclicos é ainda mais restrita, do que seus correspondentes derivados aromáticos.

Um dos primeiros trabalhos, sobre espectrometria de massa e pirólise de anidridos heterocíclicos foi feito com o anidrido do ácido pirazina-2,3-dicarboxílico (41) por Brown e Solly⁹. O espectro de massa do composto 41 mostra fragmentos, a m/e 150 (M⁺),

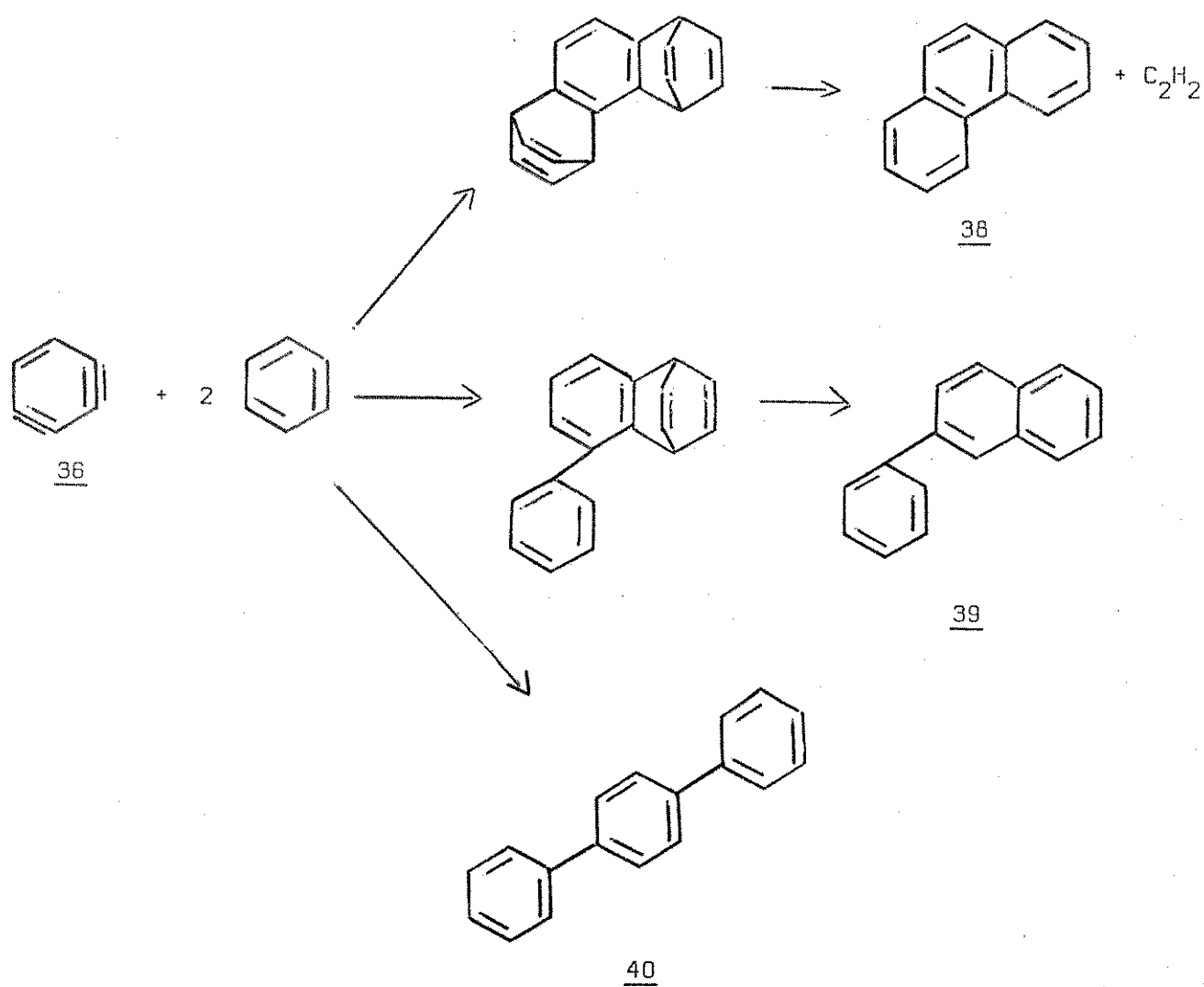
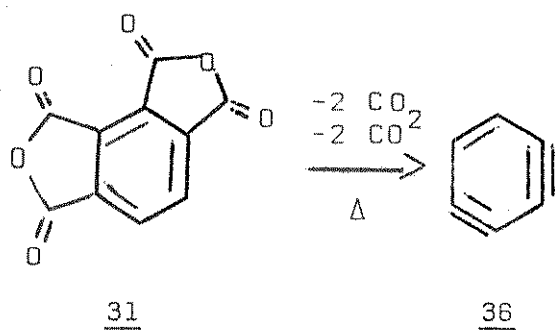
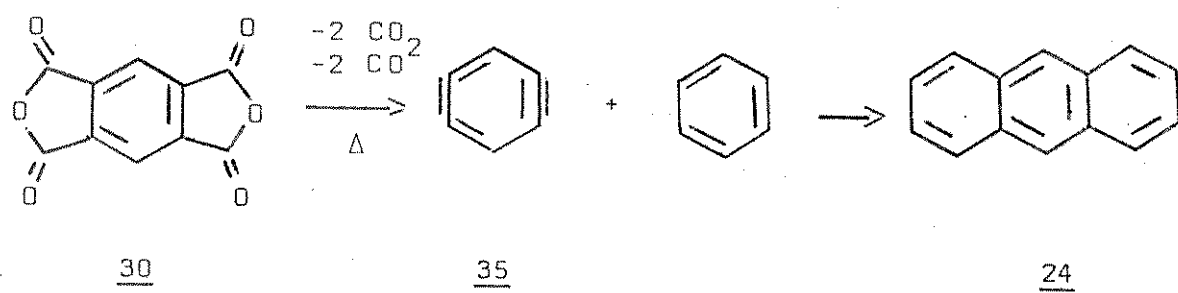


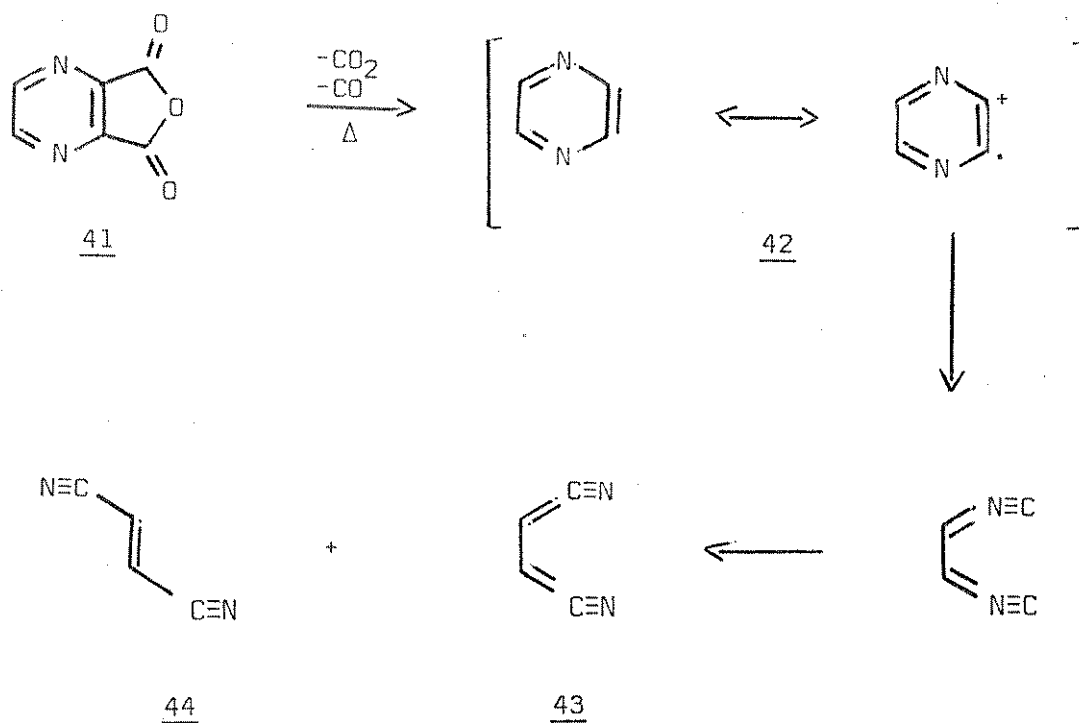
Tabela 6

Pirólise dos anidridos piromelítico e melofânico⁴.

Produto	Concentração Relativa	
	Piromelítico (30)	Melofânico (31)
Fenantreno; Antraceno	10	13
Fenilnaftaleno	7	7
Terfenil	8	11
Difenilnaftaleno	1	1

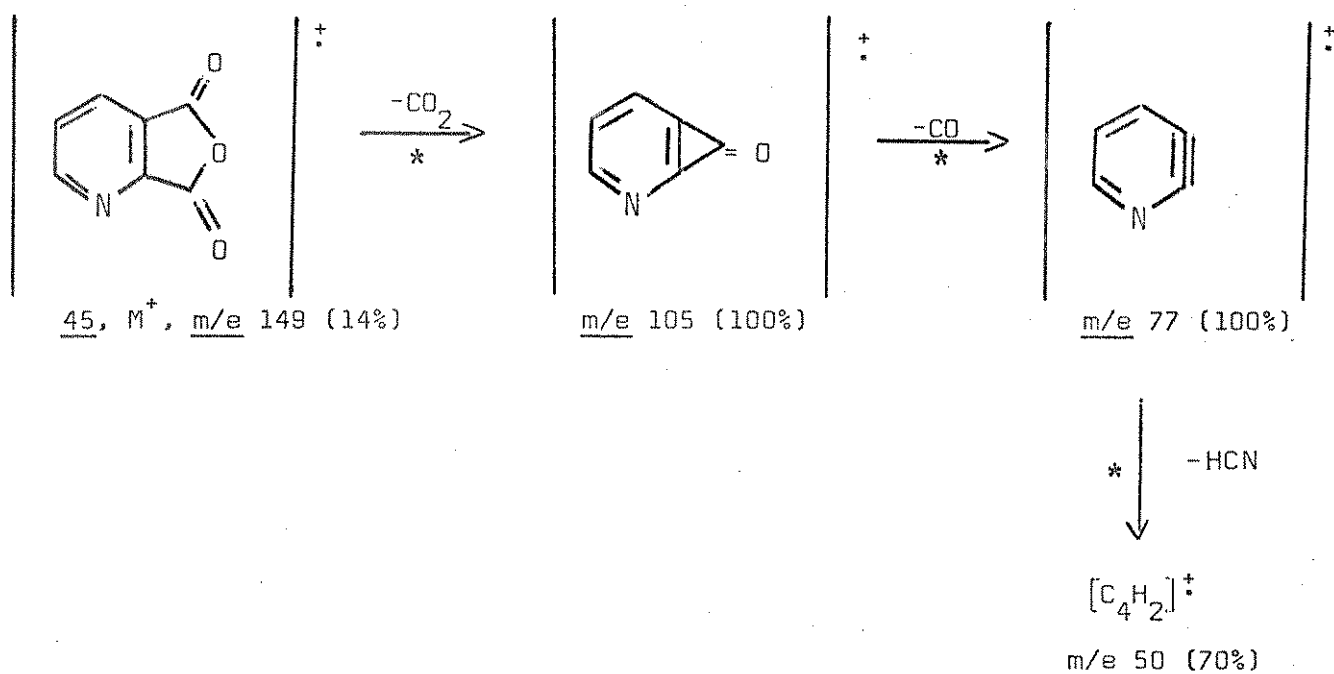
106 ($M^+ - CO_2$), 78 ($M^+ - CO - CO_2$), análogos aos fragmentos observados no espectro de massa do anidrido ftálico (7). Pirólise do composto 41 (a 800° e 0,05 mm de Hg de pressão), produziu uma mistura de aproximadamente 1:1 de maleonitrila (42) e fumaronitrila (43). Estes produtos foram explicados através da formação de 42 seguido pela clivagem do anel como mostrado no Esquema 10⁹.

Esquema 10



O anidrido piridina-2,3-dicarboxílico (45) se fragmenta de maneira semelhante ao anidrido ftálico (7) (Esquema 11)^{7,8}. O fragmento que corresponde ao hetarino, m/e 77, elimina ácido cianídrico dando o fragmento a m/e 50.

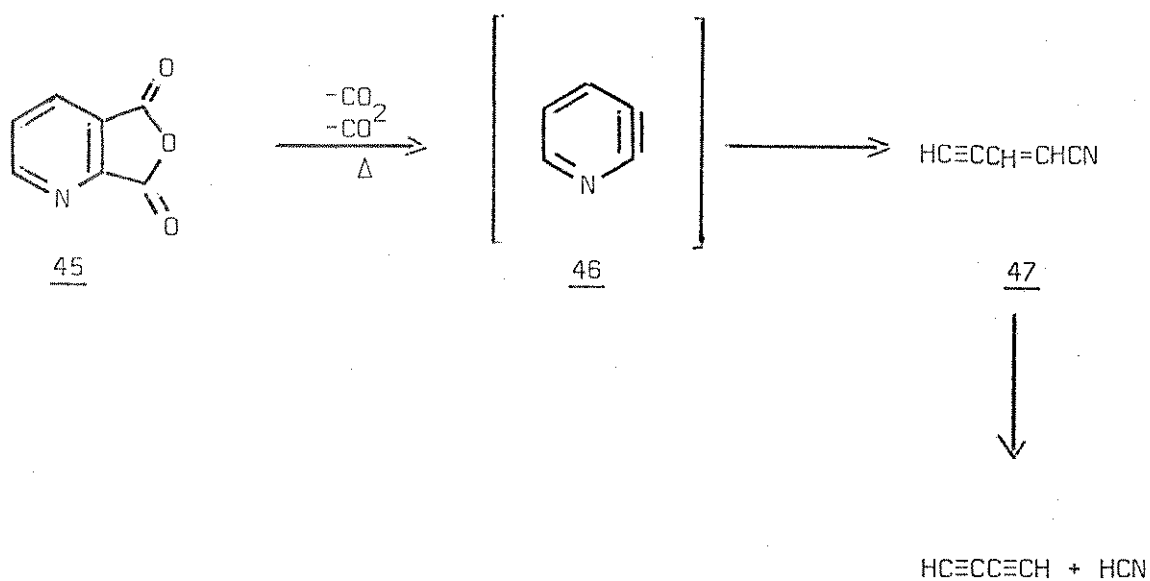
Esquema 11



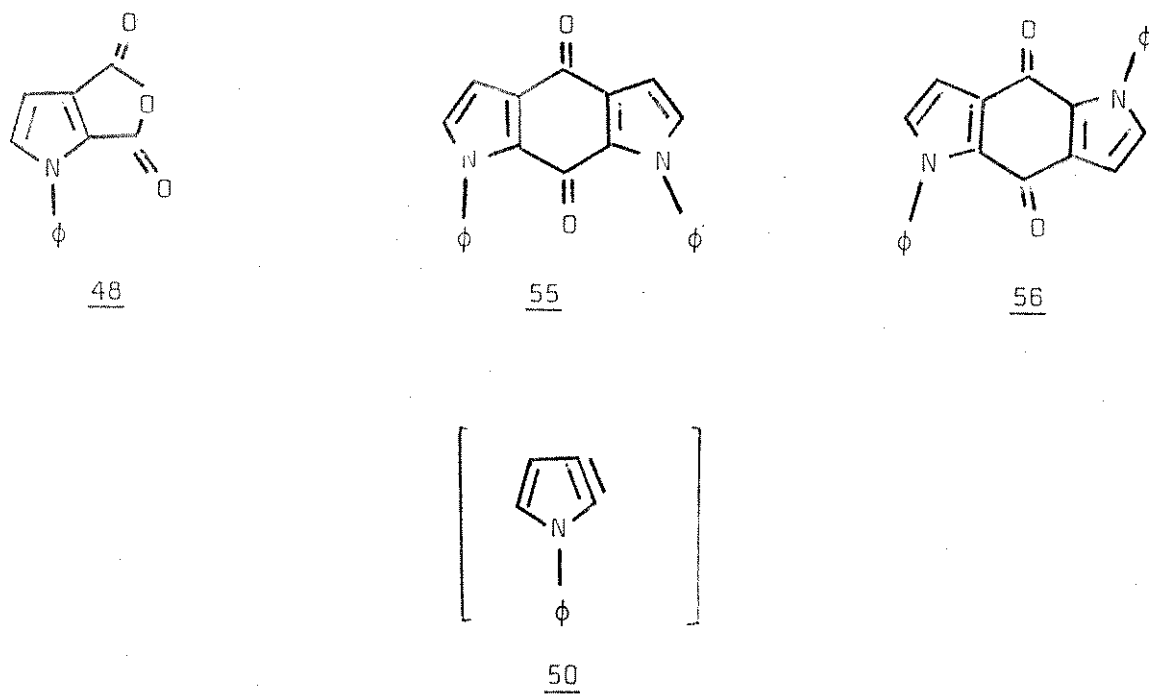
O composto 45 pirolisado de maneira análoga ao anidrido ftálico (7), produz uma mistura de nitrilas insaturadas (8,4% de rendimento), ácido cianídrico e produtos gasosos incondensáveis^{7,8}. A nitrila insaturada foi atribuída como sendo a β -etinilacrilonitrila (47) formada pela abertura do anel hetarino 46 (Esquema 12).

Embora os espectros de massa dos anidridos 1-fenilpirrol-2,3-dicarboxílico (48) e 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxílico¹⁰ (49) mostram picos correspondentes aos hetarinos 50 e 51 (Esquema 13 e 14) de intensidades relativas 79% e 15% respectivamente, tal não ocorre nas altas temperaturas da pirólise. O intermediário ciclopropenona 52 ou os correspondentes diradicais 53 e 54 não perdem

Esquema 12

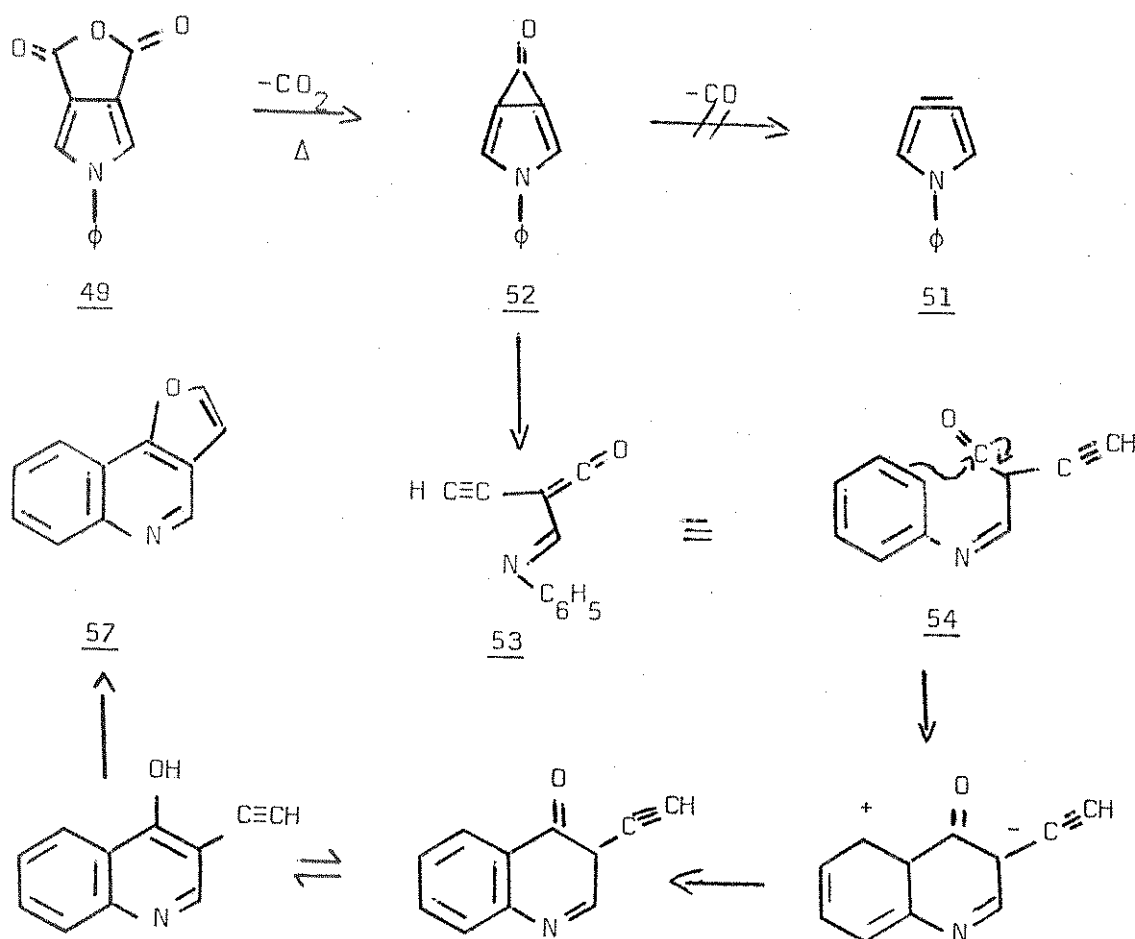


Esquema 13



monóxido de carbono para resultar no dehidropirrol (51), mas conduzem a outros produtos de dimerização ou rearranjos¹⁰ (Esquema 14). A pirólise do anidrido 48 resultou em uma mistura de quatro compostos coloridos, dos quais dois foram identificados como sendo a antraquinona 55 e 56. E o anidrido 49 pirolisado de maneira análoga ao anidrido 48 apresentou um único produto com 81% de rendimento de furo(3,2c)quinolina (57), explicado por um rearranjo como proposto no esquema 14¹⁰.

Esquema 14

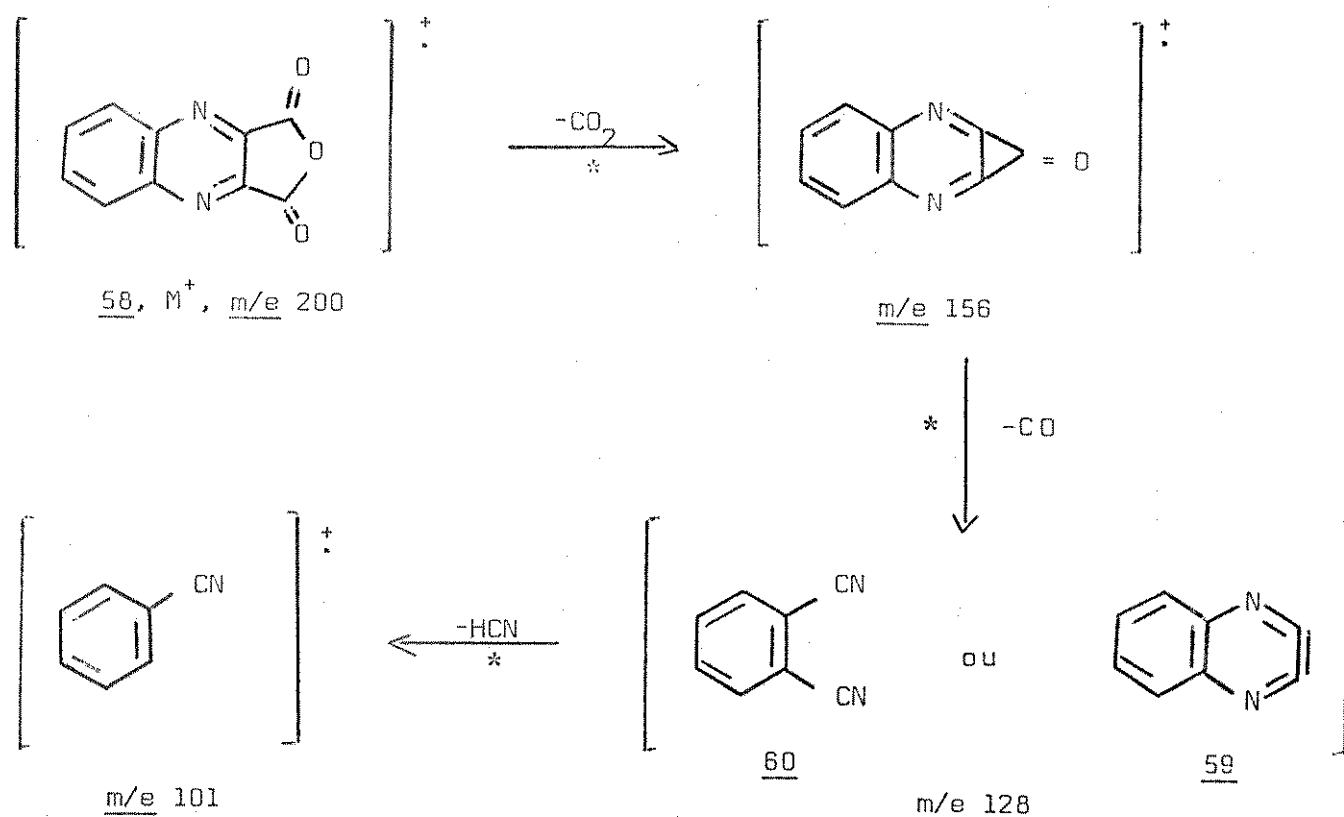


A fragmentação induzida por impacto eletrônico do composto 58 pode ser interpretada como uma perda consecutiva de dióxido de carbono e monóxido de carbono, conduzindo ao íon m/e 128 que

provavelmente corresponderia a estrutura do hetarino (59)¹². Esta fragmentação está descrita no Esquema 15 e o ion a m/e 128 corresponderia a um hetarino que pode rearranjar-se ao composto mais estável o-ftalonitrila (60). Comparando o espectro de massa da o-ftalonitrila (60) com o espectro de massa de 58 observa-se uma grande semelhança entre eles¹².

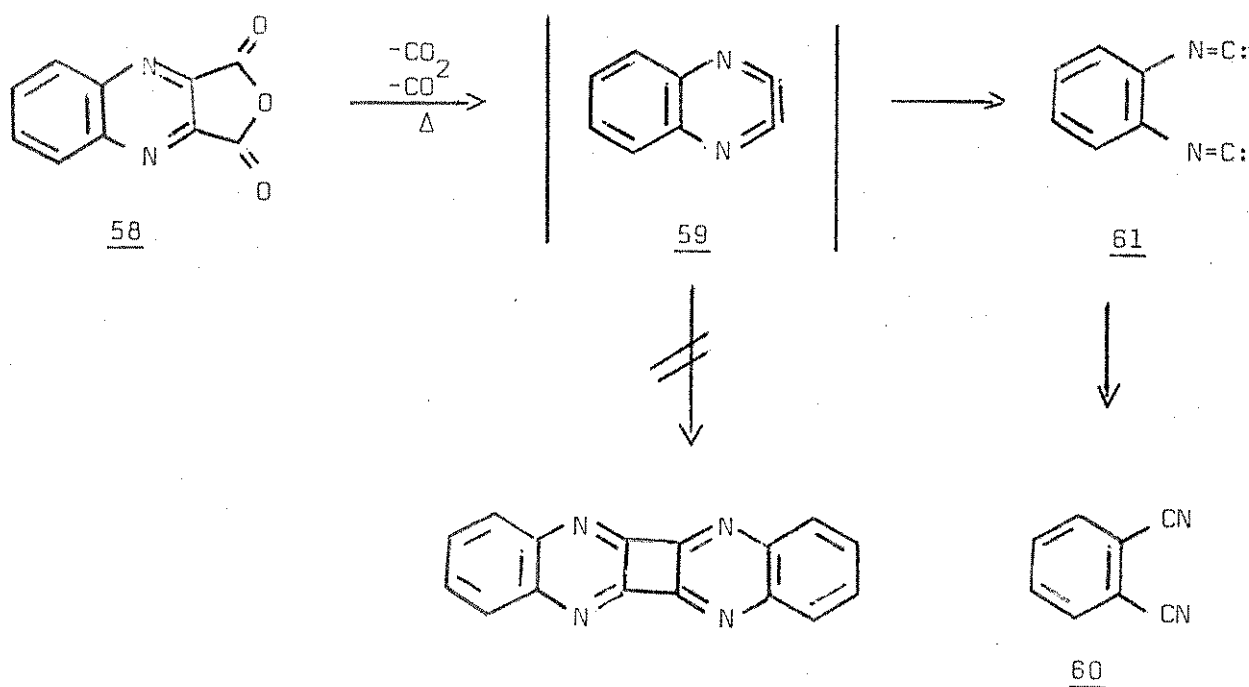
Já a pirólise em fase gasosa do anidrido quinoxalina-2,3-dicarboxílico (58), foi feito (usando um fio de níquelcromo a 15 mm de Hg de pressão a uma corrente de nitrogenio, como gás carregador) e um único produto foi isolado (72%) que prova ser a o-ftalonitrila (60). A sua formação foi proposta como sendo proveniente do hetarino (59) por abertura do anel dando a diisonitrila

Esquema 15



(61) seguida de um rearranjo térmico para dar o produto (60) (Esquema 16).

Esquema 16

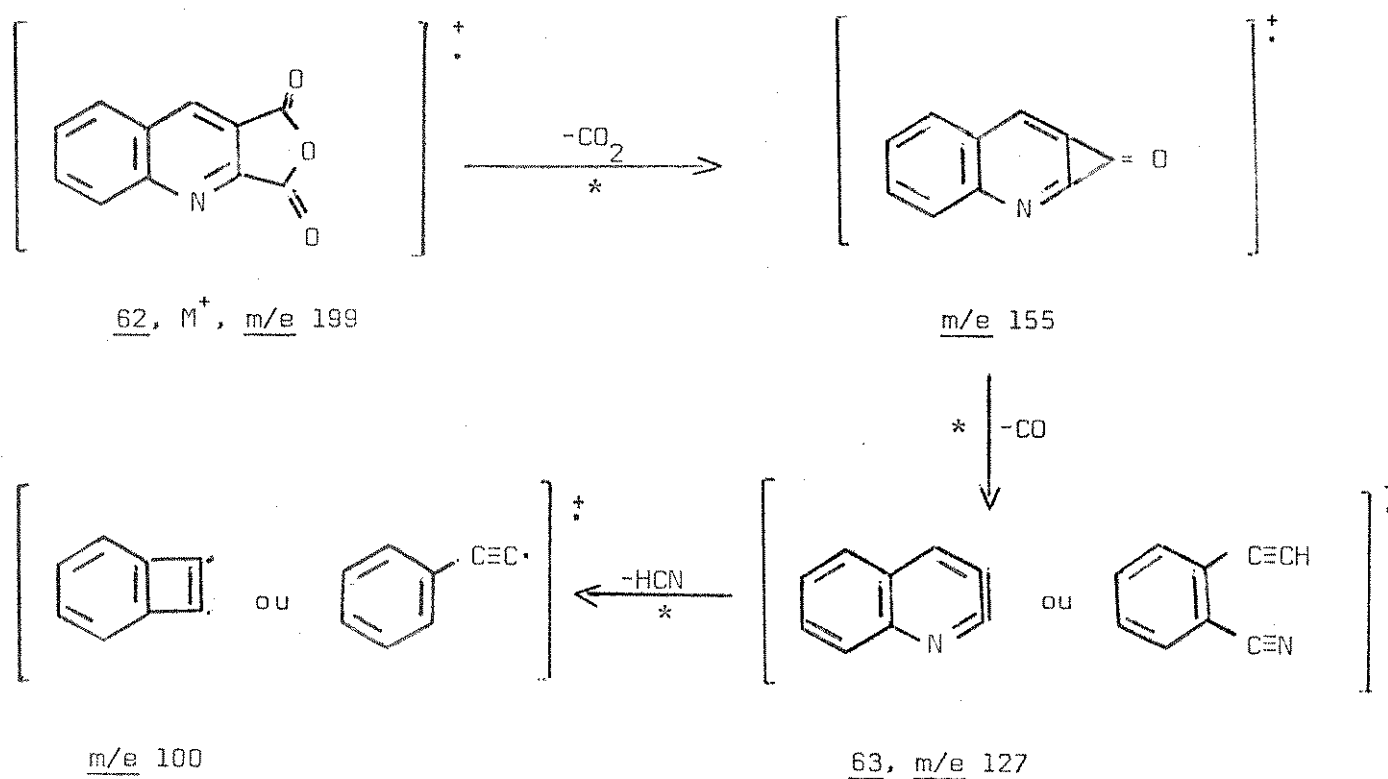


O espectro de massa do anidrido quinolina-2,3-dicarboxílico (anidrido acridínico, 62) é bastante semelhante ao espectro de massa do anidrido 58. O pico base a m/e 127 corresponde provavelmente a um fragmento com estrutura do hetarino 63^{11,12} (Esquema 17).

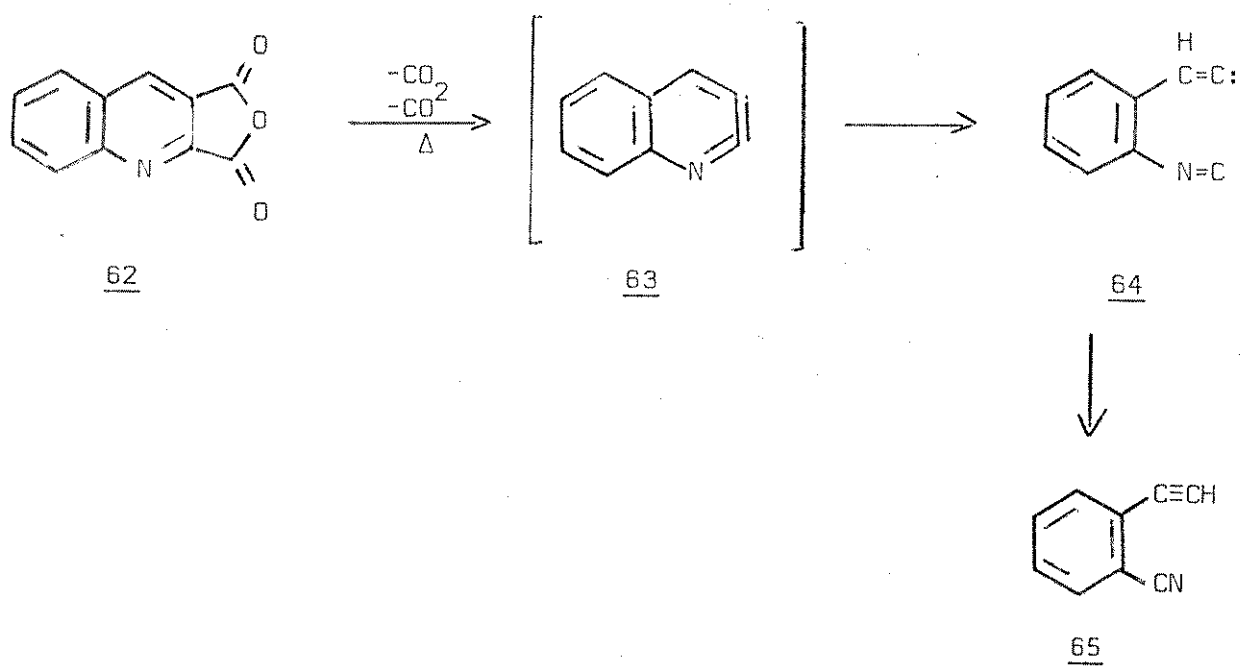
A pirólise do anidrido quinolina-2,3-dicarboxílico¹¹ (62) feito de maneira semelhante à do composto 58 permitiu o isolamento de um único produto cristalino (50%) que foi identificado como sendo o o-cianofenilacetileno (65). Neste caso se forma inicialmente o hetarino 63 que por rearranjo de um cabenóide isonitrila (64) produz o composto 65 (Esquema 18).

Reinebeck e Newsen¹³, publicaram recentemente um trabalho sobre termólise rápida sob vácuo (F.V.T. - flash vacuum thermolysis)

Esquema 17



Esquema 18



do anidrido tiofeno-2,3-dicarboxílico (66) em presença de vários a gentes captantes tais como tiofeno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-ciclohexadieno, furano, ciclopentadieno e hidrogênio. Os resultados apresentados na Tabela 7 e Esquema 19 sobre a termólise de 66 em reação com agentes captantes sugerem a participação do intermediário hetarino 67.

Tabela 7

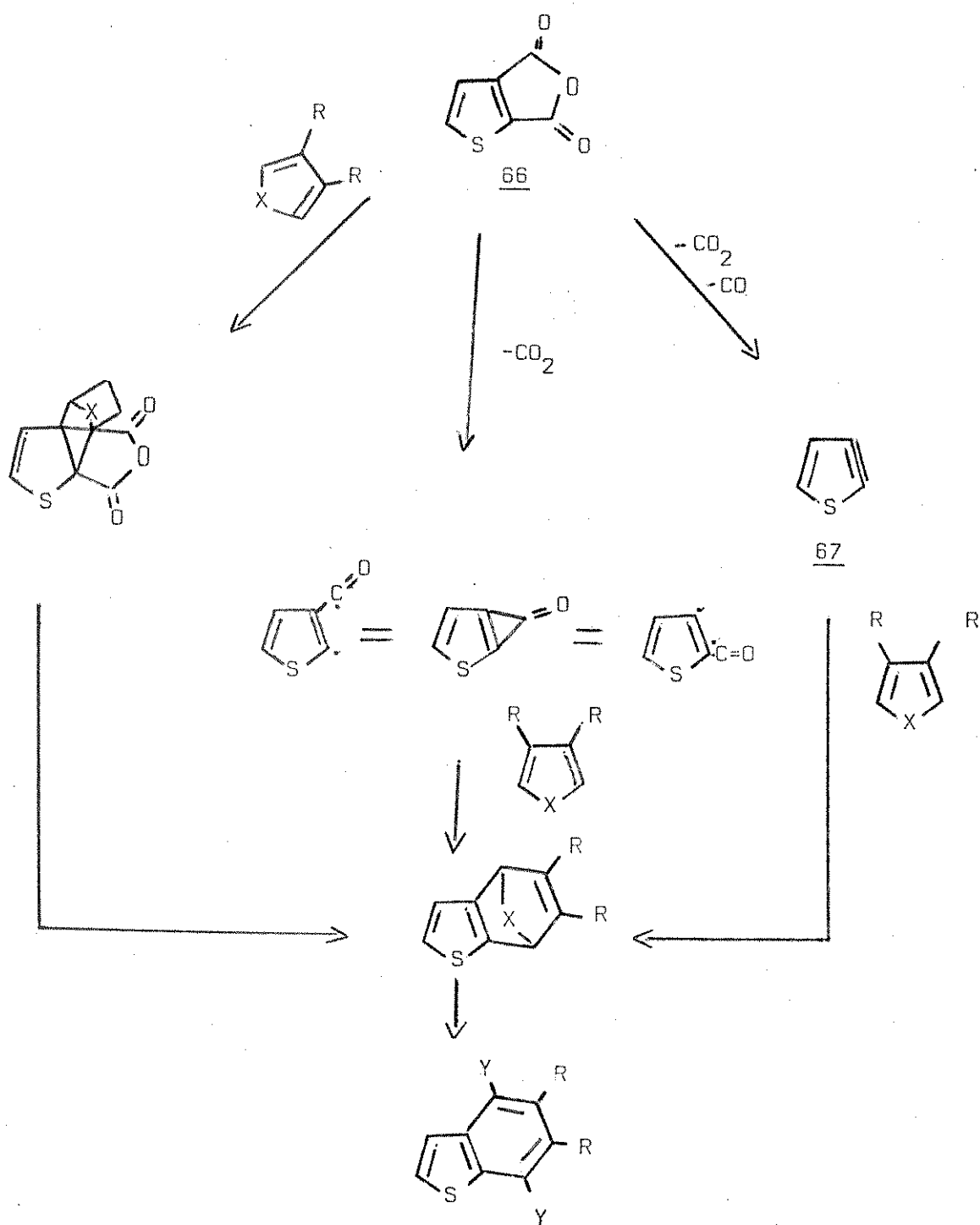
T.R.V. - Do anidrido tiofeno-2,3-dicarboxílico com
com agentes captantes¹³

Exp.	Agente Captante	Produtos ^a (Rendimentos%) ^b
A1	Tiofeno	Tionafteno (59); enxôfre
B2	2,3-dimetilbutadieno	5,6-dimetiltionafteno (13)
C3	1,3-ciclohexadieno	Tionafteno (14)
D4	Furano	Tionaftois ^c (1) ciclopentenotiofeno ^c (9)
E5	Ciclopentadieno	4-(7) e 7-metiltionafteno (6)
F6	Hidrogenio	Tiofeno (15); tionafteno (32)

a - identificados por espectros (i.v., r.m.p., e.m.) por comparação direta com a amostra.

b - baseado na quantidade de 66.

c - apenas evidências espectrais.

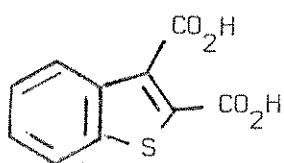


	X	R	Y
A:	-S-	H	H
B:	-H, H-	CH_3	H
C:	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H	H
D:	-O-	H	H, -OH
E:	$-\text{CH}_2-$	H	CH_3

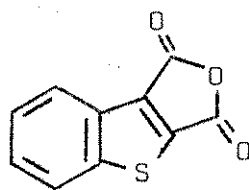
II. OBJETIVOS DO TRABALHO

Nos últimos dez anos tem havido um grande interesse no uso da espectrometria de massa pelo químico orgânico. O crescimento desta técnica, neste período, tem gerado teorias praticamente simples que relacionam as fragmentações observadas em compostos orgânicos^{14,15}. Temos observado que estudos de espectrometria de massa de ácidos dicarboxílicos aromáticos e seus derivados como também seus correspondentes heterocíclicos são bastante escassos em literatura. A maioria destes estudos foram feitos com anidridos aromáticos no que se refere a espectrometria de massa relacionada com decomposições térmicas das moléculas. A literatura nos apresenta algumas referências sobre reações pirolíticas muito importantes sinteticamente, que foram previstas graças ao estudo da espectrometria de massa do material de partida⁴⁻⁷.

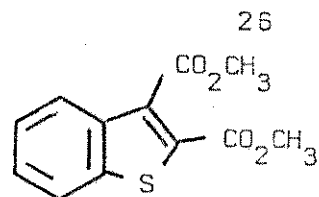
Nesta tese apresentamos um estudo preliminar de espectrometria de massa de diácidos dicarboxílicos e seus derivados (anidridos e diésteres) dos anéis heterocíclicos do furano e do benzo(b)tiofeno, com o intuito de contribuir com o desenvolvimento da espectrometria de massa, e como um passo preliminar para um futuro desenvolvimento das relações empíricas entre espectrometria de massa e outras formas de reatividade unimolecular. Os compostos por nós preparados e estudados foram 68 a 87. Fizemos também um estudo correlacionado entre espectrometria de massa de dois compostos os quais são isômeros do anidrido ftálico (7) e anidrido 1,2-naftálico (88) que são respectivamente a benzofurano-2,3-diona (86) e a nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87), como também, a decomposição térmica de 87.



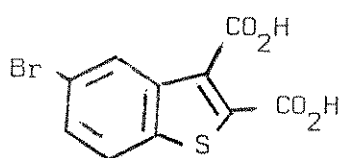
68



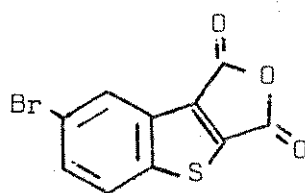
73



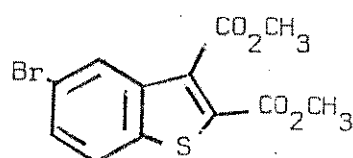
78



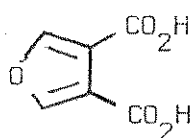
69



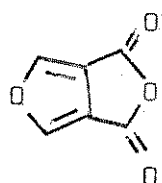
74



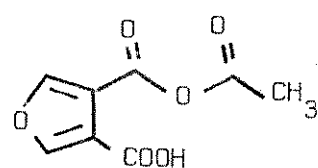
79



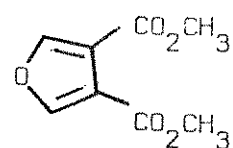
70



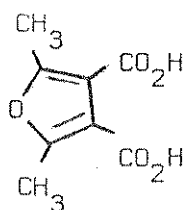
75



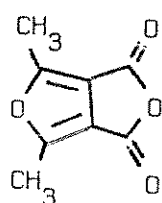
80



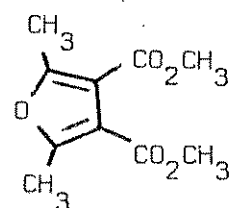
81



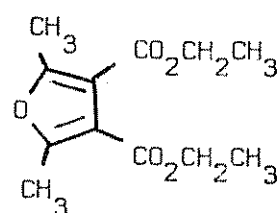
71



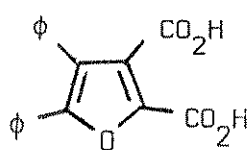
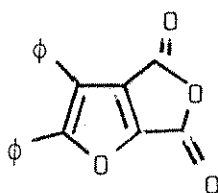
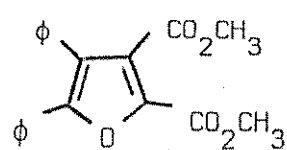
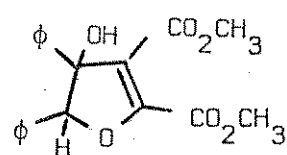
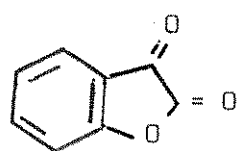
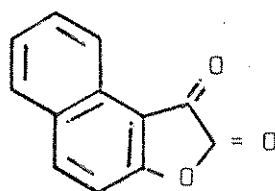
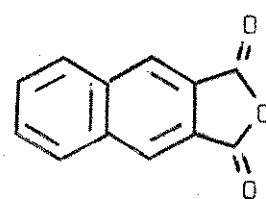
76



82



83

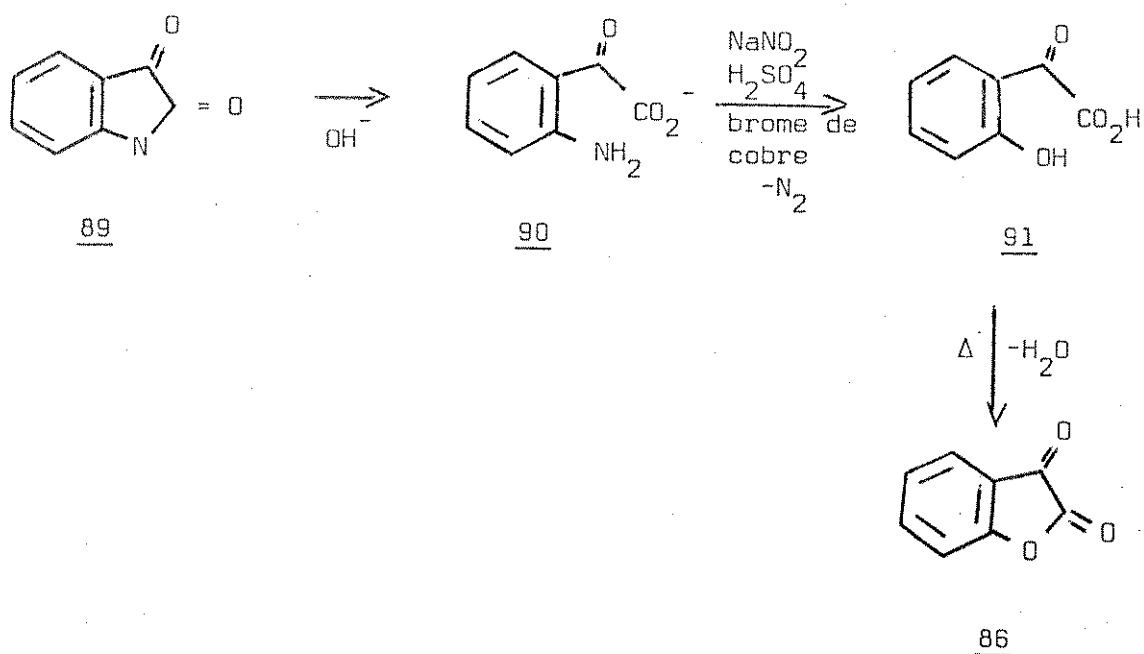
72778485868788

III. PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

A. Furanodionas

Benzofurano-2,3-diona (86)¹⁶

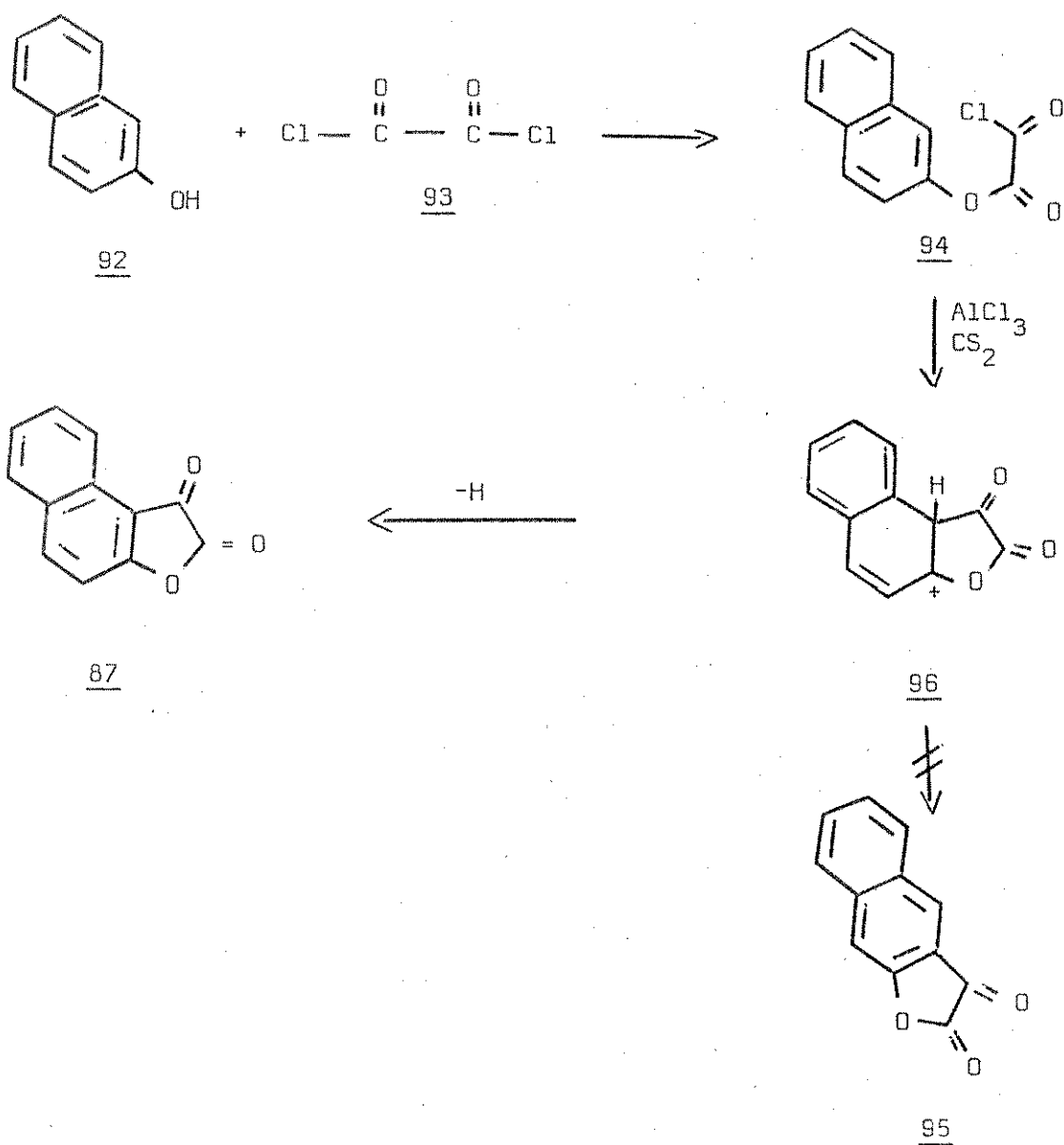
A benzofurano-2,3-diona (86), isômero do anidrido ftálico (8), foi preparada pelo método de Huntress e Hearon¹⁶. Este método consiste transformar a isatina (89) em benzofurano-2,3-diona (86). A isatina (89) sob condições fortemente básicas, tais como hidróxido de sódio concentrado, sofre ruptura de seu anel produzindo o composto alcalino isatato¹⁷ (90), mediante uma reação de diazotização seguida de uma eliminação de nitrogênio¹⁸, com a transformação do grupo amina de 90 em fenol (91). A ciclização de (91) foi feita através de uma destilação a baixa pressão e obtivemos a benzofurano-2,3-diona (86). O composto 86 extremamente sensível à umidade, apresentou um ponto de fusão de 128°. A comprovação de sua estrutura foi feita através de seu espectro na região do infra



vermelho¹⁹ (Espectro 1) que apresentou bandas de absorções devidas aos estiramentos C=O (1840, 1750 cm^{-1}), C=C aromático (1630, 1470 cm^{-1}), CO-O-C (1240 cm^{-1}). O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 3) apresentou unicamente sinais correspondentes a prótons aromáticos sistema complexo de bandas múltiplas na faixa de δ 8.0-7.0. O espectro de massa (Fig. 4) apresentou ion molecular a m/e 148.

Nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87)²⁰

Uma reação de substituição nucleofílica²¹ entre β naftol (92) e cloreto de oxalila (93) formou o intermediário 94 que através de uma acilação intramolecular do tipo Friedels-Crafts produziu o sistema heterocíclico nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87). Na primeira etapa desta reação o oxigênio do β naftol (92) age como nucleófilo substituindo um dos cloros do cloreto de oxalila (93). A segunda etapa desta reação mostra a formação de 87 em lugar do composto (95). A explicação é devido ao ion carbônio (96) na posição um, que possui mais estruturas de ressonância que preservam o sexteto aromático do outro anel do β naftol²² (92). A estrutura da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 foi confirmada pelo seu espectro na região do infravermelho (Espectro 2) que apresentou estiramentos C-H (3050 cm^{-1}), C=O (1800, 1690 cm^{-1}), CO-O-C (1240, 1220 cm^{-1})¹⁹. No espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 5) observou-se sinais a δ 7.2-7.4, faixa esta correspondente a prótons aromáticos e o espectro de massa (Fig. 6) apresentou ion molecular a m/e 198.



B. Diácidos e derivados diésteres e anidridos
do 2,3-benzo[b]tiofeno

As sínteses dos derivados do benzo[b]tiofeno apresentam algumas dificuldades sendo a principal delas o baixo rendimento e algumas tentativas de classificação dos métodos para sintetizar o anel bicyclico benzo[b]tiofeno foram feitas²³. Uma delas consiste em usar a ciclohexanona e ciclohexanona substituídas como material de partida. A 2-mercaptociclohexanona (97) em presença do éster metílico do ácido acetilenocarboxílico (98) e um catalizador como terc-butóxido de potássio nos fornece o éster do ácido 4,5,6,7-te-

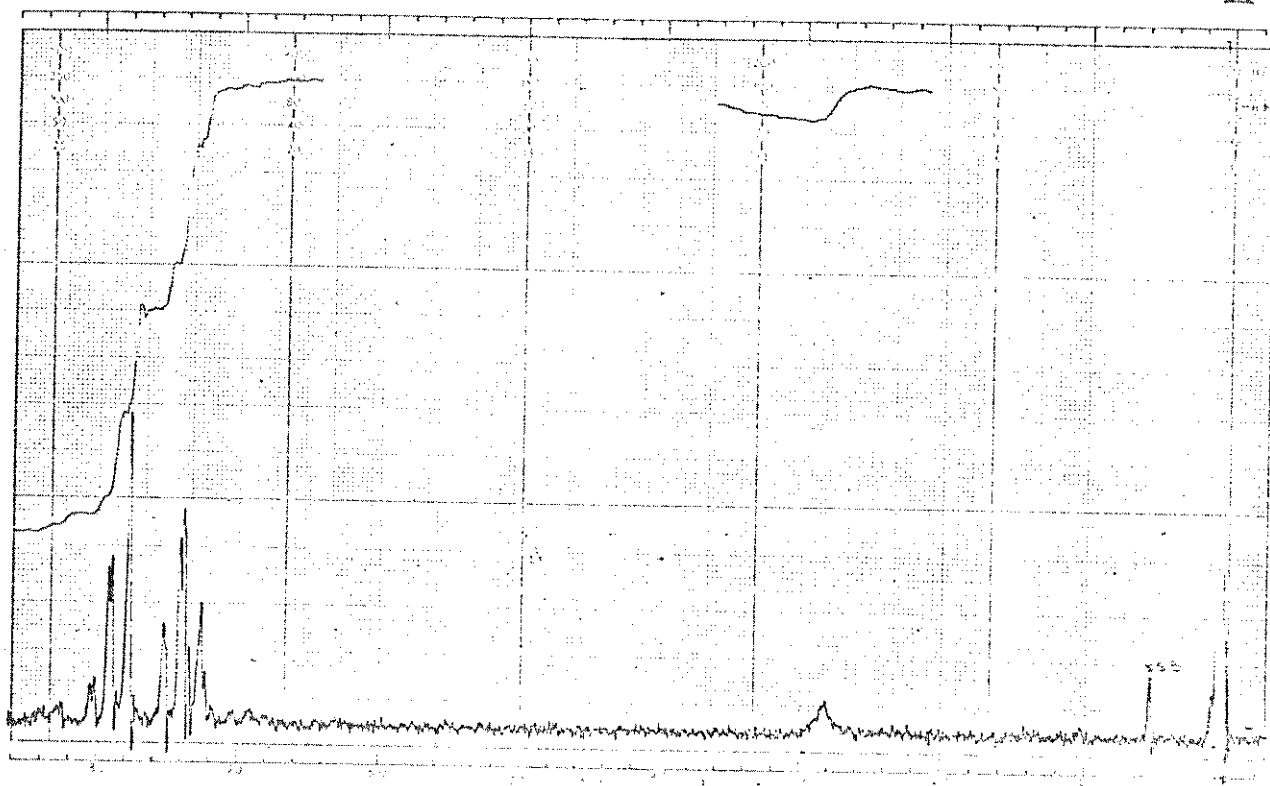


Fig. 3. Espectro r.m.p. benzofurano-2,3-diona (86) em CDCl_3 .

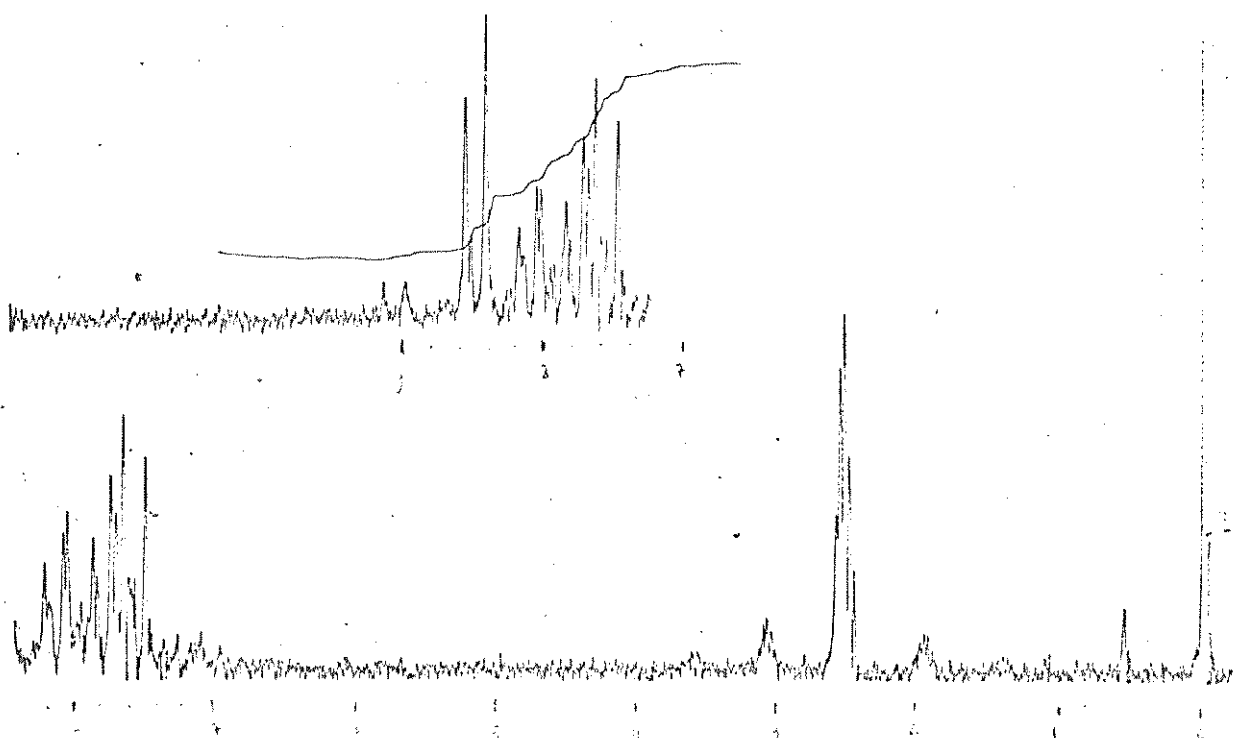
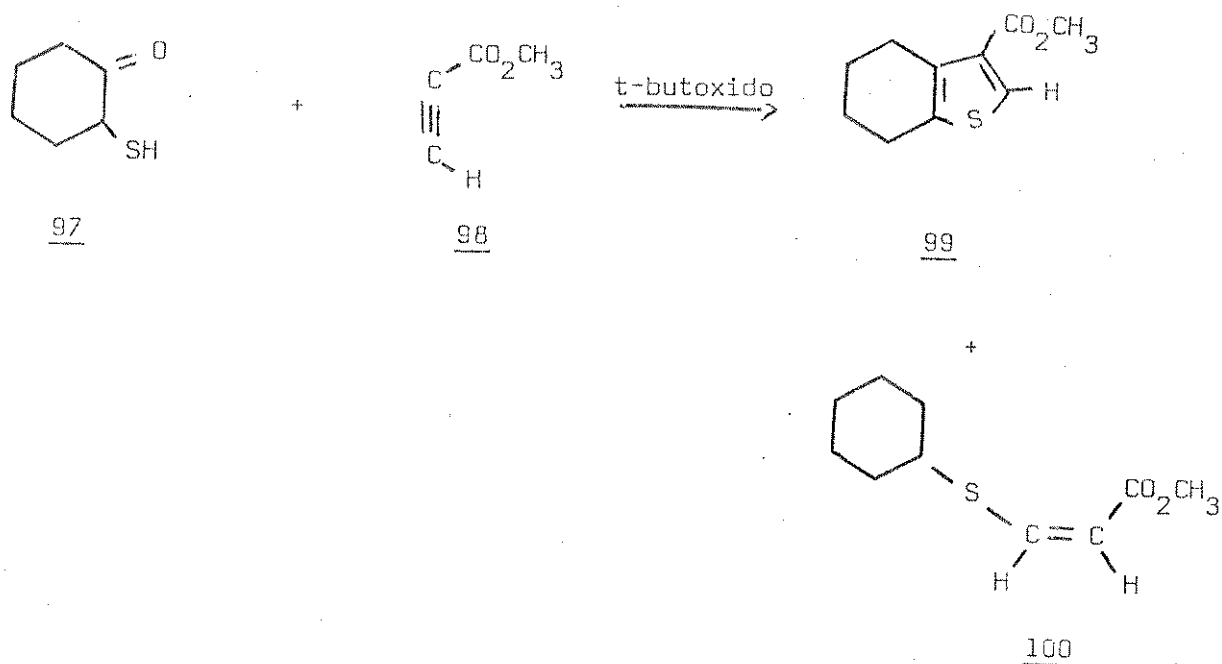


Fig. 5. Espectro r.m.p. nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87) em dimetil sulfóxido (D_3C)SO.

trahidrobenzo[b]tiofeno-3-carboxílico (99) e também os isômeros cis e trans do composto 100.

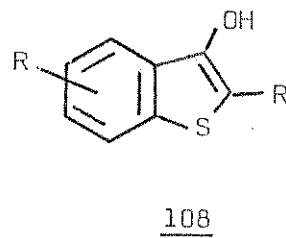
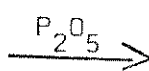
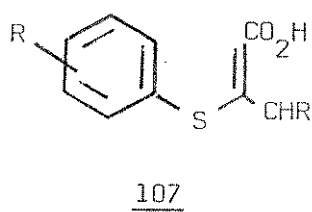
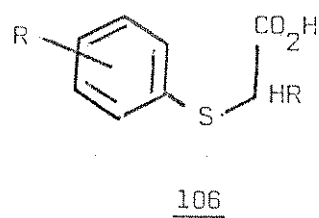
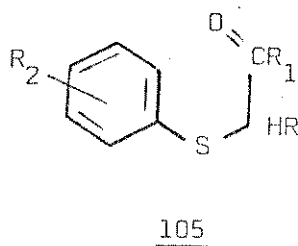
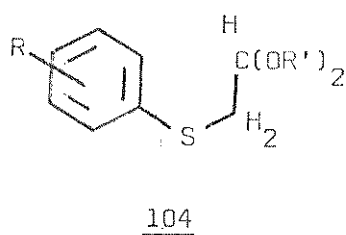
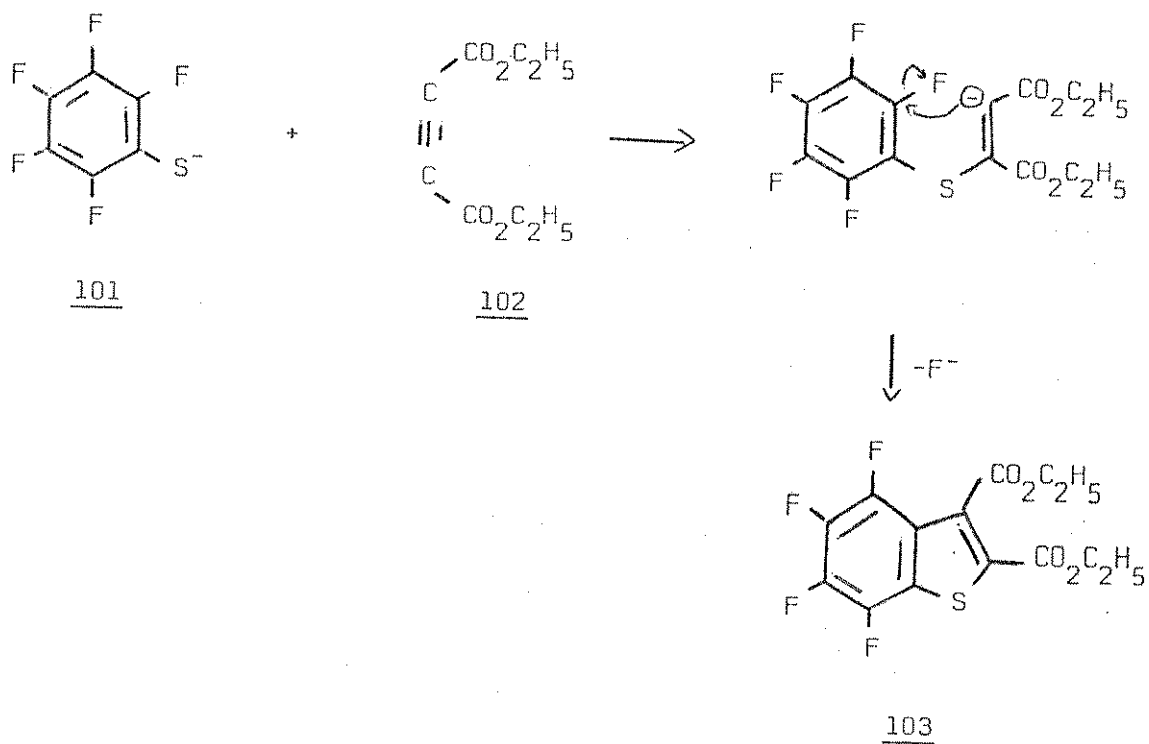


Uma outra maneira de se obter diretamente o anel bicíclico benzo[b]tiofeno é adicionar tiofenóis ou tiofenolatos (101) a compostos acetilênicos 102. O fluortiofenolato de lítio (101) adiciona ao éster dietílico do ácido acetilenocarboxílico (102) para dar éster do ácido 4,5,6,7-tetrafluorbenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (103) com deslocamento de um ion fluoreto²³.

O anel benzo[b]tiofeno pode ser obtido através da cicliização de compostos do tipo: (ariltio)acetaldeído dialquiloetais 104, (ariltio)cetonas 105, ácidos S-ariltioglicólicos²⁰ (106).

O tioindoxil (108) pode ser obtido pela ciclodesidratação do S-ariltioglicólico (107) usando pentóxido de fósforo.

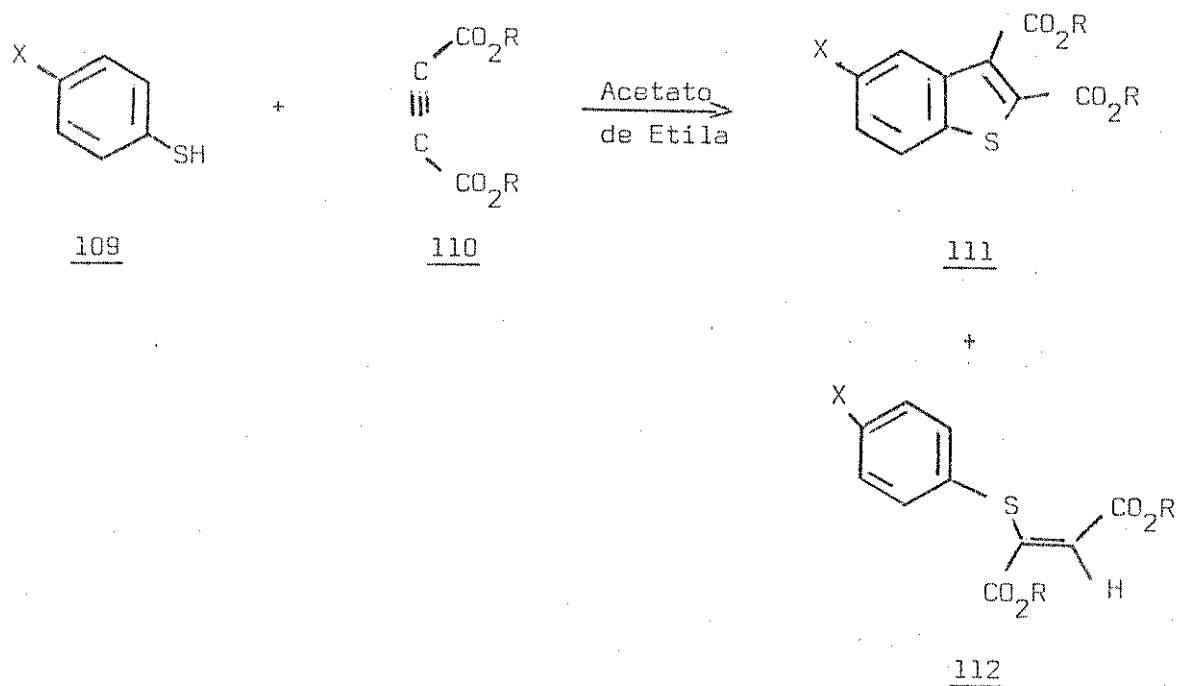
Para a síntese dos compostos, éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (78), diácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) e o diácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-di-



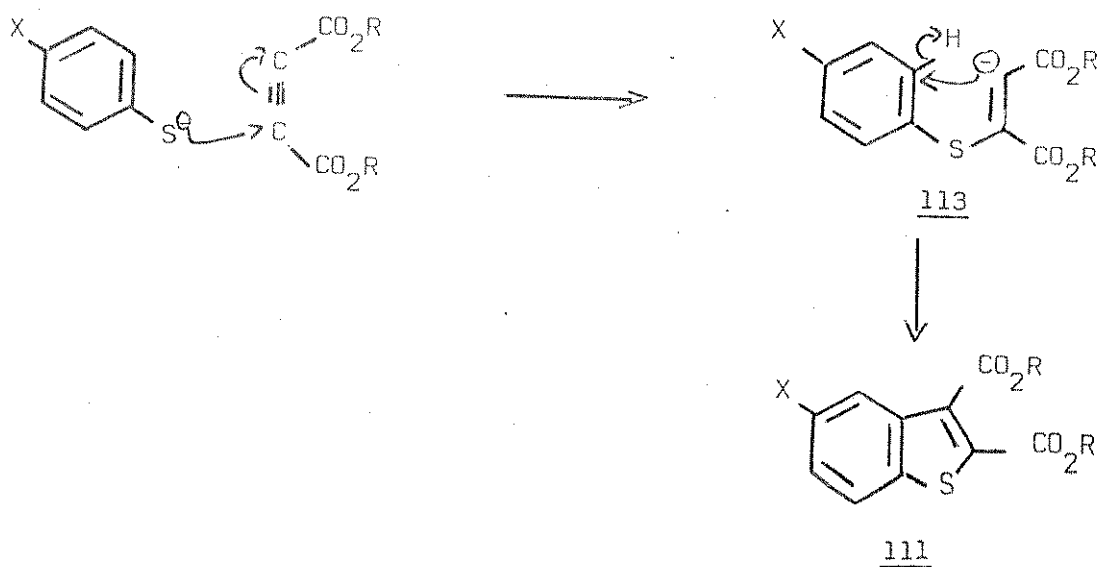
carboxílico (**69**), utilizamos o método de K. Undheim e R. Lie²⁴ os
quais fizeram reações de adição do tipo Michael, onde tiofenóis

109 adicionam-se a tripla ligações ativadas ($\text{RO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$) (110) e obtiveram, de um modo geral, os produtos 111 e 112 (Esquema 20)

Esquema 20



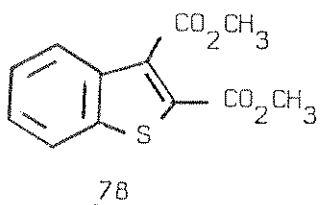
Um mecanismo para formação de 111 foi proposto, consistindo na formação de um intermediário carbanionico 113.



Éster dimetílico do ácido

benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (78)

Na preparação do diéster 78 utilizamos a reação do tiofenol (109) com o éster dimetílico do ácido acetilenodicarboxílico 110 (Esquema 20, X=H e R=Me). O composto 78 cristalizou do meio da reação, e foi recristalizado em metanol. Comprovamos a estrutura do composto 78 pelo seu espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 3) que apresentou bandas de estiramentos C-H (2970 cm^{-1}), C=O ($1751, 1749\text{ cm}^{-1}$), CO-O-C ($1285, 1260\text{ cm}^{-1}$), bandas de deformações característica do anel benzênico não substituído pertencente ao benzo[b]tiofeno²⁵ ($800, 784, 764, 750, 740\text{ cm}^{-1}$) e o quinteto típico de estiramento de baixa intensidade na região entre $1950-1800\text{ cm}^{-1}$. O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 7) apresentou duas bandas simples a $\delta\ 4.2$ e $\delta\ 3.4$ correspondentes a prótons dos grupos metoxilas²⁶ e uma banda múltipla na região $\delta\ 8.5-7.3$ correspondentes a prótons aromáticos



O espectro de massa (fig. 8) deste composto apresentou íon molecular a m/e 250.

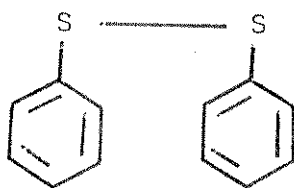
Ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (68)

O ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) foi por nós preparado usando a reação entre tiofenol 109 e o ácido acetileno dicarboxílico (110) (Esquema 20 onde X=R=H). A mistura da

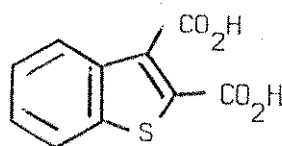


Fig. 7. Espectro r.m.p. do éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (78) em CDCl_3 .

reação foi testada em cromatografia de camada delgada que revelou uma mancha de $r_f = 0.73$. Solubilizando a mistura da reação em etanol e em seguida adicionando uma solução de carbonato de sódio²⁷ 5%, extraímos o composto de $r_f = 0.73$ com éter etílico. O extrato etéreo nos forneceu o difenil dissulfeto (114). Tratamos então a solução aquosa com ácido clorídrico diluído (10%) e fizemos uma nova extração com uma mistura de solvente (clorofórmio/metanol 5%) cujo extrato nos forneceu o diácido 68.



114



68

O difenil dissulfeto (114), apresentou ponto de fusão a $58.0-58.5^{\circ}$. O seu espectro na região do infravermelho (Espectro 4) está consistente com o espectro da literatura²⁸ (Espectro 5). Seu espectro de massa (Fig. 9) apresentou íon molecular a m/e 218. O ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico que foi recristalizado de etanol/água (3:7) apresentou ponto de fusão a $254,8-254,9^{\circ}$. Comprovou-se a estrutura do diácido 68 através do seu espectro de absorção na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 6) que apresentou bandas de estiramentos O-H (3500 cm^{-1}) característica de ácidos, C=O (1680 cm^{-1}), CO-O ($1270, 1245\text{ cm}^{-1}$) e bandas características do anel benzênico não substituído pertencente ao benzo[b]tiofeno²⁵ ($800, 785, 760, 754, 722\text{ cm}^{-1}$) e o quinteto típico de baixa intensidade na região entre $1950-1800\text{ cm}^{-1}$). O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 10) apresentou uma banda múltipla a δ 7.8-6.8 correspondentes aos prótons aromáticos e uma banda simples larga a δ 10.0-10.6 que correspondeu aos prótons da função ácida. Os prótons da função ácida desapareceram por adição de água deuterada (Fig. 11). O espectro de massa do composto 68 apresentou um íon molecular a m/e 222 (Fig. 12).

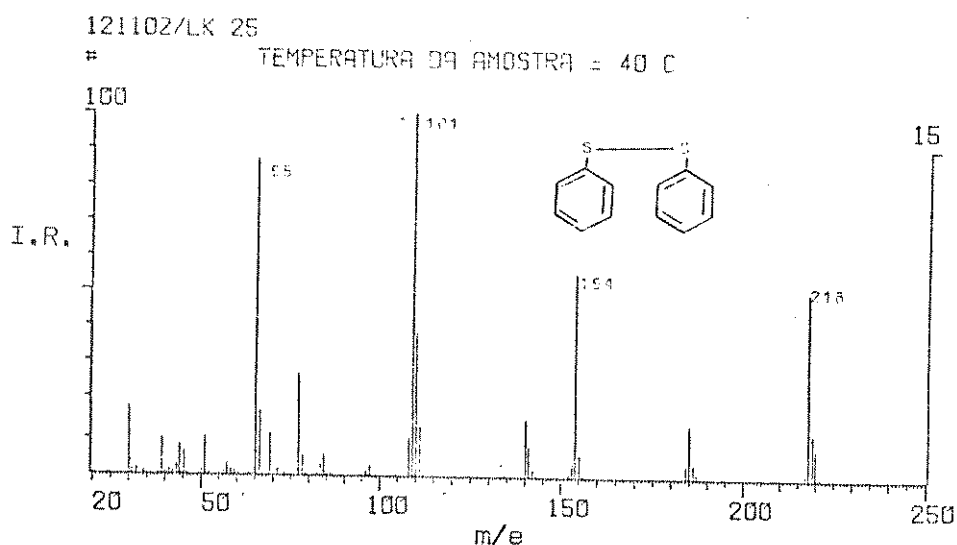


Fig. 9. Espectro de massa do difenil dissulfeto (114), 20 ev.

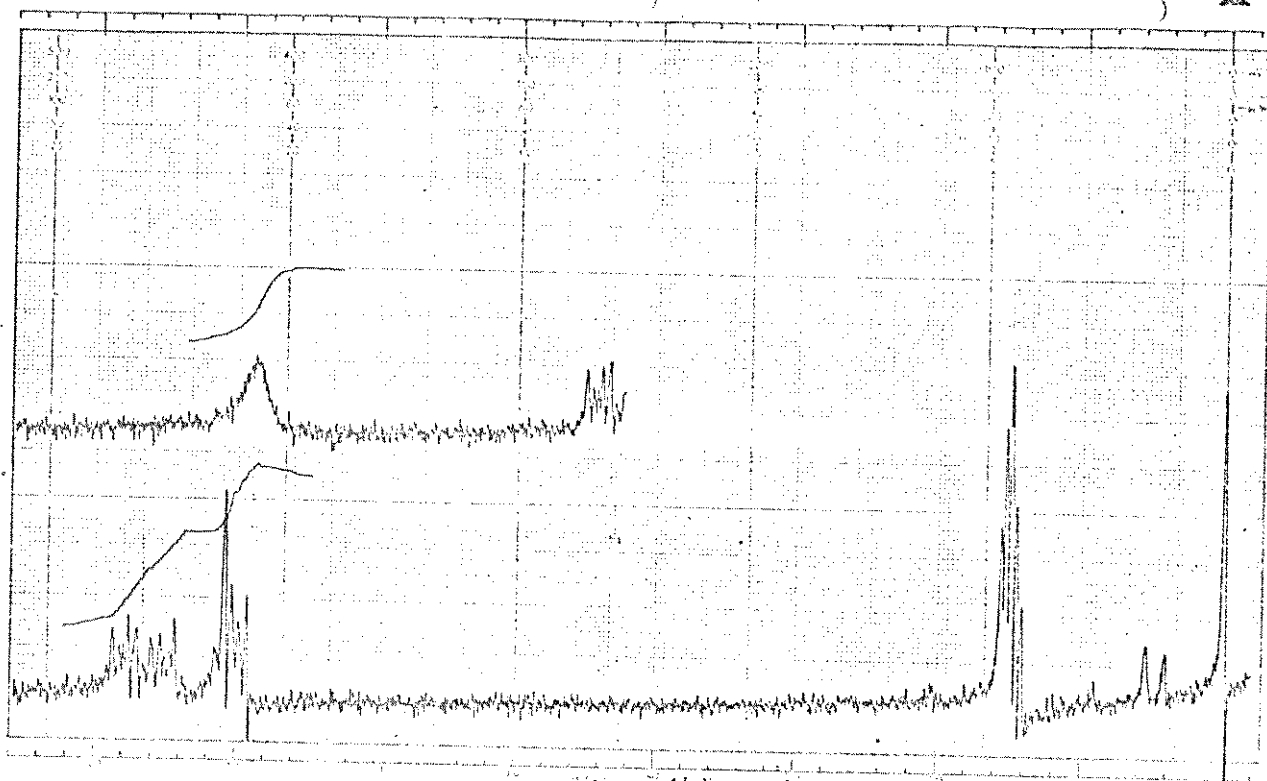


Fig. 10. Espectro de rmp. do ácido benzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) em $(D_3C)_2CO$ (observado até 700 cps).

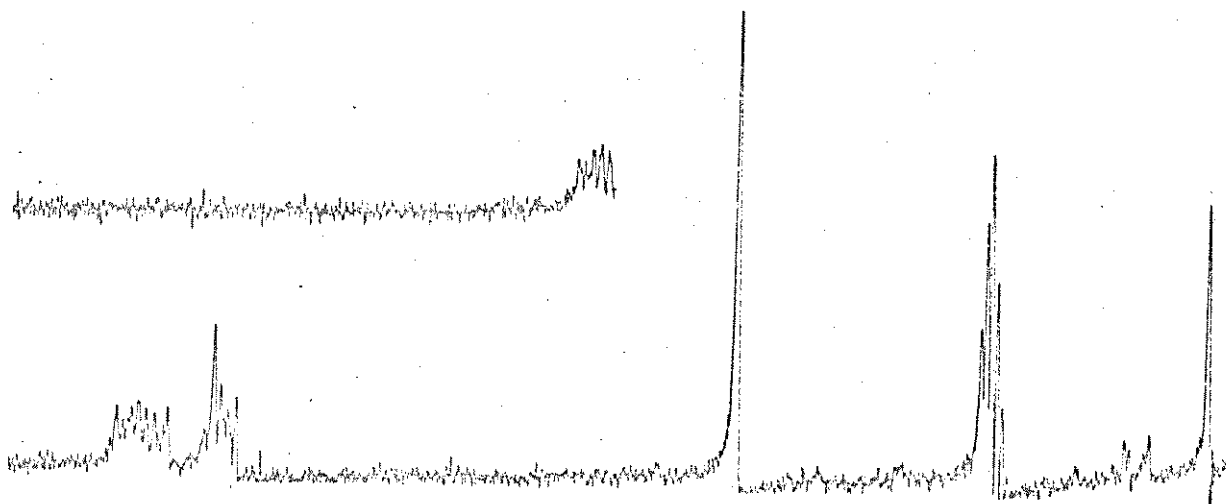
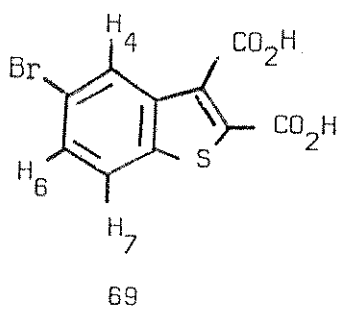


Fig. 11. Espectro de rmp. do ácido benzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) em $(D_3C)_2CO + D_2O$ (observado até 700 cps).

Diácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (69)

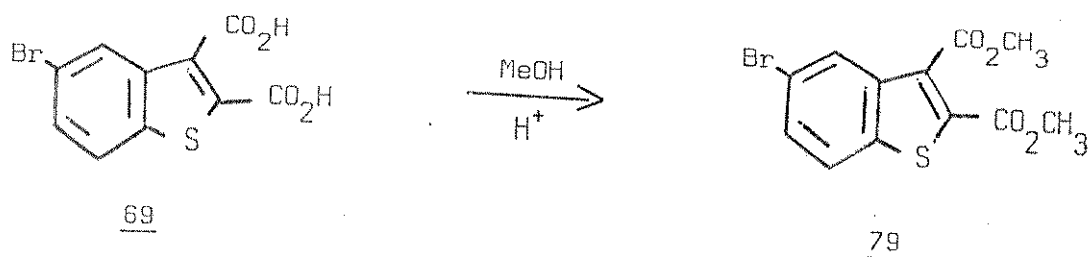
O ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69) foi preparado da mesma maneira que o ácido 5-clorobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (Esquema 20, X=Br e R=H) pela adição do p-bromotiofenol 109 ao ácido do acetileno dicarboxílico 110. O composto cristalizou do meio da reação e após recristalização em metanol/água (3:7) e apresentou ponto de fusão 239.6-240.7°. O seu espectro de absorção na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 7) apresentou bandas de absorções devido aos estiramentos O-H (3500 cm⁻¹) banda larga, C=O (1700 cm⁻¹), CO-O (1310, 1250, 1220 cm⁻¹) e bandas de estiramentos C-H do anel benzênico substituído na posição cinco pertencente ao anel benzo[b]tiofeno²⁵ (908,895 e 808,796 [duas bandas duplas) cm⁻¹]²⁹. O seu espectro de ressonância magnética prótonica (Fig. 13), apresentou sinais com alargamento na base a δ 8.4-6.8 que nos levou a pensar serem correspondentes a prótons aromáticos e também prótons do grupo ácido, que foi confirmado com adição de água deuterada (Fig. 14). O sinal a δ 3.55 na Figura 14 foi atribuído aos prótons da água. O sinal a δ 8.23 correspondeu a prótons H₄, δ 7.38 aos prótons H₆, δ 7.7 aos prótons H₇, cujas constantes de acoplamento destes prótons aromáticos foram: orto J_{6,7}=9Hz, meta J_{6,4}=1,8Hz, e para J_{4,7}=0²⁹. O espectro de massa do composto 69, (Fig. 15) apresentou íon molecular a m/e 302,300.



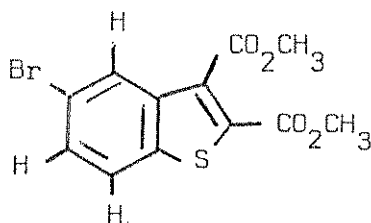
Éster dimetílico do ácido

5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69)

A preparação do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico³⁰ (79) foi feita através de uma reação de esterificação do ácido 69 em metanol e gotas de ácido sulfúrico.



O diester 79 é um composto cristalino que apresentou ponto de fusão 115.4-115.5°. A sua estrutura foi determinada pelo seu espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 8) que apresentou absorções devido aos estiramentos, C=H (2950 cm⁻¹), C=O (1745, 1720 cm⁻¹), CO-O-C (1260, 1230 cm⁻¹) e banda característica do anel benzênico substituído na posição cinco pertencente ao anel benzo[b]tiofeno²⁵ (925, 875, 805 cm⁻¹). O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 16), apresentou duas bandas simples a δ 3.96 e δ 3.91 devidos aos grupos -OCH₃ e os sinais δ 8.2-7.6 devido a prótons aromáticos. O espectro de massa (Fig. 17) deste composto apresentou ion molecular a m/e 330,328.



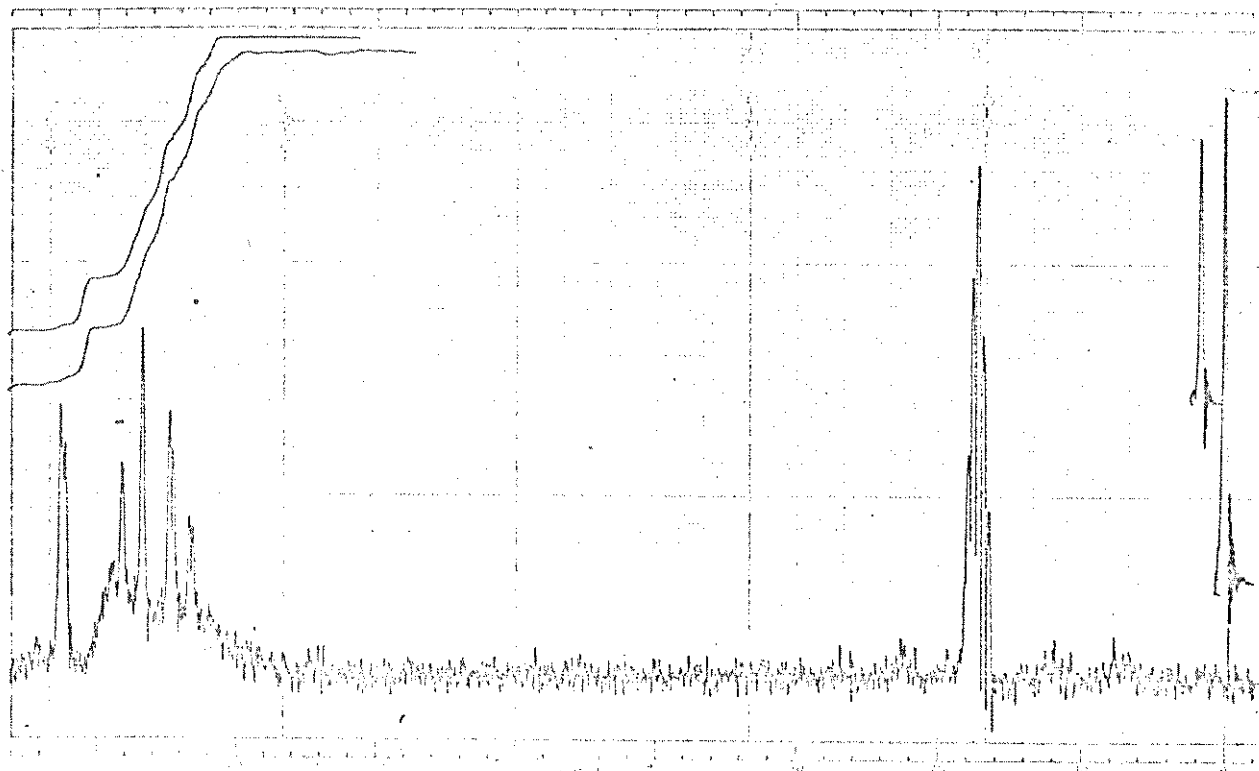


Fig. 13. Espectro de rmp. do ácido 5-bromobenzo(b)tiófeno-2,3-dicarboxílico (69) em $(D_3C)_2CO$.

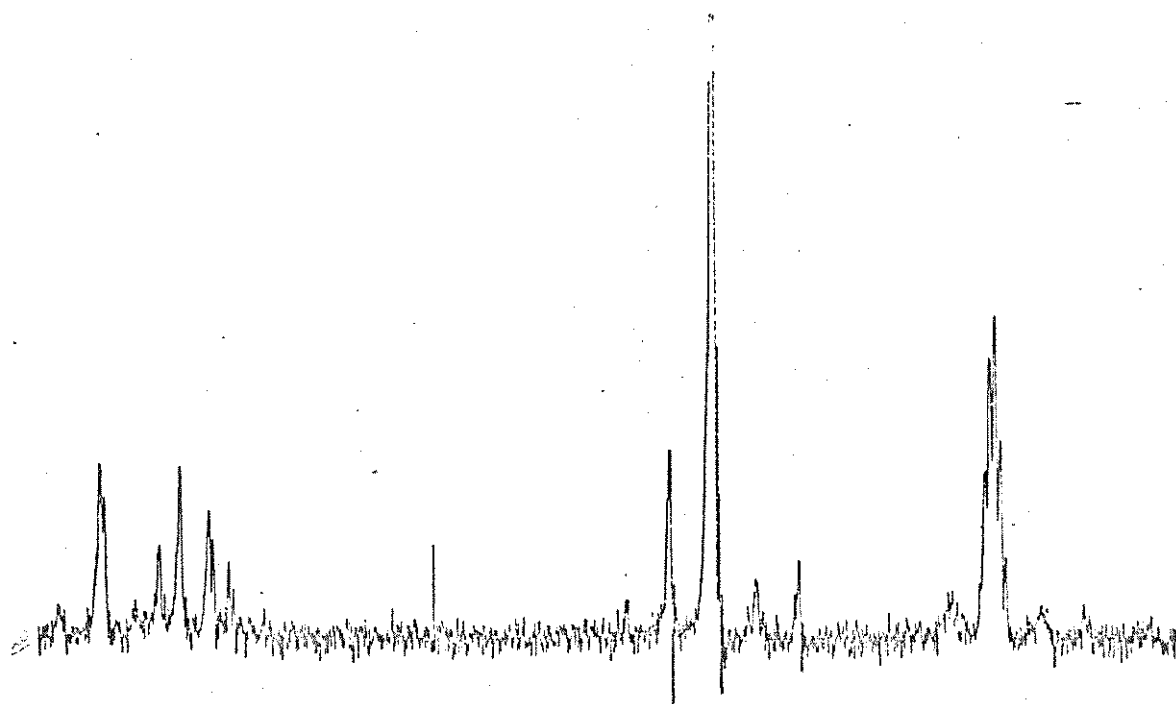


Fig. 14. Espectro de rmp. do ácido 5-bromobenzo(b)tiófeno-2,3-dicarboxílico (69) em $(D_3C)_2CO + D_2O$.

Uma tentativa de preparar o diester 79 foi feita pela adição de p-bromotiofenol 119 ao éster dimetílico do ácido acetilenodicarboxílico (110) a exemplo do que foi feito para o éster dimetílico do ácido 5-clorobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (Esquema 21, X=Br e R=Me). Na síntese do éster dimetílico do ácido 5-clorobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico foi obtido o composto 111 (X=Cl e R=Me) e o éster vinílico 112 (Esquema 20)²⁴. Embora K. Undhein e R. Lie afirmem que nesta reação não ocorre redução do éster dimetílico do ácido acetilenodicarboxílico 110 em succinatos, nós obtivemos uma mistura de três compostos que em cromatografia de camada delgada revelou manchas de $rf=0.88$, $rf=0.20$ e $rf=0.14$ dos quais, dois deles sendo produto deste tipo de redução. O composto de $rf=0.88$ apresentou dados físicos consistentes com os da literatura para o dissulfeto do bis(p-bromotiofenol)³¹ (115), também seu espectro de massa (Fig. 18) apresentou o íon molecular a m/e 378,376. Os compostos de $rf=0.14$ e de $rf=0.20$ apresentaram pontos de fusão $115,1-115,7^{\circ}$ e $151,0-151,7^{\circ}$ respectivamente. Ao analisarmos os espectros de massa (Fig. 19 e 20 respectivamente) vimos que estes compostos apresentaram pesos moleculares a m/e 522, 520, 518 e notamos também que os espectros são típicos de compostos dibromados. Isto nos levou a pensar que os compostos de $rf=0.20$ e $rf=0.14$ sejam isômeros. Os demais dados físicos estão sumarizados na tabela 8 e tabela 9. Notamos que o espectro de infravermelho do composto de $rf=0.20$ (Espectro 9) é mais simétrico que o do composto de $rf=0.14$ (Espectro 10). O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 21, $rf=0.20$, Fig. 22, $rf=0.14$) apresenta pequenas diferenças nos valores das absorções relativas entre os dois compostos. Diante destes dados podemos apenas sugerir que estes dois compostos sejam formas diastereoisoméricas do éster dime-

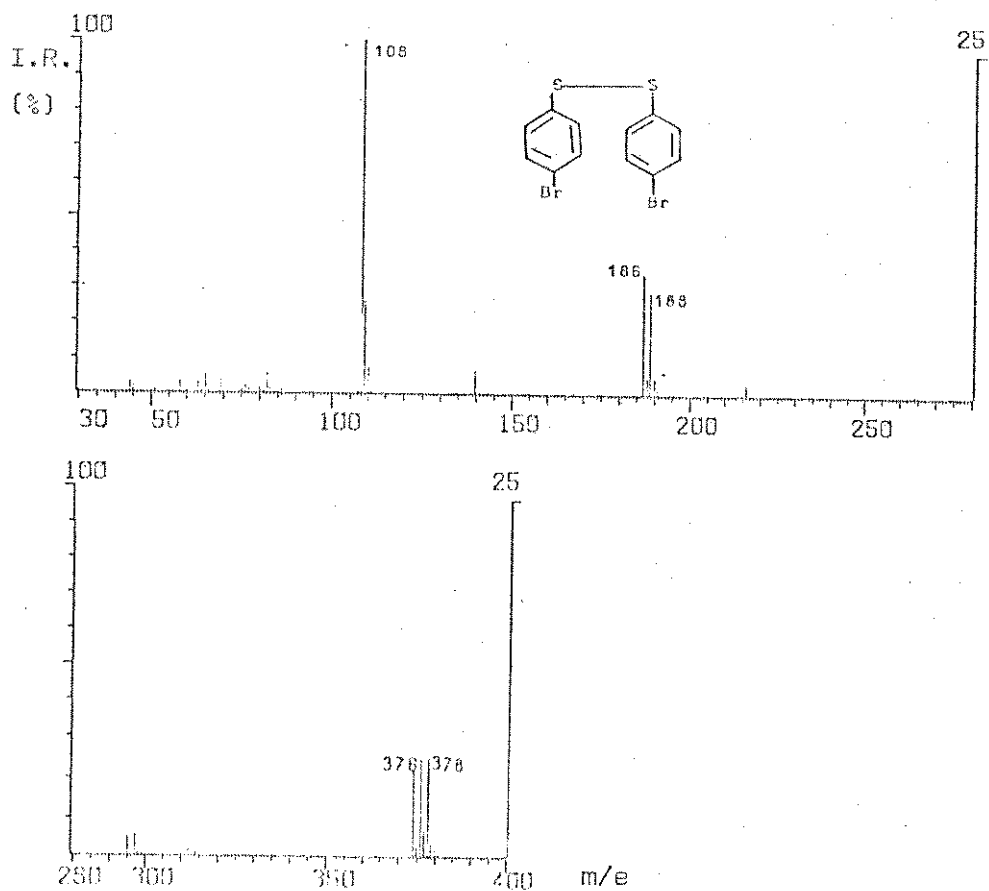


Fig. 14. Espectro de massa do bis(p-bromotiofenol)dissulfeto 115, 20 ev.

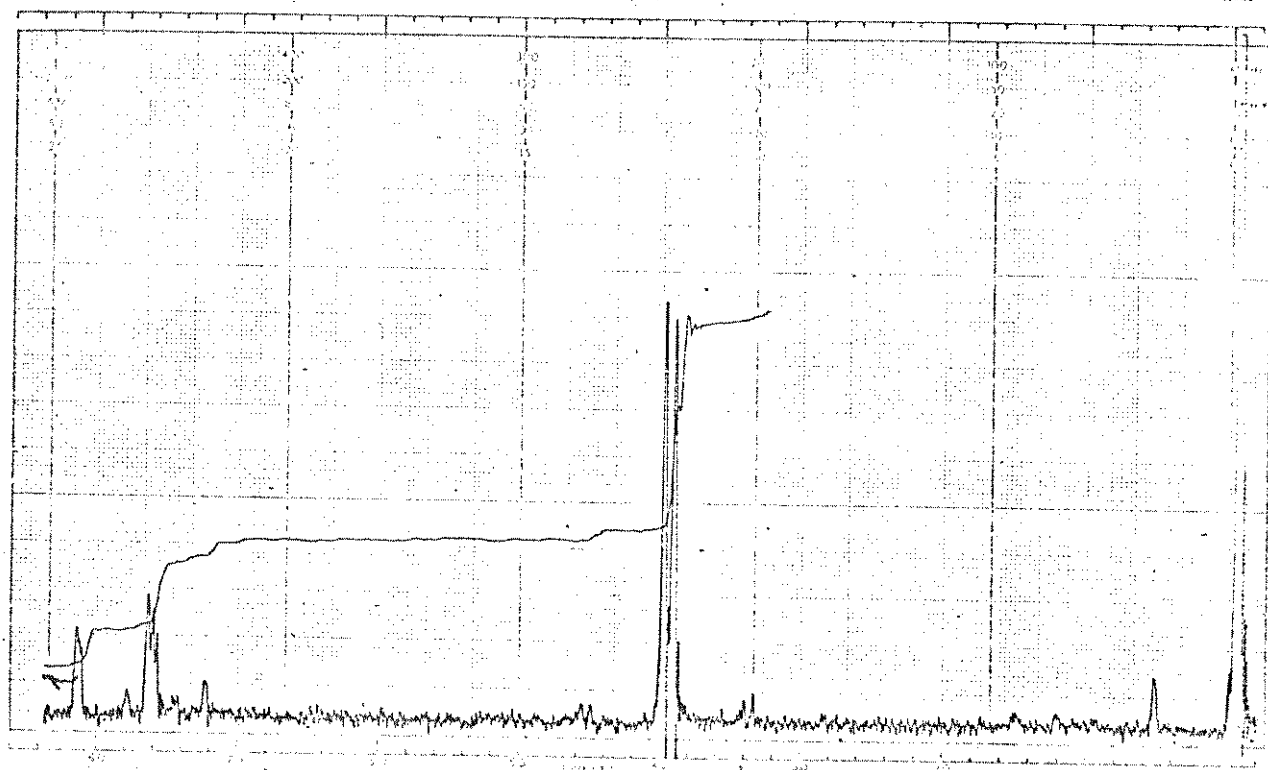


Fig. 16. Espectro r.m.p. do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico (79) em CDCl_3 .

tílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116)³².

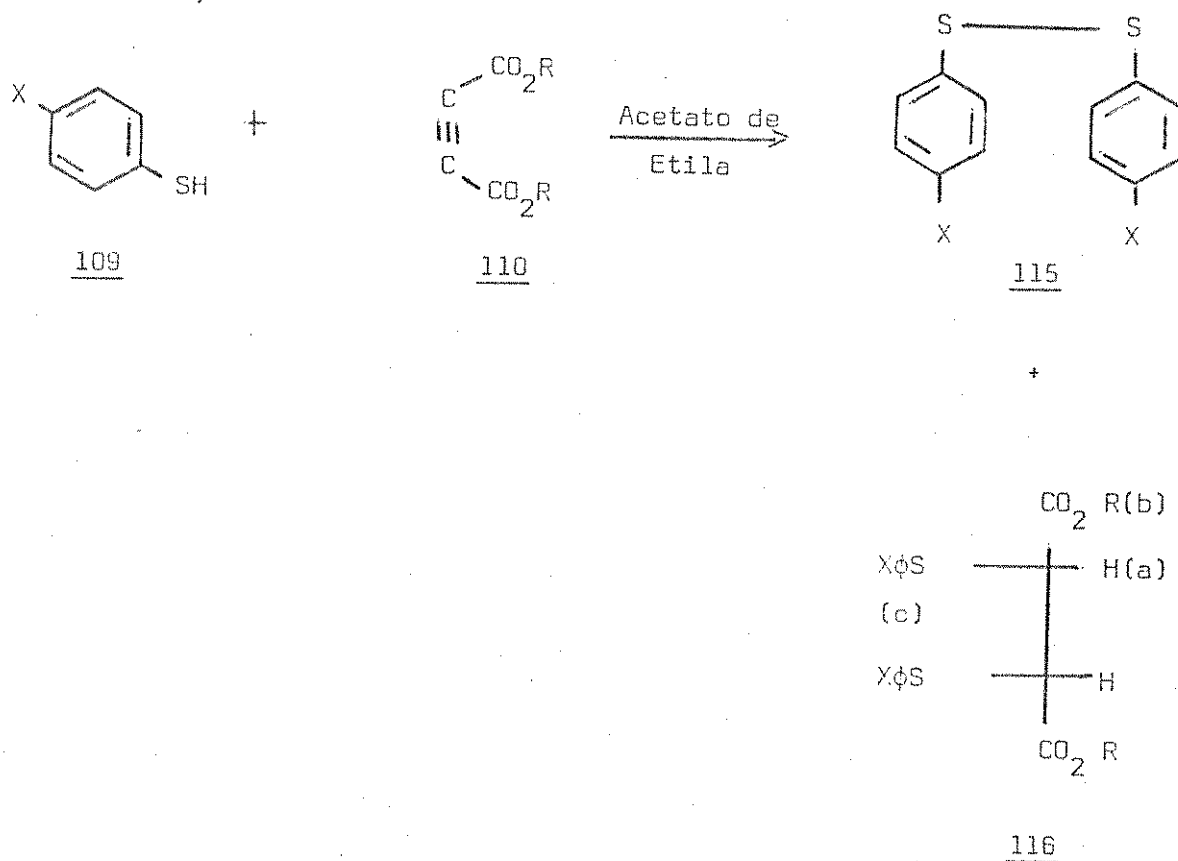


Tabela 8

Espectro de infravermelho do composto 116

Grupo funcional	Composto	
	rf = 0,14	rf = 0,20
C-H	2950 cm ⁻¹	2951 cm ⁻¹
C=O	1760, 1740, 1730 cm ⁻¹	1750 cm ⁻¹
CO-O-C	1230 cm ⁻¹	1310 cm ⁻¹

A fim de obtermos maiores informações sobre os compostos discutidos anteriormente (os com rfs=0.88, 0.20 e 0.14), fizemos também um estudo de cromatografia gasosa acoplada ao espectrometro de massa (CG-EM) da mistura da reação que foi anteriormente cromat-

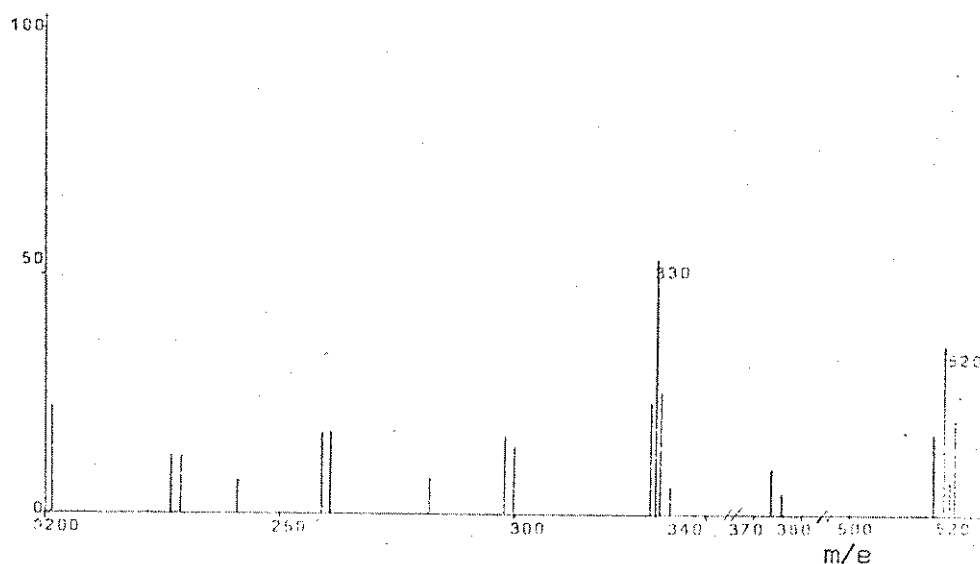
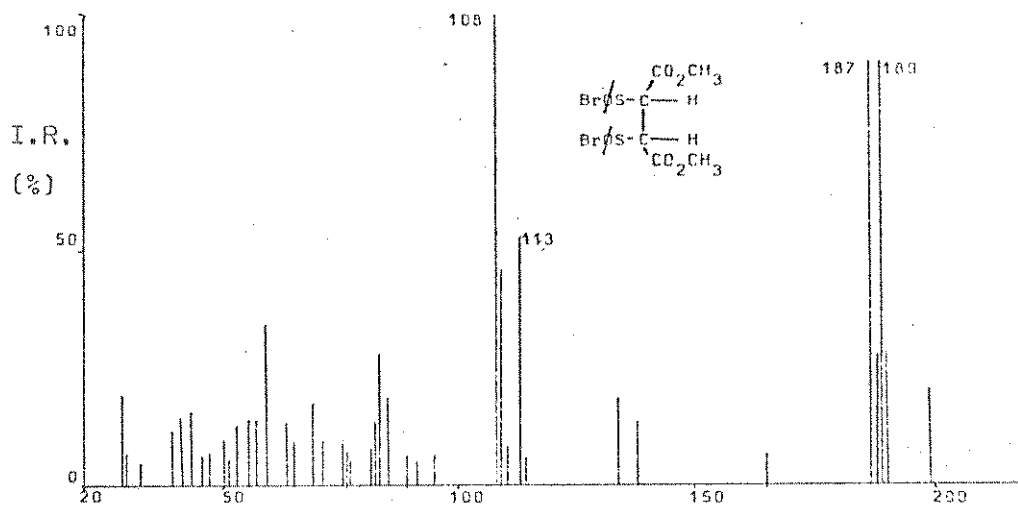


Fig. 19. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116), 70 ev, rf=0.14.

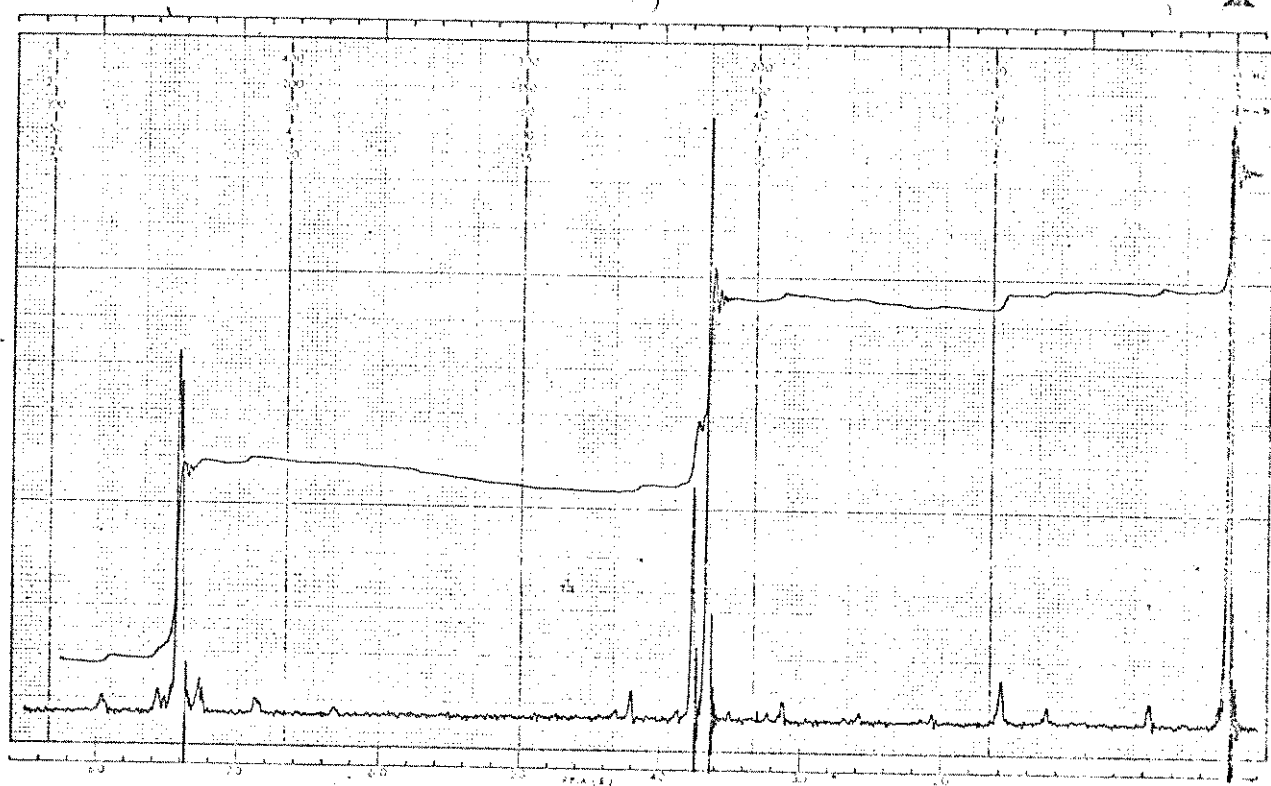
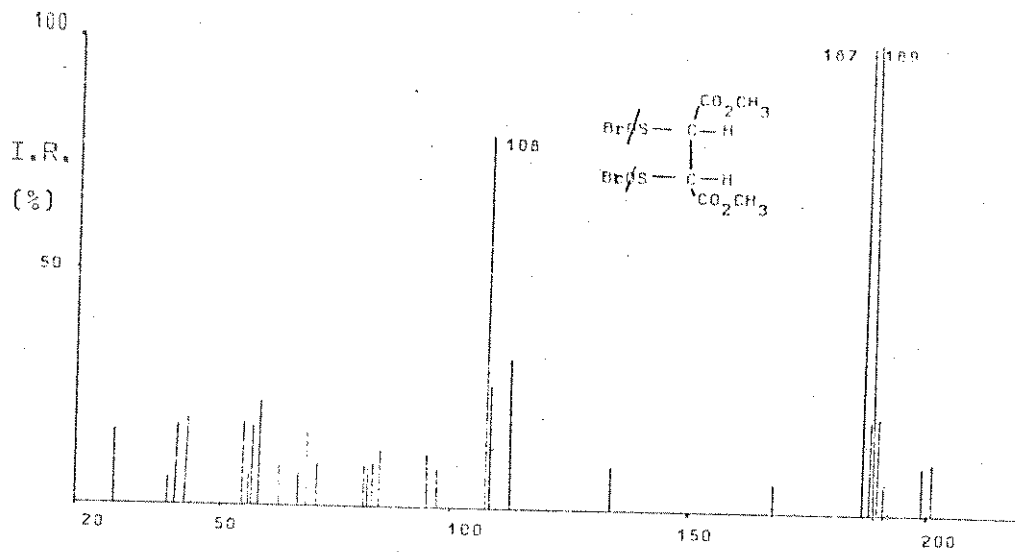


Fig. 22. Espectro de r.m.p. do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116), em CDCl_3 , rf=0.14.



46

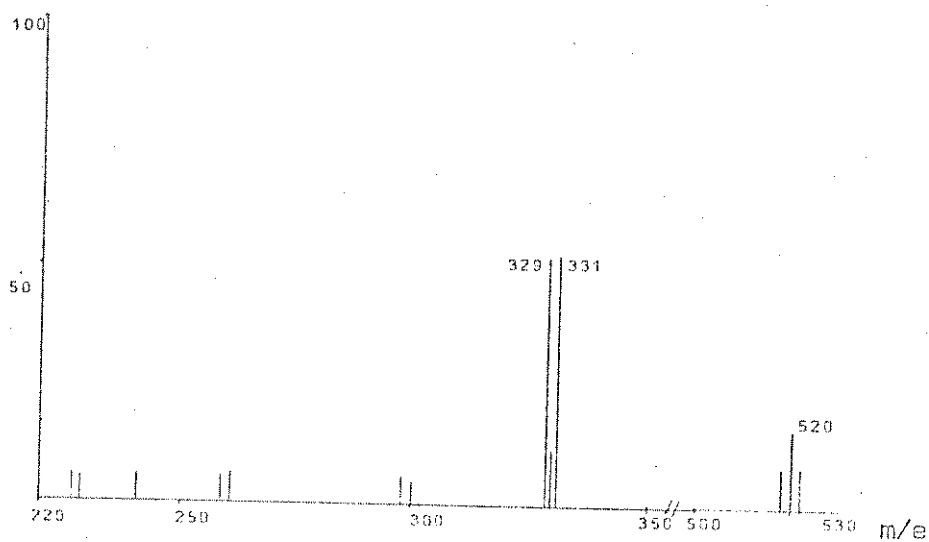


Fig. 20. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116), 70 ev, rf=0.20.



Fig. 21. Espectro r.m.p. do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116), em CDCl_3 , rf=0.20.

Tabela 9

Espectro de r.m.p. do composto 116

Absorção dos compostos		Prótons correspondentes
rf=0.14 (Fig. <u>22</u>)	rf=0.20 (Fig. <u>21</u>)	
3,68 (6H, s)	3,72 (6H, s)	CH ₃ (b)
3,78 (2H, s)	3,84 (2H, s)	-C-H(a)
7,4 (8H, d)	7,39 (8H, d)	prótons aromáticos

Solvente CDCl₃

Referência interna: T.M.S.

tografada em coluna. Quando injetamos uma amostra da mistura dos produtos da reação dissolvida em n-hexano (2 mg/ml) no cromatógrafo de gás obtivemos um cromatograma (Fig. 23) com dois picos e os espectros de massa de cada pico no cromatograma corresponderam, primeiro ao diestertiovinílico (112) (Esquema 20, X=Br, R=CH₃) (Fig. 24) e o segundo foi o dissulfeto de bis(p-bromotiofenol) (115) (Fig. 25).

220603/LUZIA.230.150-260.4/190.70

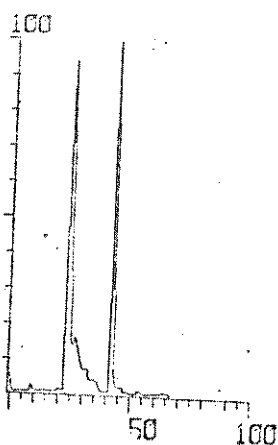


Fig. 23. Cromatograma do produto bruto da reação do composto 119 com o composto 110 (CG-EM) (Esquema 20).

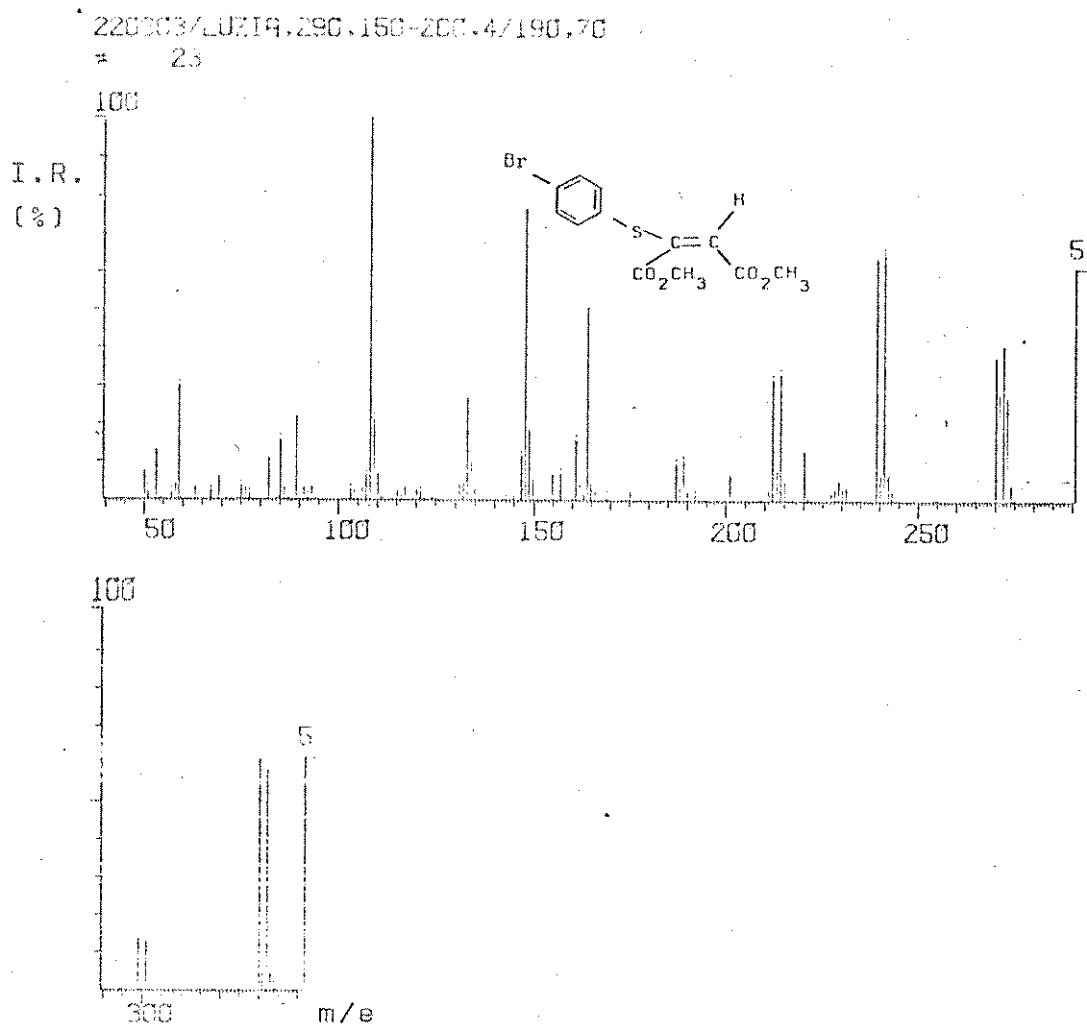


Fig. 24. Espectro de massa do diester tiovinílico (112) (CG-EM), 70 ev.

Em seguida injetamos no cromatógrafo a gás uma amostra dissolvida em n-hexano (2 mg/ml) no qual o composto 115 tenha sido separado por cromatografia de placa preparativa prêviamente. Obtivemos um cromatograma (Fig. 26) que apresentou dois picos e os espectros de massa correspondentes a cada pico foram análogos ao diester 79 (Fig. 27) e ao diester tiovinílico (112) (Esquema 20, X=Br e R=CH₃) (Fig. 28).

Por outro lado, quando injetamos no cromatógrafo a gás uma amostra do diester 109 (2 mg/ml) dissolvido em diclorometano separado por cromatografia de coluna obtivemos um cromatograma (Fig.

220603/LUZIA.290.150-260.4/190.70
42

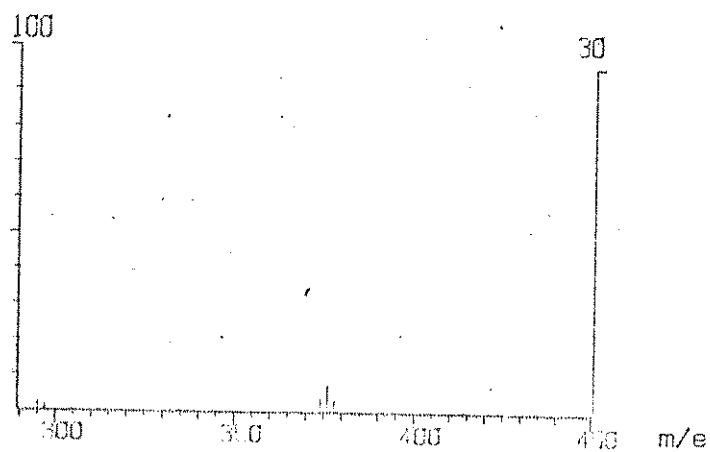
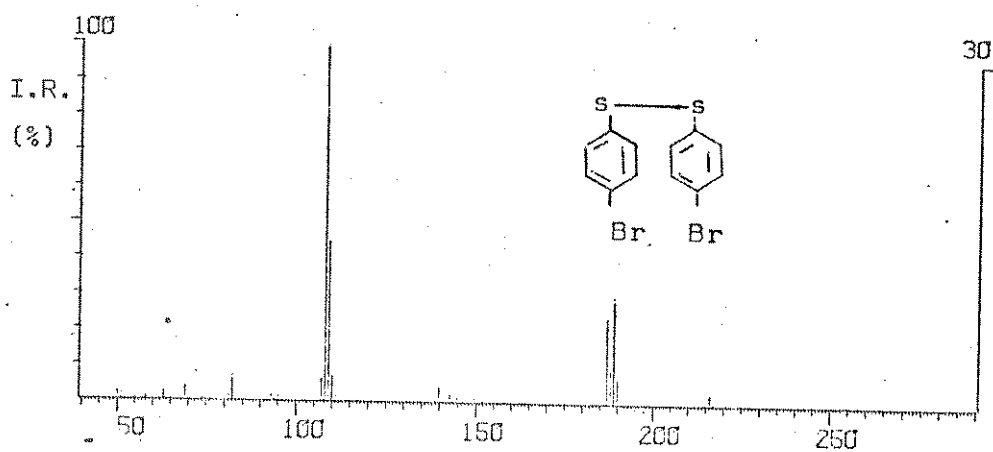


Fig. 25. Espectro de massa do dissulfeto do bis(p-bromotiofenol) (115) CG-EM), 70 ev.

150601/LUZIA.290.1000-250/4.220.70

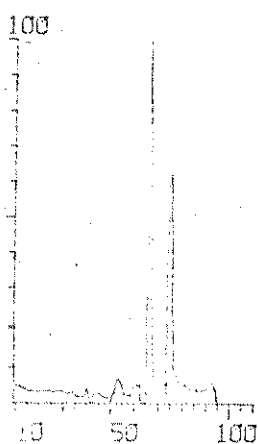


Fig. 26. Cromatograma da mistura dos diastereoisomeros (116)(CG-EM).

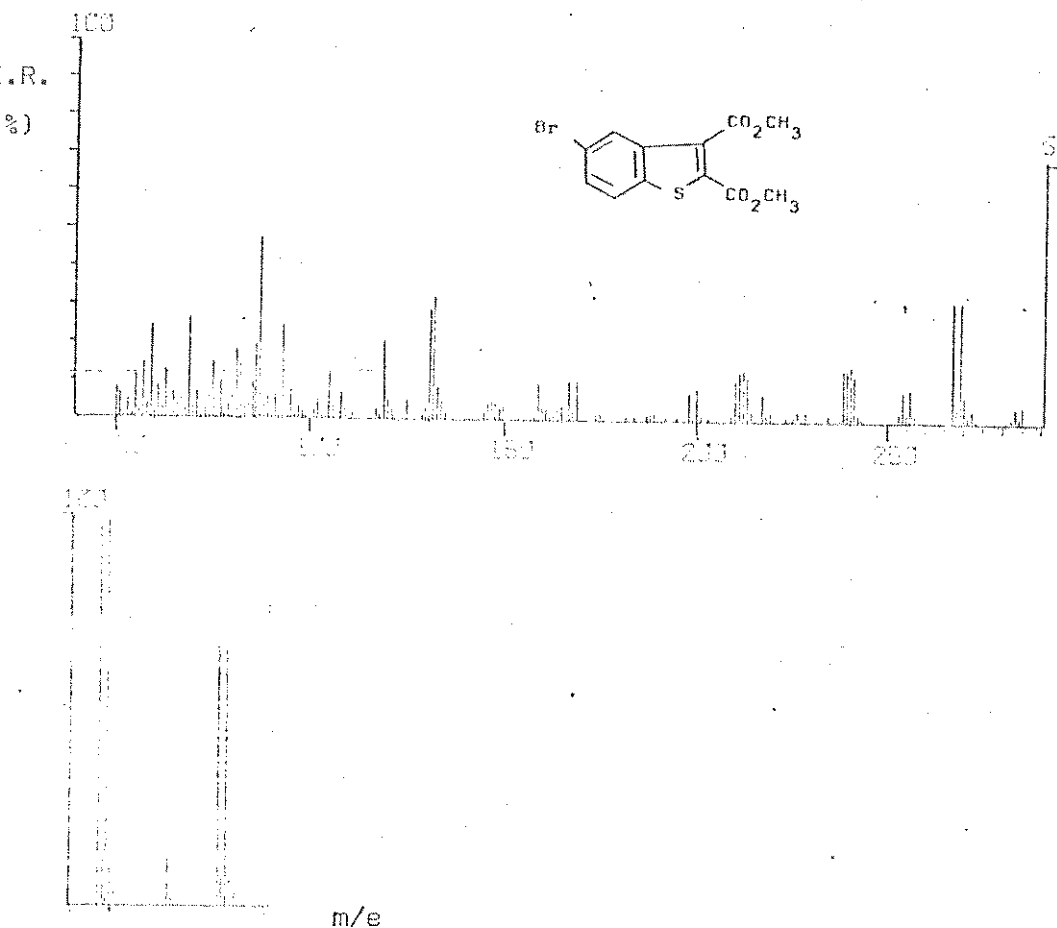


Fig. 27. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79) (CG-EM), 70 ev.

150581/1507R.293.1000-263/4.283.70

66

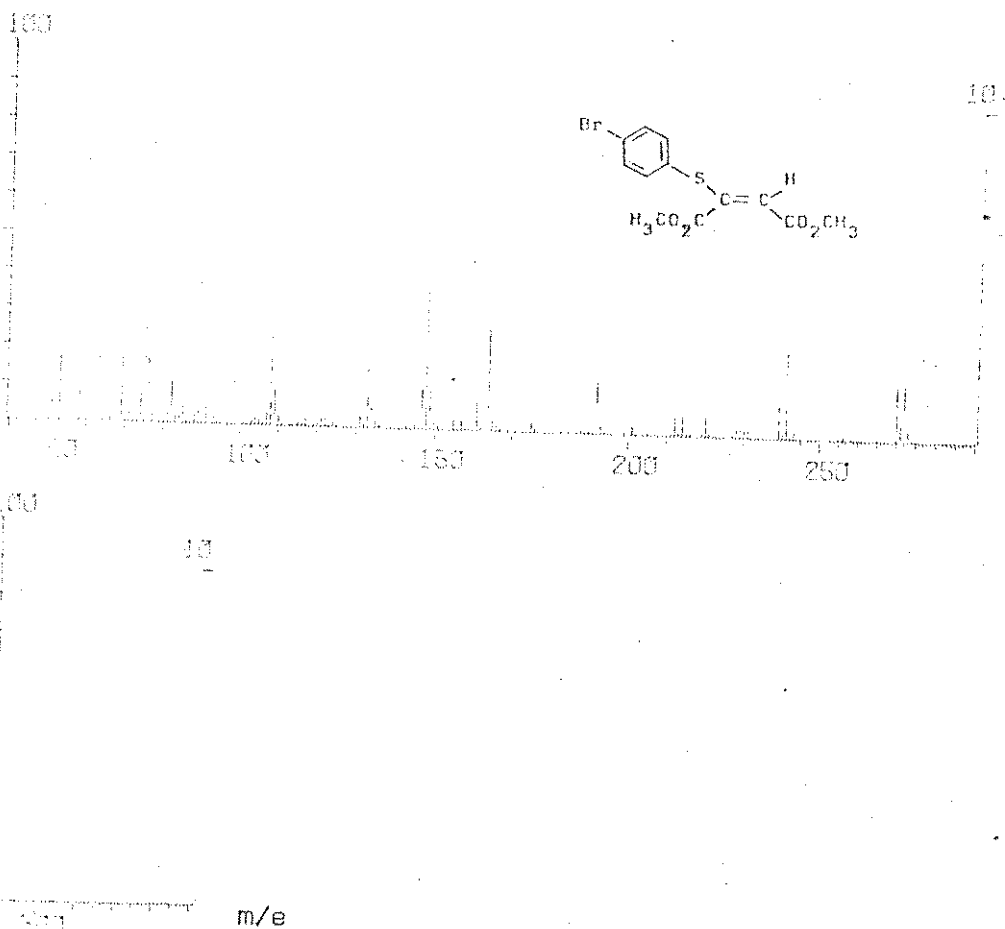


Fig. 28. Espectro de massa do diéster tiovinílico (112) (CG-EM), 70 ev.

29) com um pico só e o espectro de massa correspondente a este pico (Fig. 30) assemelhou-se ao do diester 116 (Fig. 19).

220602/LUZIA.290.100-6260.4/280.70 ^{CH₂Cl}



Fig. 29. Cromatograma do composto 112 (rf=0.20) (CG-EM), 70 ev.

220602/LUZIA.290.100-6260.4/280.70

" 12

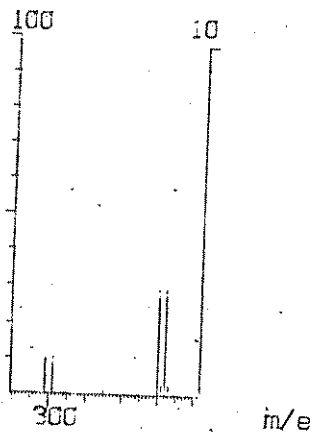
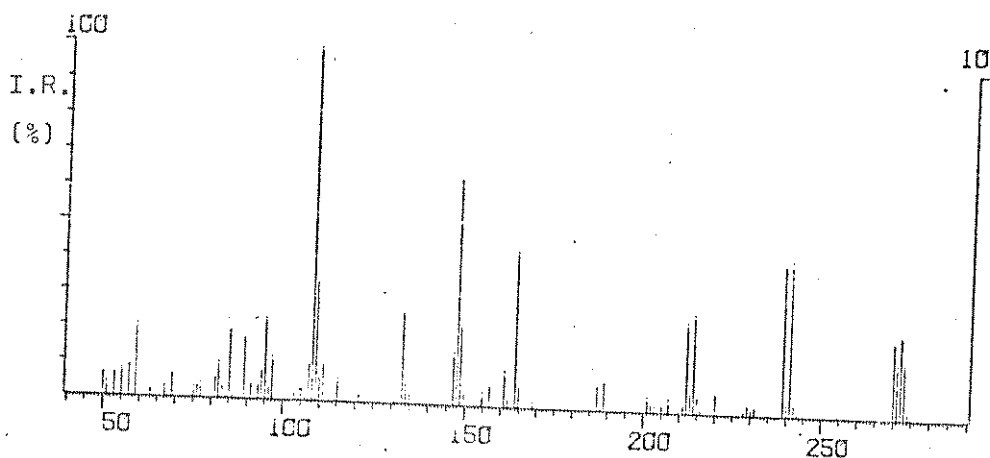
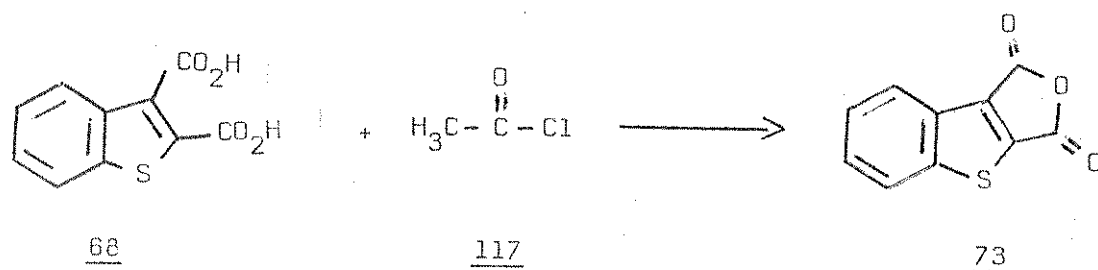


Fig. 30. Espectro de massa do diester tiovinílico (112) (CG-EM), 70 ev.

Com estes dados podemos concluir que a reação do p-bromotiofenol (109) com o éster dimetílico do ácido acetilenodicarboxílico (110), apresentou como produtos o dissulfeto do bis(p-bromotiofenol) (115) e o éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenil)butano-2,3-dicarboxílico (116), sendo que o diester tiovinílico (112) e o éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79) são resultantes da decomposição do composto 116, devido a altas temperaturas no processo de separação por cromatografia a gás.

Anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico³³ (73)

O método geral de preparação de anidridos consiste na desidratação dos ácidos dicarboxílicos por reação com o anidrido acético ou cloreto de acetila. O anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (73) foi preparado através da desidratação do diácido 68 utilizando o cloreto de acetila (117). O anidrido 73 é um sólido amarelo que cristalizou de benzeno/éter (2:8) (sêcos) e apresentou ponto de fusão 170.7-171.4^o. A sua estrutura foi confirmada pelo seu espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 11) que apresentou bandas de estiramentos C-H (3100, 2950 cm⁻¹), C=O (1880, 1780 cm⁻¹) e CO-O-C (1270, 1170, 1155 cm⁻¹) e bandas características do anel benzênico pertencente ao benzo[b]tiofeno²⁵ (890, 858, 830, 785 cm⁻¹) e o quinteto característico de baixa intensidade entre (2000 e 1900 cm⁻¹)²⁵. Seu espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 31) apresentou bandas a δ 7.74-6.95 correspondentes a prótons aromáticos. O espectro de massa (Fig. 32) do anidrido 73 apresentou um íon molecular a m/e 204.



Anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74)

O anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74) foi preparado pela desidratação do diácido 69 com o cloreto de acetila (117) sob refluxo. O solvente foi evaporado e o anidrido foi recristalizado em uma mistura de solvente (benzeno/éter etílico 2:8 secos). O anidrido 74 é um composto sólido amarelo que funde a 163.6-164.8°. Ele foi também preparado usando anidrido acético (em lugar de cloreto de acetila) como desidratante. Seu ponto de fusão foi de 165°. Uma vantagem de usar anidrido acético foi que o composto cristalizou do meio da reação e por simples filtração separamo-lo praticamente puro. Os dados espectrais dos produtos resultantes das duas preparações foram iguais. A estrutura do anidrido 74 foi determinada pelos dados do espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 12) que apresentou bandas de estiramentos C=O (1850, 1780 cm⁻¹), CO-O-C (1260, 1165, 1150 cm⁻¹) e bandas características do anel benzênico pertencente ao benzo[b]tiofeno (910, 895, 865, 835 cm⁻¹) e o quinteto característico²⁵ de baixa intensidade na região de (2000 a 1900 cm⁻¹). O espectro de massa (Fig. 33) deste composto apresentou íon molecular a m/e 284,282.

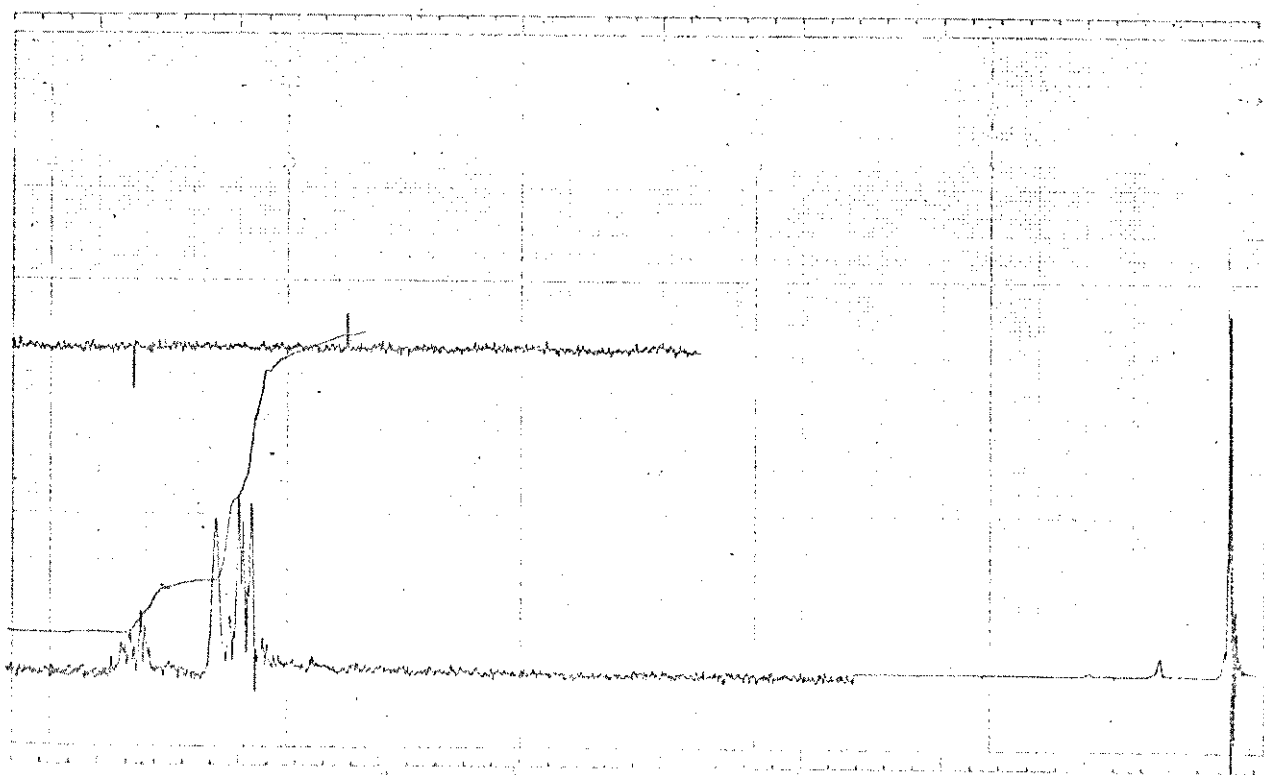
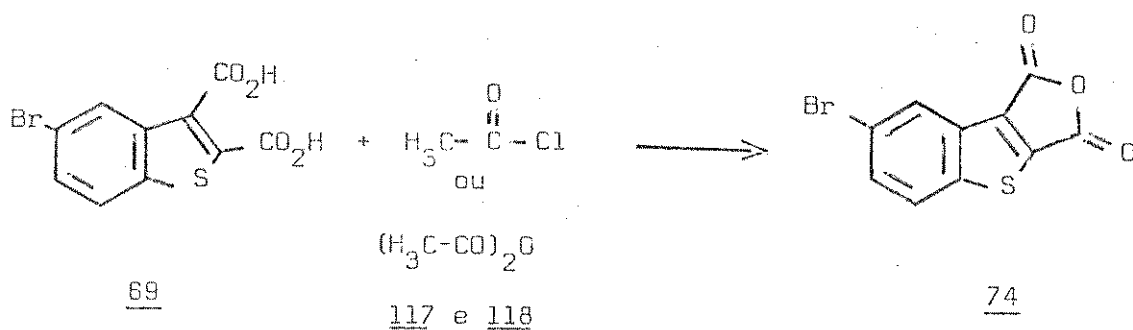


Fig. 31. Espectro de r.m.p. do anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74), em C_6D_6 (observado até 750 cps).

C. Diácidos 3,4 e 2,3 do furano e seus derivados
diésteres e anidridos

Éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico³⁰ (81)

O éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico (81) foi preparado através da esterificação do ácido furano-3,4-dicarboxílico (70) ((Espectros: i.v. (Espectro 14)) r.m.p. (Fig. 36) e

(Fig. 37), e.m. (Fig. 38), em metanol e gotas de ácido sulfúrico sob refluxo. O composto 81 foi recristalizado de metanol quente e apresentou ponto de fusão $37,1-37,3^{\circ}$, o espectro de infravermelho¹⁹ (Espectro 13) apresentou bandas de estiramento C-H ($3150, 2960 \text{ cm}^{-1}$), C=O (1760 cm^{-1}), CO-O-C ($1280, 1220, 1165 \text{ cm}^{-1}$), C=C do anel furano (1560 cm^{-1}). O seu espectro de ressonância magnética protônica²⁶ (Fig. 34) apresentou sinal a $\delta 7,97$ correspondentes aos prótons Ha e $\delta 3,68$ correspondentes a prótons Hb. O seu espectro de massa (Fig. 35) apresentou íon molecular a m/e 184.

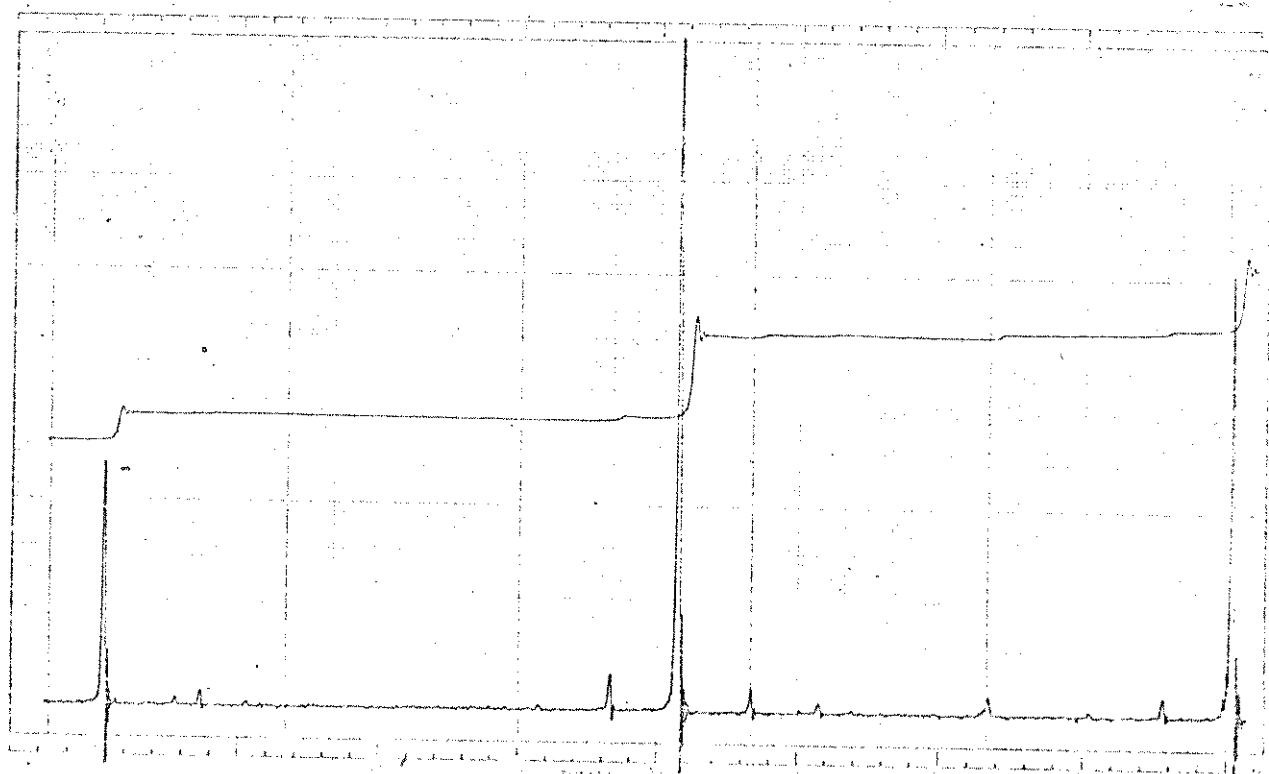
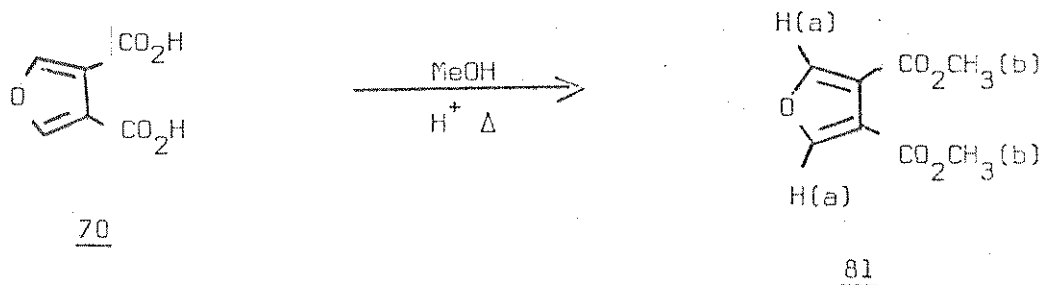


Fig. 34. Espectro do éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico (81) em CDCl_3 .

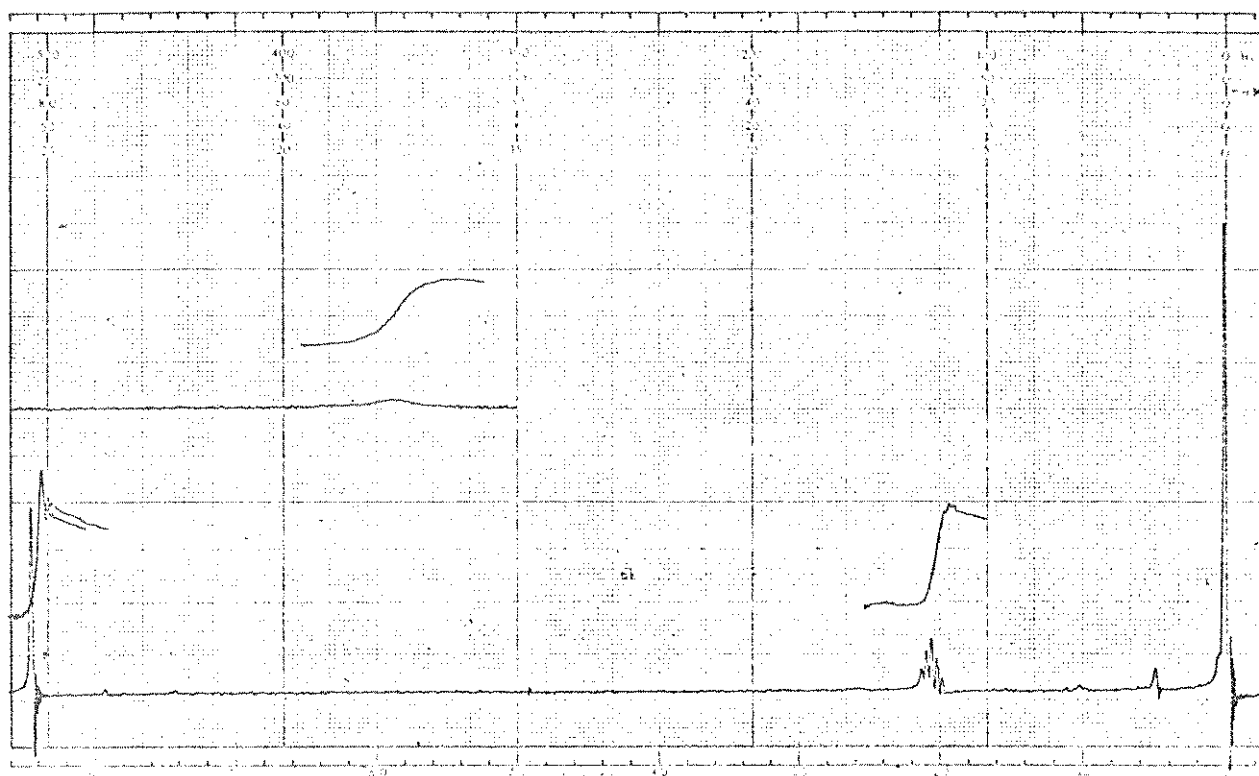


Fig. 36. Espectro de rmp do ácido furano-3,4-dicarboxílico [70] em $(D_3C)_2CO$ (observado até 860 cps).

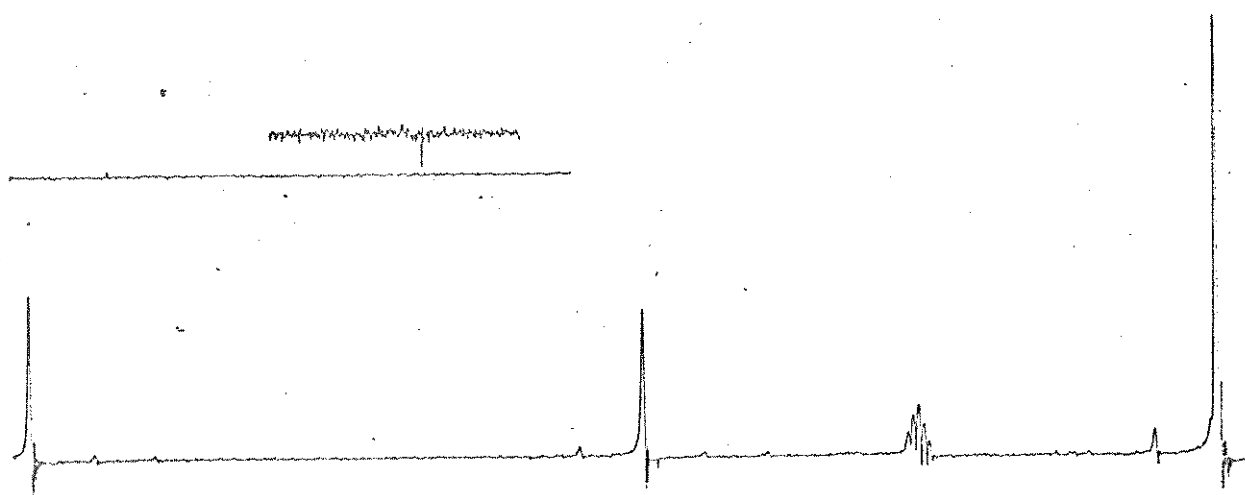
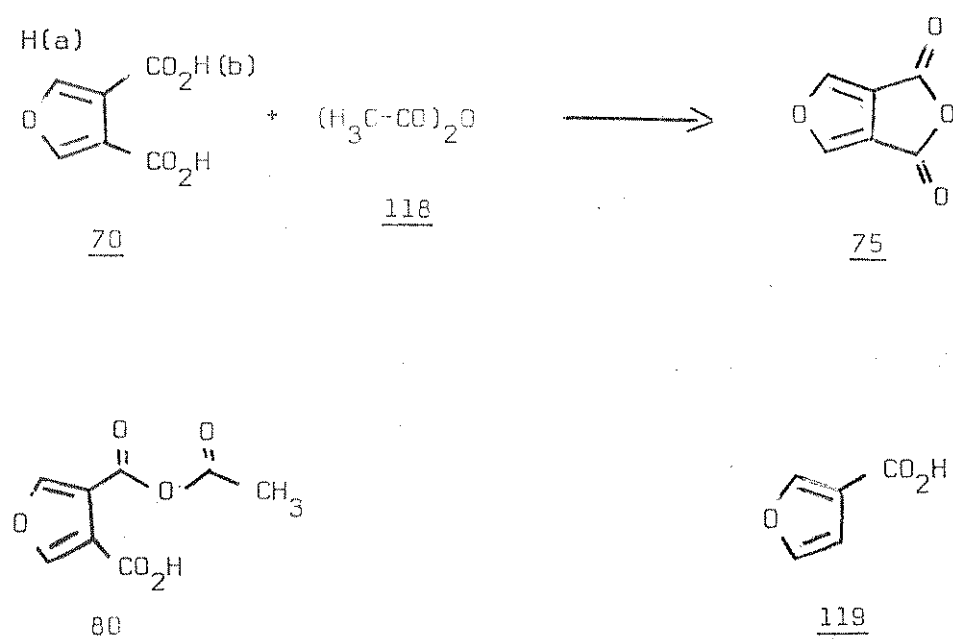


Fig. 37. Espectro de rmp. do ácido furano-3,4-dicarboxílico[70] em $(D_3C)_2CO + D_2O$ (observado até 860 cps).

Anidrido furano-3,4-dicarboxílico³³ (75)

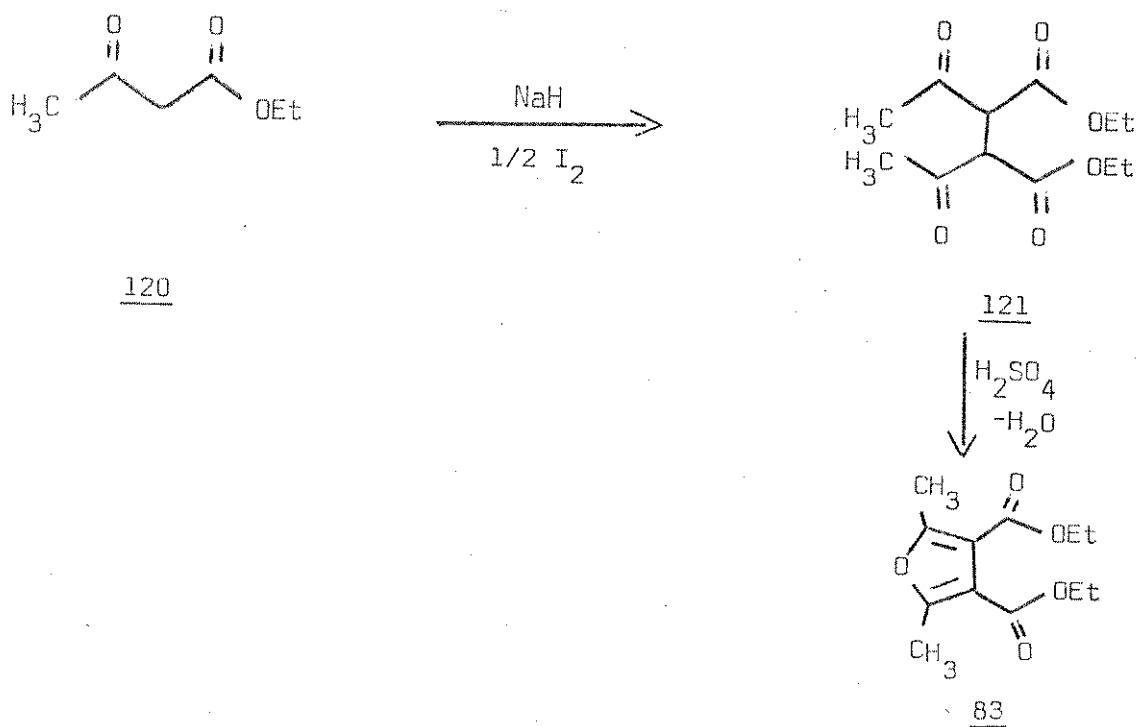
O anidrido furano-3,4-dicarboxílico foi preparado através da desidratação do diácido 70, com o anidrido acético 118. A obtenção de um anidrido secundário 80 e produtos de decarboxilações 119 dificultaram extremamente a preparação do anidrido 75, que finalmente foi obtido com baixo rendimento. O produto 75 apresentou ponto de fusão 192-197⁰ (funde com decomposição). Sua estrutura foi determinada pelo espectro de absorção na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 15) que apresentou bandas de estiramento C-H (3150, 3130 cm⁻¹), C=O (1890, 1870, 1850, 1820 cm⁻¹), CO-O-C (1300, 1228, 1200 cm⁻¹). O espectro de massa (Fig. 39) apresentou ion molecular a m/e 136. O composto 80 tem ponto de fusão 94.5-95.5⁰ cujo espectro na região do infravermelho (Espectro 16) possui bandas de absorções devido aos estiramentos O-H (3450, 3150 cm⁻¹), C-H (2950 cm⁻¹), C=O (1820, 1740 cm⁻¹). O espectro de massa (Fig. 40) deste composto possui ion molecular a m/e 198. O composto 119 apresentou dados consistentes com a literatura³⁴.



Éster dietílico do ácido

2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³⁵ (83)

O éster dietílico do ácido 2,5-dimetil-3,4-furanodicarboxílico foi obtido pela reação de dimerização do acetoacetato de etila 120 através de seu radical formado em hidreto de sódio e iôdo obtendo o α,β -diacetilsuccinato^{35,36} (121) seguida de uma desidratação com ácido sulfúrico obtendo-se o diéster 83. O dietil α,β -



diacetilsuccinato 121 nos apresentou dificuldades na sua preparação por ser uma reação que se processa em meio essencialmente anidro. A reação foi repetida e o rendimento não foi melhorado. O composto 121 foi recristalizado de ácido acético, seu ponto de fusão foi de 91° . O seu espectro na região do infravermelho (Espectro 17), espectro r.m.p. (Fig. 41) e espectro de massa (Fig. 42) estão consistentes com a literatura^{35,36} como sendo o composto 121. O diéster 83 foi obtido sem maiores dificuldades e uma modificação foi feita na preparação quanto ao tempo de reação (deixamos dez

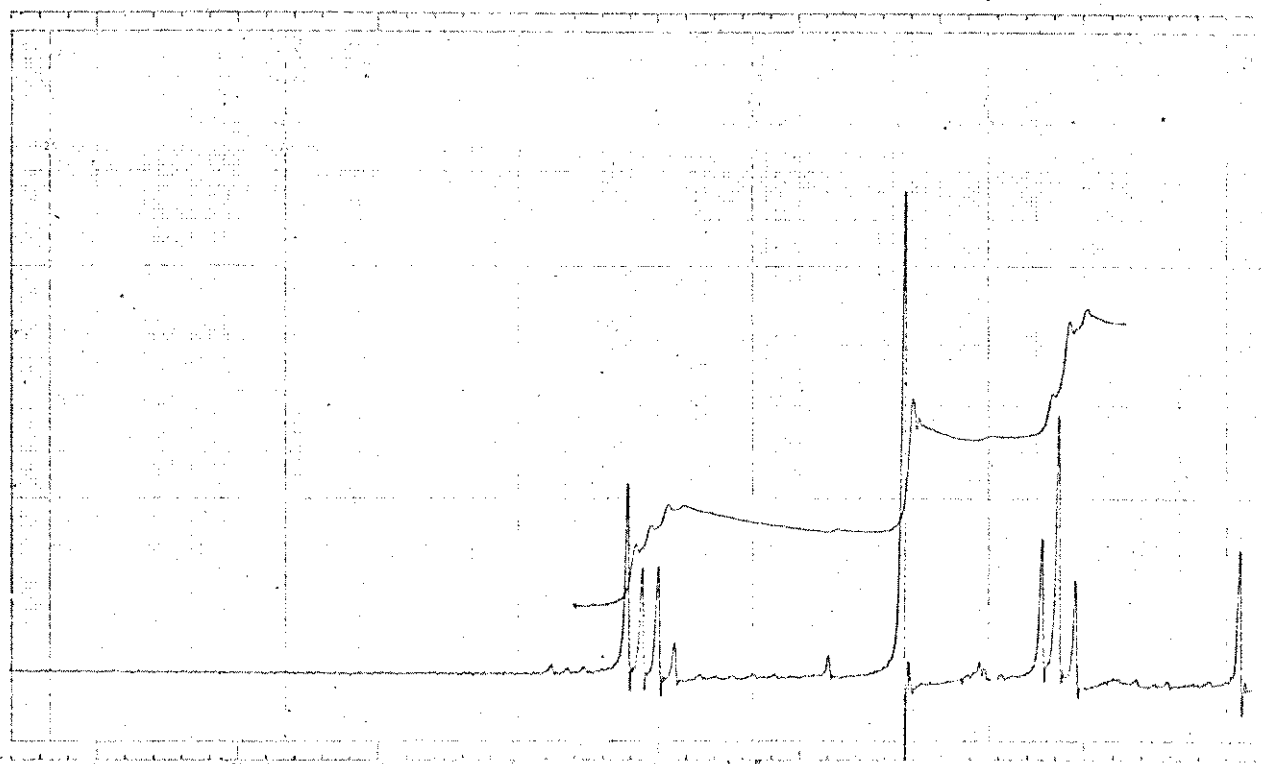


Fig. 41. Espectro de r.m.p. do α,β -diacetilsuccinato (121) em CCl_4 .

020302/LK 30

* 4 TEMPERATURA DA AMOSTRA : 40 °C

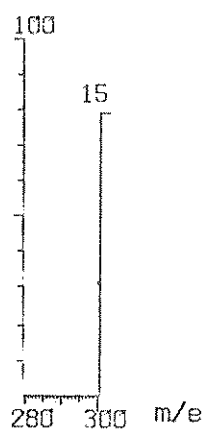
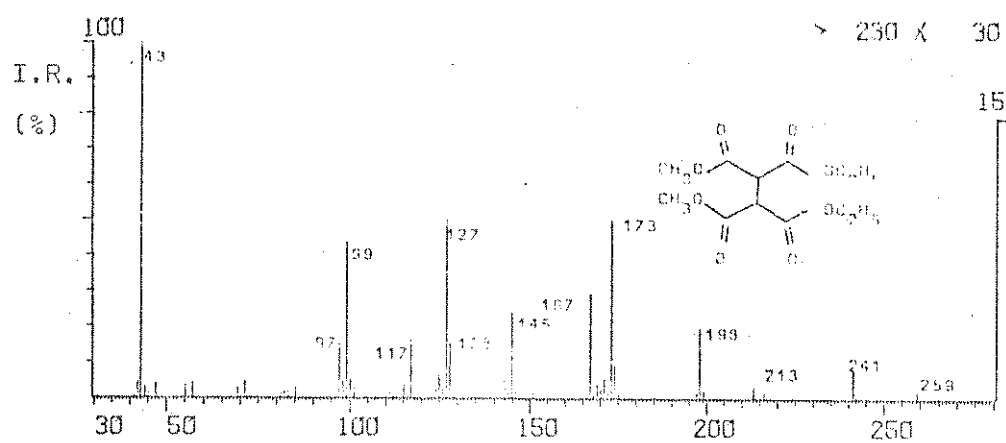
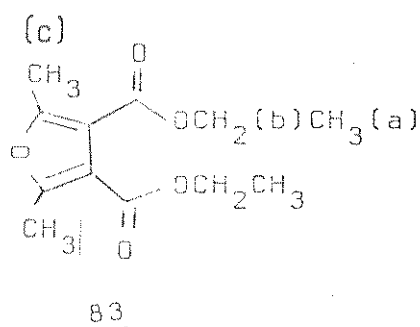


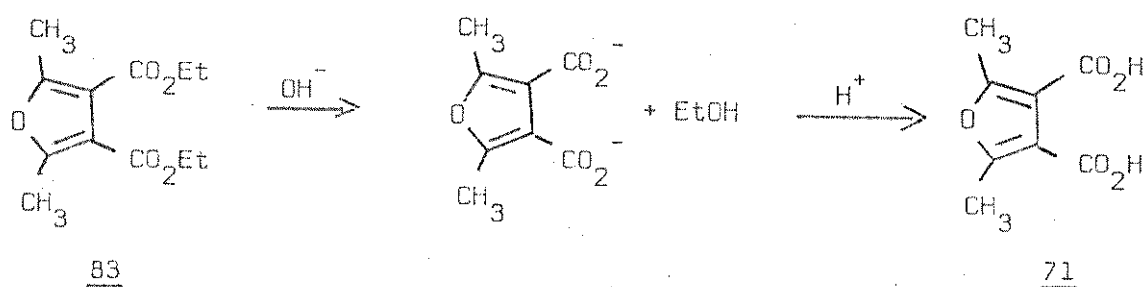
Fig. 42. Espectro de massa do α,β -diacetilsuccinato (121), 20 ev.

minutos). O diester 83 foi cristalizado de metanol quente e apresentou ponto de fusão a $129-131^{\circ}$, o espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 18) apresentou bandas de estiramentos C-H (3000 cm^{-1}), C=O (1740 cm^{-1}), CO-O-C (1275 cm^{-1}). O espectro de ressonância magnética protonica (Fig. 43) apresentou um sinal a δ 4.23 devido a prótons H(b), outra a δ 2.43 devido a prótons H(a) e outro a δ 1.29 devido a prótons H(c). Seu espectro de massa (Fig. 44) apresentou ion molecular a m/e 240.



Ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³⁷ (71)

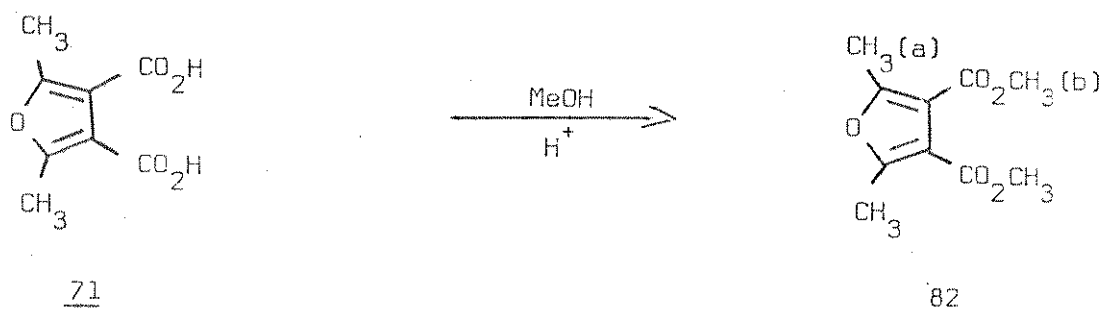
O ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (71) foi preparado através da saponificação do diester 83, em uma solução 10% de hidróxido de sódio que por acidificação precipitou do meio da reação. O composto 71 obtido, foi recristalizado de metanol/água (2:8) e apresentou ponto de fusão $227,5^{\circ}$. O seu espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 19) apresentou bandas de absorções devido aos estiramentos O-H ($3550, 3430\text{ cm}^{-1}$ banda larga característica de ácido), C=O ($1700, 1630\text{ cm}^{-1}$), CO-O ($1280, 1235\text{ cm}^{-1}$), C=C do anel furânico (1570 cm^{-1}). O espectro de massa (Fig. 45) deste composto apresentou ion molecular a m/e 184.



Éster dimetílico do ácido

2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³⁰ (82)

Para obtermos o éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82) fizemos uma esterificação do diácido (71) em metanol e gotas de ácido sulfúrico. O diéster obtido 82,



foi recristalizado de metanol quente e apresentou ponto de fusão a 63° ³⁶, seu espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 20) apresentou bandas de absorção devido aos estiramentos C-H (2950 cm^{-1}), C=O (1720 cm^{-1}), C=C do anel furânico (1600 cm^{-1}), CO-O-C ($1280, 1220 \text{ cm}^{-1}$). O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 46) apresentou sinal a δ 3,83 devido aos hidrogênios H(b) e sinal a δ 2,43 devido aos prótons H(a). O espectro de massa (Fig. 47) do composto 82 apresentou íon molecular a m/e 212.

Anidrido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³³ (76)



Fig. 43. Espectro de r.m.p. do éster dietílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (83), em CCl₄.

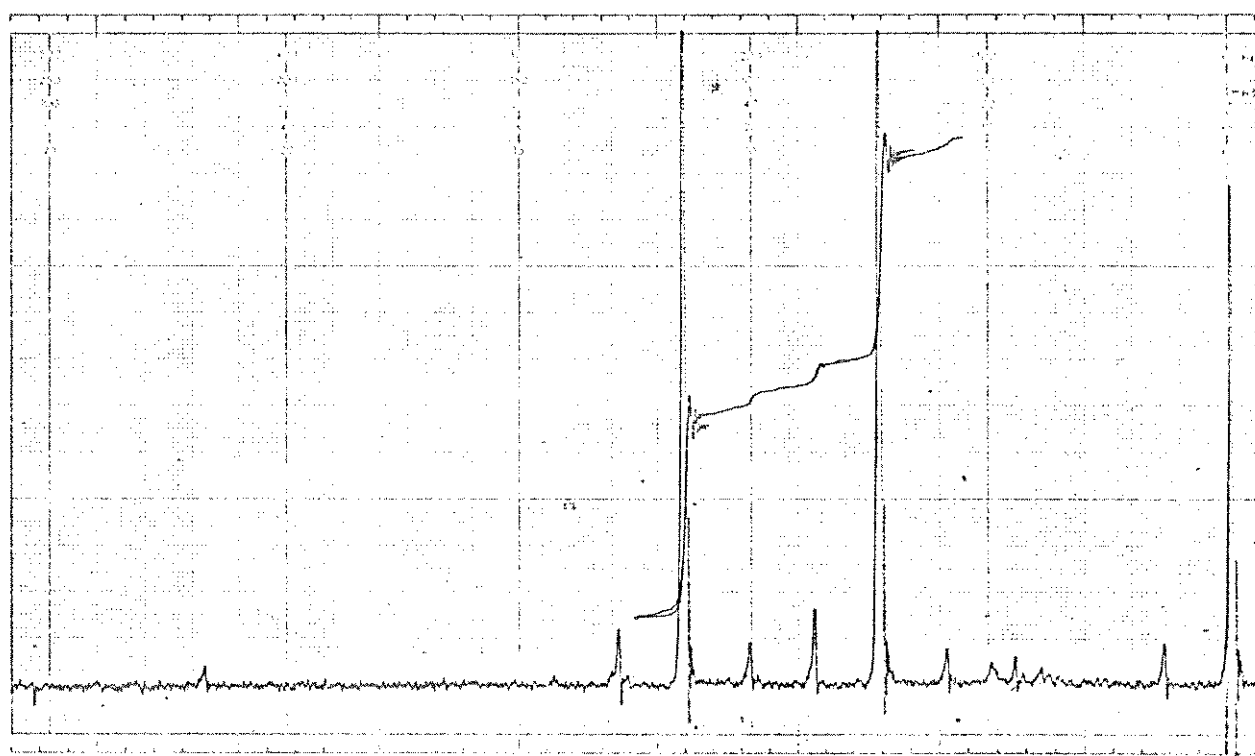
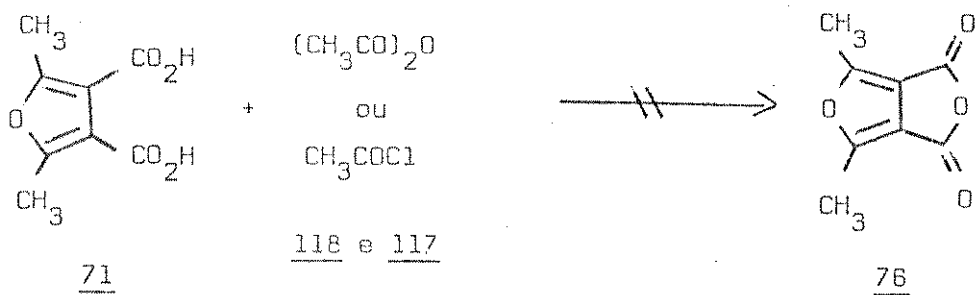


Fig. 46. Espectro de r.m.p. do éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82), em CDCl₃.



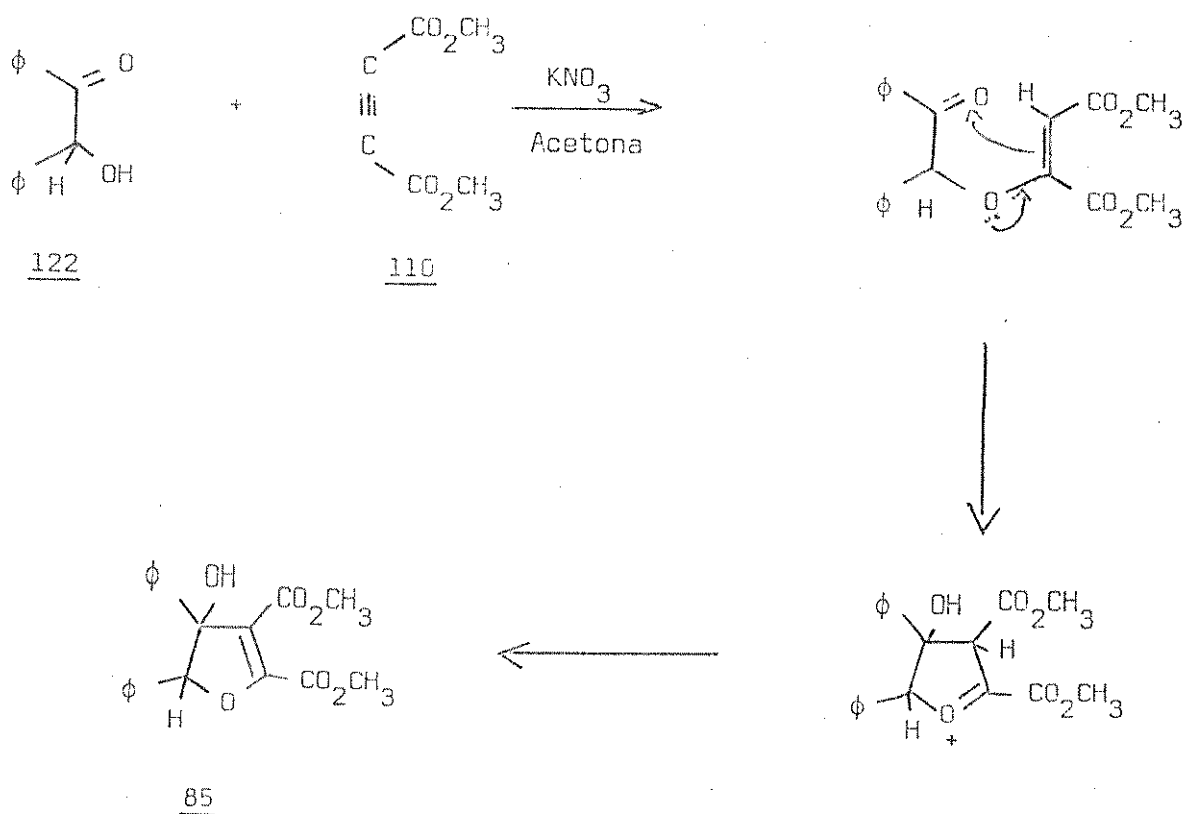
Várias tentativas de preparar o anidrido 76 foram feitas. A reação em presença de cloreto de acetila ou anidrido acético sob refluxo, variando-se o tempo de reação conduziram sempre a um resultado negativo⁵⁴.

Éster dimetílico do ácido

4,5-difenil-4-hidroxi-dihidrofurano-2,3-dicarboxílico³⁸ (85)

A preparação do diéster 85 foi feita pelo método de Hendrikson, Rees e Templeton³⁸. Este método consiste em adicionar um nucleófilo (122, benzoína) a um composto acetilênico (110, éster dimetílico do ácido acetilenodicarboxílico). Uma modificação foi feita nesta preparação quanto ao tempo de reação (deixamos em refluxo durante quarenta e oito horas) e obtivemos um rendimento maior que o esperado. O composto 85 nos apresentou dificuldades na sua cristalização, o óleo obtido da reação só forma cristais se estiver totalmente sem água. Além do mais ao cristalizar em metanol obtivemos uma mistura sólida que em cromatografia de camada delgada, aplicando também o padrão benzoína 122 mostrou uma mancha com *rf* semelhante a benzoína, e outra que presumimos corresponder ao produto esperado 85. Uma cromatografia em coluna da mistura, permitiu uma separação do composto 85 da benzoína.

O composto 85 apresentou ponto de fusão a 116-117° e seu



espectro na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 21) apresentou bandas de estiramentos, O-H de hidroxila (3445 cm^{-1}), C=O ($1750, 1730\text{ cm}^{-1}$), CO-O-C ($1210, 1180, 1175\text{ cm}^{-1}$). O espectro de ressonância magnética protônica³⁹ (Fig. 48) apresentou sinal a δ 3,4 correspondentes a prótons H(a), δ 3,8 - 3,62 correspondentes a prótons das metoxilas, δ 5,51 devido a prótons H(b) e δ 7,38 correspondentes a prótons aromáticos. O espectro de ressonância magnética protônica foi repetido (Fig. 49) adicionando água deuterada, e observou-se o desaparecimento do sinal correspondente ao da hidroxila. O seu espectro de massa (Fig. 50) apresentou íon molecular a m/e 354.

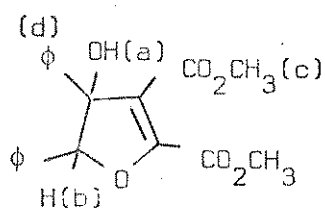




Fig. 48. Espectro de rmp do éster dimetílico 4,5-difenil-4-hidroxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxílico (85) em CDCl_3 .

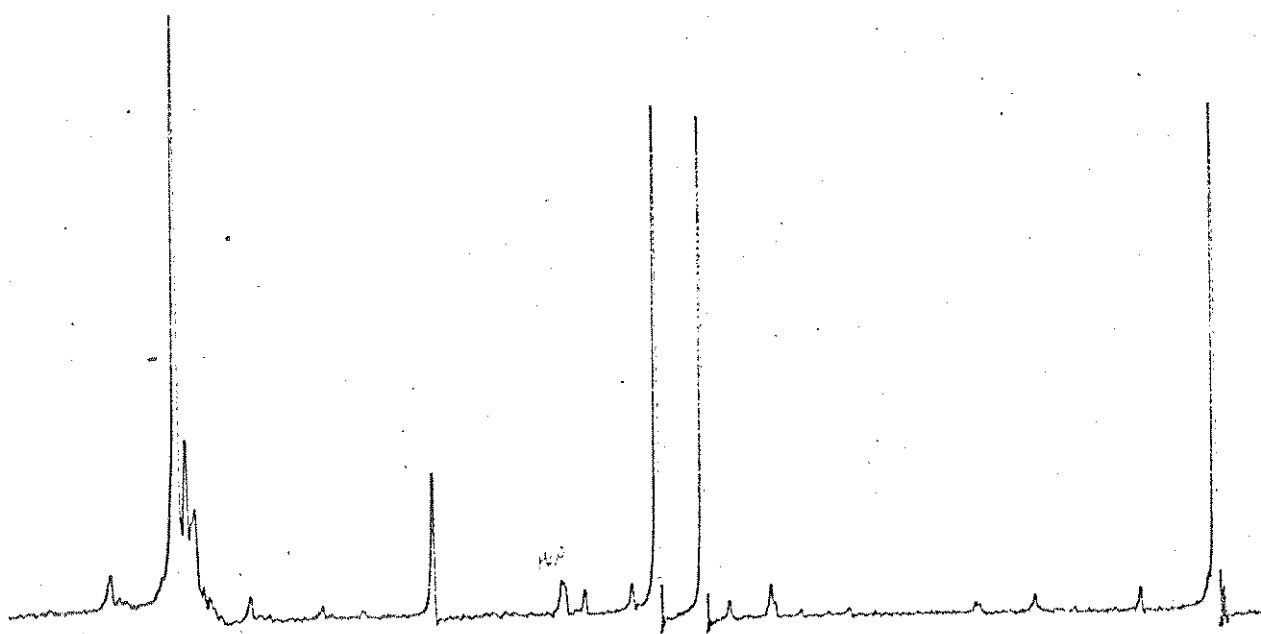
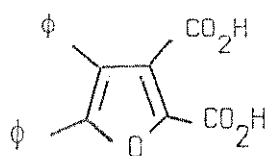


Fig. 49. Espectro de rmp do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxílico (85) em $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$.

talizado de metanol/água (2:8) apresentou ponto de fusão a 235,7-235,8°. O espectro de absorção na região do infravermelho¹⁹ (Espectro 23) apresentou bandas de estiramentos O-H característico de ácido (3020, 2370 cm^{-1}), C=O (1690 cm^{-1}), CO-O (1245, 1215, 1180, 1155 cm^{-1}). O espectro de massa (Fig. 53) deste composto apresentou íon molecular a m/e 308.



72

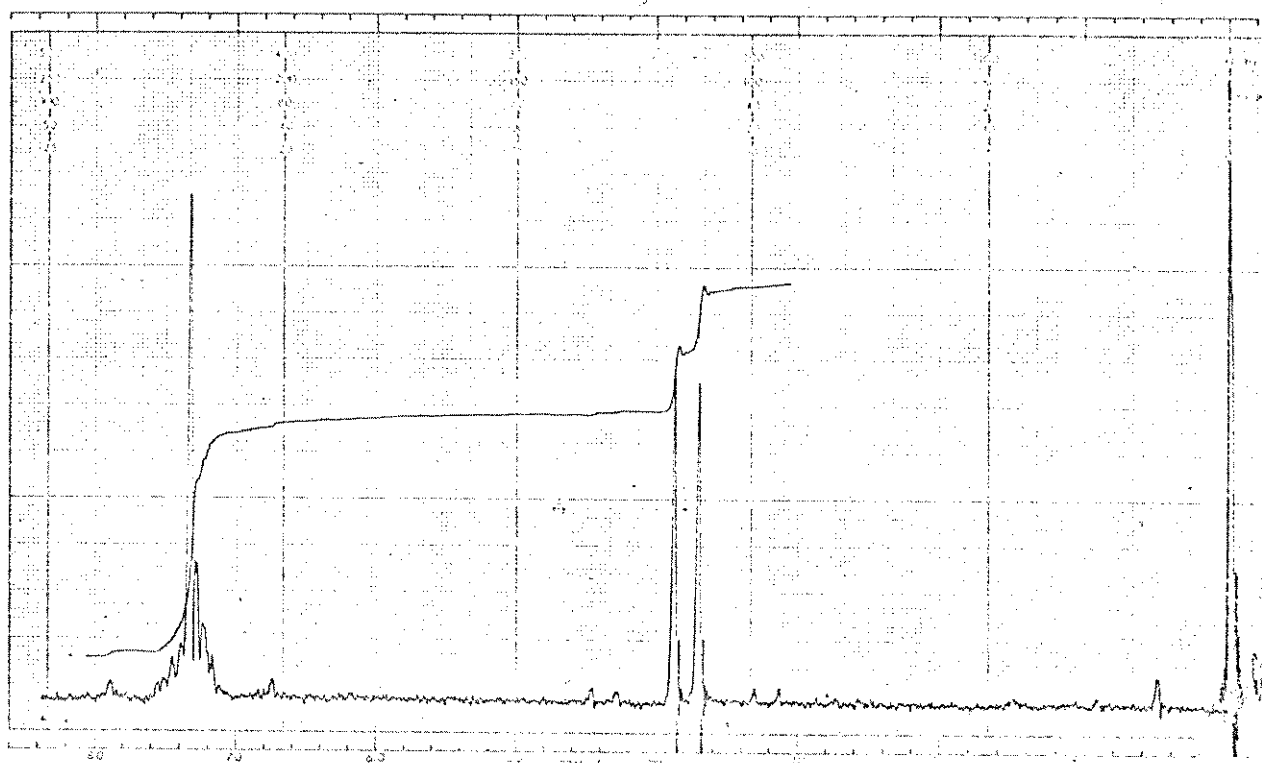
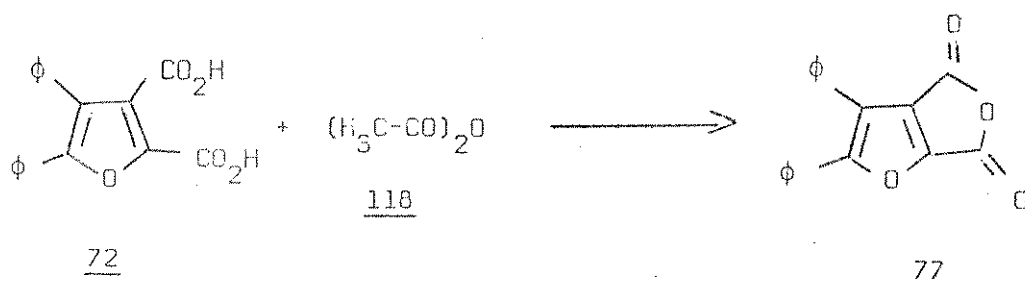


Fig. 51. Espectro de r.m.p. do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil furano-2,3-dicarboxílico (84) em CDCl_3 .

Anidrido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico³³ (77)



O anidrido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (77) foi tentativamente preparado através da desidratação do diácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (72) sob refluxo em anidrido acético durante cinco horas. Após várias tentativas de purificação, conseguimos separar duas frações sólidas sendo uma o diácido 72 e outra uma substância que após sublimação apresentou bandas de estiramentos no espectro de i.v. (Espectro 24), de C=O a 1800 e 1760 cm^{-1} , além da absorção 1710 cm^{-1} correspondente ao diácido 72. O espectro de massa (Fig. 54) mostrou que se tratava de uma mistura do diácido 72 e anidrido 77. Apesar das várias tentativas de preparação e separação deste composto 77 não conseguimos obtê-lo em grau de pureza suficiente para determinar suas constantes físicas.

IV. ESPECTROMETRIA DE MASSA DOS DERIVADOS DICARBOXÍLICOS DO BENZO[b]TIOFENO E FURANO

A. Derivados dicarboxílicos do benzo[b]tiofeno

Na literatura de espectro de massa não se encontra referências sobre estudos realizados com os diácidos, esteres dimetilicos e anidridos, derivados do benzo[b]tiofeno, razão pela qual no presente capítulo abordamos este tópico.

Com este objetivo, uma série destes compostos foi sintetizada, entre os quais alguns deles são novos, e submetidos a espectrometria de massa e suas fragmentações estudadas a seguir.

Em virtude da ausência de literatura específica procuramos comparar nossos resultados com os trabalhos sobre o ácido 2-tiofenocarboxílico (123) e 3-tiofenocarboxílico⁴⁵ (124) (Fig. 56, Esquema 22) e ácido ftálico¹ (Fig. 1) que de certa forma se relacionam com o trabalho que realizamos.

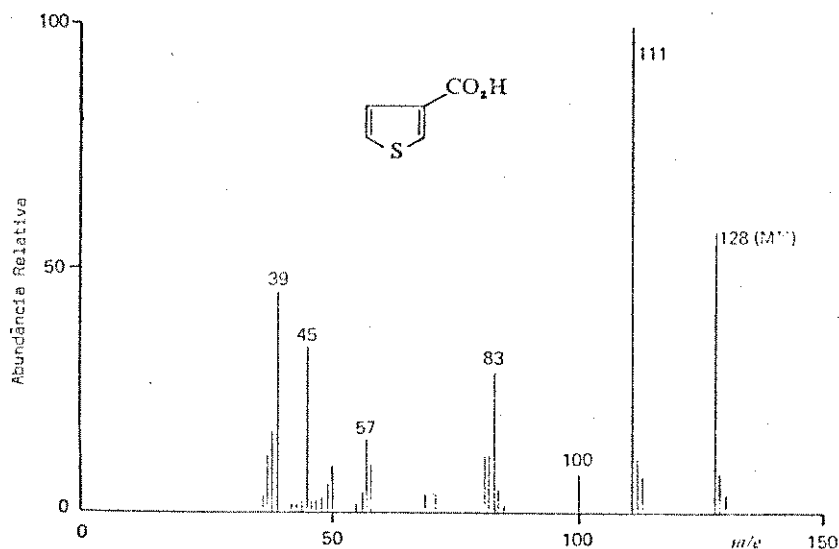
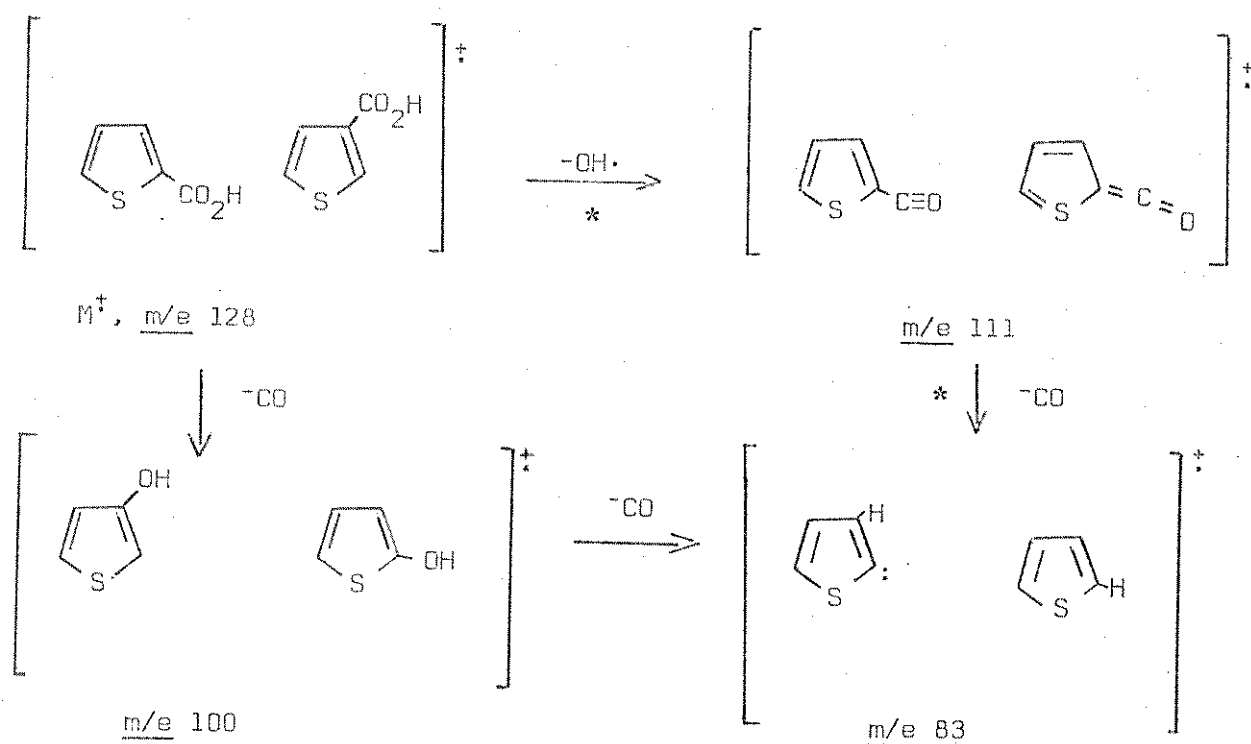


Fig. 58. Espectro de massa do ácido 3-tiofeno dicarboxílico 124, ev.

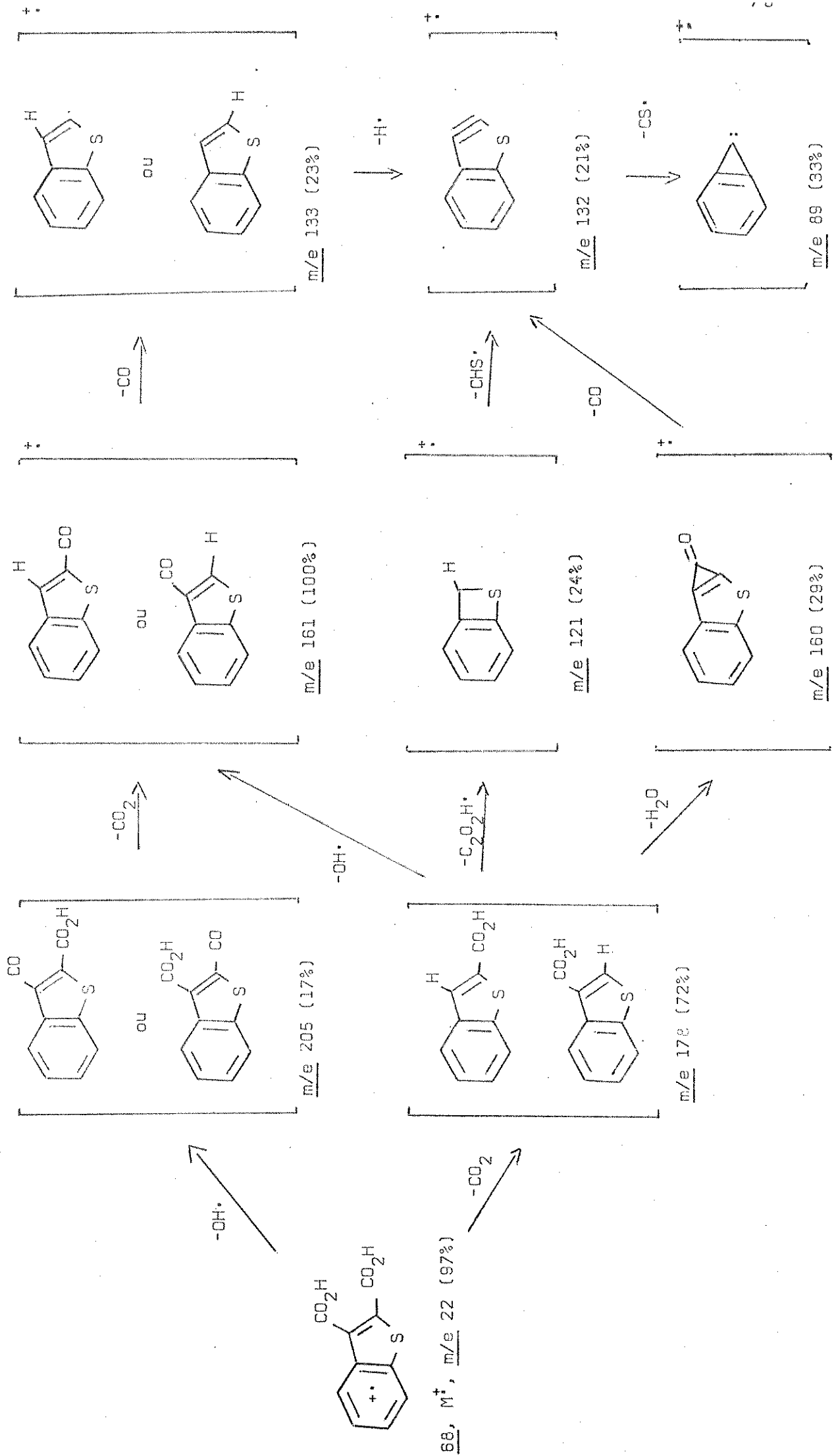
Os compostos escolhidos foram o diácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) e seu derivado 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-



dicarboxílico (69) como também os diésteres e anidridos.

O espectro de massa do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68) (Fig. 12) apresentou como fragmentos principais M^+-17 (m/e 205), M^+-44 (m/e 178), M^+-61 (m/e 161), M^+-62 (m/e 160), M^+-89 (m/e 133), M^+-90 (m/e 132), M^+-101 (m/e 121), M^+-133 (m/e 89). O esquema 23 nos fornece uma análise desta fragmentação. Comparando o espectro de massa deste composto com o do ácido o-ftálico^{1,2} (1) (Fig. 1) podemos notar que são análogos com relação às fragmentações principais. Tanto no ácido 1 como no ácido 68 as fragmentações mais intensas corresponderam às eliminações sequenciais de CO_2 e $-OH\cdot$. Um outro caminho de fragmentação seria aquela resultante da perda de $-OH\cdot$ seguida pela perda de CO_2 . Ambos os caminhos resultaram em um pico base m/e 161, que é semelhante ao pico base a m/e 105 do ácido o-ftálico (1). Podemos também correlacionar este ácido com o ácido 3-tiofenocarboxílico (124) da seguinte maneira, o diácido 68 perderia CO_2 por descarboxilação resultando

Esquema 23



no fragmento m/e 176 que se comportaria como ácido monocarboxilado (do diácido 68) e a seguir se fragmentaria de forma semelhante ao ácido 124 (com relação aos fragmentos principais), produzindo o ion a m/e 133 por perda de $-CO$ do ion m/e 161. As fragmentações subsequentes a este ion (m/e 133) são devidas a abertura do anel benzo[b]tiofeno.

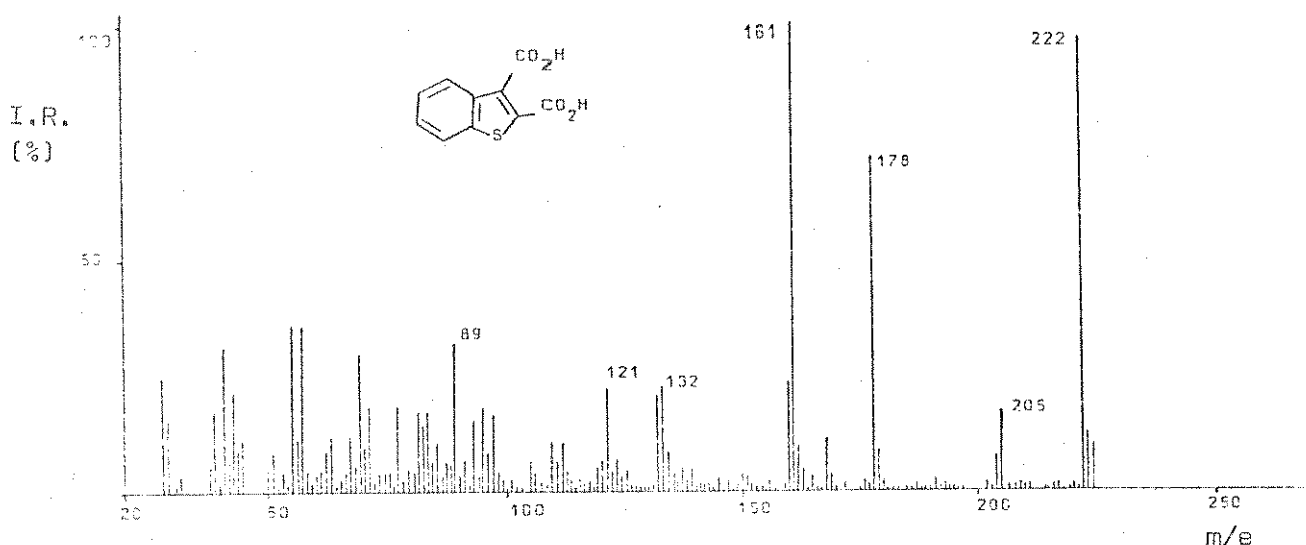


Fig. 12. Espectro de massa do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68), 70 ev.

O diácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69) apresentou um espectro de massa (Fig. 15) cujos principais fragmentos são M^+-17 (m/e 285,283), M^+-44 (m/e 258,256), M^+-61 (m/e 241,239), M^+-62 (m/e 240,238), M^+-89 (m/e 213,211), M^+-90 (m/e 212,210), M^+-101 (m/e 199), M^+-170 (m/e 131). O esquema 24 nos fornece uma análise da fragmentação do diácido 69. Neste espectro o pico base é o ion molecular mas as fragmentações principais são idênticas as do diácido padrão (68).

O espectro de massa do éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (78), (Fig. 8) apresenta uma fragmenta-

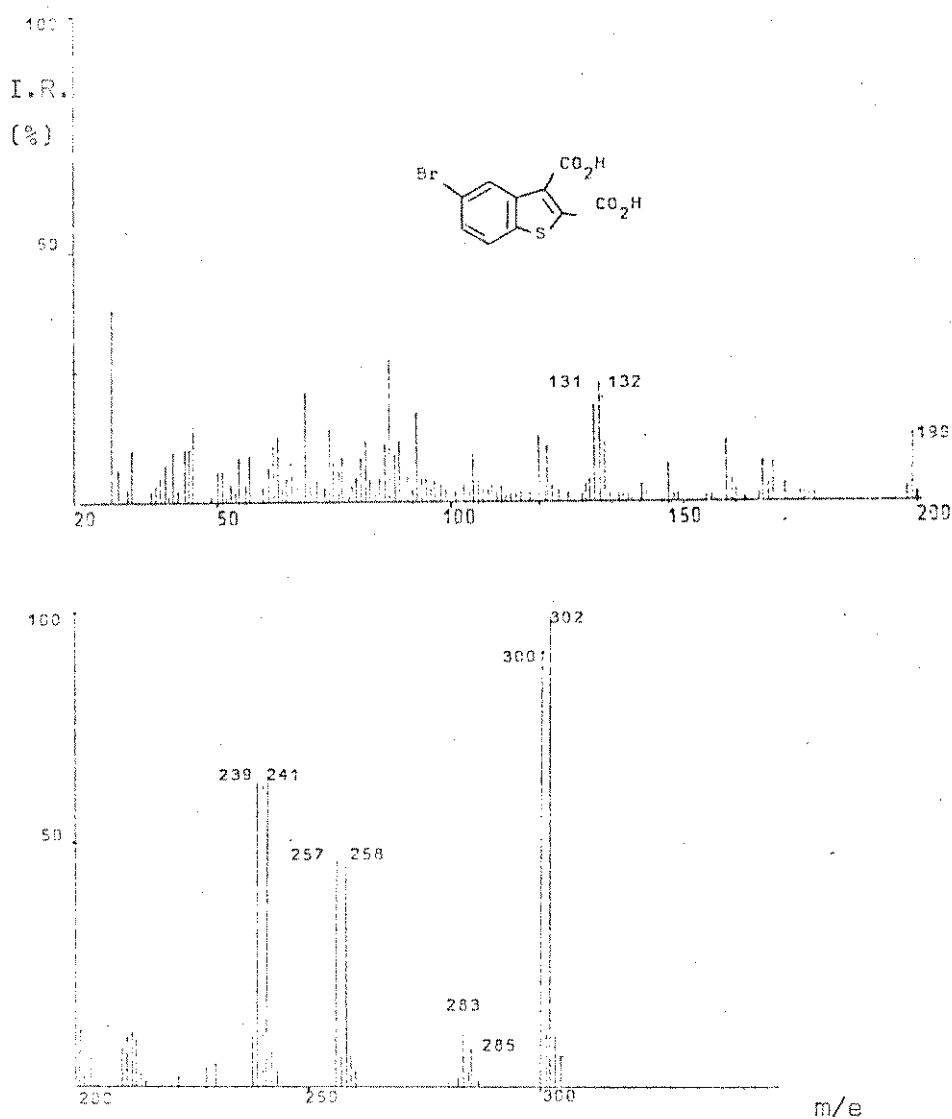
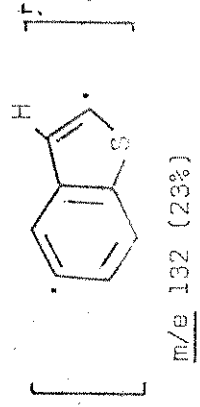
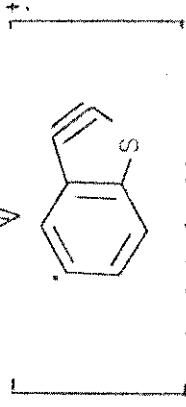
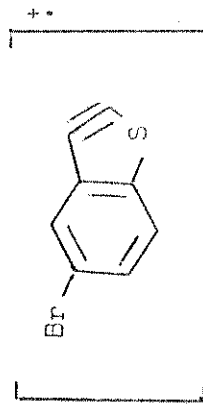
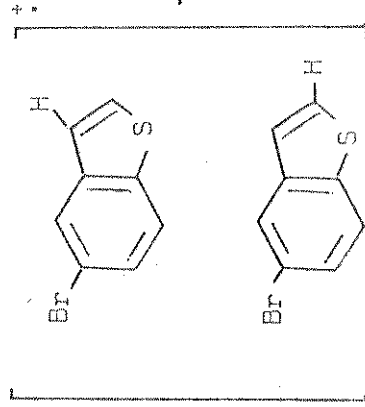
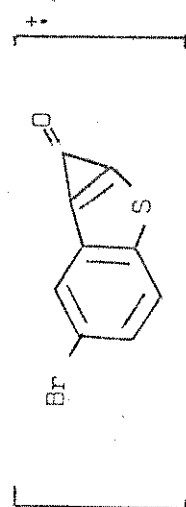
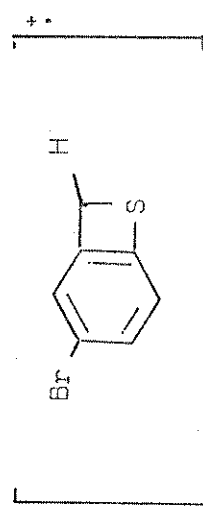
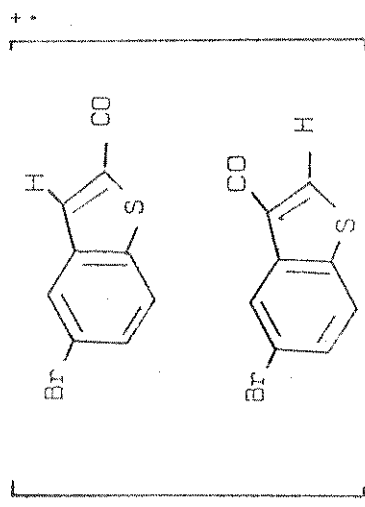
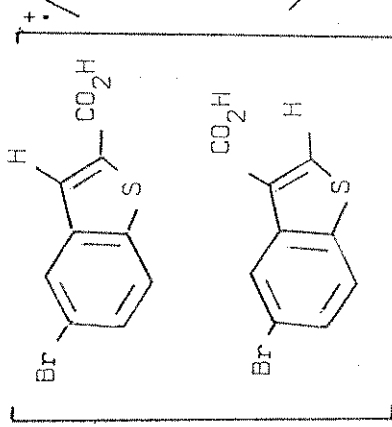
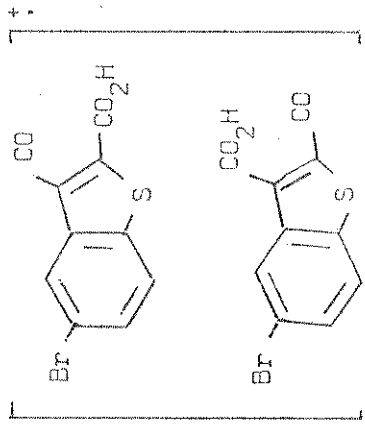
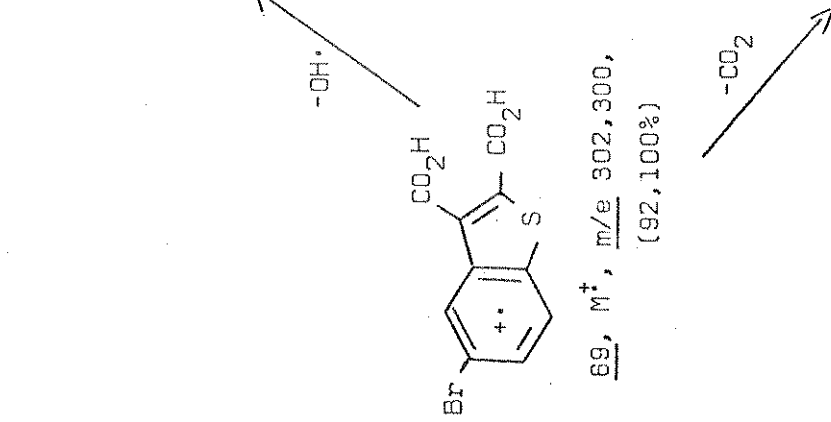


Fig. 15. Espectro de massa do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69), 70 ev.

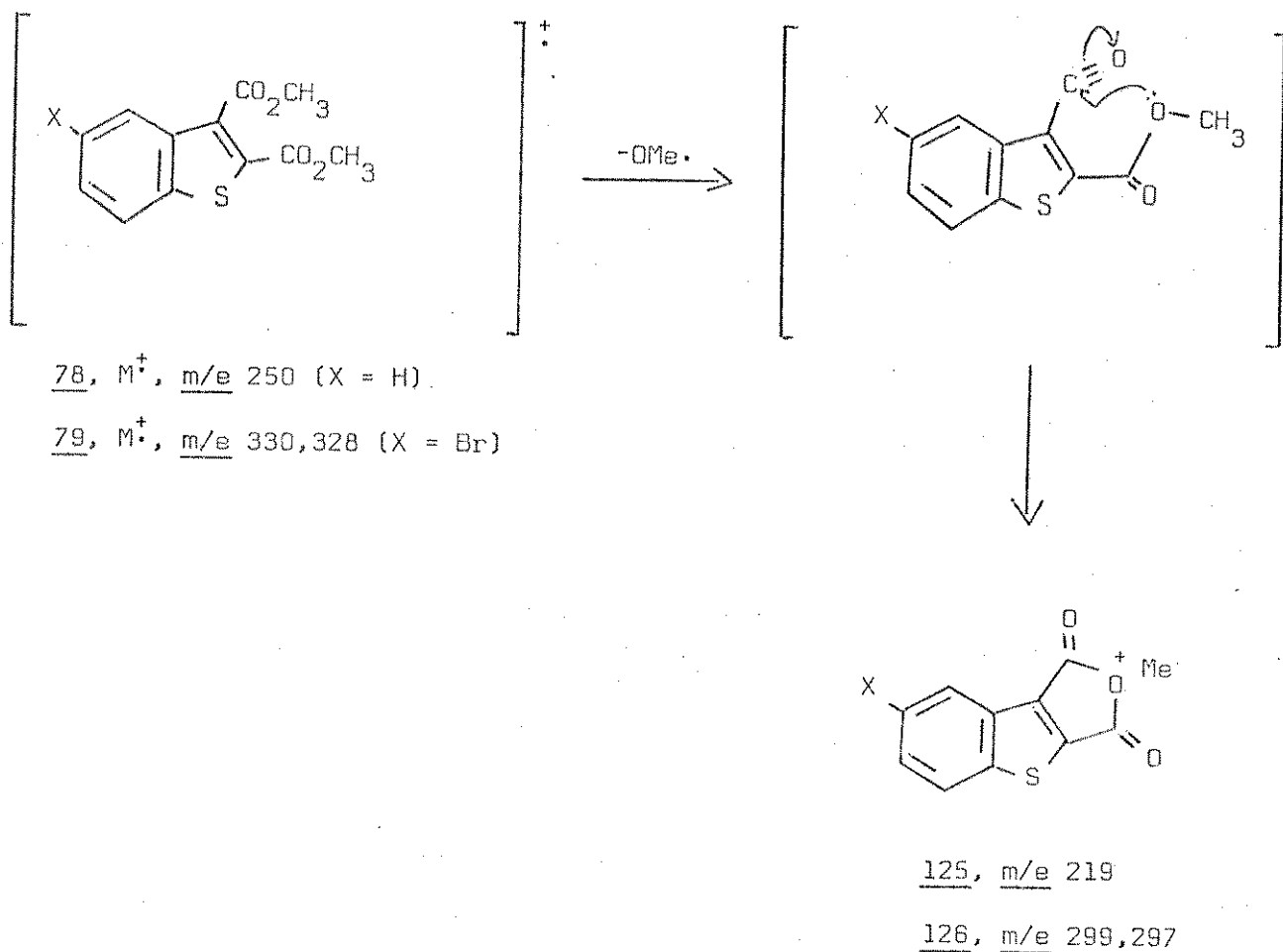
ção inicial típica dos esteres dimetilicos aromáticos^{1,2}, ou seja, perda do radical metoxila para resultar no pico base do espectro (m/e 219). Este fragmento pode se decompor posteriormente pela perda de formaldeído dando o ion a m/e 189 ou pela perda de um grupo acetila dando o ion a m/e 176. O ion a m/e 176 pode também resultar da fragmentação direta do ion molecular através da eliminação simultânea de um grupo metila e um grupo carbometoxila.

Nos espectros de massa dos ftalatos de metila foi suge-



rida uma estrutura para o ion correspondente a perda do radical me toxila do ion molecular^{1,2}. No espectro do nosso diester (78) este pico corresponderia a m/e 219 e possuiria uma estrutura (125) proposta no esquema 25. Um raciocínio para o rearranjo que resulta o ion m/e 219 está proposto no esquema 25.

Esquema 25



O espectro de massa do éster dimetílico do ácido 5-bromo benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79) (Fig. 17), possui fragmentos semelhantes, porém de baixa intensidade, em relação ao diester 78. Como a fragmentação deste composto é igual a indicada para o composto 78 incluímos o esquema para a fragmentação deste diester (79) junto ao do diester 78 (Esquema 26).

Continuando com o estudo de espectrometria de massa dos derivados dicarboxílicos do benzo[b]tiofeno examinamos também os

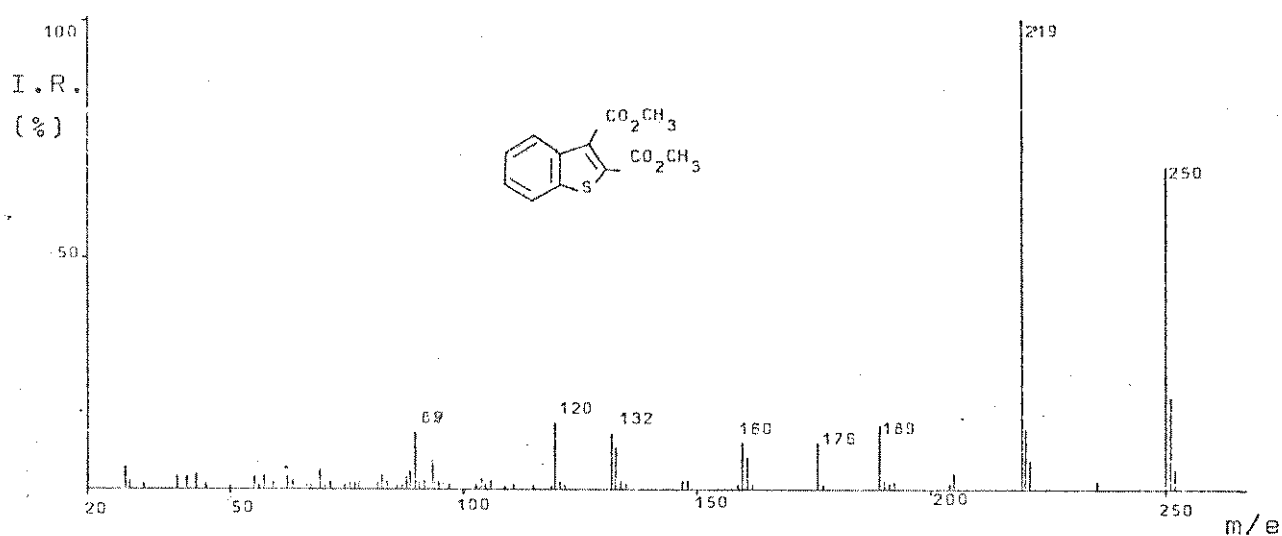


Fig. 8. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (78), 70 ev.

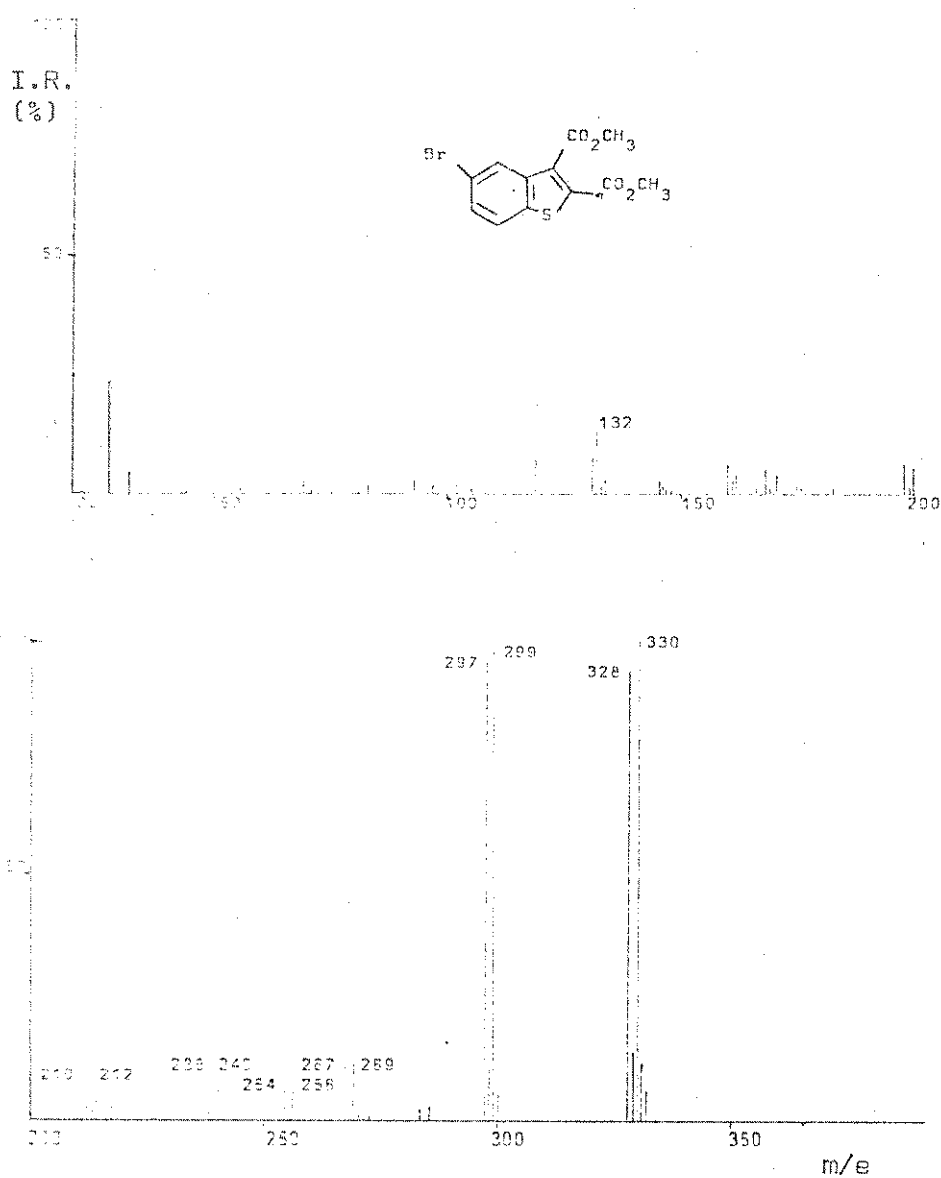
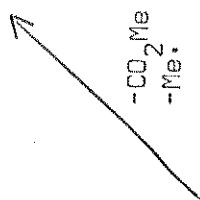
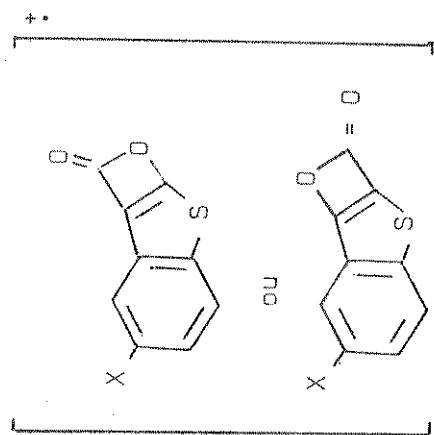
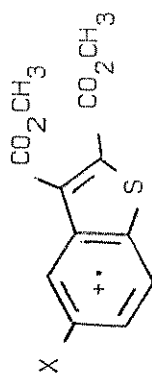


Fig. 17. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79), 70 ev.



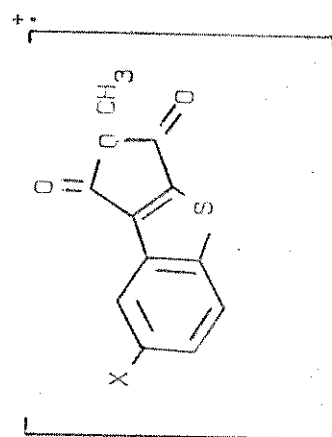
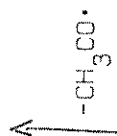
78, m/e 176 (10%)

79, m/e 256, 254 (6,5, 6%)



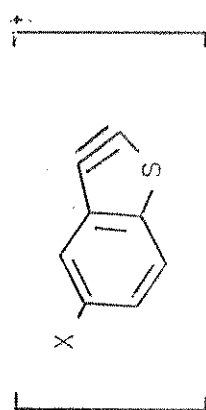
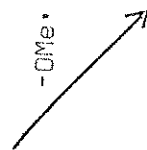
78, M⁺, m/e 250 (X = H)

79, M⁺, m/e 330, 328 (X = Br)



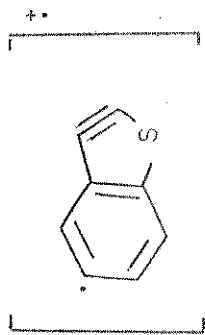
78, m/e 219 (100%)

79, m/e 299, 297 (98 e 96%)



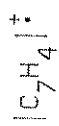
78, m/e 132 (12%)

79, m/e 212, 210 (5, 4%)



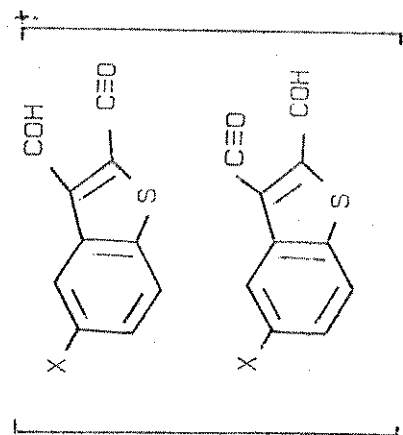
78, m/e 131 (0,8%)

79, m/e 131 (7,2%)



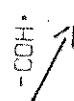
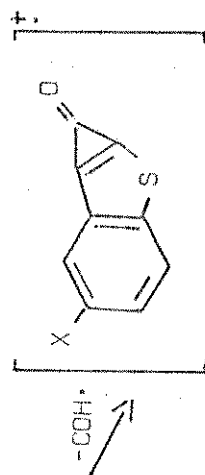
78, m/e 81 (12%)

79, m/e 81 (0,7%)



78, m/e 189 (19%)

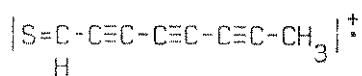
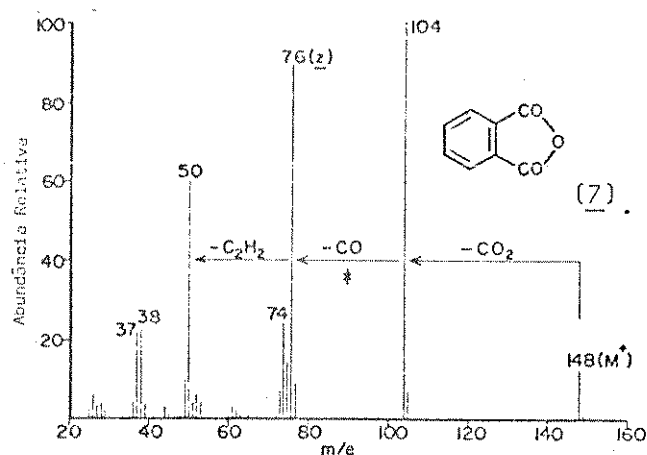
79, m/e 269, 267 (12, 12%)



78, m/e 160 (10%)

79, m/e 240, 238 (8, 7%)

espectros dos anidridos benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (73) e o seu derivado 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74). O espectro de massa do anidrido 73 (Fig. 32) apresentou como fragmentos principais $M^+ - 44$ (m/e 160 pico base), $M^+ - 72$ (m/e 132), $M^+ - 11$ (m/e 93). Os fragmentos correspondentes a perda de dióxido de carbono e monóxido de carbono (m/e 160 e m/e 132 respectivamente) são semelhantes aos do anidrido ftálico^{3,4} (7) (Fig. 59). O esquema 27 apresenta uma possível fragmentação do anidrido 73. É provável que o fragmento m/e 132 tenha uma estrutura correspondente ao heptarino (127), mas é igualmente provável que este ion tenha uma estrutura de cadeia aberta tal como a estrutura 128. Nós não temos evidência que indique qual das estruturas seja a mais provável. A correspondente à cadeia aberta está consistente para os fragmentos posteriores que o composto apresenta. Assim podemos explicar facilmente as perdas de $-C_3H_3$ e $-C_2H_2$ produzindo o ion a m/e 93 e m/e 106 respectivamente.



128, m/e 132 (52%)

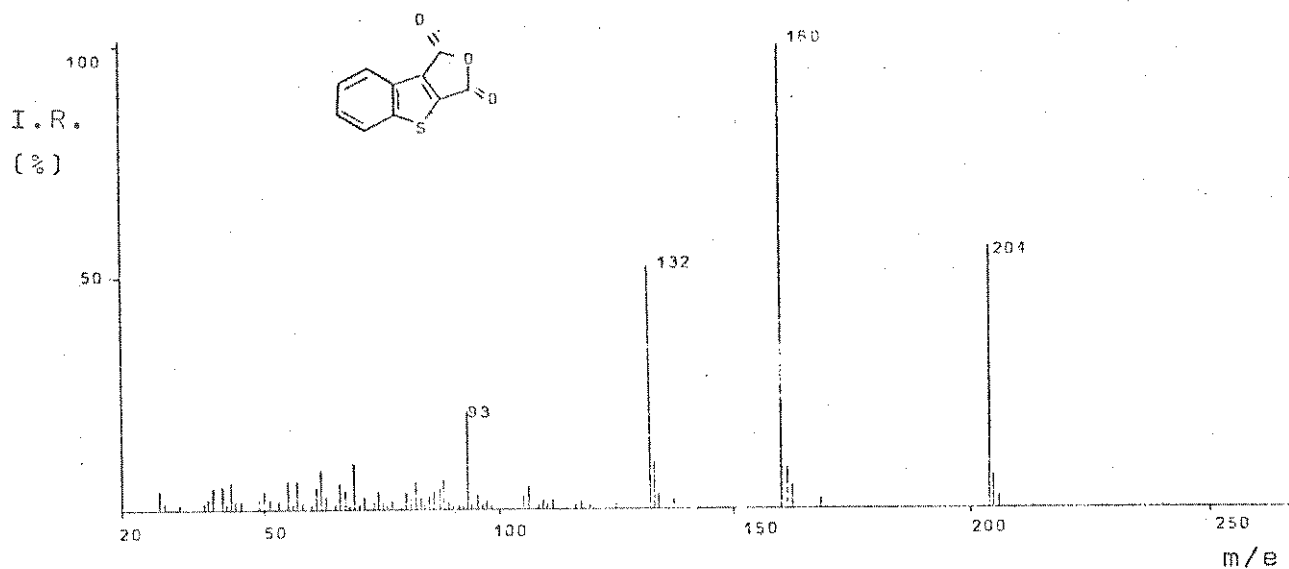
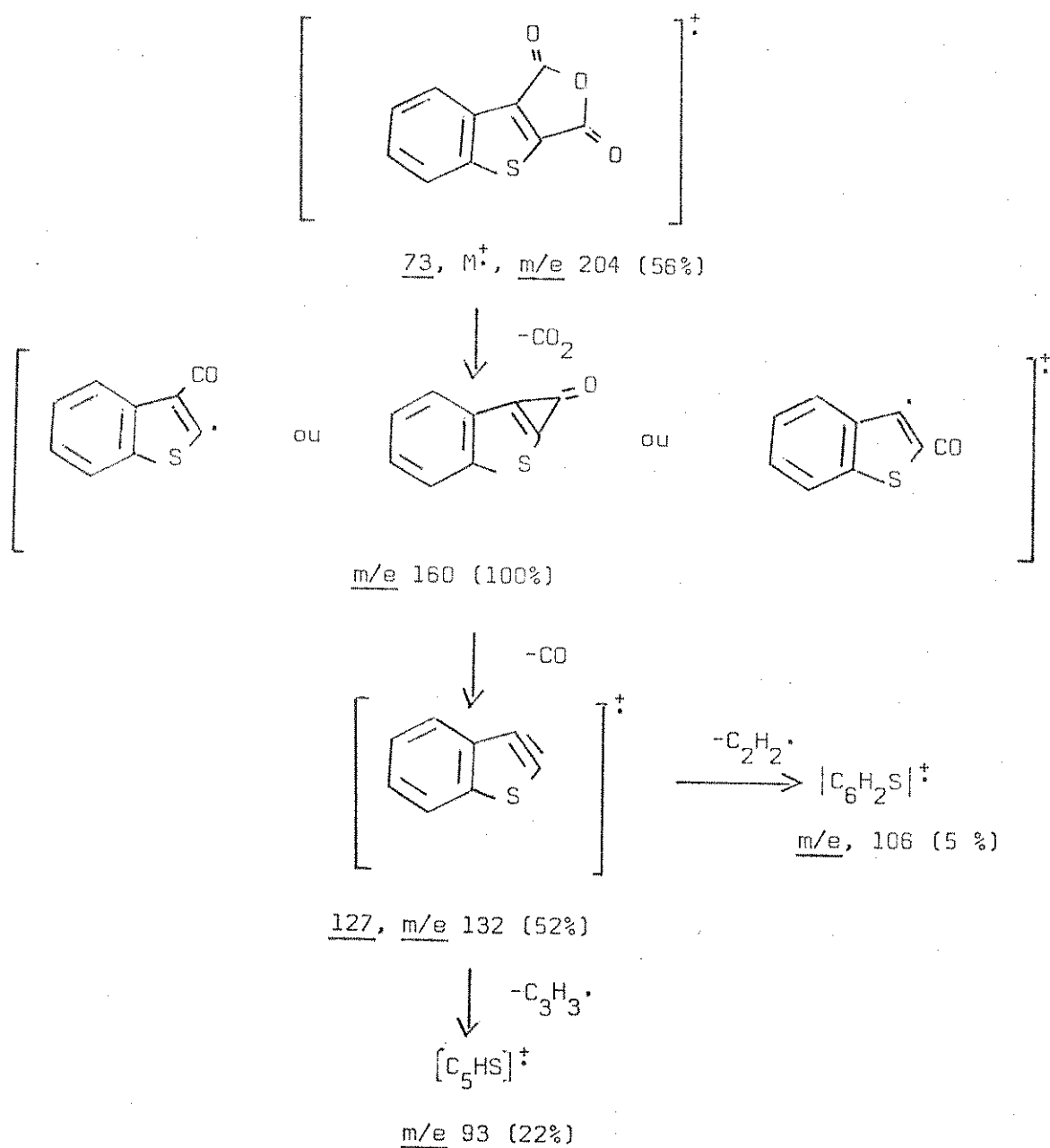


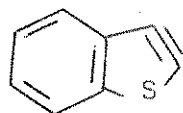
Fig. 32. Espectro de massa do anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (73), 70 ev.

Esquema 27

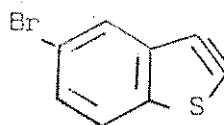


Da mesma maneira comparando o espectro de massa do anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74) (Fig. 33) com o espectro de massa do anidrido ftálico^{3,4} (7) (Fig. 59, Esquema 2) e do anidrido 73 vemos que eles são análogos. Os principais fragmentos do espectro de massa do anidrido 74, foram $M^+ - 44$ (m/e 240,238), $M^+ - 72$ (m/e 212,210), $M^+ - 152$ (m/e 131), $M^+ - 197$ (m/e 87). O esquema 28 apresenta uma possível fragmentação para este composto. Neste caso o ion correspondente ao hetarino (129) parece ser a estrutura mais provável. Esta conclusão foi baseada no fato de que a única fragmentação observada é a perda de um átomo de bromo. Por outro lado o fragmento a m/e 131 do composto 74 possivelmente tem uma estrutura de cadeia aberta semelhante a proposta para o anidrido 73 (estrutura 128), que posteriormente se fragmenta eliminando $-C_3H_2\cdot$, $-C_2H_2\cdot$ e $-CS\cdot$.

Das fragmentações por impacto eletrônico dos ácidos benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico e 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico e seus derivados diésteres e anidridos, vemos o fragmento comum a m/e 132 e m/e 212,210 respectivamente. Para estes fragmentos foram atribuídas as estruturas dos hetarinos 127 e 129 que são mais intensos (Tabela 10) nos anidridos e são comuns nos espectros de massa dos anidridos heterocíclicos⁷⁻¹¹.



127, m/e 132



129, m/e 212, 210

Não podemos eliminar a possibilidade que o ion a m/e 132 (128) e o ion a m/e 131 (resultante da perda de bromo do ion a m/e 211,210 de 129) tenham as estruturas de cadeia aberta. Na realidade, existem evidências de que nos casos dos anidrido piridina-2,3-

I.R.
(%)

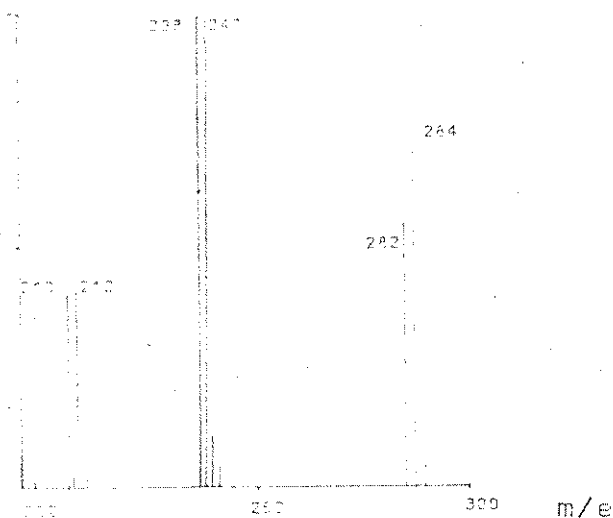
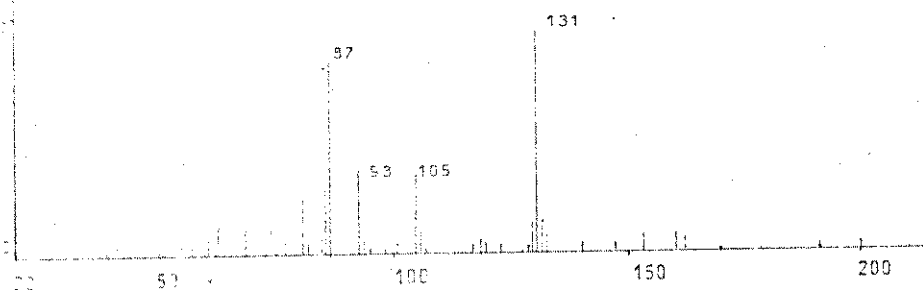
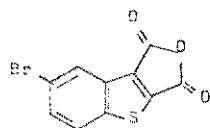


Fig. 33. Espectro de massa do anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74), 70 ev.

dicarboxílico (45) e do anidrido pirazina-2,3-dicarboxílico (41), os hetarinos correspondentes sofrem abertura de seu anel, pelo menos sob condições pirolíticas na fase gasosa, e os produtos resultantes são estruturas de cadeia aberta e não resultantes da dimerização dos hetarinos^{7,8}.

Esquema 28

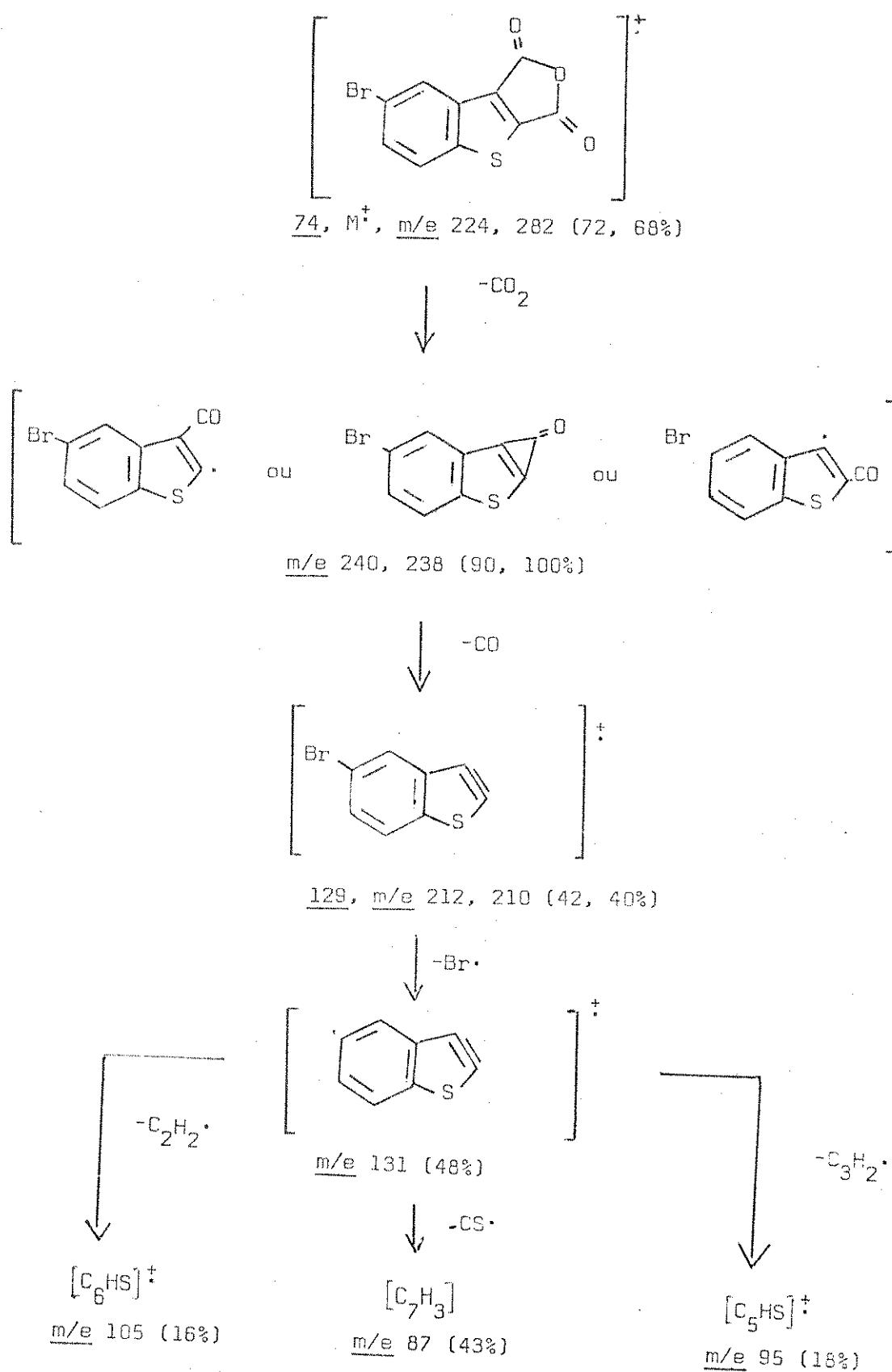


Tabela 10

Intensidades dos fragmentos 127 e 129 relativamente nos diácidos, diésteres e anidridos dos compostos derivados dicarboxilados do benzo[b]tiofeno.

$$|\text{Fragmento}|/|M^+| \times 100$$

	<u>127</u> , m/e 132	<u>129</u> , m/e 212,210
Diácidos	21 a 23%	7 a 11%
Diésteres	12 a 20%	4 a 6%
Anidridos	52 a 100%	40 a 42%

B. Derivados dicarboxílicos do furano

Existem referências sobre estudos de espectrometria de massa de alguns ácidos e ésteres derivados do furano⁴⁵⁻⁴⁸. Por exemplo o ácido 2-furóico (131) (Tabela 11, Esquema 29) exibe um ion molecular abundante. Uma clivagem β ao anel resulta na perda de uma hidroxila (-OH•) dando o ion furoílo (m/e 95) enquanto que a clivagem α ao anel leva principalmente a retenção da carga no grupo carboxílico dando o ion à m/e 45. O pico base deste espectro foi proposto como sendo o ion ciclopropenila (132) que poderia ser formado após a abertura do anel por quebra de uma ligação C₅-O (133) e em parte também por fragmentação posterior do ion 134⁴⁵. Os ácidos 2-furóico e 3-furóico (Tabela 11), mostram somente fragmentos de baixa intensidade devido ao furano (135), indicando que descarboxilação do ion molecular não é um processo importante.

O pico base do ácido 3-furóico (136) também foi atribuído ser o ion ciclopropenila (132) mas nenhum ion significativo foi observado no espectro para o ion esperado (137) (carboxicicloprope

Tabela 11

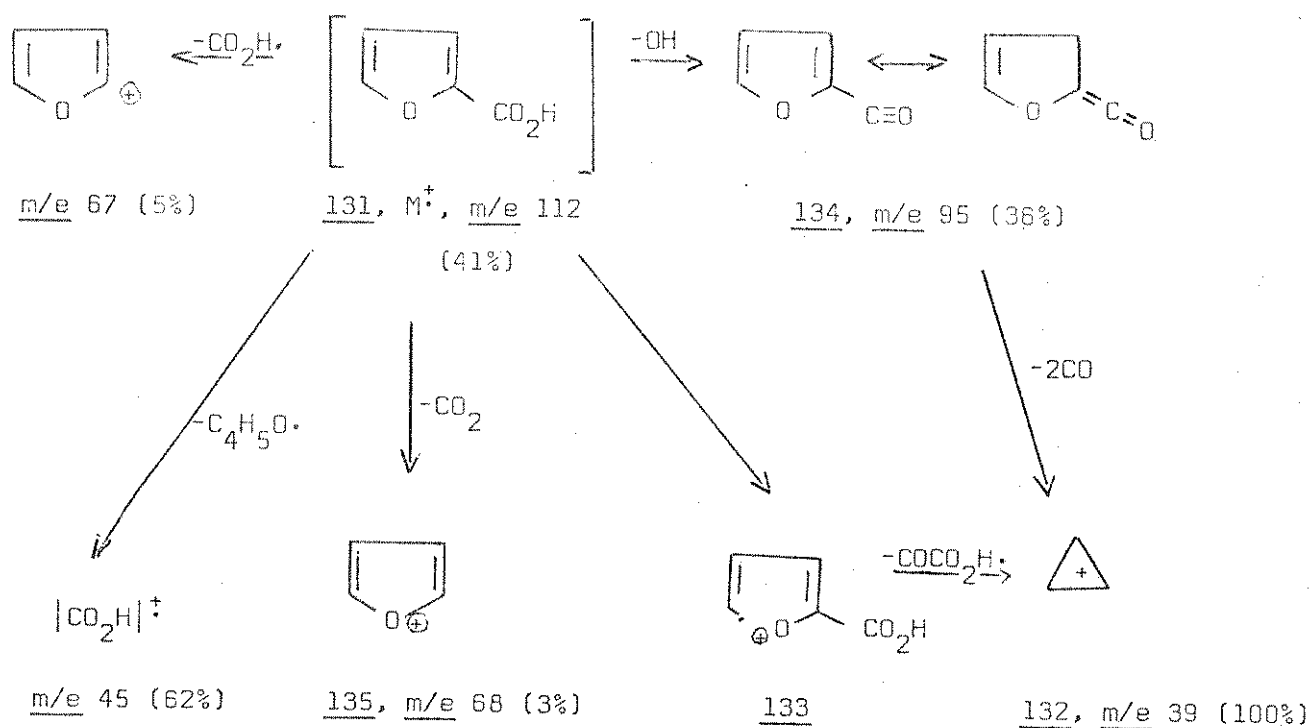
Espectro de massa de alguns ácidos
furanocarboxílicos (11)⁴⁷

m/e	2	3	2,5	3,4	2-Me-3,4
25	3,5	4,3	5,1	5,4	
26	9,0	8,0	8,2	10,1	
27	6,4	10,3	22,1	18,9	
28	8,8	6,0	8,4	10,8	
29	47,7	46,3	100,0	100,0	
30	2,8	16,1	4,0	6,7	
31			9,6	16,9	3,2
32					
33			1,1		1,2
36	4,4	6,9	6,5	8,1	1,3
37	45,0	47,0	55,2	45,2	7,0
38	51,1	68,5	90,0	60,1	5,4
39	100,0	100,0	68,0	45,9	12,1
40	8,6	8,4	6,2	5,4	3,6
41	10,3	3,6	6,2	8,1	6,4
42	6,1	4,4	4,4	5,4	6,1
43	3,5	3,7	4,0	6,8	34,1
44	4,8	1,8	5,1	5,4	6,2
45	62,2	24,1	91,5	82,1	15,2
46	1,7		3,4	6,8	
47			2,6		
48					1,9
49	3,2	3,0	3,4		7,0
50	3,2	3,7	5,1	5,4	20,4
51	1,7	1,3			31,6
52	1,5	1,6	5,4	4,7	26,6
53	9,5	12,8		33,7	21,6
54	3,0	1,9	7,6	7,4	
55	12,2	19,9	30,0	25,7	7,0
56		4,2	4,5		
62					1,1
64			2,0		
65	1,9	2,8	22,4	16,2	3,8
66	7,9	15,8	50,0	32,4	10,8
67	4,9	14,2	11,3	10,8	7,6
68	2,8	4,1	4,8	6,8	11,4
69	1,0		3,4	5,4	8,3
70					1,8
71			4,3	6,8	1,3
77			1,4	5,4	9,5
78					8,9
79			1,4	8,1	17,8
80					15,2
81		2,4	1,7		8,3
82			1,7		3,2
83	2,5		11,3	11,2	1,9
84	4,4	3,2	5,9	10,1	
85					1,4

Tabela 11. Continuação

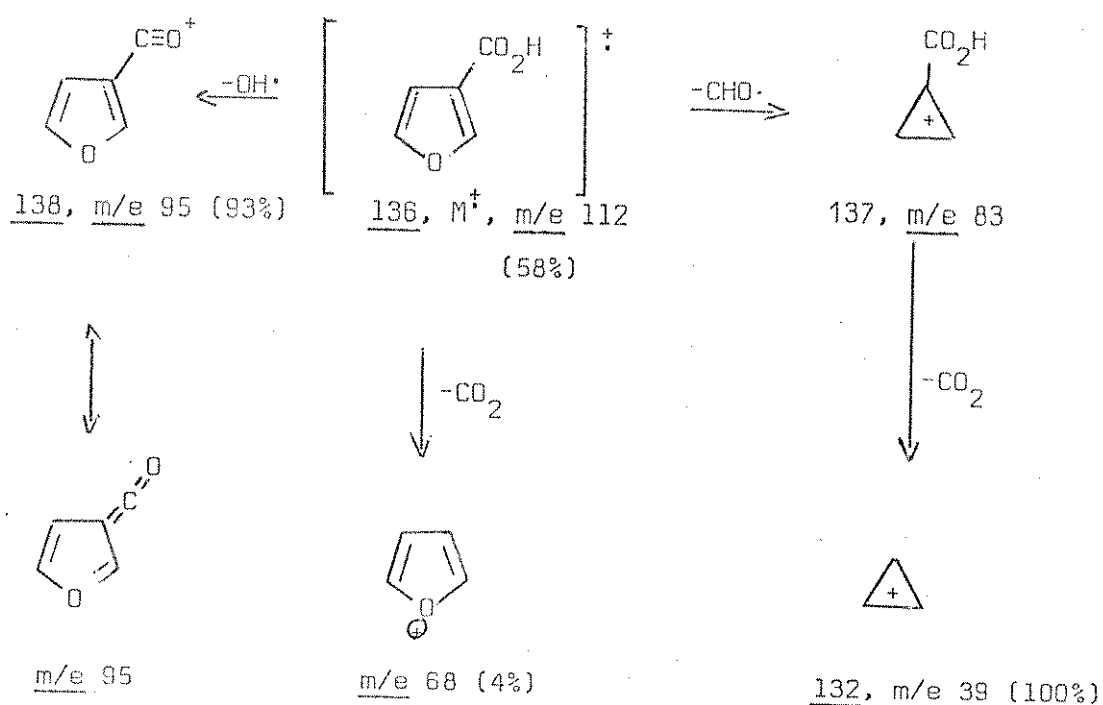
m/e	2	3	2,5	3,4	2-Me-3,4
86					1,0
91		3,5			
92	2,2		1,1	88,0	3,1
94			2,6	10,8	
95	36,5	92,5	15,8	21,6	2,6
96			62,8	37,7	
98					36,9
104					3,8
106				8,1	
108				12,8	
109				13,5	
110					10,2
111					8,3
112	40,7	58,21	25,6	74,0	6,5
115					3,2
126					26,7
137					6,9
139			10,7	39,2	
140					1,5
155					100,0
156			9,0(P)	41,2(P)	
170					17,7(P)

Esquema 29



nila) de modo que 137 se formado, sofre descarboxilação rápida⁴⁵. A perda de $-\text{OH}^\bullet$ (138) é bem mais marcante no ácido 136 que no ácido 131 (Esquema 30).

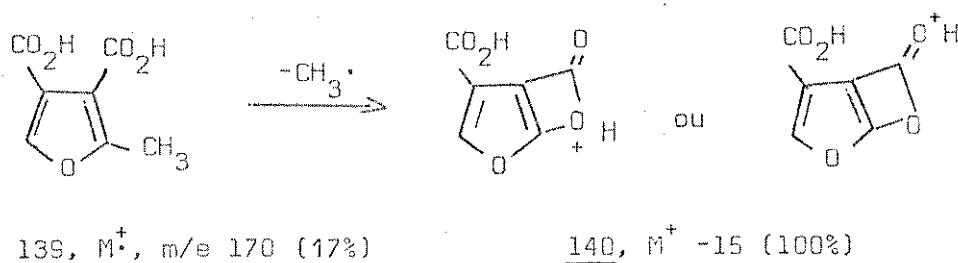
Esquema 30



Os ácidos furano 2,5 e 3,4-dicarboxílicos (Tabela 11) mostram fácil descarboxilação e aparece no final do estágio do ácido monocarboxilado o fragmento m/e 68 que pode ser em parte devido a decomposição térmica antes da ionização no espectrometro de massa. O espectro do ácido 2-metil-3,4-furanodicarboxílico (139) (Tabela 11) apresenta um pico base interessante pois perde o grupo metila formando o ion 140⁴⁵. Talvez seja possível que alguma estabilização da carga positiva em 140 possa resultar da interação do oxigênio do grupo hidroxila ou da carbonila (Esquema 31).

O espectro de massa do ácido furano-3,4-dicarboxílico foi repetido (Fig. 38) e a única diferença observada em relação aos dados da literatura⁴⁸ é a intensidade relativa das fragmenta-

Esquema 31



ções. Propusemos um esquema de fragmentação para este ácido (70, Esquema 32, Fig. 38). Como podemos ver, ao contrário dos monoácidos, o processo de descarboxilação torna-se importante na fragmentação de diácidos. Talvez isto seja devido a possibilidade de formar um ion estável cuja estrutura corresponderia ao ion molecular do ácido carboxílico 3-furoico (m/e 112, Esquema 32).

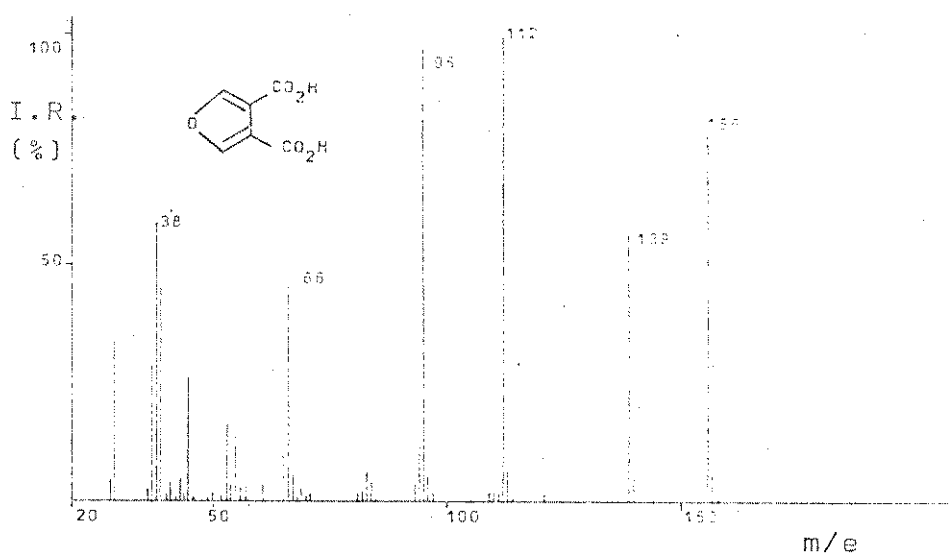
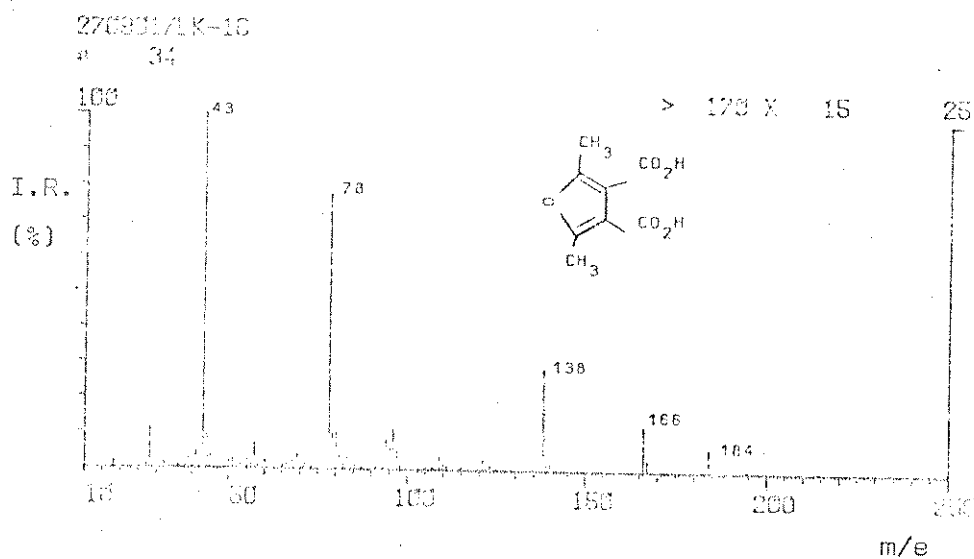
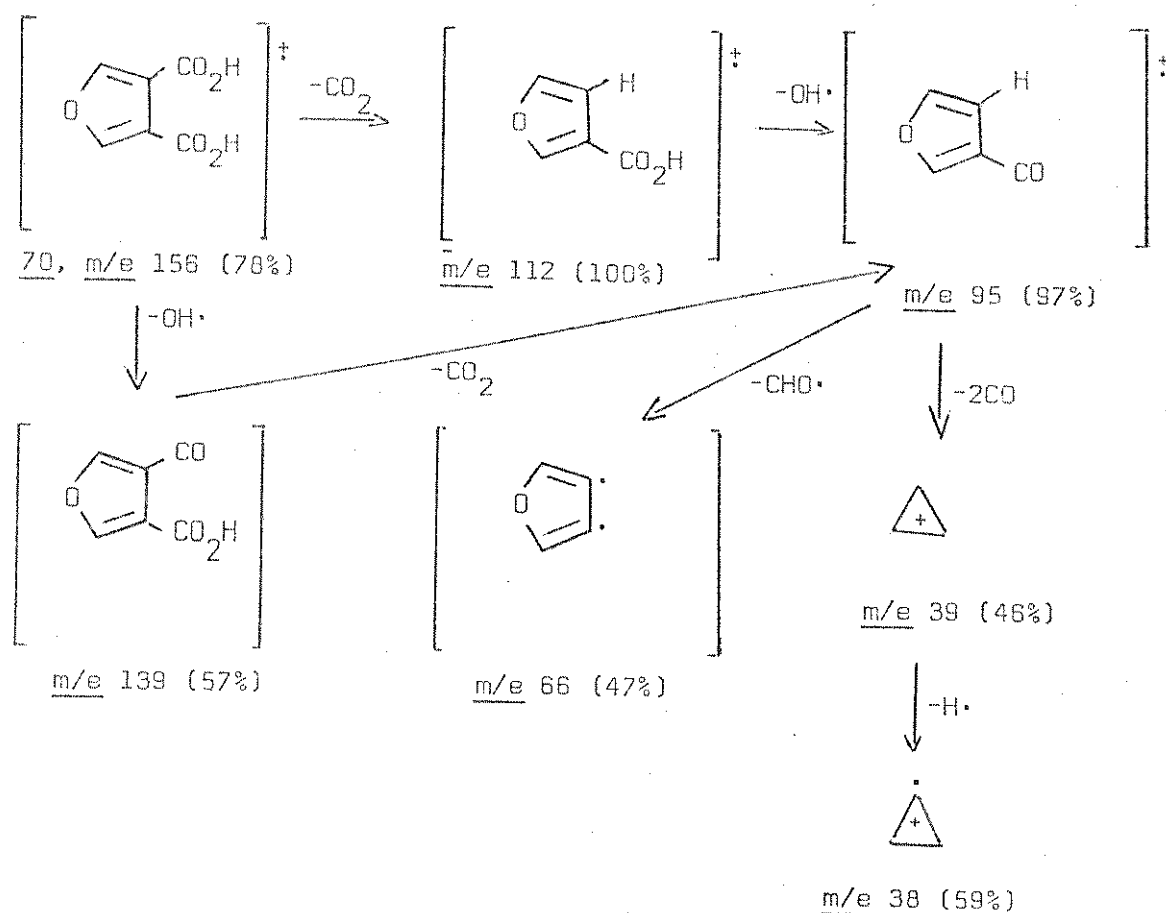


Fig. 38. Espectro de massa do ácido 3,4-furanodicarboxílico (70), 70 ev.

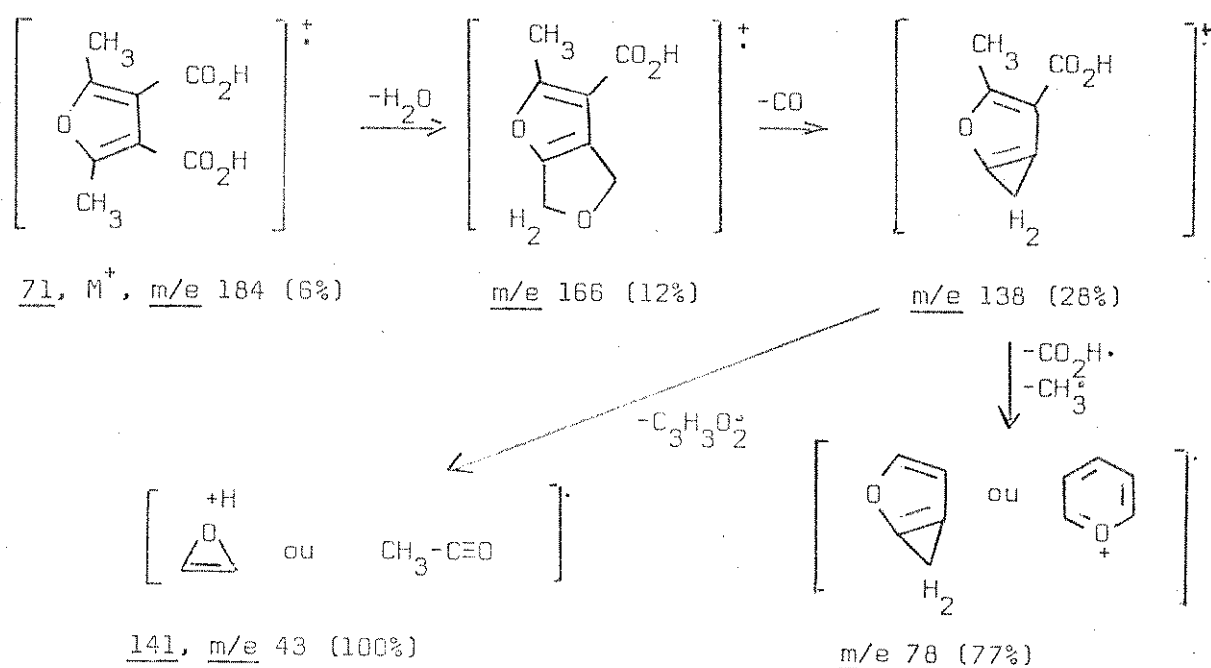
O ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (71, Fig. 45, Esquema 33) sob impacto eletrônico apresenta um ion molecular pouco intenso à m/e 184 (6,3%). Os seus principais fragmentos foram, $M^+ - 18$ (m/e 166), $M^+ - 46$ (m/e 138), $M^+ - 106$ (m/e 78), $M^+ - 141$

Esquema 32



(m/e 43). O fragmento a m/e 166 é resultante da perda de H_2O que pode ser resultante do "efeito orto"^{2,46} entre um grupo carboxila e um dos grupos metila do anel furano. O pico base pode ser atribuído ao ion 141 que se assemelha ao ion ciclopropenila dos ácidos 131 e 138. O fragmento m/e 43 também poderia ter a estrutura do ion acetila, o qual seria resultante da clivagem das ligações C_4-C_5 e O_1-C_2 .

Esquema 33



Por outro lado, o espectro de massa do ácido 4,5-difenil-fureno-2,3-dicarboxílico (72) (Fig. 53, Esquema 34) apresenta como fragmentos principais M^+-44 (m/e 264), M^+-63 (m/e 245), M^+-73 (m/e 235), M^+-89 (m/e 219), M^+-90 (m/e 218), M^+-116 (m/e 192), M^+-117 (m/e 191), M^+-118 (m/e 189), M^+-120 (m/e 178), M^+-203 (m/e 105 pico base). No caso do ácido 2-metilfurano-3,4-dicarboxílico, Heayrs, Strech e Scharmams atribuíram uma estrutura do ion ciclopropenila substituída⁴⁹. Por analogia podemos atribuir estruturas

semelhantes aos fragmentos m/e 235, m/e 218, m/e 191 e m/e 105 no espectro do diácido 72 (Esquema 35). O pico base (m/e 105) pode ser também o ion resultante da eliminação de um radical ciclopropenila substituída (Esquema 34). Podemos sugerir que o espectro da figura 53 possui picos devidos aos fragmentos cujas estruturas resultam essencialmente da abertura do anel furano, exceto, o de m/e 264 que pode ser explicado como sendo o produto de uma descarboxilação.

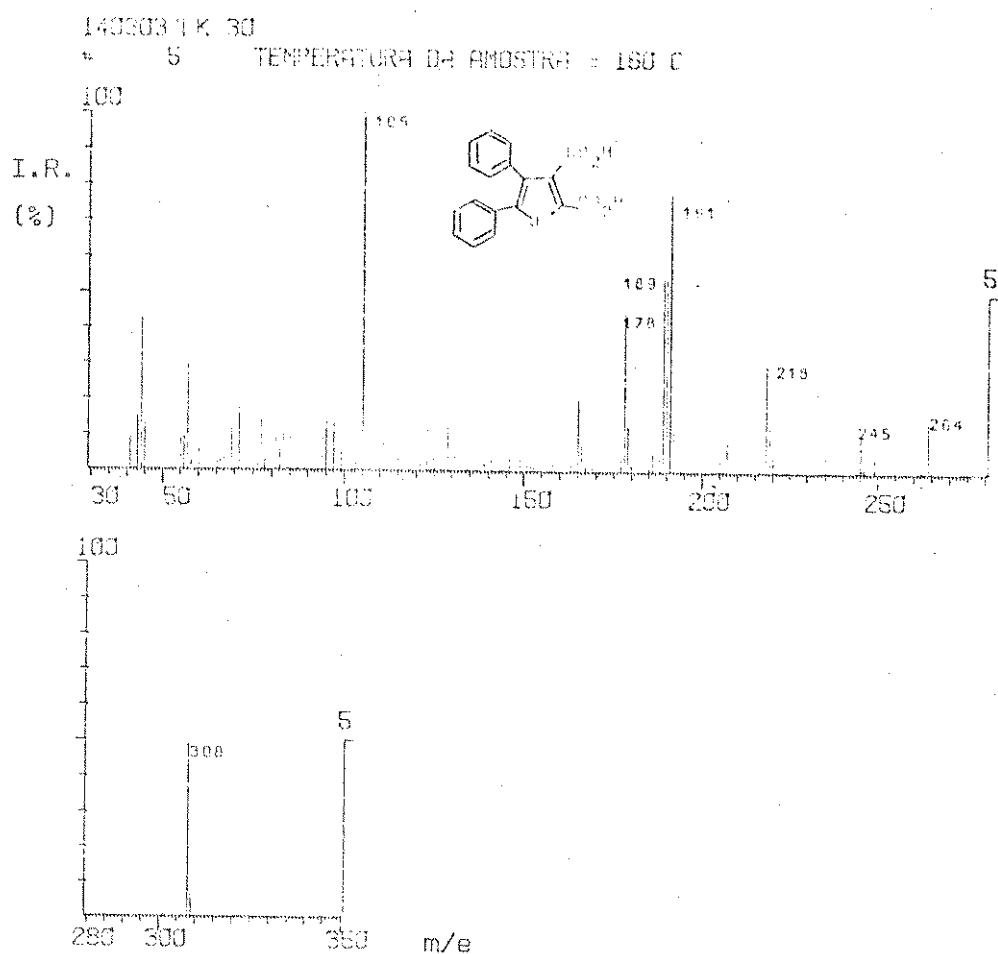
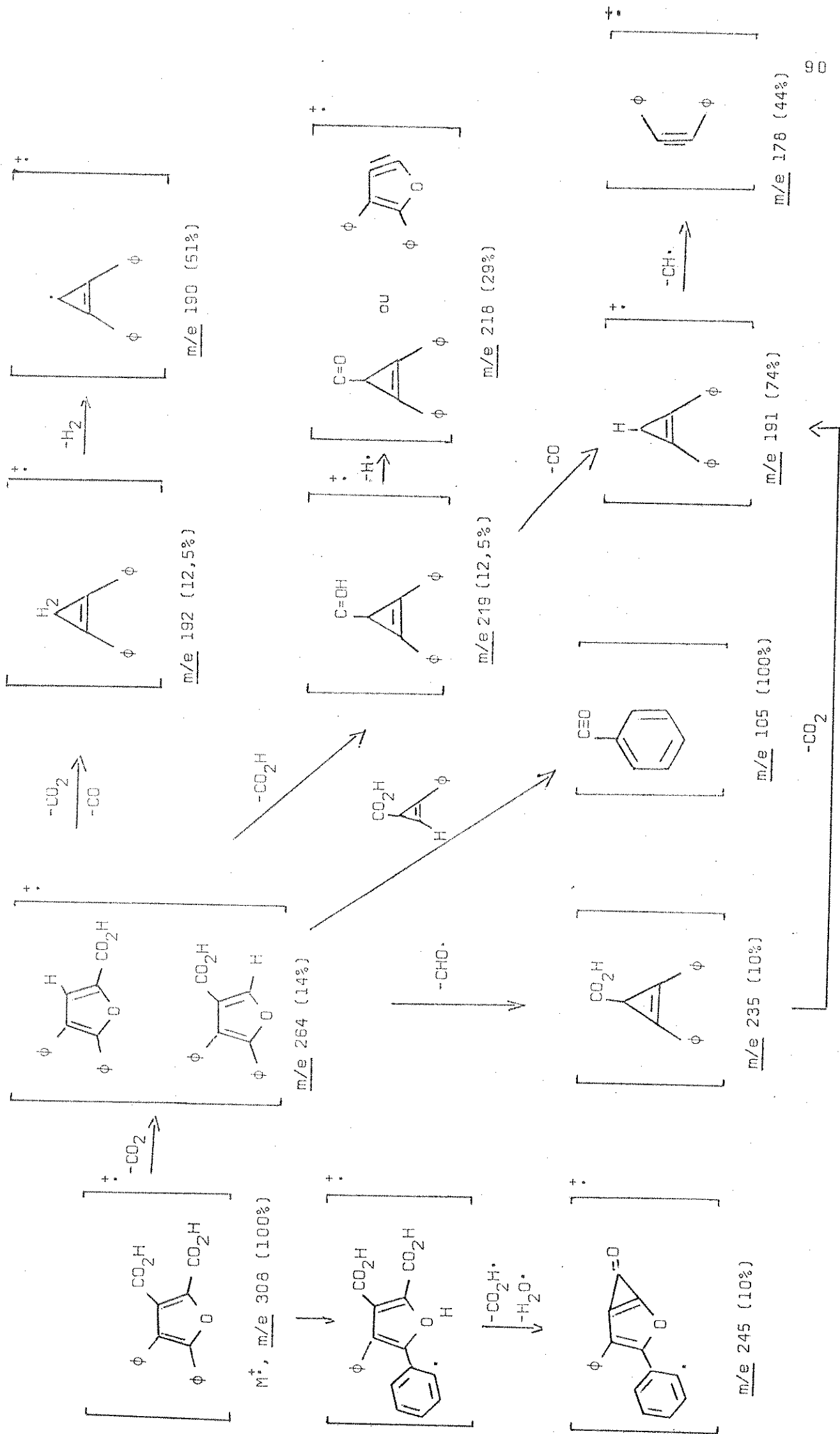
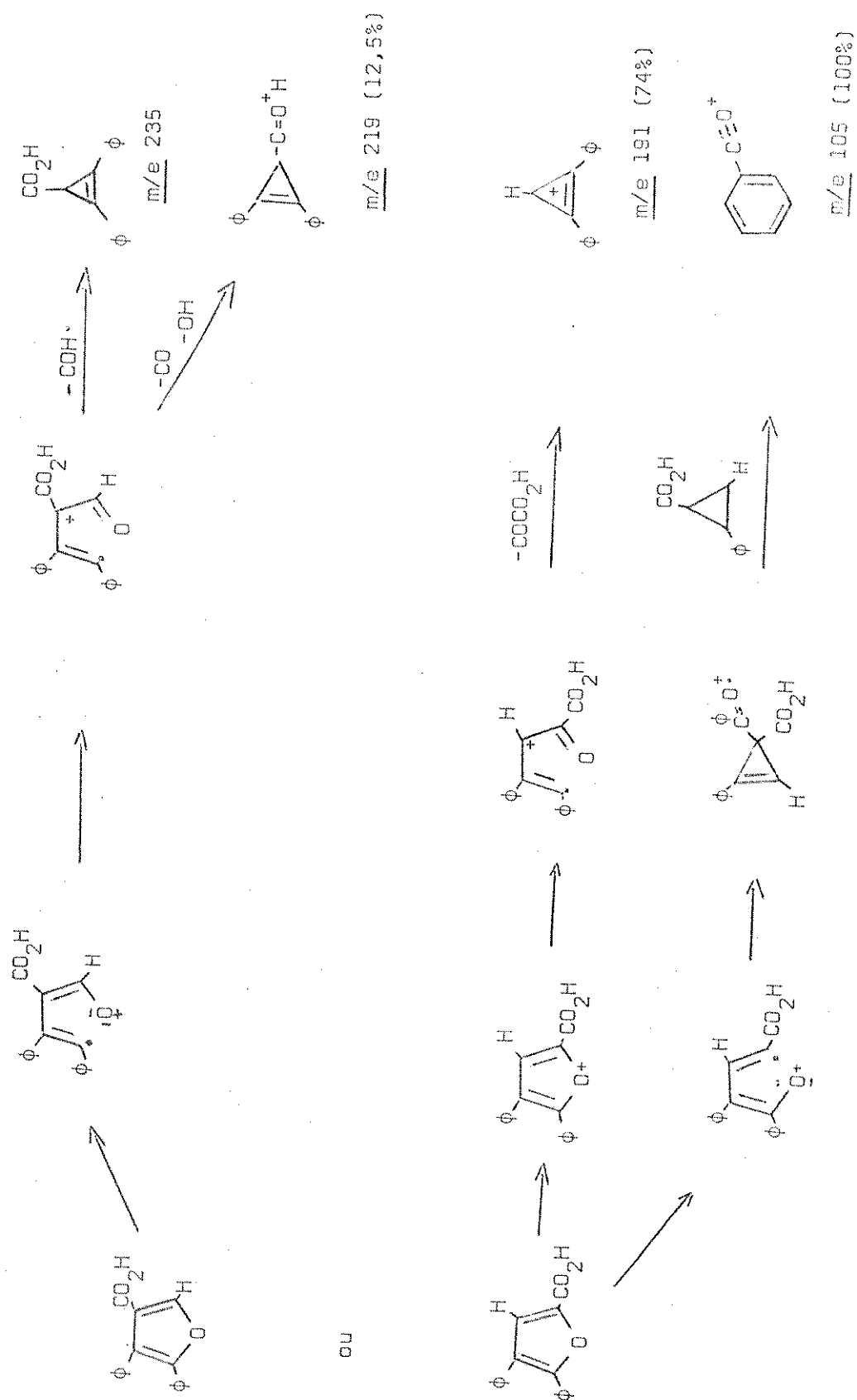


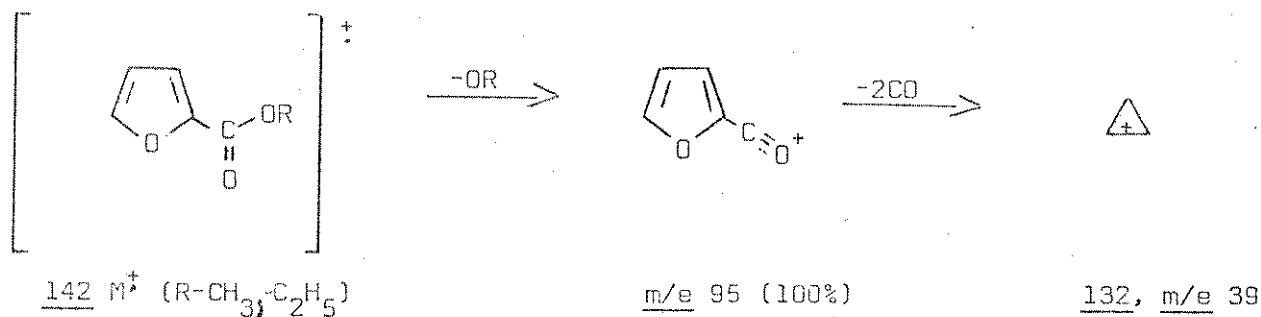
Fig. 53. Espectro de massa do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (72), 20 ev.



Esquema 35



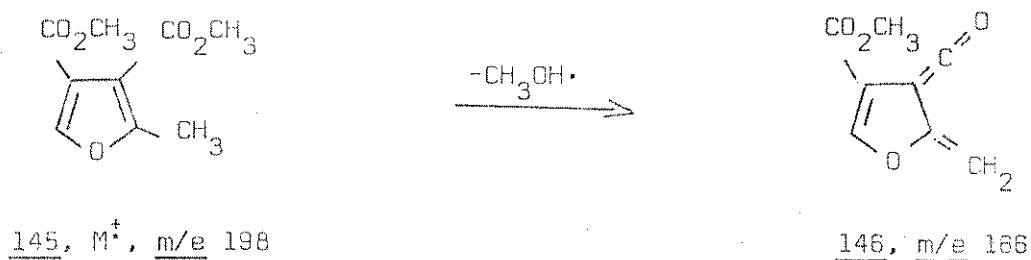
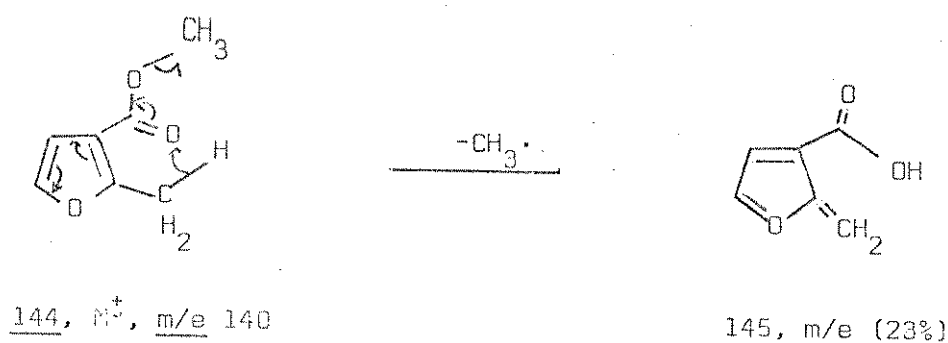
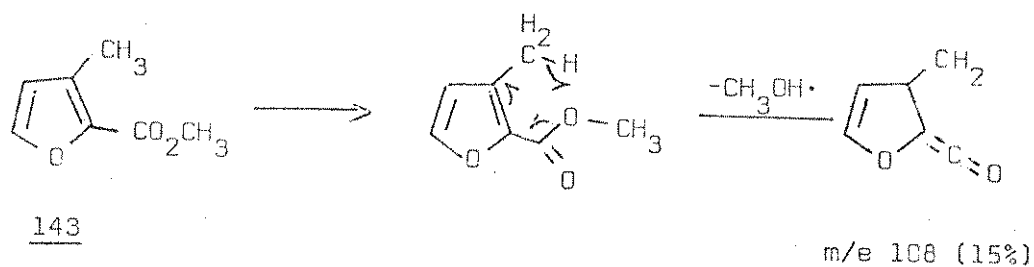
A perda do grupo $-OR\cdot$ é um processo bastante favorecido em ésteres do ácido furóico, como por exemplo o éster metílico e etílico do ácido 2-furanocarboxílico (142) tem como pico base m/e 95 resultante da perda do grupo alcoxi⁴⁶ que se fragmenta posteriormente por perda de duas moléculas de $-CO$ para dar o ion ciclopropenila (132) (Tabela 12)⁴⁶.



O éster do ácido 3-furóico com um grupo metil substituído na posição 2 do anel permite a observação do "efeito orto". Assim a perda de metanol é observada nos dois isômeros 143 e 144. O pico base é resultante da perda de metoxila ($-OCH_3$) em ambos os casos. Os dois ésteres diferem na formação do fragmento m/e 43 que provém do ácido 144 que tem substituinte metila na posição 2 (Tabela 12)⁴⁶. O ion a m/e 125 foi sugerido, como sendo resultante da perda do grupo metila ($-CH_3$) por um "efeito orto" entre os grupos metila e carbometoxila para dar o ion 145 (Tabela 12)⁴⁶.

O único diéster que foi estudado é o diéster do ácido 2-metilfurano-3,4-dicarboxílico (145). Para este diéster observou-se um "efeito orto" pronunciado que resulta na formação do ion $M^+ - CH_3OH$ (m/e 166) como pico base (146). Este "efeito orto" foi confirmado pelo estudo do derivado deuterado do ácido 145.

Neste trabalho estudamos os espectros de massa de alguns diésteres do furano. O primeiro composto estudado foi o diéster do ácido furano-3,4-dicarboxílico (81) (Fig. 34, Esquema 36) que



apresentou um espectro de massa bastante simples e os seus principais fragmentos foram, $M^+ - 31$ (m/e 153 pico base), $M^+ - 61$ (m/e 123), $M^+ - 89$ (m/e 95), $M^+ - 90$ (m/e 94), $M^+ - 118$ (m/e 66). Os fragmentos apresentados pelo espectro do diester 81 não evidenciaram a abertura do anel nem a formação do ion ciclopropenila 132. O pico base como na maioria dos esteres, resultou da perda do grupo metoxila. Esta fragmentação é seguida pela eliminação de uma molécula de formaldeído dando o ion m/e 123. Esta perda poderia resultar do rearranjo de um hidrogênio do grupo metila do anel como mostrado no es

Tabela 12⁴⁶

<u>142</u>	m/e	126	96	95	39	38	37							
	Abundância(%)	39	9	100	1	13	5							
<u>143</u>	m/e	141	140	125	110	109	108	53	52	51	44	39		
	Abundância(%)	6	65	11	11	100	5	70	7	6	7	4		
<u>144</u>	m/e	141	140	125	110	109	108	80	53	52	51	50	44	43
	Abundância(%)	6	60	23	8	100	15	8	8	7	9	5	7	19
	m/e	39												
	Abundância(%)	5												
<u>145</u>	m/e	198	168	167	166	137	113	109	108	107	80	79	59	52
	Abundância(%)	22	7	74	100	15	6	5	18	6	8	6	8	5
	m/e	51	43	39										
	Abundância(%)	7	14	4										

quema 37.

O éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82) apresentou um espectro de massa (Fig. 47) cuja fragmentação proposta está apresentada no esquema 38. Os principais fragmentos foram, $M^+ - 31$ (m/e 181), $M^+ - 32$ (m/e 180), $M^+ - 61$ (m/e 151), $M^+ - 90$ (m/e 122 pico base), $M^+ - 118$ (m/e 94), $M^+ - 169$ (m/e 43 pico base). Neste espectro observamos dois picos bases m/e 122 e m/e 43.

Comparando o espectro de massa deste composto com o diester 145 podemos dizer que possivelmente o "efeito orto" pronunciado existente no diester 145 não é evidente no diester 82 pelos fragmentos subsequentes apresentados após a perda de $-\text{MeOH}$. Comparando o espectro de massa do éster dimetílico 82, com o éster dietílico 85 notamos um comportamento um tanto diferente após perda do grupo etoxila ou etanol. Os fragmentos m/e 195 e m/e 194 de 83 podem perder monóxido de carbono ou etileno. No caso da perda de $-\text{CO}$ o ion resultante terá uma estrutura análoga à indicada no esquema 39 (Fig. 44) (estrutura 147, 148). No caso da perda de etileno a estrutura será a do anidrido (149) ou do anidrido protonado (150).

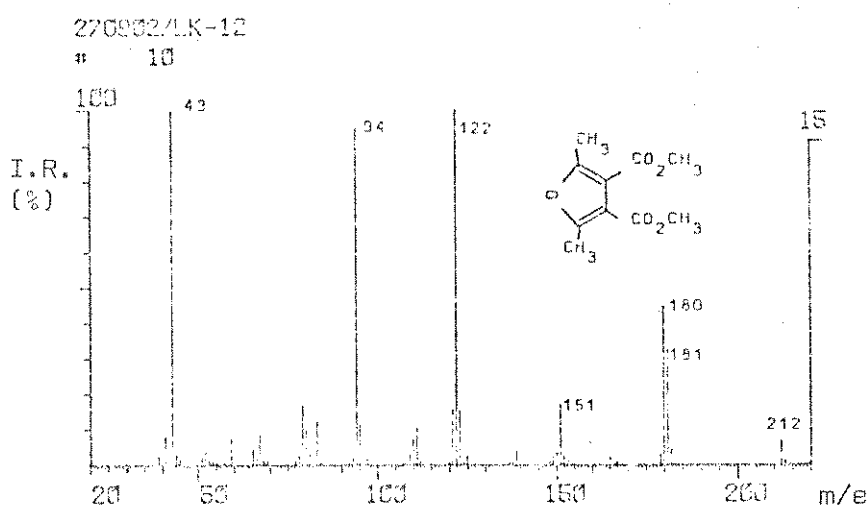


Fig. 47. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82), 20 ev.

O éster dimetílico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (84) apresentou um espectro de massa cujos fragmentos são de pequena intensidade. O pico base foi o ion molecular m/e 336 (Fig. 52). Os principais fragmentos foram $M^+ - 31$ (m/e 305), $M^+ - 59$ (m/e 277), $M^+ - 115$ (m/e 221), $M^+ - 118$ (m/e 218), $M^+ - 147$ (m/e 189), $M^+ - 158$ (m/e 178), $M^+ - 231$ (m/e 105), $M^+ - 259$ (m/e 77). Uma possível fragmentação para este diester (84) está apresentado no esquema 40.

Esquema 38

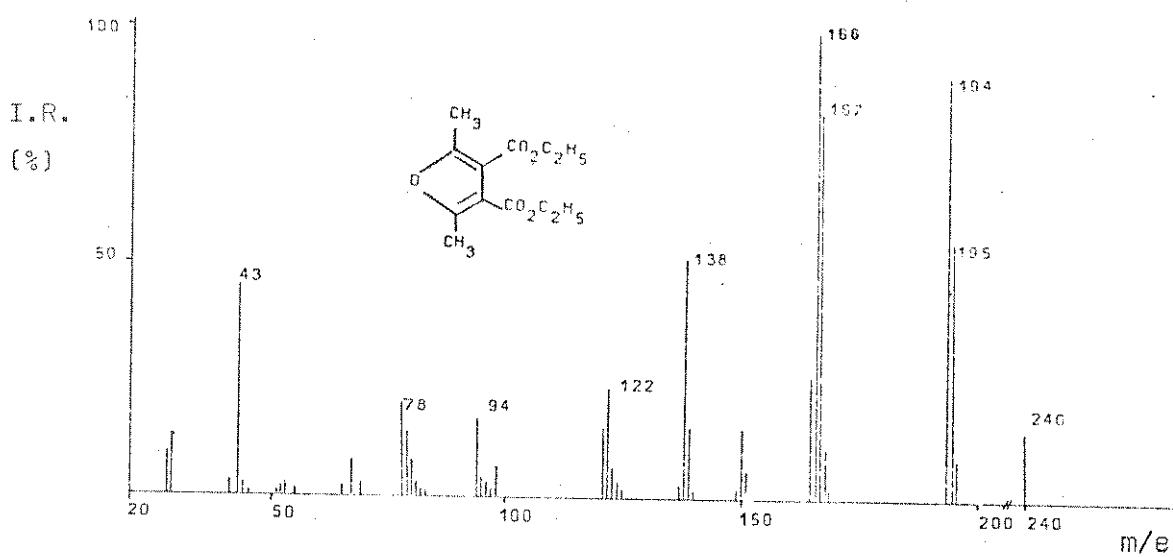
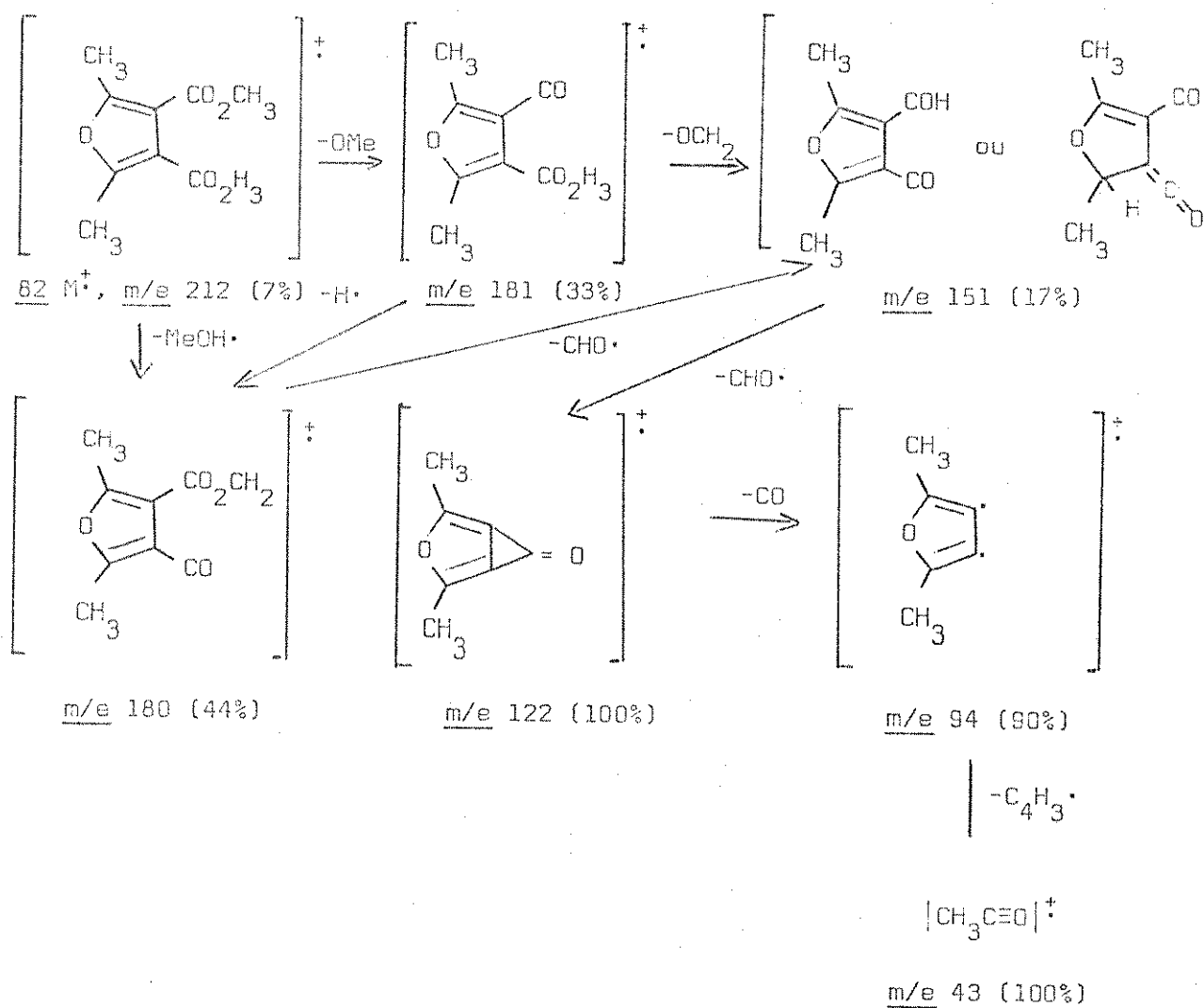
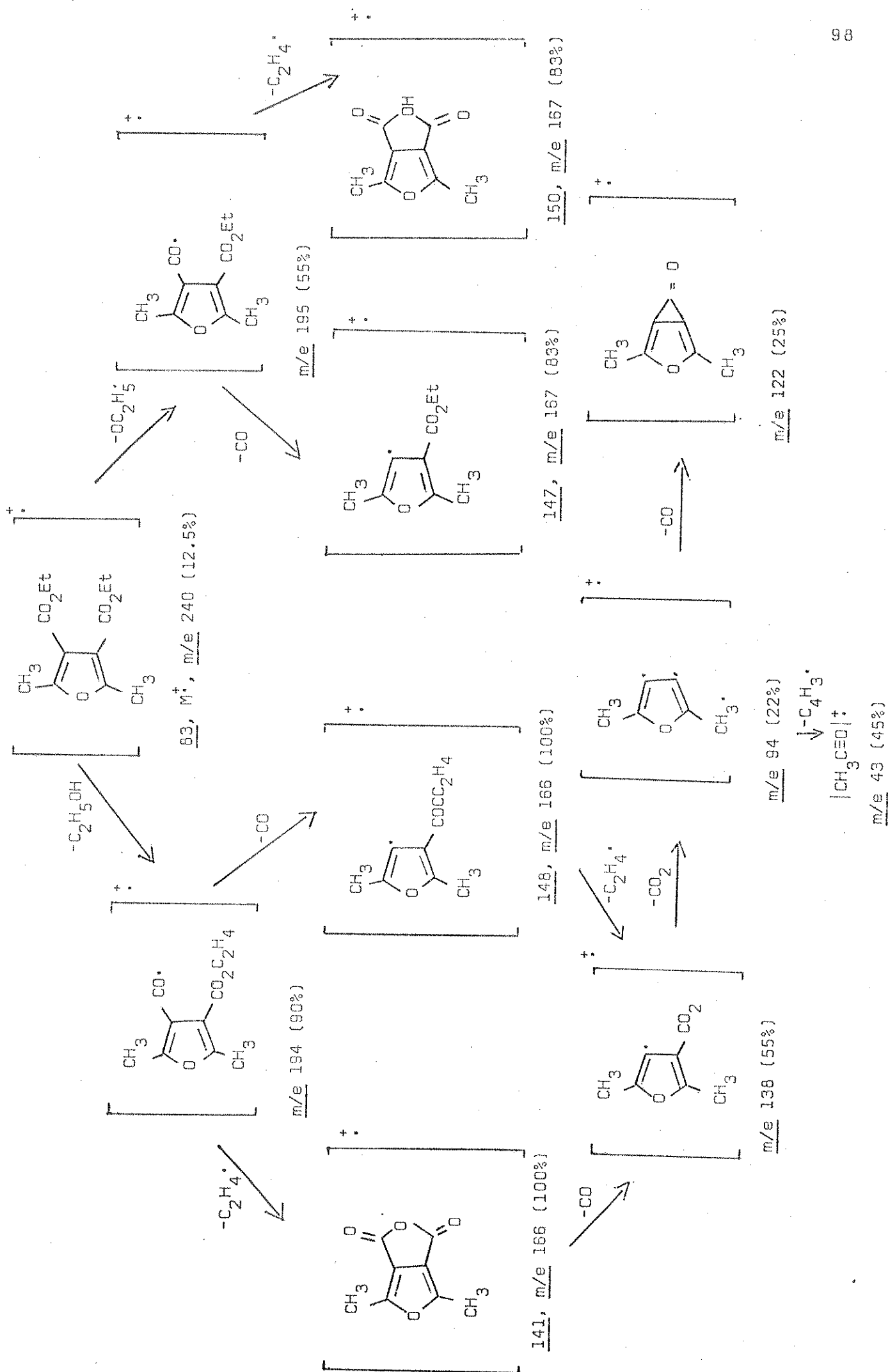
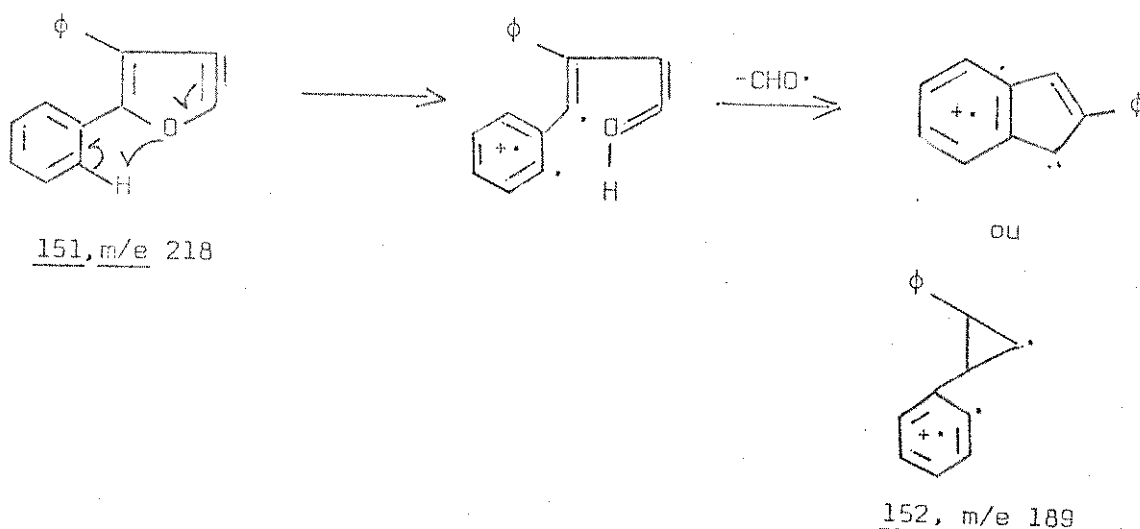


Fig. 44. Espectro de massa do éster dietílico do ácido 2,5-dimetil furano-3,4-dicarboxílico (83), 70 ev.



O fragmento a m/e 218 pode ser atribuído ao hetarino (151). O fragmento a m/e 189 pode também ser atribuído ao ion ciclopropenila 152 onde há perda de $\text{-CHO}\cdot$ do fragmento m/e 151.



No entanto, o éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxílico (85), sob impacto eletrônico se fragmenta de maneira totalmente diferente comparado com o diéster desidratado 84. O seu espectro de massa está apresentado na figura 50 e uma possível fragmentação foi proposta no esquema 41. Os principais fragmentos apresentados pelo espectro de massa do composto foram $M^+ - 18$ (m/e 336), $M^+ - 59$ (m/e 295), $M^+ - 91$ (m/e 263), $M^+ - 138$ (m/e 216), $M^+ - 149$ (m/e 205), $M^+ - 166$ (m/e 188), $M^+ - 170$ (m/e 184), $M^+ - 197$ (m/e 157), $M^+ - 233$ (m/e 121), $M^+ - 249$ (m/e 105 pico base), $M^+ - 277$ (m/e 77). No diéster 85 temos maior participação dos prótons do grupo fenila. O pico base correspondeu ao ion m/e 105 que pode ser resultante da quebra da ligação $C_{(2)}-O$ e $C_{(4)}-C_{(5)}$. Os fragmentos apresentados no espectro do composto 85 mostram ser resultantes da abertura do anel furânico, que sob rearranjo, vai dar os ions ciclopropenilas substituídas, esquema 41.

Continuando com o estudo de espectrometria de massa dos derivados dicarboxílicos do furano examinamos o espectro de massa

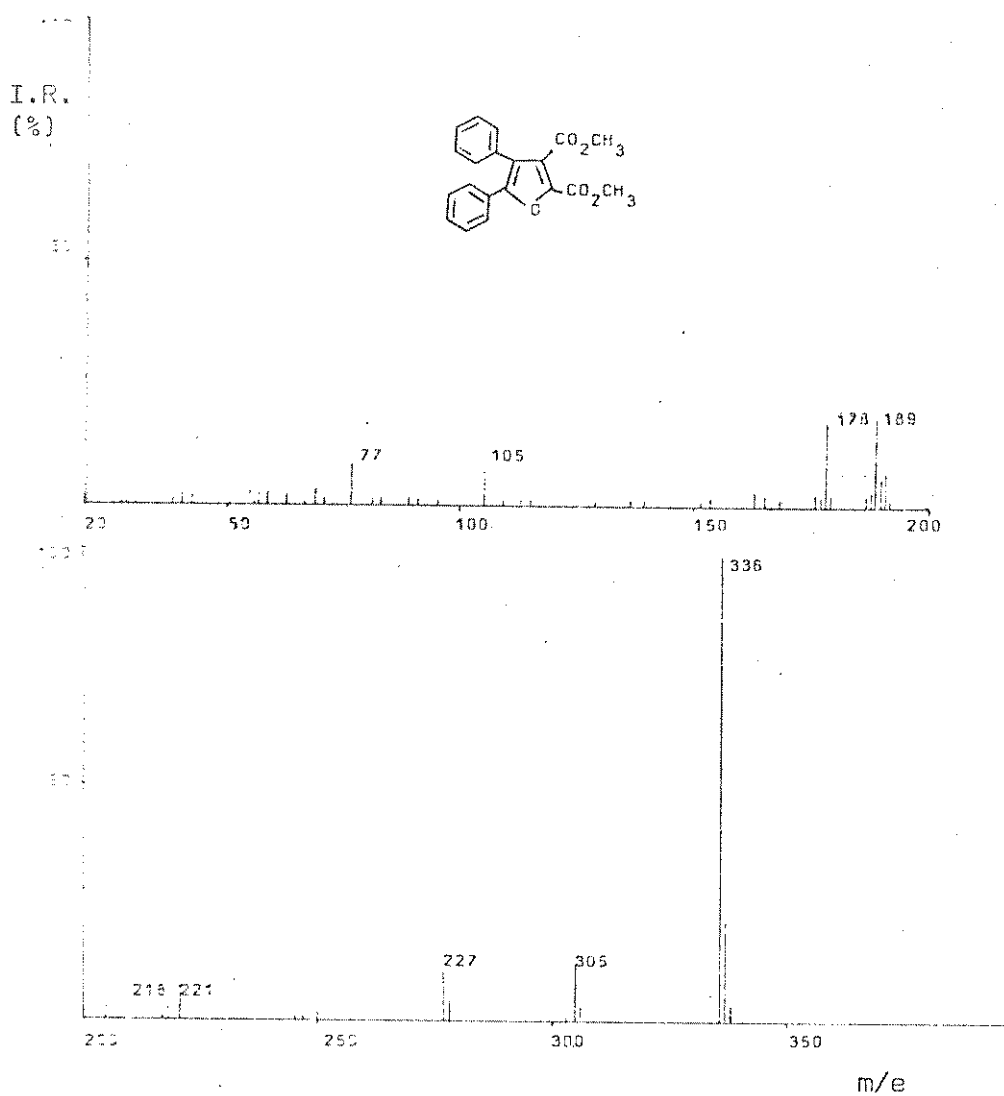
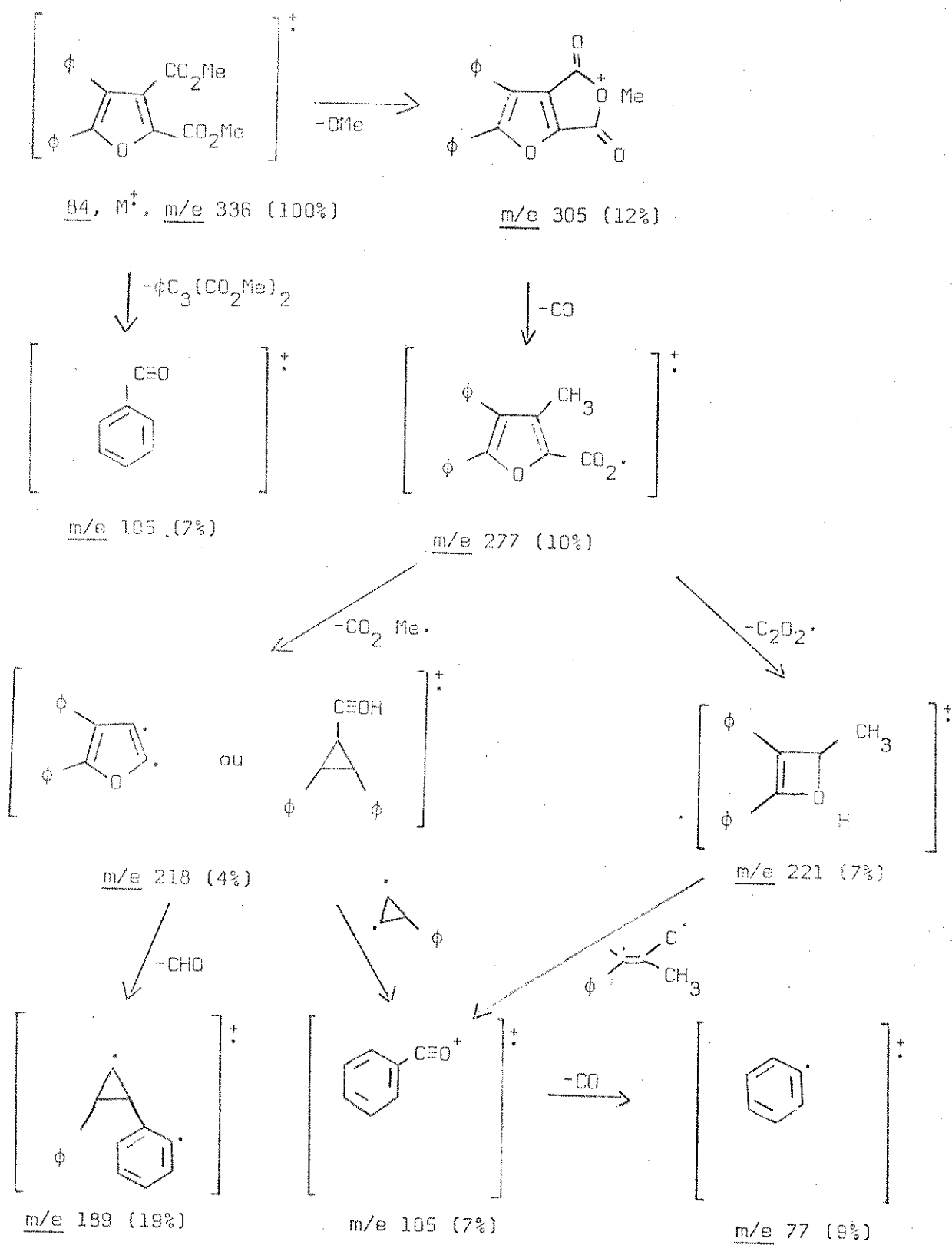


Fig. 52. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (84), 70 ev.

Esquema 40



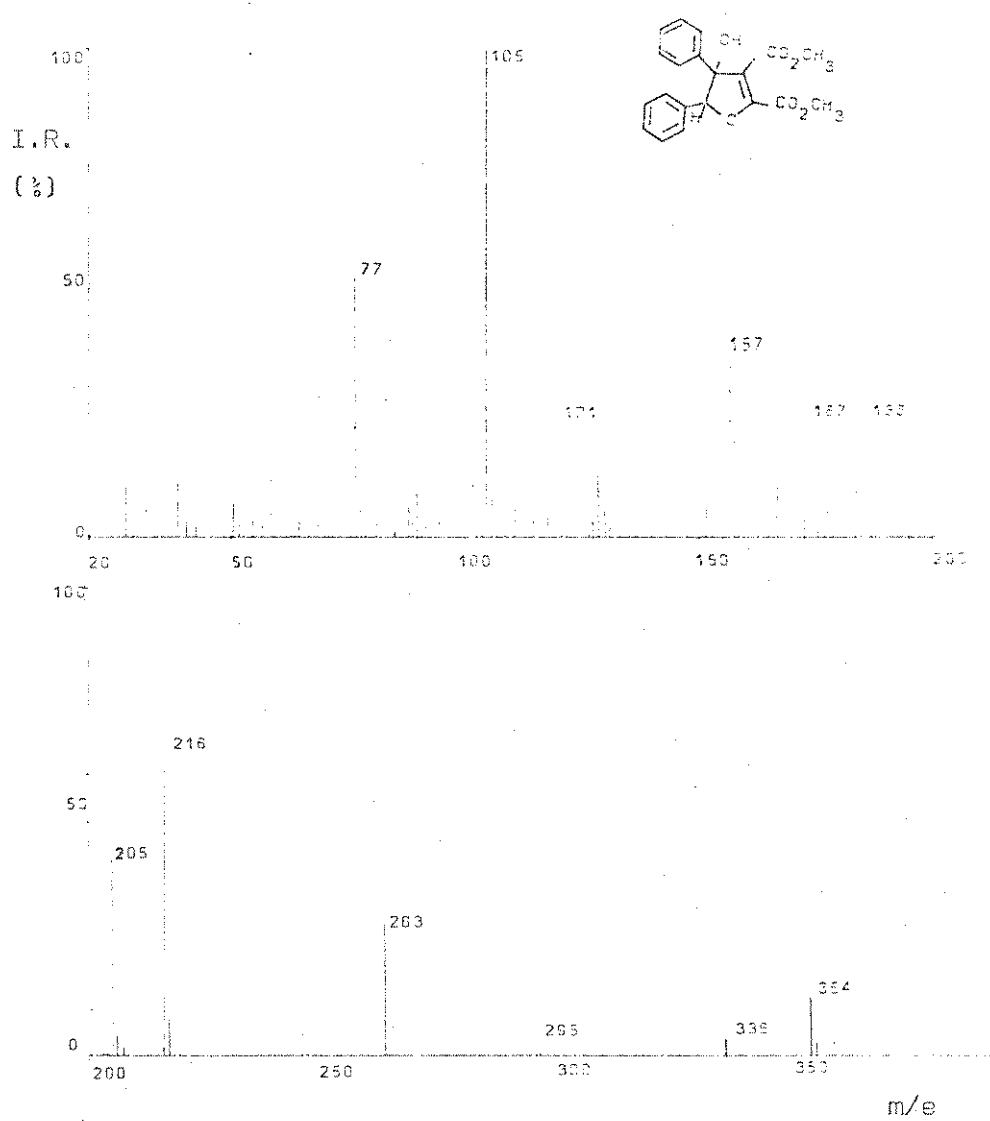
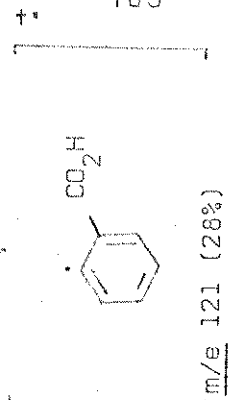
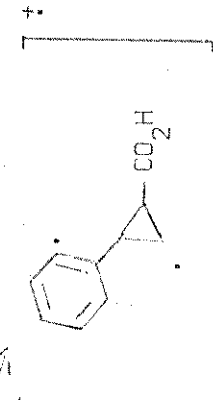
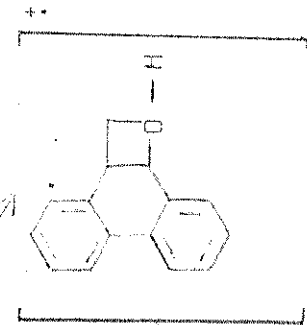
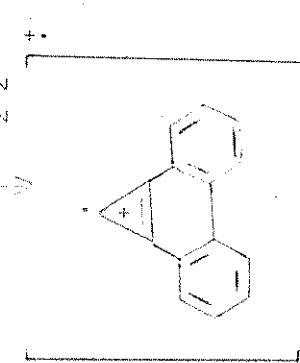
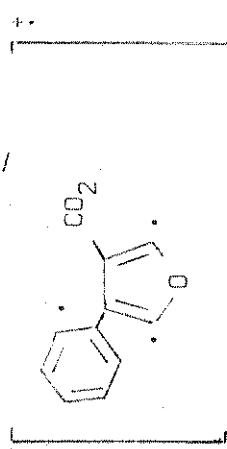
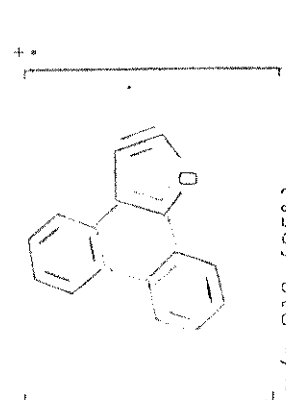
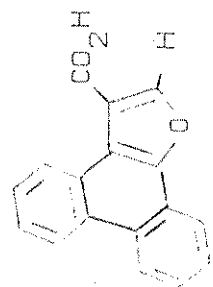
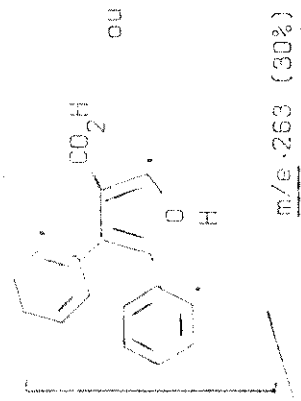
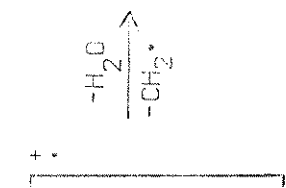
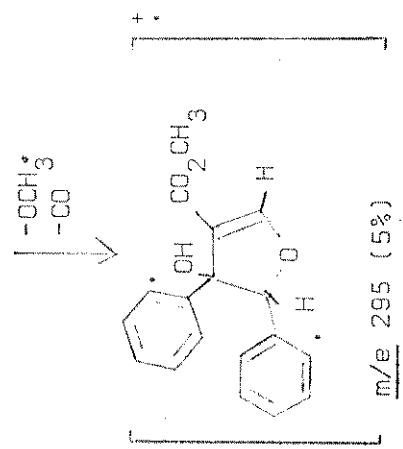
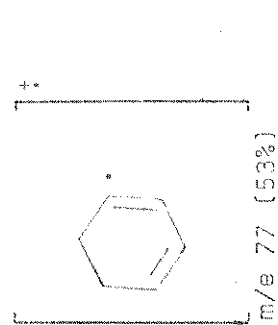
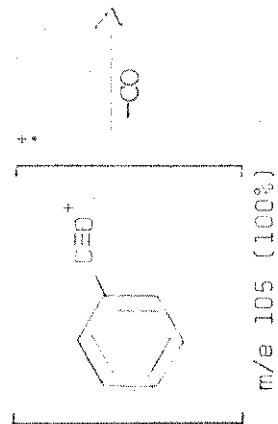
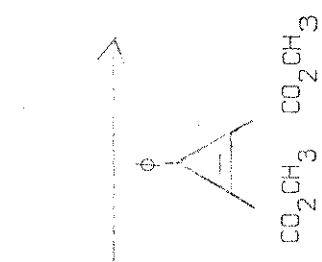
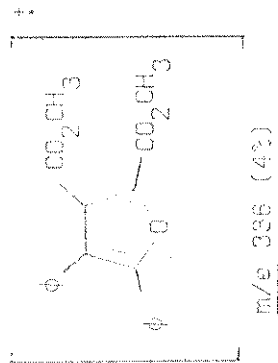
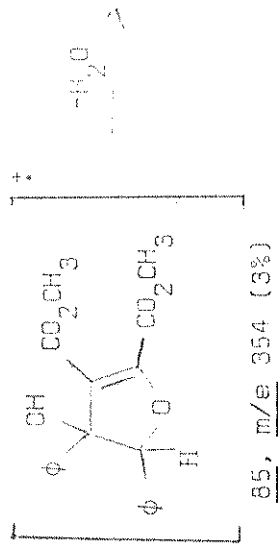


Fig. 50. Espectro de massa do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxílico (85), 70 ev.



do anidrido do ácido furano-3,4-dicarboxílico (75, Fig. 39) que apresentou como fragmentos principais M^+ (m/e 138 ion molecular), $M^+ - 44$ (m/e 94), $M^+ - 72$ (m/e 66), $M^+ - 100$ (m/e 38 pico base). Perda de CO_2 do ion molecular deu o fragmento m/e 94 (153) e as perdas de CO_2 e CO do pico m/e 66 (estrutura 154) produziu o ion fragmento m/e 38 que foi atribuído ao cation ciclopropenila semelhante a 132. As perdas de CO_2 e CO do ion molecular deste anidrido são fragmentações análogas aos do anidrido ftálico (7, Fig. 59, Esquema 42)^{3,4}.

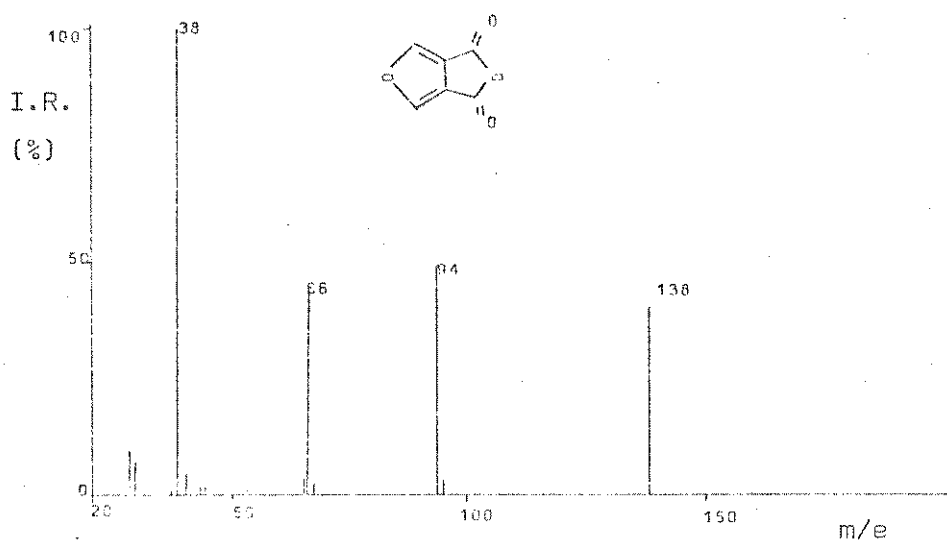
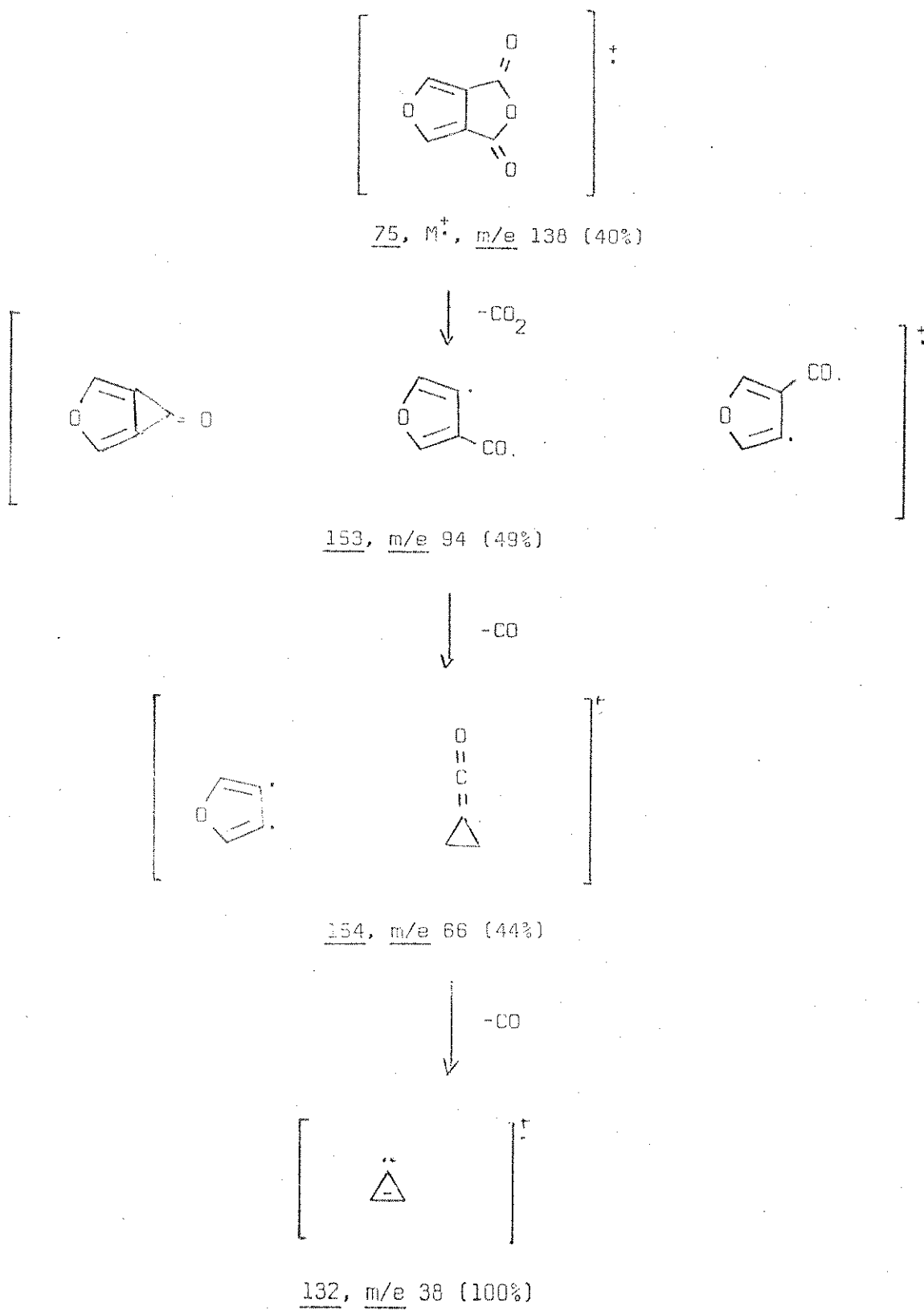


Fig. 39. Espectro de massa do anidrido do ácido furano-3,4-dicarboxílico (75), 20 ev.

Já o anidrido (80) formado entre uma das carboxilas do ácido furano-3,4-dicarboxílico e uma molécula de ácido acético apresentou um espectro de massa cujos fragmentos principais foram M^+ (m/e 198 ion molecular), $M^+ - 17$ (m/e 181), $M^+ - 59$ (m/e 139), $M^+ - 104$ (m/e 94), $M^+ - 155$ (m/e 43 pico base). Uma fragmentação para este composto está apresentado no esquema 43.

O anidrido 80 possui fragmentação diferente do anidrido

Esquema 42



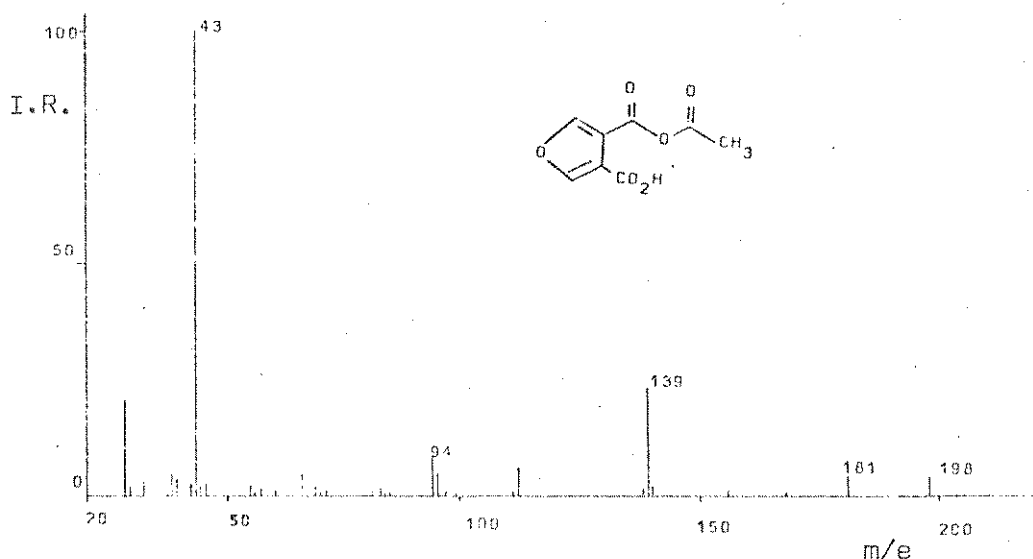
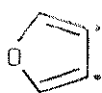


Fig. 40. Espectro de massa do composto 80, 70 ev.

75. O fragmento a m/e 139 pode ser atribuído a perda de um grupo acetila do ion molecular. O fragmento a m/e 94 é semelhante ao do anidrido 75 e o pico base m/e 43 é resultante da perda de $-C_6H_3O_4$ do ion molecular (Esquema 43).

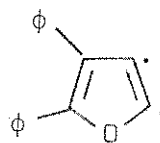
Se quisermos relacionar os fragmentos dos espectros de massa dos ácidos dicarboxílicos do furano e seus correspondentes esteres dimetílicos e anidridos da mesma maneira que fizemos para os compostos derivados do benzo[b]tiofeno (Tabela 10) veremos que, (no discorrer da discussão anteriormente feita) o anel heterocíclico furano está mais propenso à abertura do que a formação de hetarinos, ou seja, fragmentos m/e 66 (estrutura 155), m/e 94 (estrutura 156), m/e 218 (estrutura 218).



155, m/e 66

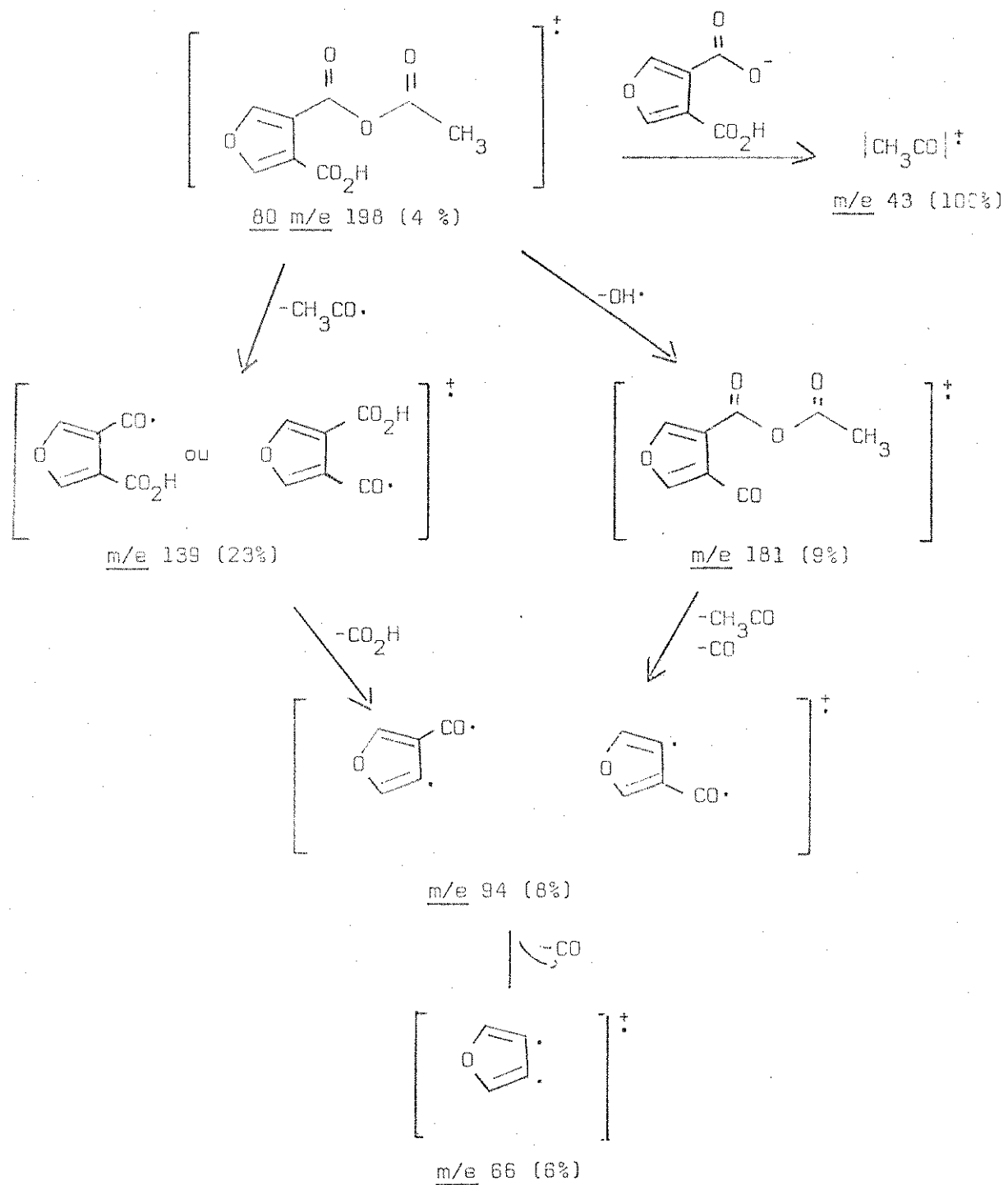


156, m/e 94



157, m/e 218

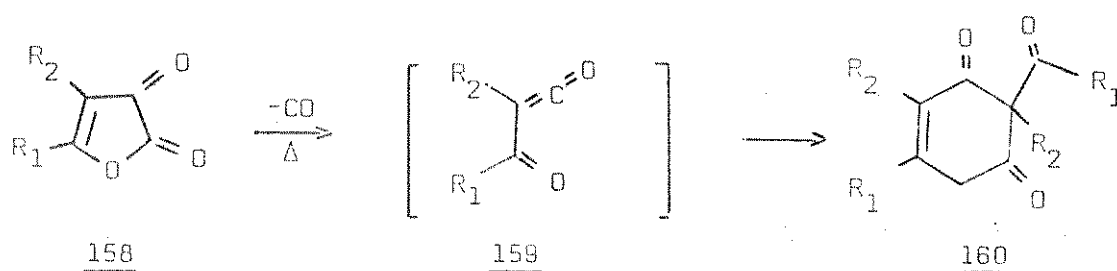
Esquema 43



V. FURANODIONAS: ESPECTROMETRIA DE MASSA E PIRÓLISE

A espectrometria de massa das 2,3-furanodionas (158), isômeros topológicos do anidrido maleico, foi estudada por Murai, Hasegawa e Sonoda⁵⁰. Os espectros de massa destes compostos apresentaram um pico base a $M^+ - 28$ indicando perda predominante de monóxido de carbono do ion molecular. Por outro lado, a decomposição térmica destes compostos indicaram perda fácil de monóxido de carbono, resultando na formação de compostos piranodionas (160) via ciclodimerização ($4\pi + 2\pi$) dos intermediários α -oxocetenos (159) segundo o esquema 44.

Esquema 44



Embora já descrito na literatura⁵¹, fizemos o estudo do espectro de massa do composto 86 com a finalidade de confirmar o pico base a m/e 120 e ao mesmo tempo comparar a sua fragmentação com o seu isômero anidrido ftálico (7) e também com a furanodiona 87 por nós preparada. O espectro de massa deste composto apresentou como fragmentos principais $M^+ - 28$ (m/e 120 pico base), $M^+ - 56$ (m/e 92), $M^+ - 84$ (m/e 64), $M^+ - 85$ (m/e 63), $M^+ - 110$ (m/e 38). A fragmentação proposta para o composto 86 está apresentada no esquema 45.

É interessante notar que o espectro de massa de 86 seja completamente diferente do espectro do anidrido ftálico apesar das estruturas serem bastante semelhante. Assim, no caso do anidrido

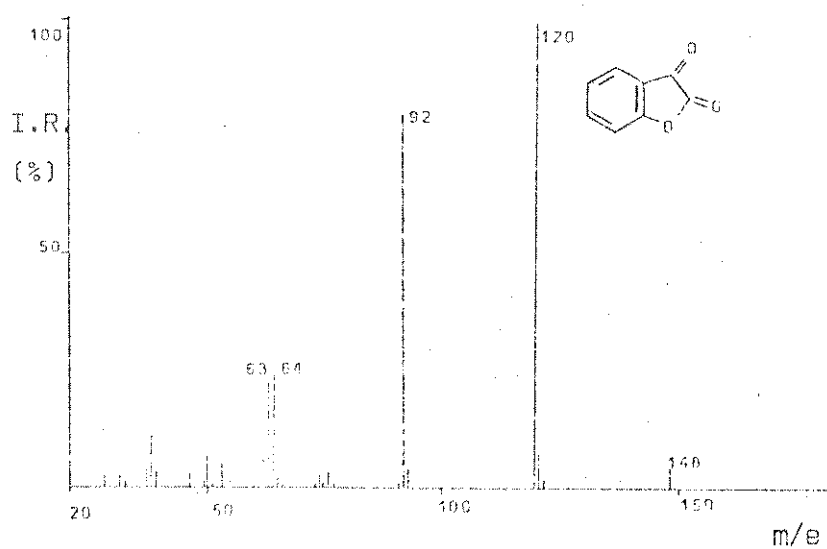
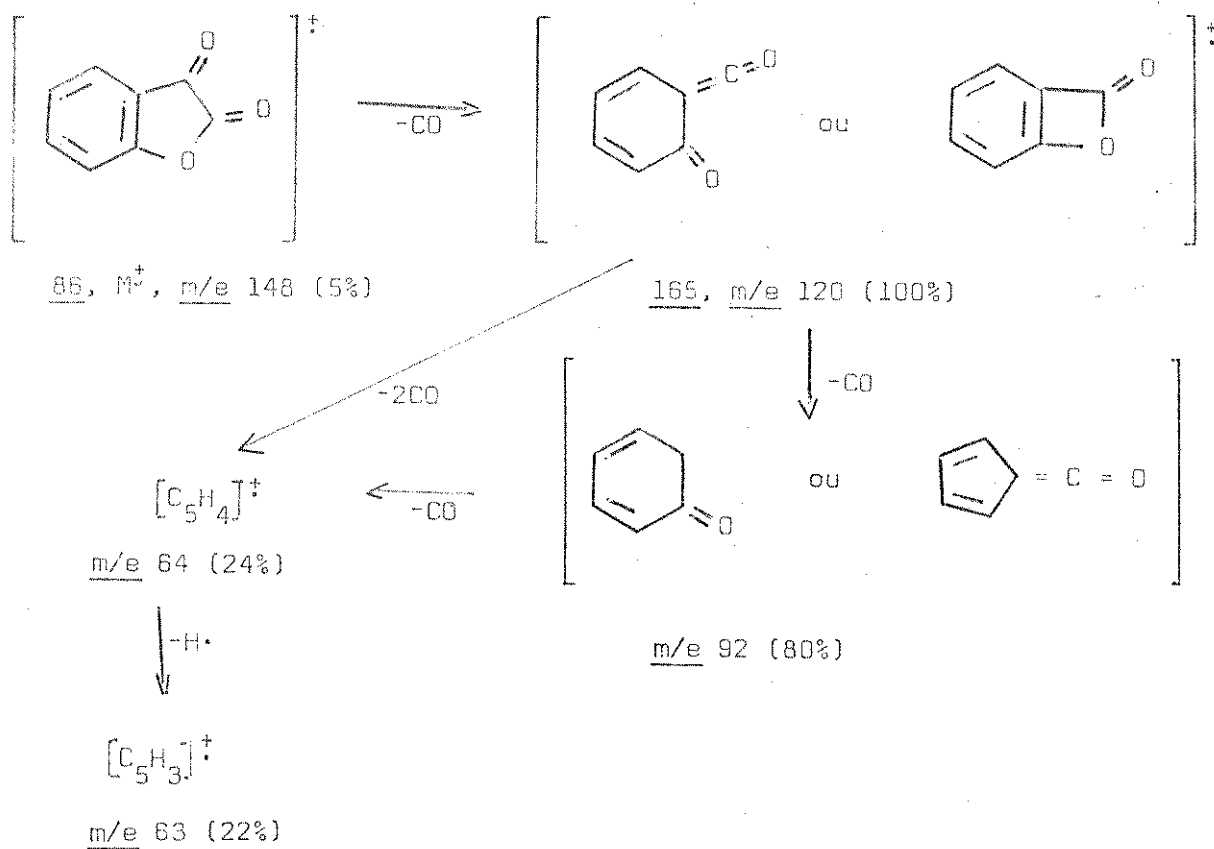


Fig. 4. Espectro de massa da benzofurano-2,3-diona (86), 70 ev.

Esquema 45



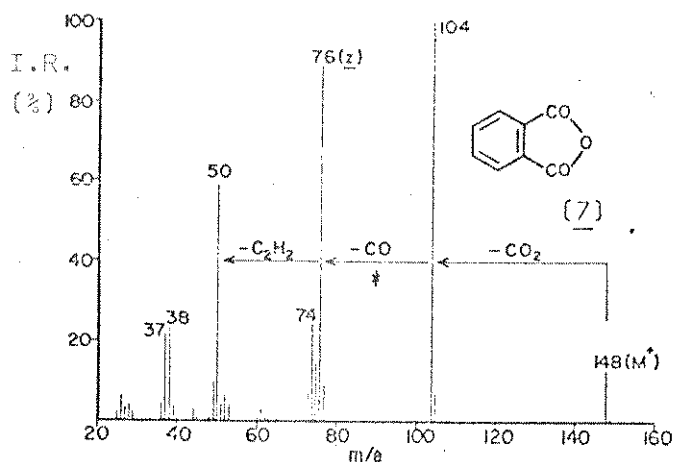
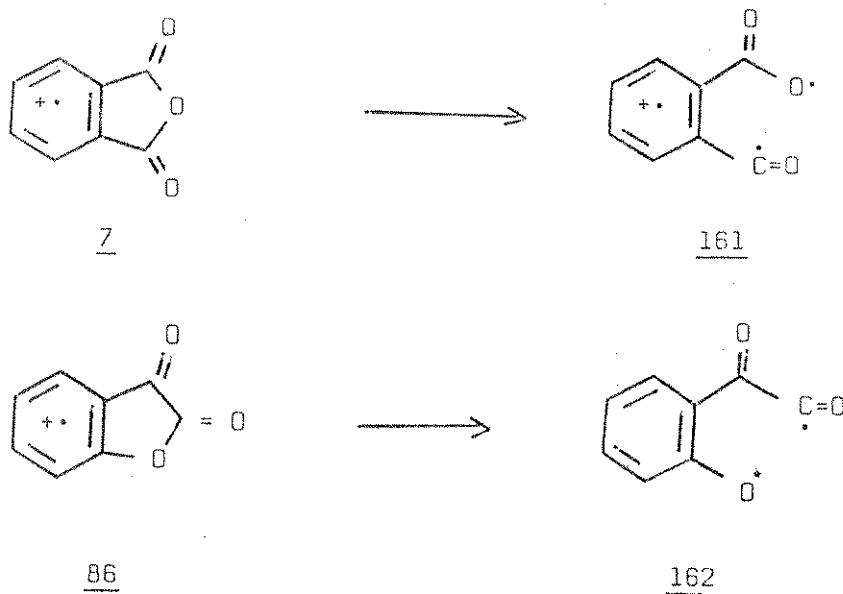


Fig. 59. Espectro de massa do anidrido ftálico (7), 70 ev.

ftálico o pico base resulta da eliminação de CO_2 , mas para o composto 86 o pico base corresponde a perda de monóxido de carbono e não apresenta evidência no espectro da perda de dióxido de carbono. A razão possível para esta diferença é que a ligação que sofre ruptura no ion molecular é provavelmente a ligação lactônica em ambos os casos. O resultado de tal ruptura dará intermediários correspondentes à estruturas 161 e 162. Uma delas tem a possibilidade de perder CO_2 ou CO (161), o outro (162) pode perder somente CO .



O espectro de massa da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87, Fig. 6) é semelhante ao da benzofurano-2,3-diona. Os principais fragmentos foram $M^+ - 28$ (m/e 170), $M^+ - 56$ (m/e 142), $M^+ - 84$ (m/e 114), são devidos as perdas sucessivas de CO do ion molecular. Uma possível fragmentação para este composto está proposto no esquema 46.

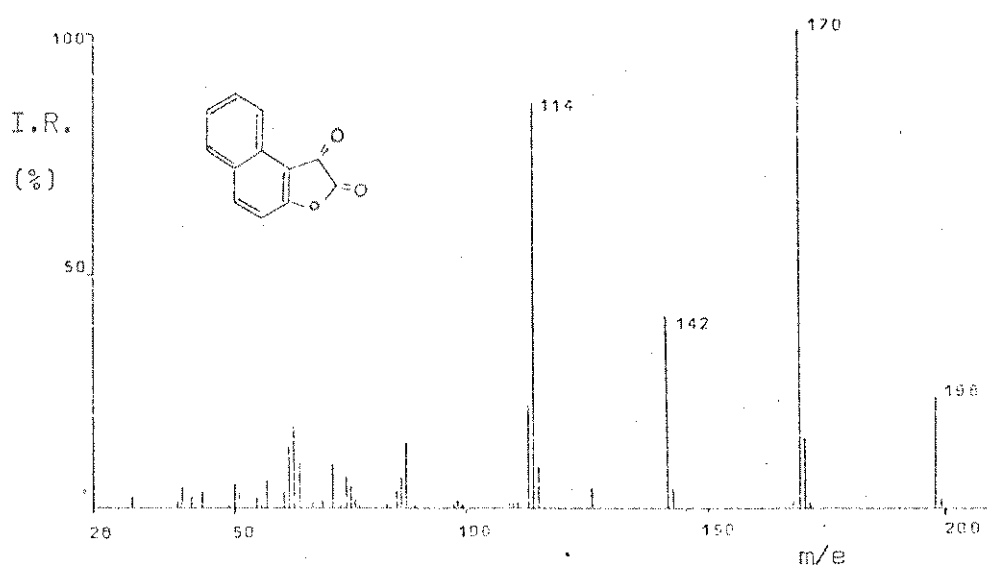
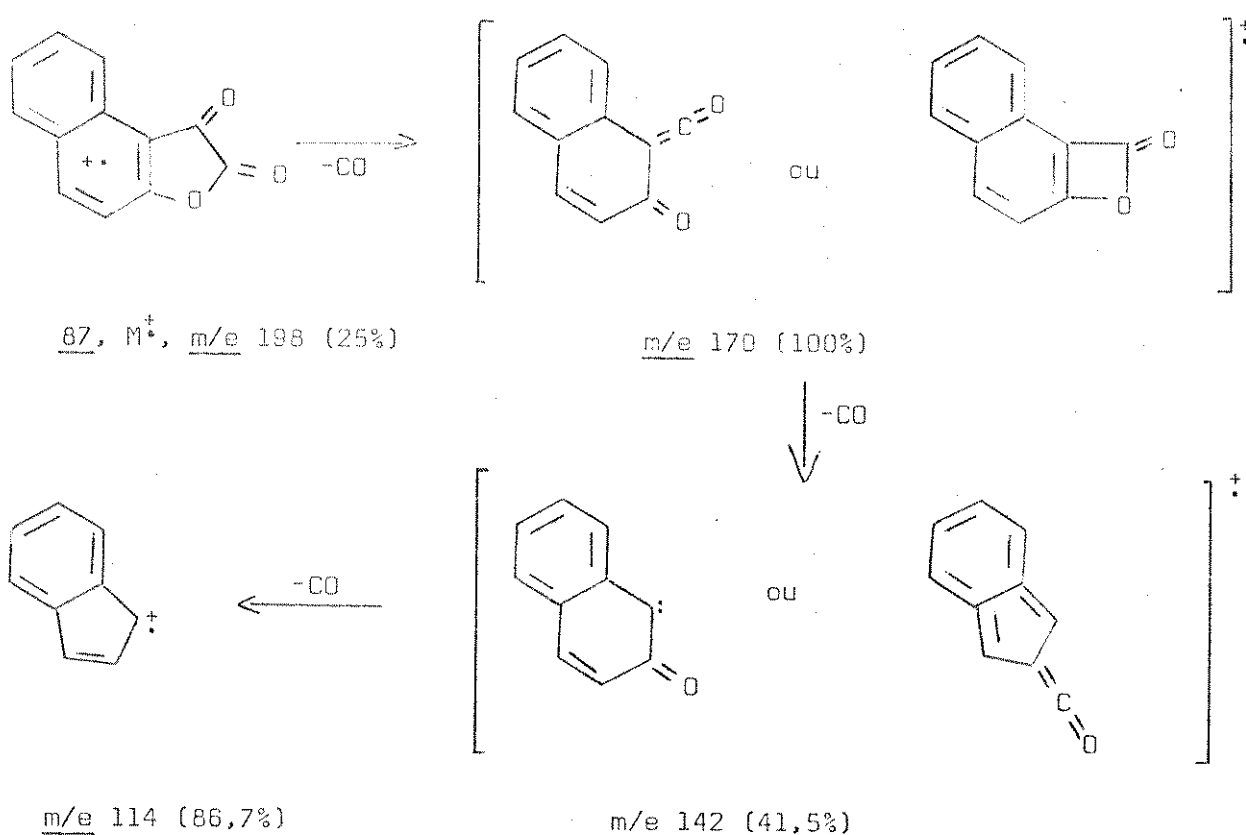


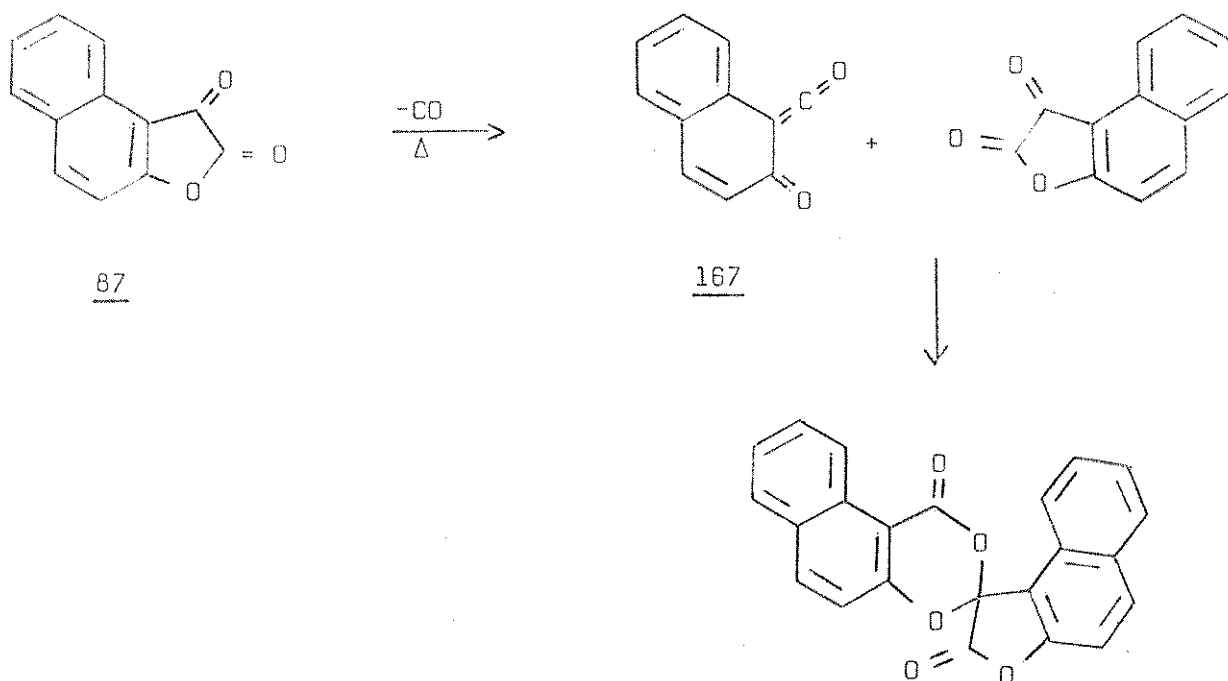
Fig. 6. Espectro de massa da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87), 70 ev.

Esquema 46



A decomposição térmica da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87) em ampola fechada a baixa pressão e a temperatura de 190° obtivemos um produto sólido (amarelo) muito pouco solúvel e com alto ponto de fusão ($203.6-205.4^{\circ}$). Seu espectro de infravermelho (Espectro 26) apresentou absorções devido aos estiramentos $C=O$, (diferente do composto de partida 87 Espectro 2) e o espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 56) apresentou sinais complexos na região do aromático (δ 9.6-7.4), tivemos dificuldade na obtenção deste espectro porque o composto é bastante insolúvel. Seu espectro de massa (Fig. 57) apresentou um ion molecular a m/e 368 e sua fragmentação está proposta no esquema 49. A análise elementar deste composto apresentou resultados satisfatórios para a fórmula $C_{23}H_{12}O_5$. Diante destes dados podemos propor que o composto (168) resultante da pirólise da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87) seja formado através de uma cicloadição ($4\pi + 2\pi$)⁵⁰ entre um intermediário α -óxoaceteno (167) e uma molécula de 87 como mostrado no esquema 50.

Esquema 50



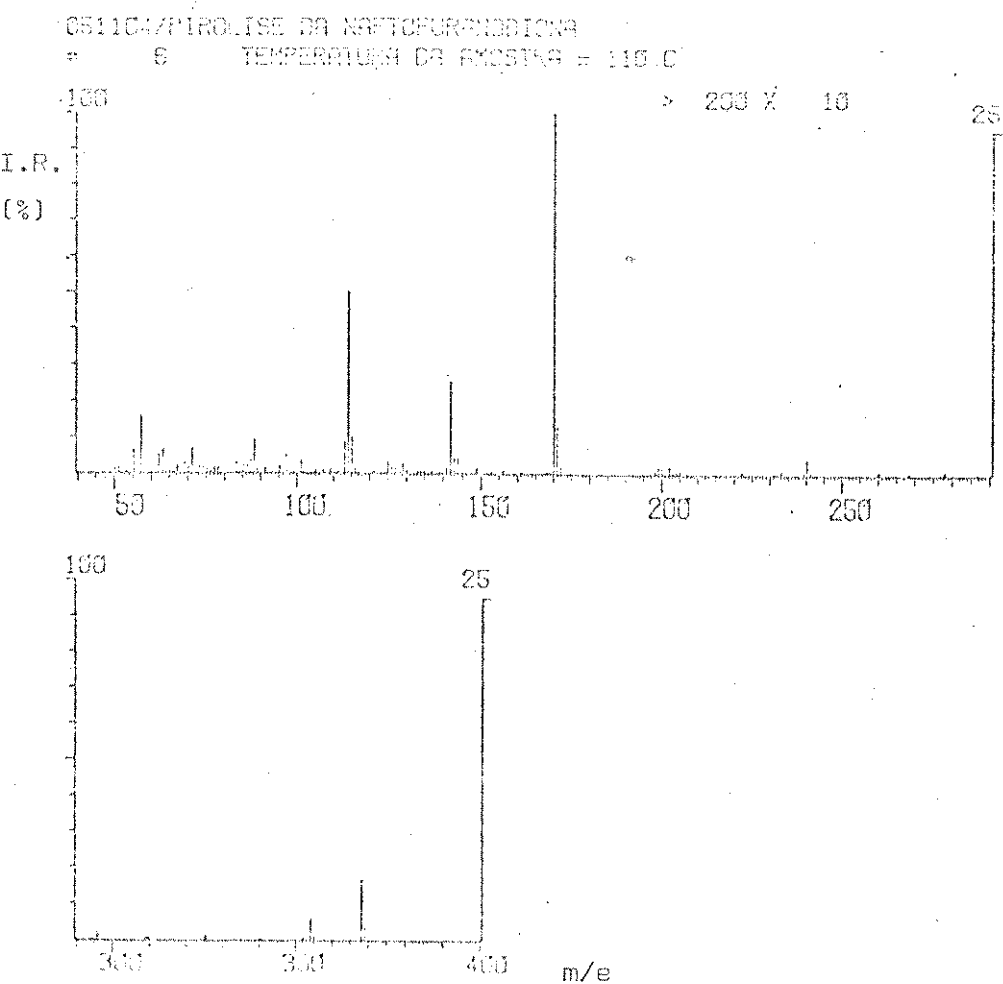


Fig. 57. Espectro de massa do composto espiro (168), 20 ev.

Embora o resultado da pirólise indique que a fragmentação térmica provavelmente siga o mesmo caminho que o observado no espectro de massa no composto 87, achamos que uma comparação direta não pode ser feita devido ao fato que a pirólise foi feita na fase condensada. E que comparações mais coerentes seriam feitas se a pirólise fosse feita na fase de vapor (termólise rápida sob vácuo).

Esquema 49

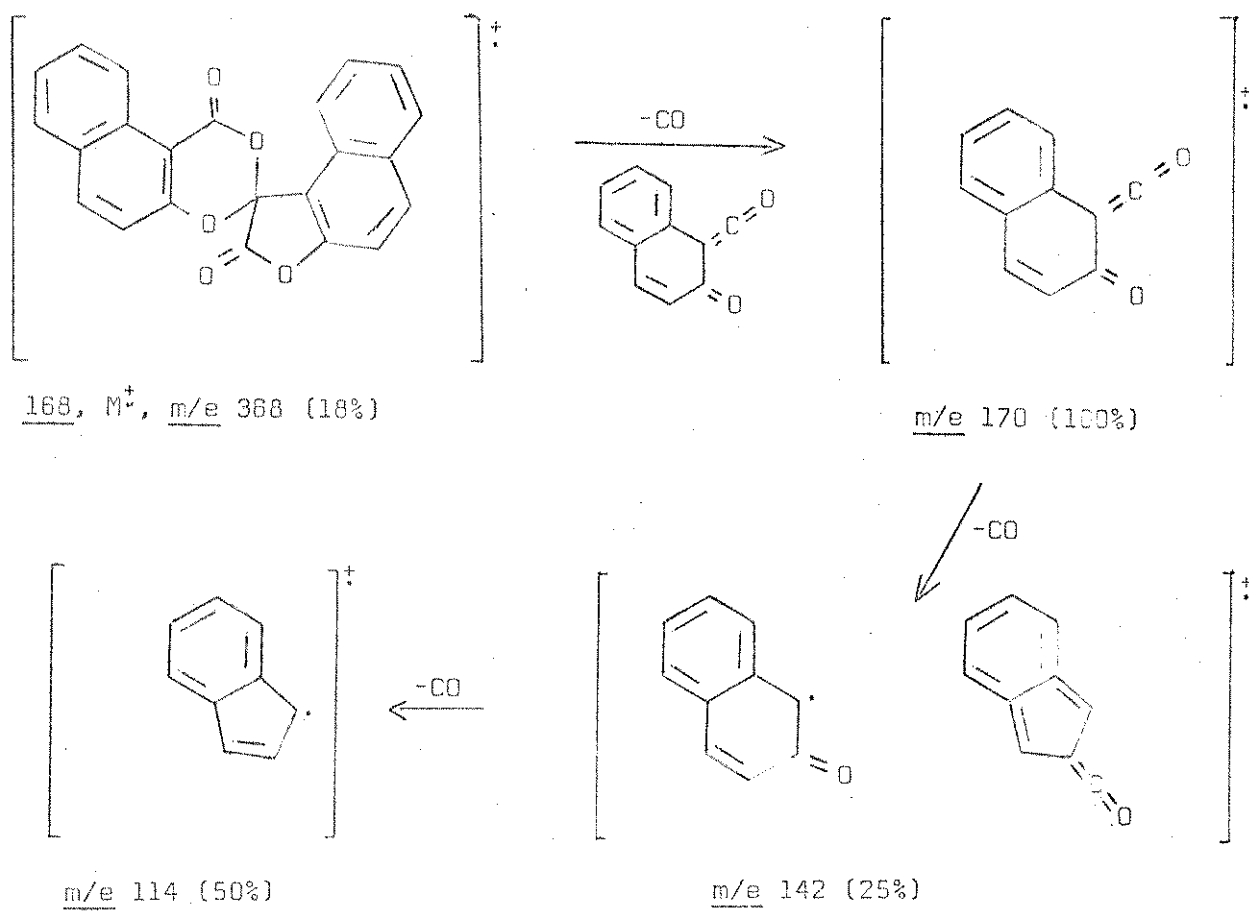




Fig. 60. Espectro de ultravioleta do composto espiro (168) em etanol.

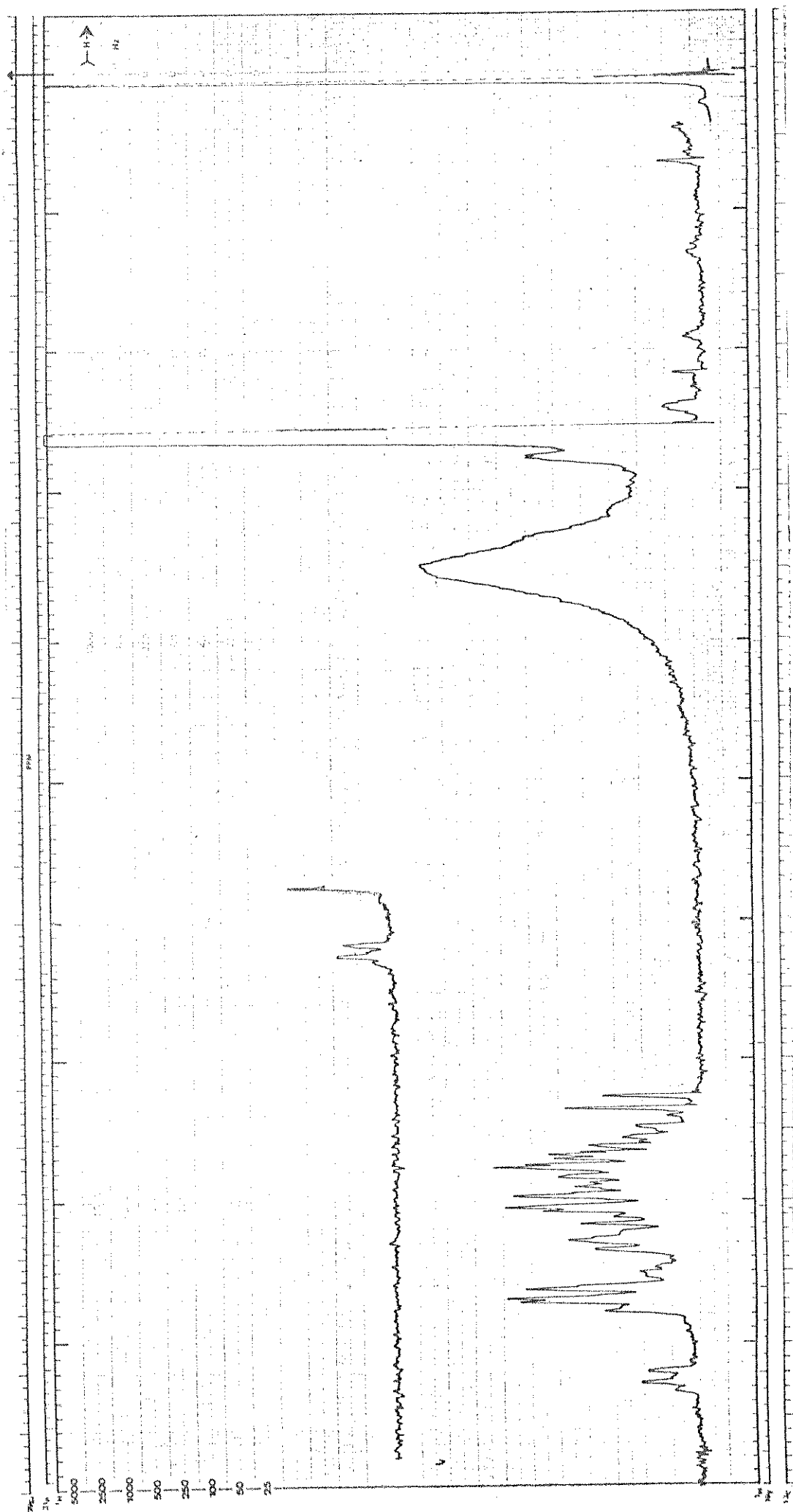


Fig. 56. Espectro de r.m.p. do composto espiro (168) em (D₃C)SO₃.

VI. PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão foram determinados nos aparelhos Mettler PF-5 acoplado com PF-52 que não sofreram correções e Thomas Unimelt modelo 6424-H10, corrigido.

Os espectros de absorções na região do infravermelho (i. v.) foram obtidos num instrumento da Perkin-Elmer modelo 337. Em geral os espectros foram obtidos através de pastilhas de brometo de potássio (1 mg de composto para 100 mg de KBr). Foram utilizados como referências, as absorções de um filme de poliestireno (2850 e 1028 cm^{-1}).

Os espectros de ressonância magnética protônica (r.m.p.) foram obtidos nos instrumentos da Varian Associates T-60 e XL-100. Foram utilizados solventes deuterados ou tetracloreto de carbono como indicado em cada caso. Os deslocamentos químicos foram registrados em p.p.m. tendo o tetrametilsilano como referência (TMS=0). As letras s, d, t, q e m foram designadas para expressar bandas simples, duplas, triplas, quadruplas e múltiplas, respectivamente.

Os espectros de massa de baixa resolução foram obtidos nos espectrometros de massa MAT 311A de tipo dupla focalização com a geometria inversa de Nier-Johnson e o Finnigan modelo 1015 S/L, tipo quadrupolo.

A análise elementar foi obtida no laboratório de Microanálise da Universidade de São Paulo (USP).

Na cromatografia gasosa acoplada ao espectrometro de massa (CG-EM), utilizou-se o espectrometro de massa Finnigan modelo 1015 S/L, acoplado com o cromatógrafo de gás Finnigan modelo 9500. A aquisição de dados e processamento foram realizados com um sistema de computação Finnigan modelo 6100. As colunas utilizadas no cromatógrafo de gás foram: coluna FID, OV-17, 3% em suporte de cro

matografia a gás 60/80 e a coluna do espectrometro de massa OV-17, 3% em suporte de cromatografia de gás 60/80. Ambas as colunas com comprimento de 2 mts por 2 mm de diâmetro. As colunas foram calibradas para operarem entre 150 e 260°. A interfase consistiu num separador a jato de vidro em um estágio, mantido aproximadamente de 20° acima da temperatura da coluna. A pressão da fonte iônica foi de 1.5×10^{-5} torr e a energia dos elétrons 70 ev. O gás transportador foi o Hélio (White Martins), fluxo de 30 ml/min.

As cromatografias em coluna foram feitas utilizando-se sílica gel G ou H da Carlo Erba ou Merck. O diâmetro e o comprimento das colunas de vidro utilizadas variaram de acordo com a quantidade de adsorvente e substância a ser cromatografada. As cromatografias em camada delgada foram realizadas utilizando-se um espalhador da Quikfit e sílica gel G ou H suspensa em água destilada e distribuída em camadas de 0,25 ou 1,0 mm de espessura sobre placas de 20x5 cm e 20x20 cm e ativadas a 110°. Essas cromatografias foram reveladas por irradiação de uma lâmpada de ultravioleta Gelman-Camag (254 e 360 nm) ou vapores de iodo ressublimado.

Os reagentes e solventes utilizados foram produtos analiticamente puros das marcas Carlo Erba, Fischer, Estman, Aldrich e Merck.

Preparação da benzofurano-2,3-diona¹⁶ (86)

Em 50,0 ml de uma solução de hidróxido de sódio 2,04 N (quente) foram adicionadas 1,56 g (10,7 mmoles) de isatina (89). Esta solução foi fervida por dez minutos e a seguir a ela adicionada 4,8 g (0,06 moles) de nitrito de sódio e foi esfriada a temperatura de 0°. Uma solução de ácido sulfúrico (8,5 ml de ácido sulfúrico concentrado em 144,0 ml de água) foi colocada em um béquer

e a seguir em um banho de gelo com sal grosso. Na solução de ácido sulfúrico foi adaptada um agitador mecânico e a temperatura desta solução foi controlada a -3° com gelo seco. A solução de isatina (89) foi adicionada na solução de ácido sulfúrico durante uns quinze minutos não deixando a temperatura subir acima de 5° , e tomando o cuidado para não evoluir muito óxido de nitrogênio. A solução resultante onde encontramos o ácido isatínico diazotizado, foi adicionada em pequenas porções à uma suspensão de 2 g de uma liga de bronze de cobre em pó em 10.0 ml de água (em ebulição). A pós ter adicionado metade da solução de ácido isatínico diazotizado, adicionou-se mais 1 g de bronze de cobre, e quando três quartos da solução de ácido isatínico diazotizado foi adicionado, a última uma grama de bronze de cobre foi introduzida. A reação foi esfriada a temperatura ambiente e em seguida filtrada do sólido. O filtrado foi submetido a extração por três vezes com acetato de etila (80,0 ml cada vez). O extrato foi concentrado por destilação do solvente, produzindo um óleo amarelo que foi submetido a uma corrente de ar quente (100°) por dez minutos. O óleo amarelo foi destilado a pressão reduzida (1 a 2 mm de Hg), usando como banho aquecedor óleo de silicone. Até a temperatura do banho atingir 70° , foi destilado impurezas. Depois aumentou-se a temperatura do banho para 130° e a benzofurano-2,3-diona foi destilada ($108-113^{\circ}$) como um óleo claro que solidificou no condensador. Após cristalização em benzeno seco (quente), o sólido foi secado a vácuo. O rendimento foi de 2,0 g (13,5 mmoles, 20%).

p.f.: 128° (lit.¹⁶ $129-130^{\circ}$)

i.v. (Espectro 1): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 1840, 1750 (C=O.), 1630, 1470 (C=C aromático), 1240, 1190, 1150 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 3): (CDCl_3 -TMS) δ 7.62 (4H, m, aromático);

e.m. (Fig. 4): m/e 148 (4,6%), 120 (100%), 92 (80%), 54 (24,6%), 38 (11,3%).

Preparação da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2²⁰ (87)

Em um balão de 250 ml foram colocados 18,0 g de β -naftol (0,12 moles) em 50,0 ml de sulfato de carbono. Em seguida foram adicionados lentamente sob agitação 11,3 ml de cloreto de oxalila (0,13 moles), a reação foi bastante exotérmica e liberou ácido clorídrico. Após meia hora de agitação depois que todo ácido clorídrico foi liberado, adicionou-se 0,7 g (5,2 mmoles) de cloreto de alumínio. Precipitou-se um sólido amarelo que sob cristalização em benzeno quente, produziu 13,5 g (58,3% de rendimento) da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87).

p.f.: 184-185° (lit.²⁰ 180-181°).

i.v. (Espectro 2): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3050 (C-H), 1800, 1690 (C=O), 1240, 1220, 1185, 1110 (CO-C-C).

r.m.p. (Fig. 5): [$\text{SO}(\text{CD}_3)_2$ -TMS] δ 9.2-7.4 (próton aromático).

e.m. (Fig. 6): m/e 198 (24,7%), 170 (100%), 142 (41,5%), 114 (86,7%).

Preparação do ácido acetileno dicarboxílico⁴⁴

Numa solução de 30,4 g (0,02 mmoles) do sal monopotássico do ácido acetileno dicarboxílico foram adicionados aos poucos, 30,0 ml de ácido sulfúrico concentrado e deixou-se à temperatura ambiente durante vinte minutos. A mistura da reação foi extraída com éter por quatro vezes (120,0 ml de cada vez). Os extratos de

éter combinados foram deixados em sulfato de sódio anidro por várias horas. Para remover o sulfato de sódio foi feito uma filtração e a seguir evaporou-se o solvente. O sólido branco obtido foi deixado no dessecador com ácido sulfúrico concentrado por dois dias. Obteve-se 21,2 g (95% de rendimento) de um produto cristalino branco, o ácido acetileno dicarboxílico.

p.f.: 175-176 decompõe (lit.⁴⁴ 175-176 decompõe).

Preparação do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (68)

Em 150,0 ml de acetato de etila foram adicionados 7,9 g (7 mmoles) de ácido acetileno dicarboxílico e 7,2 ml (7,2 mmoles) de tiofenol e deixado à temperatura ambiente durante 14 dias em recipiente fechado. Precipitou-se da reação 2,2 g de um sólido amarelo. Ao determinarmos as propriedades físicas deste sólido notamos dois pontos de fusão. O primeiro a 58,0-58,5⁰ e o segundo a 235-240⁰. A mistura foi submetida a uma cromatografia de camada delgada que mostrou uma mancha a r_f 0,73 e parte da substância que não eluiu (em benzeno/éter 50%), como o composto esperado é bastante polar, tratamos de separar o composto de r_f 0,73 pelo método a seguir. Tomou-se 150 mg desta mistura que foram solubilizados em 5 ml de metanol e adicionou-se a esta solução, uma outra de bicarbonato de sódio (10%) até pH 10. Esta solução alcalina foi extraída por três vezes com éter (50,0 ml cada vez). Os extratos combinados foram deixados em sulfato de sódio e a seguir filtrado. O filtrado foi evaporado obtendo-se assim 21 mg de um sólido que funde a 58,0-58,5⁰. Os dados estão consistentes com a literatura como sendo o difenil dissulfeto^{28,43} (114).

p.f.: 58.0-58.5⁰ (lit.⁴³ 59-60⁰)

i.v. (Espectro 4): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 1580, 1480, 1440, 740 (aromático).

e.m. (Fig. 9) m/e 218 (47%), 154 (55%), 109 (100%), 65 (87%).

A solução alcalina foi trabalhada da seguinte maneira: adicionou-se lentamente a ela uma solução de ácido clorídrico (10%) até pH 2,5. A solução ácida resultante foi extraída com uma mistura de solvente (clorofórmio/metanol 5%) por três vezes (50,0 ml cada vez). Os extratos combinados foram secados com sulfato de sódio anidro e a seguir filtrado. O solvente foi evaporado e obteve-se 120 mg (80% de rendimento) do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (68).

p.f.: 254.8-254.9° (lit.²⁴ 245°).

i.v. (Espectro 6): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3500 (OH), 1680, 1260, 1245 (C=O).

r.m.p. (Fig. 10): $[(\text{D}_3\text{C})_2\text{CO-TMS}]$ δ 6.8-7.8 (4H aromático), δ 10.3, (2H, s, (largo) OH).

e.m. (Fig. 12): m/e 222 (97,9%), 161 (100%), 160 (24,9%), 132 (21,6%), 121 (23,8%), 89 (33,5%), 69 (30,5%), 57 (32,4%), 55 (37,3%), 41 (32,4%), 28 (25,9%).

Preparação do éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico²⁴ (78)

Em 25,0 ml de acetato de etila, foram solubilizados 1,42 g (0,01 moles) do éster dimetílico do ácido acetileno dicarboxílico e 1,1 g (0,01 moles) de tiofenol e deixados à temperatura ambiente por cinco dias, em recipiente fechado. O solvente foi eva-

porado e o óleo resultante foi cristalizado de metanol resultando 73 mg de cristais amarelos (2,9% de rendimento) do éster dimetílico do ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (78).

p.f.: 90-91° (lit.²⁴ 91°).

i.v. (Espectro 3): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 2970 (C-H), 1749, 1751 (C=O), 1285, 1260, 1220, 1170 (CO-OC).

r.m.p. (Fig. 7): (CDCl₃-TMS) δ 3.4, 4.2 (6H, s, CH₃), δ 7.3-8.3 (4H, m, aromático).

e.m. (Fig. 8): m/e 250 (68,7%), 219 (100%), 189 (13,3%), 176 (10,0%), 160 (100%), 138 (11,8%), 120 (14%), 89 (12,8%).

Preparação do anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico³³ (73)

O ácido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico¹² (68), 290,4 mg (1,02 mmoles) foi adicionado à 20,0 ml de cloreto de acetila e a seguir refluxado durante cinco horas. Após o refluxo e depois de esfriado a temperatura ambiente, o solvente foi destilado em um evaporador rotativo acoplado a uma bomba de vácuo, usando recipiente de segurança mergulhado em nitrogênio líquido. O sólido amarelo resultante foi lavado por três vezes com 50,0 ml de benzeno seco que foi retirado por evaporação. Este sólido amarelo foi submetido a uma purificação com carvão ativo, e a seguir cristalizado em benzeno (quente), que produziu cristais em forma de agulhas 133 mg (50% de rendimento) do anidrido benzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (73).

p.f.: 170.7-171.4° (lit.⁴² 171°)

i.v. (Espectro 11): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3100, 2950 (C-H), 1880, 1780 (C=O), 1270, 1170, 1155

(CO-O-CO).

r.m.p. (Fig. 31): $|\text{C}_6\text{H}_6\text{-TMS}|$ δ 6.95-7.74 (aromático).

e.m. (Fig. 32): m/e 204 (55.8%), 160 (100%), 132 (52.3%),
93 (21.6%).

Preparação do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69)

Em 150,0 ml de acetato de etila foram dissolvidos 11,3 g (0,06 moles) de p-bromotiofenol (109) e 8,5 g (0,06 moles) do ácido acetileno dicarboxílico (110) e deixados à temperatura de 60° durante vinte e quatro horas. A reação foi deixada esfriar à temperatura ambiente, e houve precipitação de um sólido amarelo que foi filtrado sob pressão reduzida e cristalizado em etanol diluído, obtendo-se 5,7 g (32% de rendimento) do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69).

p.f.: 239.6-240.7°.

i.v. (Espectro 7): $\nu_{\text{máx}}^{\text{Kbr}} (\text{cm}^{-1})$ 3500 (banda larga OH),
1700 (C=O), 1310, 1250, 1222 (CO-O).

r.m.p. (Fig. 13): $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{CO-TMS}]$. δ 8,23 (H s, H₇), δ 7,38 (H, s, H₆)

e.m. (Fig. 15): m/e 302 (100%), 300 (92,0%), 258 (46,0%),
256 (47,1%), 241 (65,5%), 239 (63,2%),
199 (12,8%), 132 (18,6%), 87 (28,7%), 69
(20,6%), 28 (37,9%).

Preparação do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79)

O ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79) 150,0 mg (0,5 mmoles) foi dissolvido em 18,0 ml de metanol e a esta solução foi adicionado 1,0 ml de ácido sulfúrico concentrado, e

a seguir refluxado por uma hora. Após esfriamento da reação à temperatura ambiente, adicionou-se água (100 ml) e benzeno (20 ml). Depois de separada a fase orgânica em um funil de separação, a mesma foi lavada com uma solução de carbonato de sódio (20 ml, 5%) para eliminar a acidez. Em seguida a fase orgânica foi lavada com água destilada (por três vezes), e secada com sulfato de sódio anidro e logo após filtrado, o solvente foi destilado a pressão reduzida. O sólido resultante foi cristalizado em metanol (quente) obtendo-se 82,0 mg (60% de rendimento) de cristais em formas de agulhas do éster dimetílico do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (79).

p.f.: 115.4-115.5°.

i.v. (Espectro 8): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 2950 (C-H), 1745, 1720 (C=O), 1260, 1230 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 16): (CDCl_3 -TMS) δ 7.6-8.2 (3H, aromático), δ 3.96, 3.91 (6H, d, CH_3).

e.m. (Fig. 17): m/e 330 (100%), 328 (94,7%), 299 (97,3%), 297 (96,0%), 132 (12,9%), 28 (25,0%).

Preparação do anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74)

Em 10,0 ml de cloreto de acetila foram colocados 150,0 mg (0,5 mmoles) do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico e a seguir refluxado por cinco horas. Após esfriar a reação à temperatura ambiente evaporou-se o solvente em evaporador rotativo acoplado a uma bomba de vácuo, usando recipientes de segurança imersos em nitrogênio líquido. O sólido resultante foi cristalizado em benzeno/éter (8:2) obtendo-se 70 mg (50% de rendimento) do ani-

drido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (74).

p.f.: 165°.

Esta preparação foi repetida substituindo o cloreto de a cetila pelo anidrido acético. O tempo de duração da reação foi de uma hora, e o anidrido 74 cristalizou do meio da reação. O rendimento desta reação foi de 54%.

p.f.: 165°.

i.v. (Espectro 12): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3080 (C-H), 1840, 1730 (C=O), 1263, 1170, 1155 (CO-O-C).

e.m. (Fig. 33): m/e 284 (72,3%), 282 (67,7%), 240 (98,4%), 238 (100%), 212 (41,5%), 210 (40,0%), 131 (47,7%), 105 (15,8%), 93 (17,8%), 87 (43,8%).

Preparação do éster dimetílico do ácido bis(p-bromofenil)butano-2,3-dicarboxílico (116)

Uma solução de 1,89 g (0,01 moles) de p-bromotiofenol , 1,42 g (0,01 moles) do éster dimetílico do ácido acetileno dicarboxílico e 150,0 ml de acetato de etila foi deixado à temperatura ambiente durante trinta dias, em recipiente fechado. A seguir o frasco de reação foi aberto e o solvente foi evaporado, resultando um óleo amarelo que em metanol precipitou um sólido levemente amarelado. Submetendo este sólido a uma cromatografia de camada delgada, mostrou manchas possíveis de serem separadas. Esta mistura sólida foi submetida a uma cromatografia de coluna, cujos produtos principais isolados foram: A rf 0,88; B rf 0,20; C rf 0,14. O com posto A 430 mg (1,31 mmoles, 11,6% de rendimento) foi identificado como sendo o bis (p-bromotiofenol)dissulfeto (108). Os dados físi

cos estão consistentes com a literatura.

p.f.: 91° (lit.⁵² $93.5-94.0^{\circ}$).

i.v. (Espectro 25): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 1470, 1380, 813 (aromático).

e.m. (Fig. 18): m/e 378 (25,0%), 376 (24,8%), 189 (29,0%), 187 (34,0%), 108 (100%).

O composto B 900 mg, (1,73 mmoles, 24,3% de rendimento) apresentou os seguintes dados físicos:

p.f.: $151.0-151.7^{\circ}$.

i.v. (Espectro 9): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 2951 (C-H), 1750 (C=O), 1270, 1190, 1180, 1150 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 21): (CDCl_3 -TMS) δ 7.38-7.40 (8H, d, aromático), δ 3.84 (2H, s, a), δ 3.72 (6H, s, b).

e.m. (Fig. 20): m/e 524 (1,3%), 522 (9,3%), 520 (17,3%), 518 (8,1%), 331 (55,8%), 330 (12,9%), 329 (52,9%), 189 (100%), 187 (100%), 108 (79,4%).

O composto C 400 mg (0.77 mmoles, 10,8% de rendimento) apresentou os seguintes dados físicos:

p.f.: $115.1-115.7^{\circ}$.

i.v. (Espectro 10): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 2950 (C-H), 1760, 1740, 1730 (C=O), 1270, 1260, 1230, 1165, 1150 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 22): (CDCl_3 -TMS) δ 7.4 (8H, d, aromático), 3.78 (2H, s, a), δ 3.68 (6H, s, b).

e.m. (Fig. 19): m/e 524 (2,7%); 522 (21,4%), 520

(36,4%), 518 (18,6%), 331 (27,2%), 330
(45,0%), 329 (20,4%), 189 (90,9%), 187
(90,8%), 113 (52,3%), 108 (100%).

Preparação do éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico
co³⁰ (81).

Em 180,0 ml de metanol foram adicionados 156,0 mg (1,0 mmol) do ácido furano-3,4-dicarboxílico (70) e gotas de ácido sulfúrico concentrado (3 gotas) e a seguir refluxados por uma hora usando banho de glicerina. Após resfriamento da reação à temperatura ambiente adicionou-se água (100,0 ml) e benzeno (20,0 ml). Depois de separada a fase orgânica em funil de separação, a fase orgânica foi lavada com solução de carbonato de sódio 5% para eliminar a acidez. Em seguida foi lavada por três vezes com água destilada, secada com sulfato de sódio anidro e após filtração o solvente foi destilado a pressão reduzida. O sólido resultante foi cristalizado em metanol, obtendo-se 97,0 mg (0,52 moles, 52% de rendimento) do éster dimetílico do ácido furano-3,4-dicarboxílico (81).

p.f.: 37.1-37.3° (lit.³⁶ 46°).

i.v. (Espectro 13): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3100, 2950 (C-H), 1760
C=O), 1560 (C=C do anel furano),
1287, 1220, 1165 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 34): (CDCl₃-TMS), δ 7.97 (2H, s, a), δ 3.86
(6H, s, b).

e.m. (Fig. 35): $\underline{m/e}$ 184 (33,3%), 153 (100%), 123 (41,6%).

Preparação do ácido furano-3,4-dicarboxílico (70)

O ácido furano-3,4-dicarboxílico (70) foi obtido através da Aldrich Chemical Company, e foi recristalizado em metanol diluído.

p.f.: 214° (lit.⁵³ 212-214°)

i.v. (Espectro 14): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3110-2440 (banda larga de OH), 1660, 1620 (C=O).

r.m.p. (Fig. 36): $|(\text{D}_3\text{C})_2\text{CO-TMS}|$ δ 8.45 (2H, s, a),
 δ 11.3 (6H, s, b).

e.m. (Fig. 38): m/e 156 (77,9%), 139 (57,3%), 112 (100%),
95 (97,0%), 66 (47,0%), 45 (26,2%), 39
(45,6%), 38 (58,8%), 29 (33,9%).

Preparação do anidrido furano-3,4-dicarboxílico³³ (75)

O ácido furano-3,4-dicarboxílico (70) 2,0 g (0,2 moles), foi refluxado em 20,0 ml de anidrido acético durante meia hora usando manta aquecedora acoplada a um regulador de voltagem. Após a reação esfriar à temperatura ambiente, destilou-se o solvente à pressão reduzida, produzindo 0,33 g de um sólido escuro. Este sólido foi submetido a uma extração com benzeno seco e quente (30,0 ml). O solvente do extrato benzênico foi evaporado, resultando um sólido branco que cristalizou em benzeno seco e resultou em 0,13 g (17% de rendimento). Des 130 mg do sólido impuro, verificado pelas propriedades físicas, 51 mg foi submetido a uma sublimação, resultando 37 mg (0,27 mmoles, 24% de rendimento) do anidrido furano-3,4-dicarboxílico (75).

p.f.: 192-197° (decompõe).

i.v. (Espectro 15): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3150, 3140 (C-H), 1890, 1870, 1850, 1820 (C=O), 1300, 1228, 1200 (CO-OC).

e.m. (Fig. 39): m/e 138 (40,4%), 94 (49,7%), 66 (40,4%), 38 (100%).

A preparação do anidrido furano-3,4-dicarboxílico (75) foi repetida, para obtermos maiores quantidades. Em uma das tentativas obtivemos um composto (80) com 50% de rendimento, que foi atribuído ser o anidrido formado entre o ácido acético e uma das carboxilas do ácido furano-3,4-dicarboxílico.

p.f.: 94.5-95.5°.

i.v. (Espectro 16): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3450 (O-H), 3150 (C-H), 1820, 1280 (C=O).

e.m. (Fig. 40): m/e 198 (3,9%), 181 (4,5%), 139 (22,9%), 43 (100%), 28 (21,6%).

Preparação do dietil α,β -diacetilsuccinato³⁵ (121).

Uma suspensão de 4,2 g (0,17 moles) de hidreto de sódio (obtido em uma dispersão de 30% em óleo mineral que foi lavado com n-pentano seco (20,0 ml)) e 50,0 ml de éter seco, adicionou-se lentamente sob agitação, 13,0 ml de acetoacetato de etila em 13,0 ml de éter seco. Quando todo hidreto de sódio reagiu, uma suspensão de 16 g de iodo em éter seco foi adicionado sob agitação. Observou-se descoloração de iodo e a formação de iodeto de sódio. O iodeto de sódio foi filtrado. O filtrado resultante foi evaporado, e o óleo claro resultante foi cristalizado de ácido acético, produzindo 3,5 g (9,6% de rendimento) do dietil α,β -diacetilsuccinato (121).

p.f.: 91° (lit.³⁵ 89-90).

i.v. (Espectro 17): $\nu_{\text{máx}}^{\text{nujol}}(\text{cm}^{-1})$ 1725 (C=O).

r.m.p. (Fig. 41): (CCl₄-TMS) δ 4.32 (1H, s, COHCO),
 δ 4.18 (4H, s, OCH₂CH₃), δ 2.36 (6H, s,
 COCH₃), δ 1.29 (6H, t, OCH₂CH₃).

e.m. (Fig. 42): m/e 290 (0,0%), 259 (3,7%), 241 (7,5%),
 213 (3,7%), 198 (18,7%), 173 (47,5%),
 167 (27,5%), 145 (23,7%), 128 (13,7%),
 127 (47,5%), 117 (25%), 99 (38,7%), 97
 (13,7%), 43 (100%).

Preparação do éster dietílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³⁵ (83).

O dietil α,β -diacetilsuccinato (121) 3,0 g (11,6 mmoles), foi dissolvido em 60,0 ml de ácido sulfúrico concentrado (gelado) e deixado à temperatura ambiente por dez minutos. A seguir a reação foi colocada em 150,0 g de gelo e a mistura resultante foi submetida a uma extração com éter etílico por três vezes (60,0 ml cada vez). Os extratos foram secados com sulfato de sódio anidro e a seguir filtrado. O solvente foi evaporado e o sólido branco resultante foi cristalizado de metanol (quente), obtendo-se 2,05 g (68,4% de rendimento) do éster dietílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (83).

p.e.: 129-131° (lit.³⁵ 127-130).

i.v. (Espectro 18): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 3000 (C-H), 1740 (C=O),
 121 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 43): (CDCl₃-TMS) δ 4.23 (4H, q, a), δ 2.43
 (6H, s, c), 1.29 (6H, t, b).

e.m. (Fig. 44): m/e 240 (14,5%), 195 (54,5%), 195

(90,0%), 167 (82,0%), 166 (100%), 138
(51,8%), 122 (22,7%), 78 (20,0%), 43
(45,5%).

Preparação do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico³⁷ (71)

O éster dietílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (83) 300,0 mg (1,25 mmoles) e 20,0 ml de uma solução de hidróxido de sódio (1,0%) foram refluxados durante duas horas em banho de óleo (silicone). Depois de deixar esfriar a reação à temperatura ambiente adicionou-se uma solução de ácido sulfúrico (5%, fria) até pH 3. Precipitou-se então um sólido branco que foi filtrado e cristalizado em metanol/água (1:1) resultando em 160,0 mg (64,8% de rendimento) do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (71).

p.f.: 227.5° (lit.⁴⁰ 234-236°).

i.v. (Espectro 19): $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3550, 3430 (O-H, banda larga),
1700 (C=O).

e.m. (Fig. 45): m/e 184 (12%), 166 (19,0%), 138 (30,0%),
78 (77,0%), 43 (100%).

Preparação do éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico⁴¹ (82)

Uma solução de 60,0 mg do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico, 20,0 ml de metanol e gotas de ácido sulfúrico concentrado foram refluxados durante uma hora. Após o refluxo a reação foi esfriada à temperatura ambiente e adicionou-se água (100,0 ml) e benzeno (20,0 ml). Depois de separada a fase orgânica em um funil de separação, esta foi lavada por três vezes com uma solução

de carbonato de sódio para eliminar a acidez e a seguir lavada com água destilada. Depois de secada com sulfato de sódio anidro foi filtrado e o solvente foi destilado a pressão reduzida. O sólido resultante foi cristalizado de metanol quente que produziu 33 mg (0,15 mmoles, 47,7% de rendimento) do éster dimetílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82).

p.f.: 63° (lit.⁴¹ 63.5-64.5°).

i.v. (Espectro 20): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 2950 (C-H), 1720 (C=O),
1280, 1220 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 46): (CDCl₃-TMS), δ 2.43 (6H, s, a), δ 3.83
(6H, s, b).

e.m. (Fig. 47): m/e 212 (8,0%), 181 (33%), 180 (45,0%),
151 (16,0%), 122 (100%), 94 (95,0%), 43
(99,0%).

Preparação do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-
dihidrofurano-2,3-dicarboxílico³⁸ (85)

Uma solução de 2,01 g (9,45 mmoles) de benzoína (122), éster dimetílico do ácido acetileno dicarboxílico e 50,0 ml de acetona e 1,31 g de carbonato de potássio foram refluxados por quarente e oito horas. A mistura da reação foi deixada esfriar a temperatura ambiente e a seguir colocada sobre gelo picado (100,0 gs.). A solução aquosa resultante foi extraída por três vezes com éter (80,0 ml cada vez). Os extratos de éter foram deixados em sulfato de sódio anidro por algumas horas e a seguir filtrado. O filtrado foi evaporado e o óleo resultante foi deixado na geladeira que solidificou. Este sólido solubilizado em clorofórmio foi submetido a uma cromatografia de camada delgada que revelou duas

manchas de $rf = 0,43$ e $rf = 0,28$. A mancha correspondente a $rf = 0,43$ revelou ser a benzoína comparado com uma amostra padrão. As placas de cromatografias foram eluídas em uma mistura de solvente benzeno/éter 10%. Submeteu-se então este sólido a uma cromatografia em coluna que foi eluída com benzeno. O material a ser cromatografado em coluna pesou 2,0 g e separou-se 0,360 g (18%) de benzoína e 1,34 g de um sólido branco que foi recristalizado em metanol, produzindo cristais que corresponderam ao éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-dihidrofurano-2,3-dicarboxílico (85).

p.f.: $121.7-122.5^{\circ}$ (lit.³⁸ $116-117^{\circ}$).

i.v. (Espectro 21): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3445 (O-H), 1750, 1730 (C=O), 1210, 1180, 1175 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 48): (CDCl_3 -TMS) δ 7.38 (10H, s, d), δ 5.8 (1H, s, CHO), δ 3.8 (3H, OCCO_2CH_3) δ 3.62 (3H, s, CCO_2CH_3), 3.4 (1H, s, OH).

e.m. (Fig. 50): m/e 354 (12,9%), 263 (29,9%), 216 (65,2%), 205 (43,3%), 188 (28,6%), 184 (26,8%), 157 (40,6%), 121 (28,6%), 105 (100,0%), 77 (52,7%).

Preparação do éster dimetílico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico³⁸ (84)

Uma solução de 1,0 g (2,8 mmoles) do éster dimetílico do ácido 4,5-difenil-4 hidroxi-dihidrofurano-2,3-dicarboxílico (85), metanol seco (100,0 ml) e 10 gotas de ácido sulfúrico concentrado foram refluxados por uma hora. Após esfriar a reação à temperatura ambiente foi colocada em 200 g de gelo picado formando assim um precipitado branco, que foi extraído com éter por três vezes (80,0

ml cada vez). Os extratos de éter foram secados com sulfato de sódio anidro e a seguir filtrado. O solvente foi destilado a pressão reduzida, resultando em um óleo que sob cristalização em metanol resultou em 807 mg (85% de rendimento) do éster dimetílico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (84).

p.f.: 95.1-95.3° (lit.³⁸ 87-90°)

i.v. (Espectro 22): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 2950 (C-H), 1740 (C=O),
1220, 1200, 1165 (CO-O-C).

r.m.p. (Fig. 51): (CDCl₃-TMS) δ 7.36-7.3 (10H, s, aromático), δ 3.86 (3H, s, OCCO₂CH₃), δ 3.64 (3H, s, CCO₂CH₃).

e.m. (Fig. 52): m/e 336 (100,0%), 305 (12,0%), 277 (5,7%),
189 (19,0%), 178 (18,8%), 105 (6,8%), 77 (8,8%).

Preparação do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico³⁷ (76)

Uma mistura de 70 mg (2,08 mmoles) do diéster e 20,0 ml de uma solução de hidróxido de sódio (10%) foram refluxados por duas horas. Após esfriar a reação a temperatura ambiente adicionou-se aos poucos uma solução de ácido sulfúrico (10%) até pH 3 aproximadamente. Precipitou-se então da reação um sólido branco que após filtrado, foi cristalizado de uma mistura de solvente acetona/água (1:1) produzindo cristais cúbicos 449 mg (70% de rendimento) do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (76).

p.f.: 235.7-235.8° (lit.³⁷ 249-251°).

i.v. (Espectro 23): $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 3020-2370 (banda larga O-H), 1690 (C=O), 1245, 1215, 1180, 1155 (CO-O).

e.m. (Fig. 53): m/e 308 (100,0%), 264 (42,8%), 245 (17,1%), 218 (21,4%), 191 (25,0%), 189 (21,4%), 178 (14,2%), 105 (31,4%).

Pirólise da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87)

Tomou-se 500 mg (2,5 mmoles) de nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87) e colocou-se em um tubo de pirex de 1,5 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento em uma linha de vácuo por duas horas. Após a pressão estar entre 10 a 15 mtorr, selou-se o tubo. Esta ampola obtida foi aquecida em banho de óleo (nujol) a temperatura de 190°C por uma hora. Após esfriar a temperatura ambiente, a ampola foi aberta. Ao abrir esta ampola notou-se uma alta pressão interna. Obteve-se então 472 mg (79% de rendimento) de um sólido amarelo, insolúvel em solventes orgânicos, foi lavado com hexano e a seguir com acetona. Nos extratos hexânicos e acetônicos não se observou presença de compostos. Os dados físicos deste composto resultou no composto spiro (168). Esta pirólise foi repetida várias vezes e em diversas temperaturas tais como 130°C, 140°C, 160, 180°C e 190°C, o que se observou foi que a 190°C o rendimento do composto spiro (168) é maior. A temperaturas mais baixas o composto spiro está presente em quantidades menores e recupera-se a nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 (87).

p.f.: 203.6-205.4°C.

i.v.: (Espectro 26) $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 1820, 1750 (C=O), 1280, 1270, 1245, 1215 (CO-O-C).

u.v. (Fig. 55): $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 319 nm (log ϵ = 4.78, $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 306 nm (log ϵ = 4.82), $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 289 nm (log ϵ = 4.76).

r.m.p. (Fig. 56): ($D_6C_2SO + TMS$) δ 9.6-7.4 (prótons aromáticos).

e.m. (Fig. 57): m/e 368 (17%), 354 (5%), 171 (15%), 170 (100%), 142 (27%), 114 (52%).

a.e. (Análise elementar): (Teórico para $C_{23}H_{12}O_5$; 75,00% de C, 3,26% de H e 21,79% de O.
Encontrado: 74,53% de C, 3,27% de H e 22,20% de O).

VII. RESUMO

Neste trabalho foram preparados derivados dicarboxílicos (ácidos, esteres e anidridos) do benzo[b]tiofeno e do furano e a seguir estudadas suas fragmentações em espectrometria de massa. Foi observado que em geral os principais fragmentos dos ácidos dicarboxílicos provêm em alguns casos de descarboxilação e em outros de desidratação. Os esteres dimetílicos seguem em geral as fragmentações típicas do éster dimetílico do ácido o-ftálico e os correspondentes anidridos, fragmentações semelhantes às dos anidridos heterocíclicos e do anidrido ftálico.

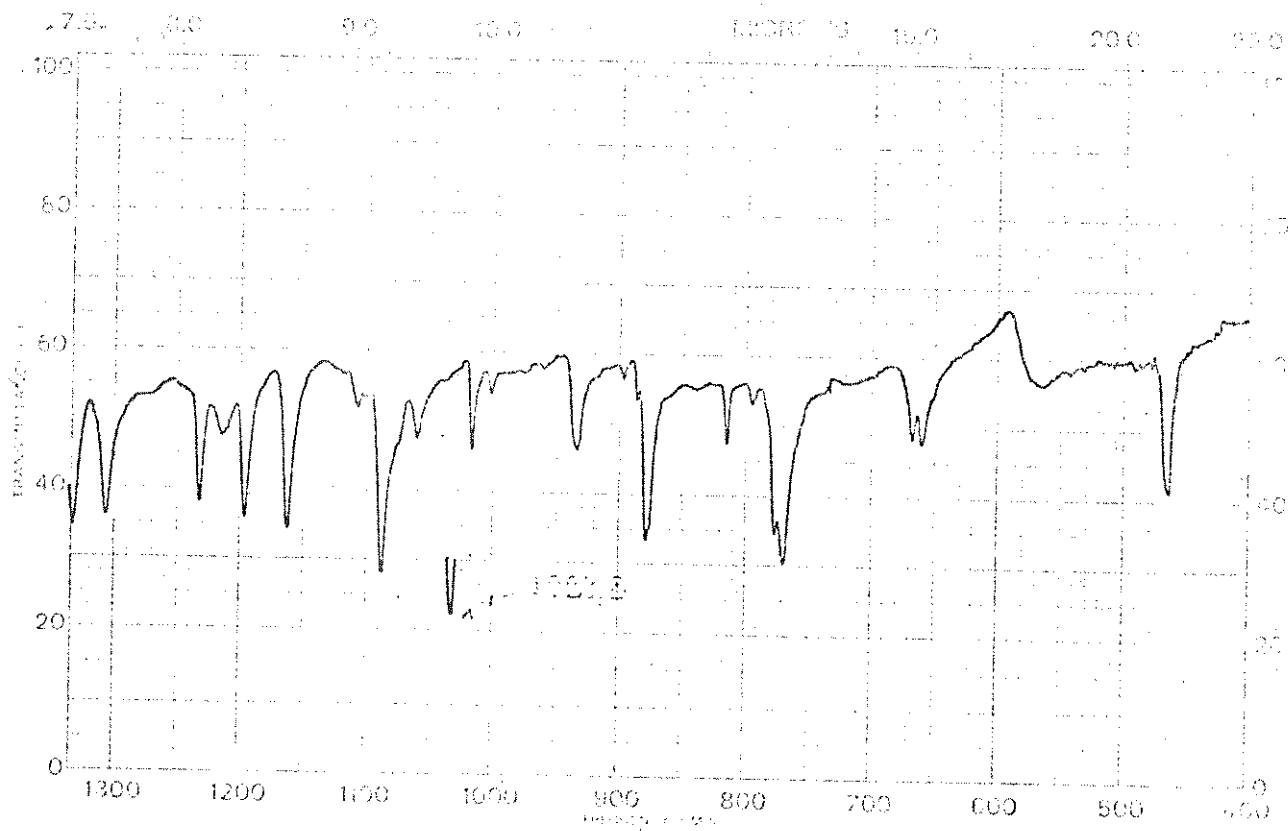
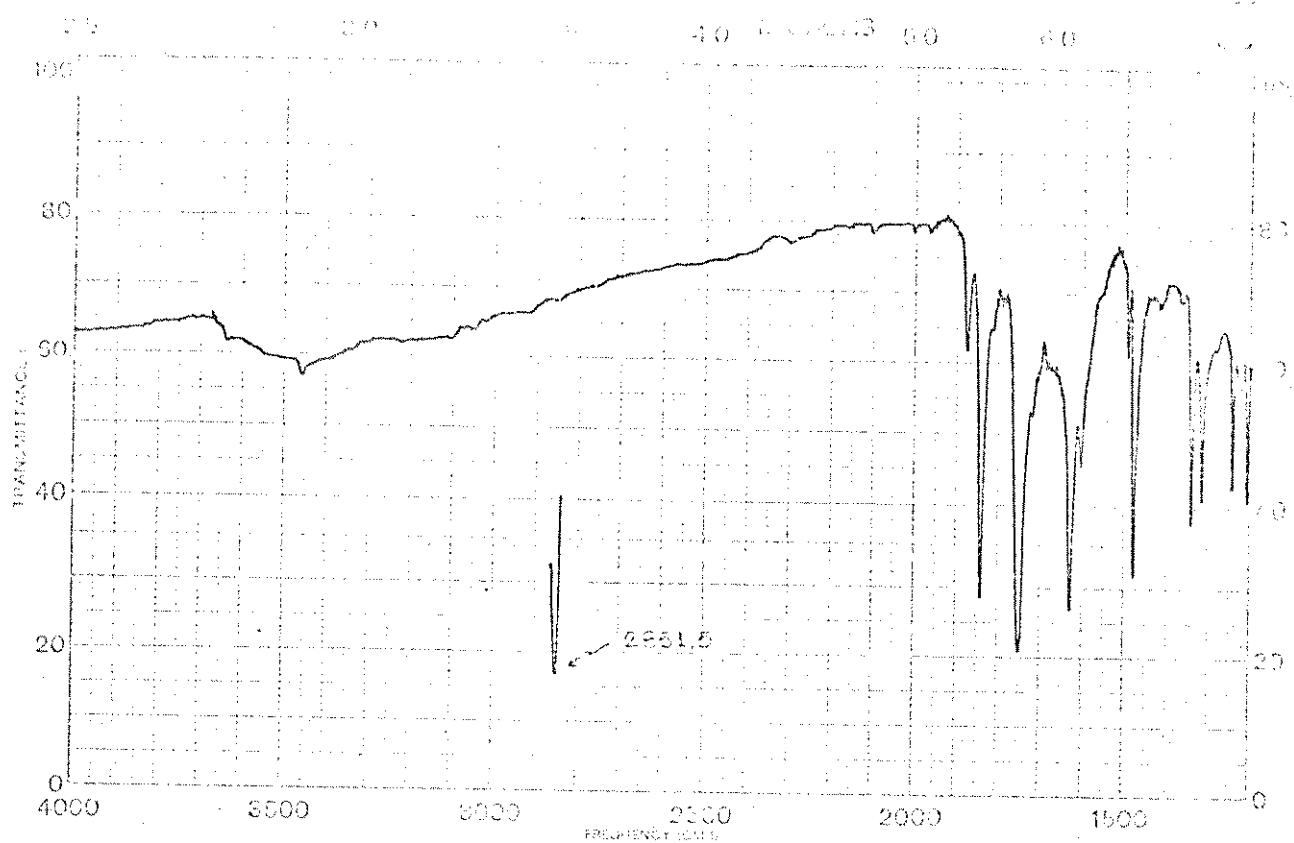
Um estudo comparativo do espectro de massa do benzofurano-2,3-diona com seu isômero (anidrido ftálico) e com a nafto[2,1-b]furanodiona-1,2 nos produziu um composto espiro cuja formação pode ser explicada através da formação de um intermediário α -oxoceteno que ciclodimeriza com uma molécula da nafto[2,1-b]furanodiona-1,2.

VII. ABSTRACT

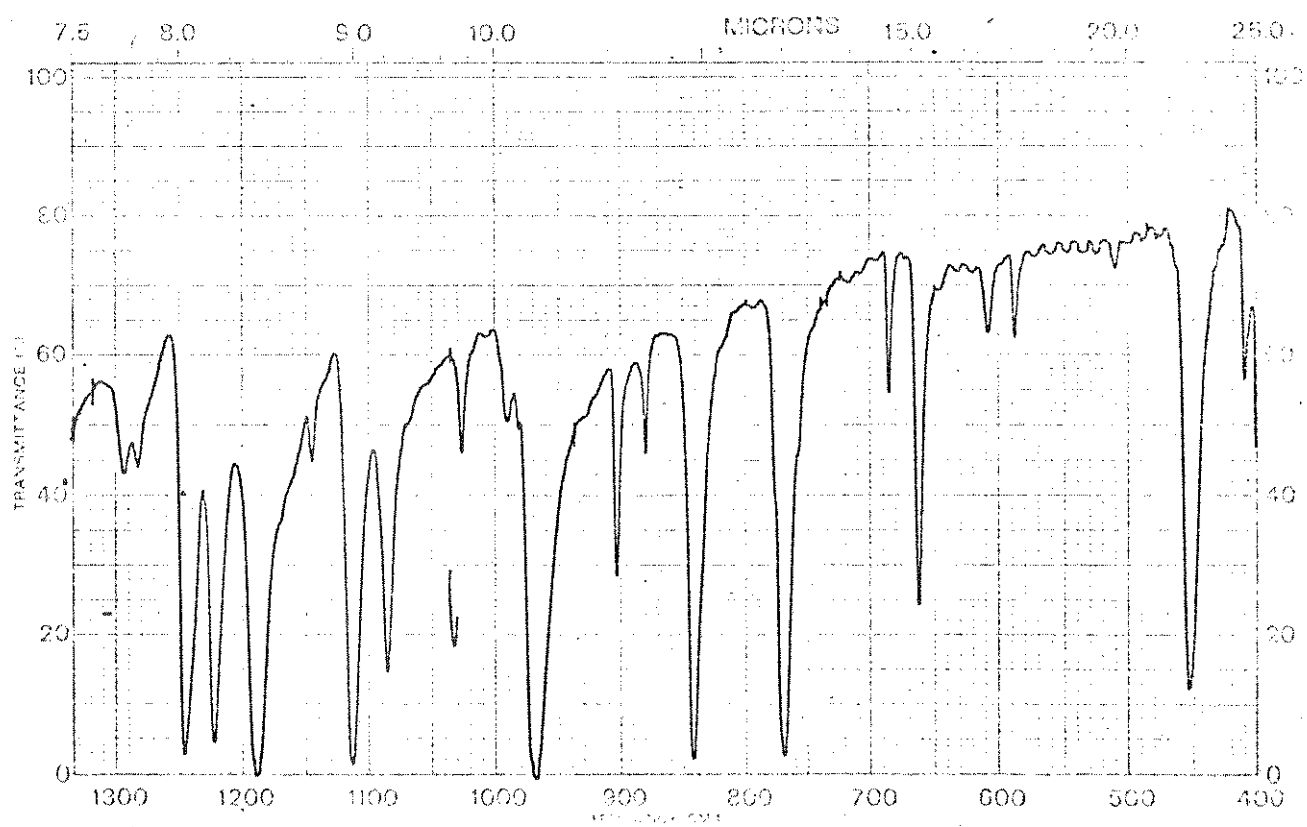
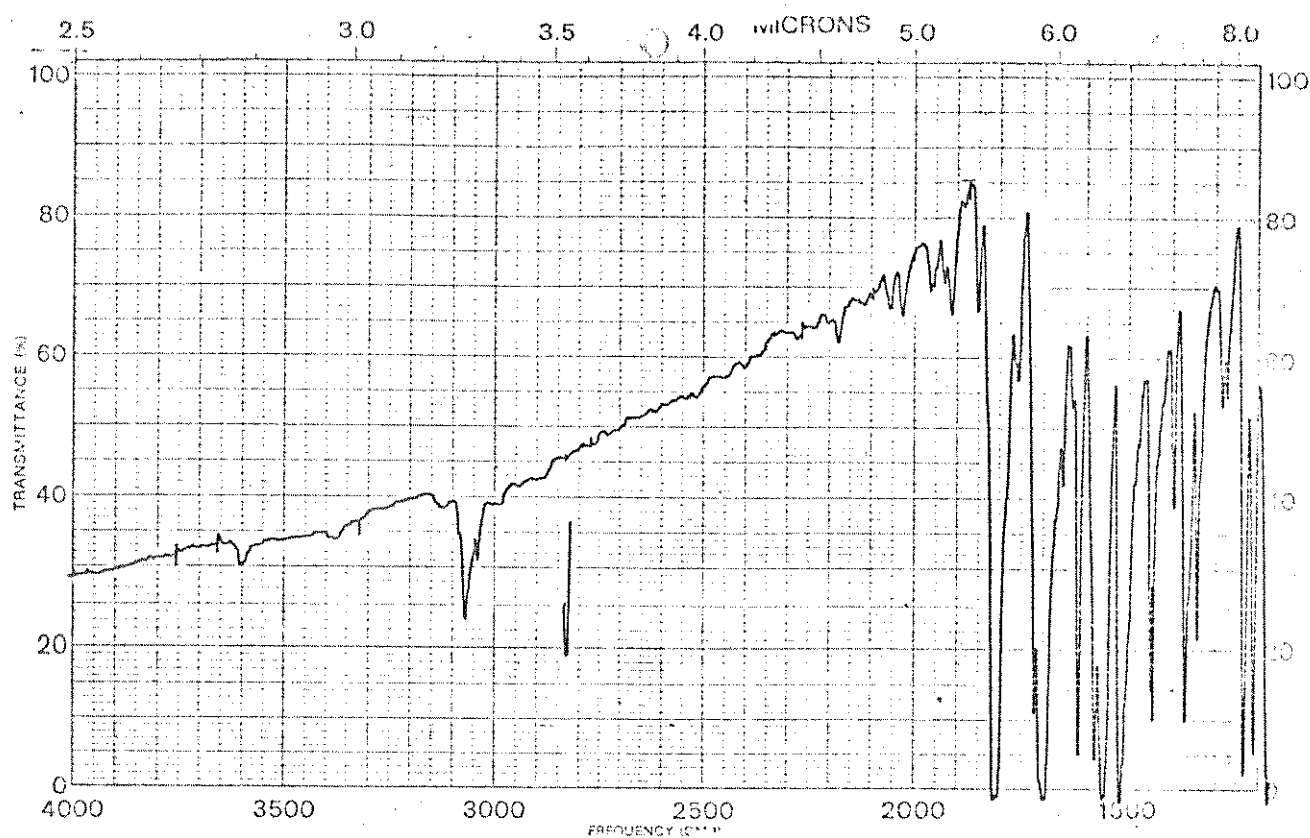
Benzo|b|tiophene and furan dicarboxylic acid derivatives (esters and anhydrides) were prepared and their mass spectra studied.

The principal fragments of the dicarboxylic acids studied arise from either dicarboxylation or dehydration of the molecular ion. Dimethyl esters as a rule, follow the usual fragmentation patterns of dimethyl o-phthalate. The corresponding anhydrides present a fragmentation similar to that of heterocyclic anhydrides⁴⁻⁷ and phthalic anhydride.

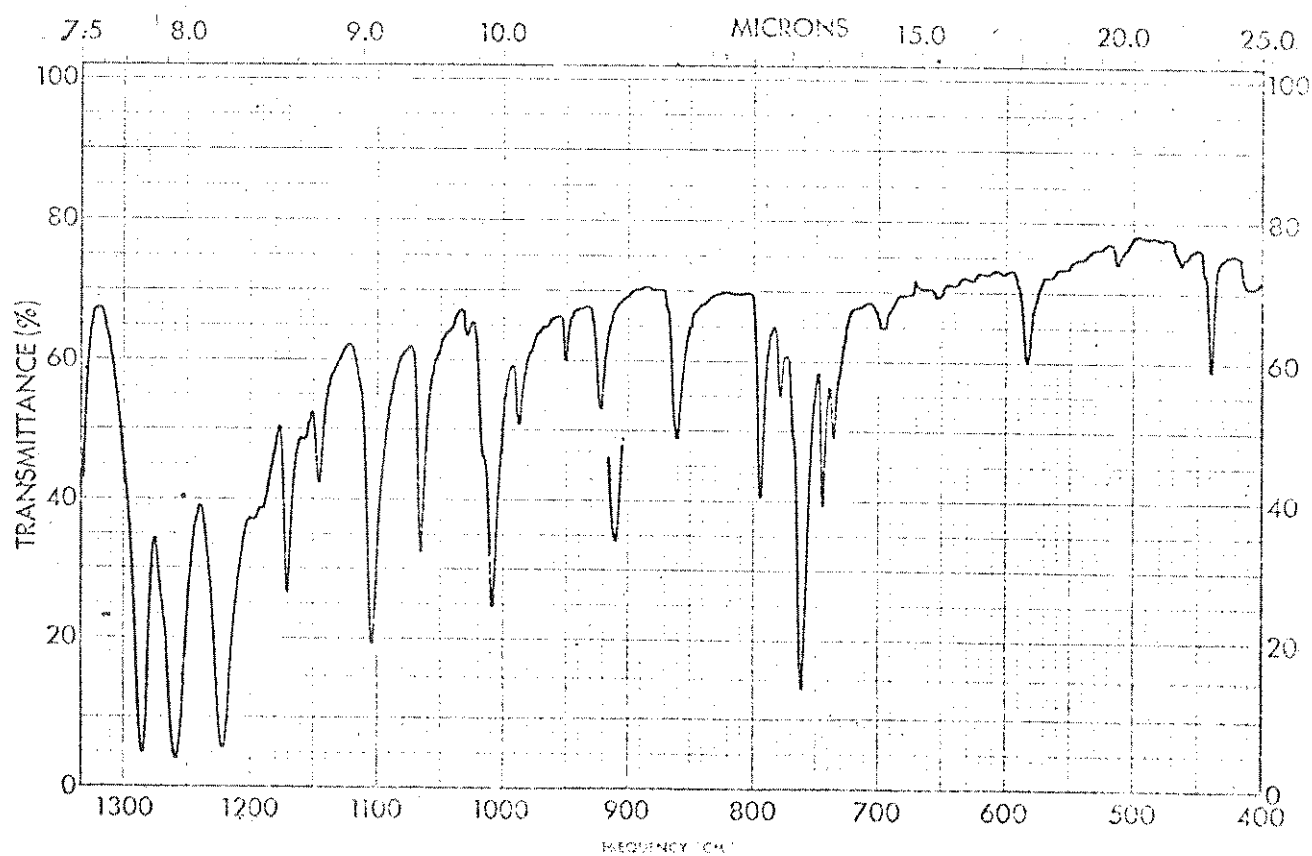
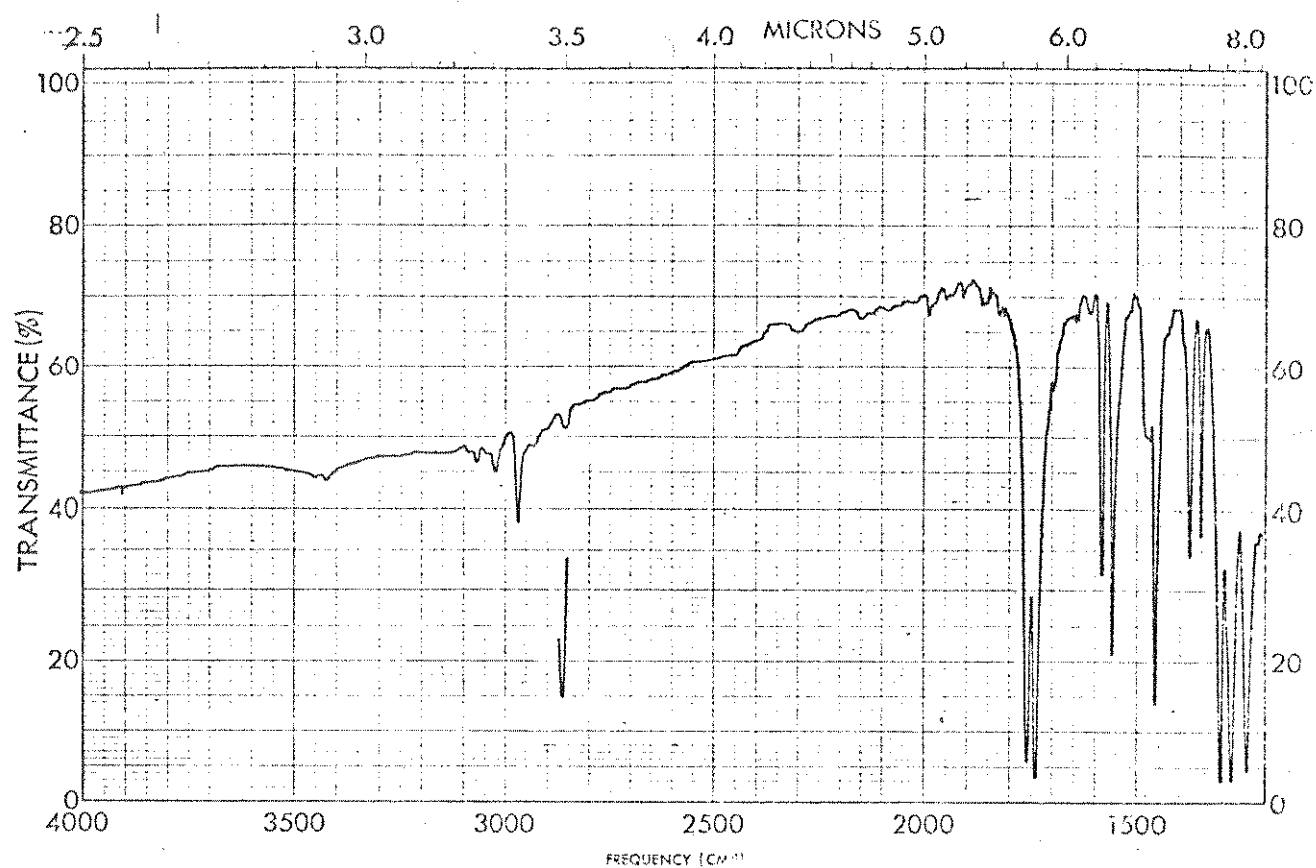
The mass spectra of benzofuran-2,3-dione was compared with its isomer, phthalic anhydride, and naphto|2,1-b|furandione-1,2. Pyrolysis of naphto|2,1-b|furandione-1,2 was also studied resulting in the formation of spiro compound which could arise from a cyclodimerization of α -oxoketene intermediate with a naphto|2,1-b|furandione-1,2.



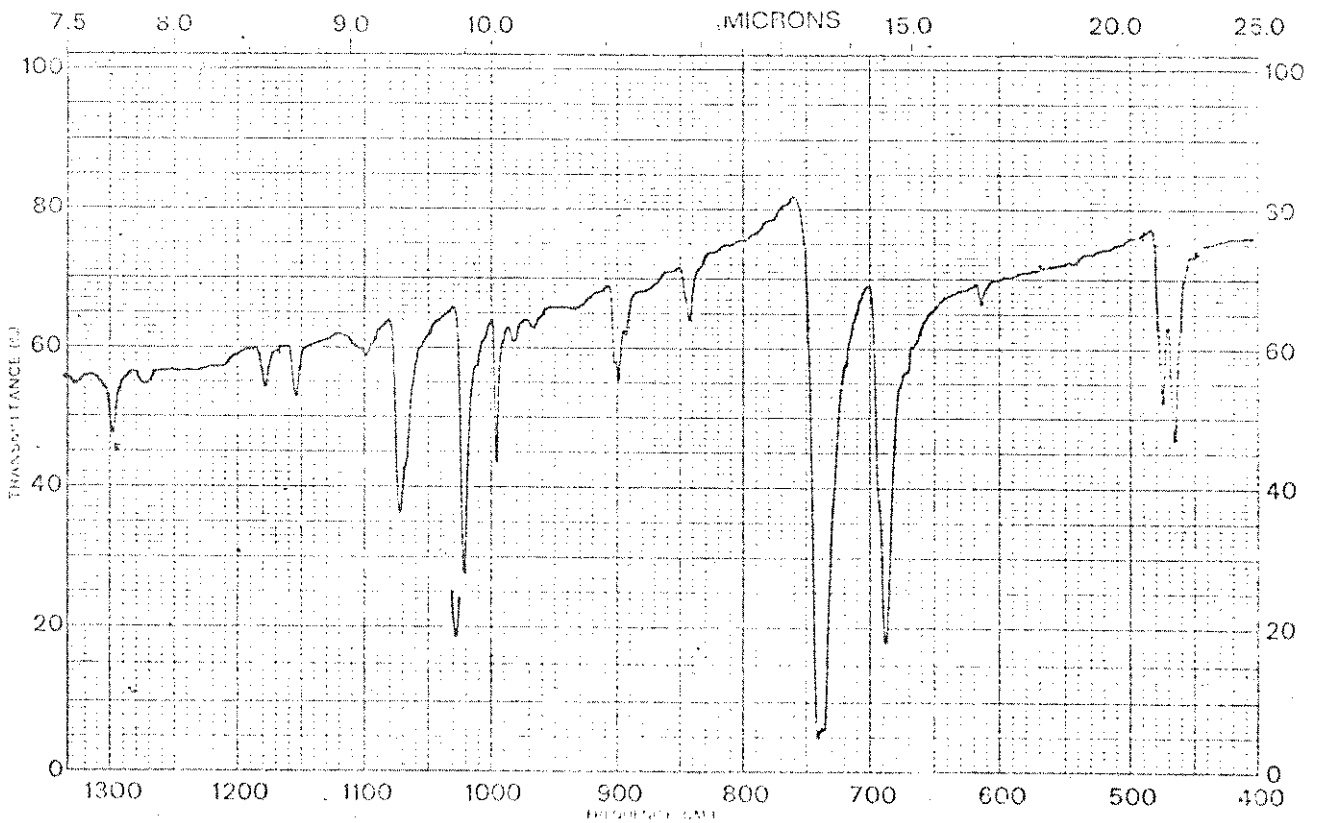
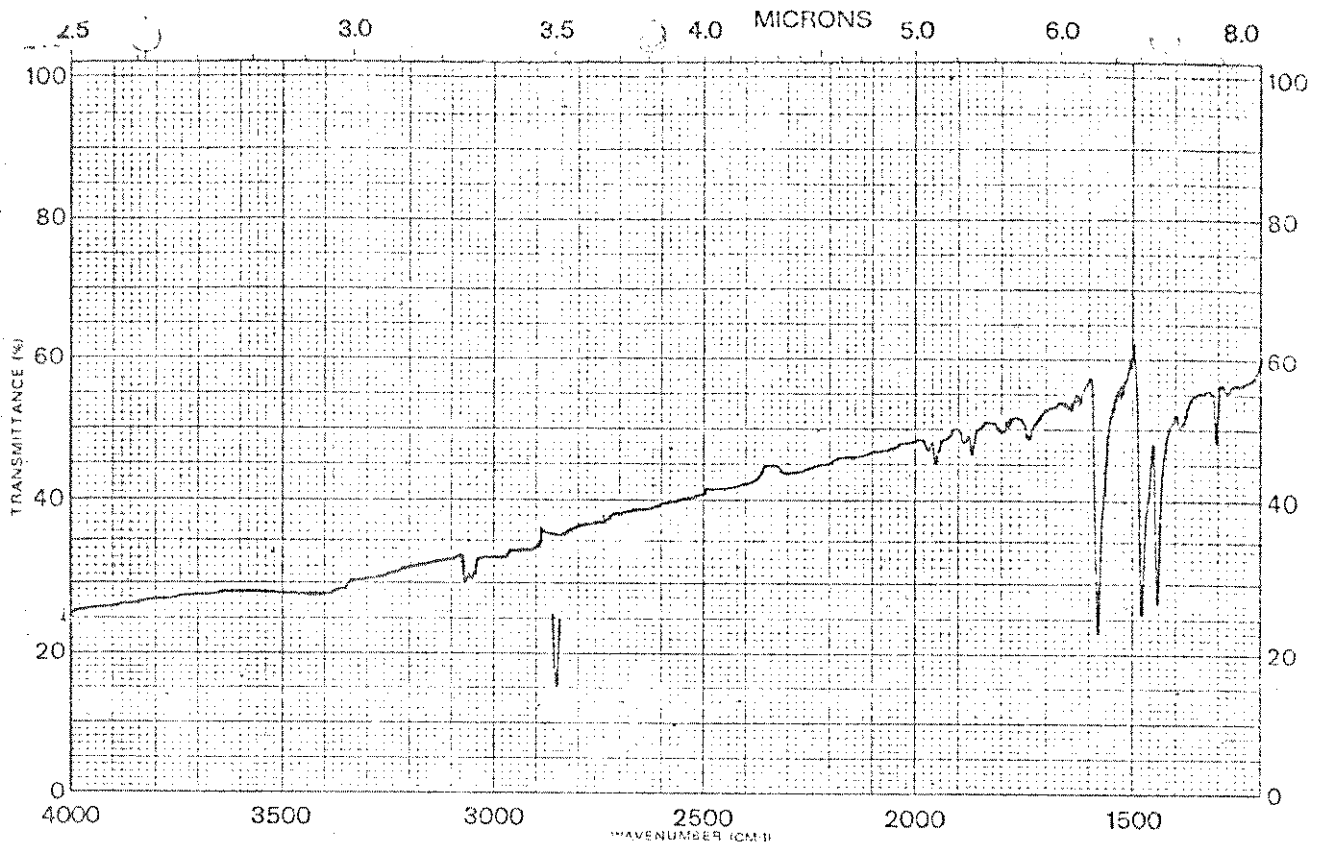
Espectro 1. i.v. (KBr) da benzofurano-2,3-diona (86).



Espectro 2. i.v. (KBr) da nafto(2,1-b)furanodiona-1,2 (87).

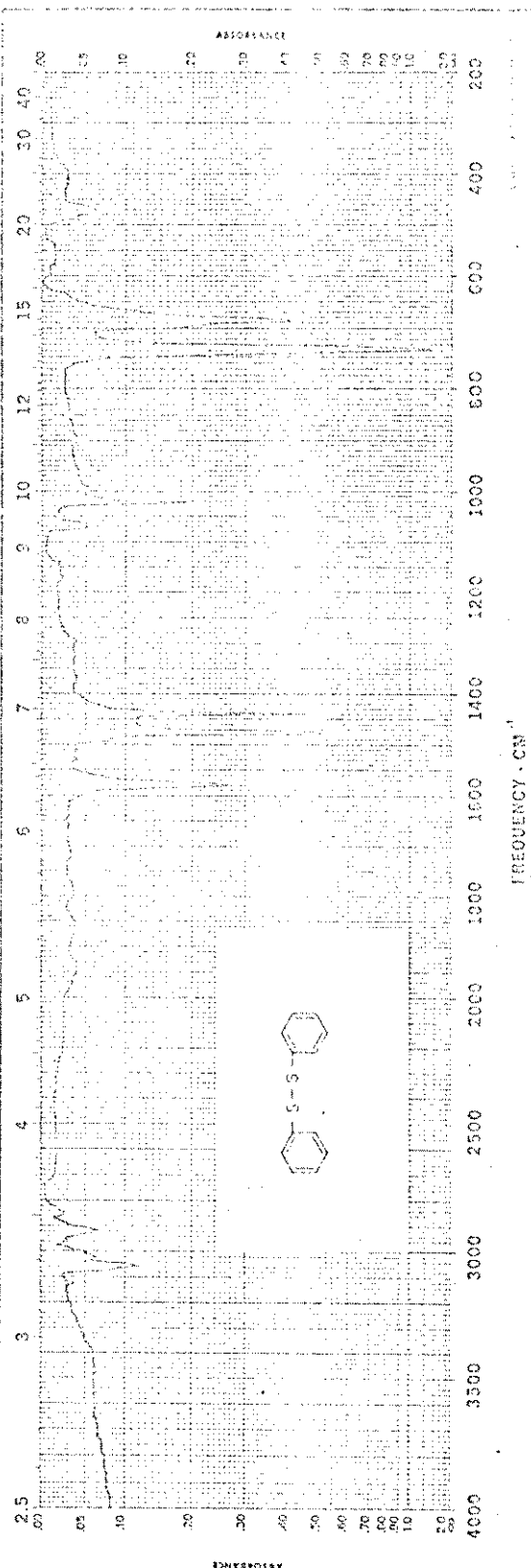


Espectro 3. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido benzo(b)tiofeno-2,3-di carboxílico. (78).



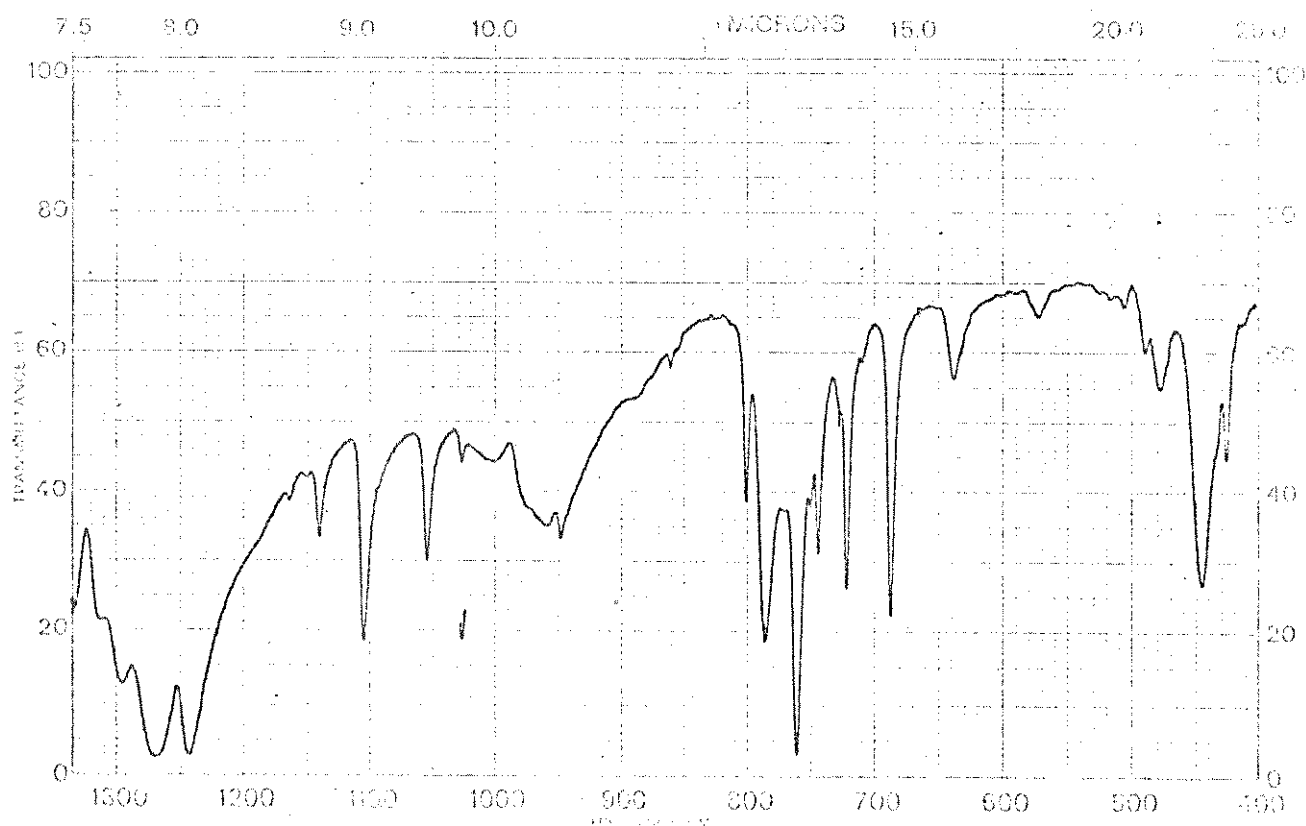
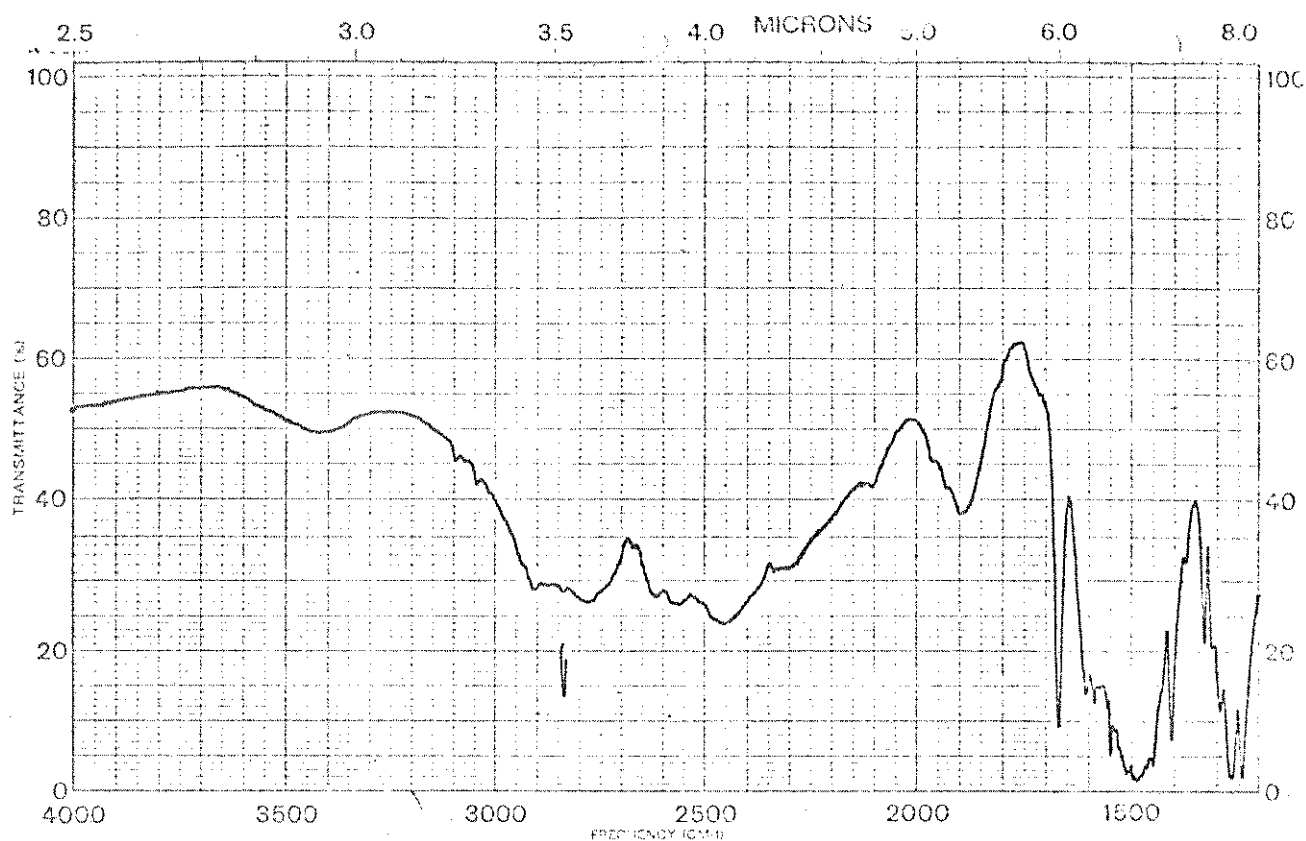
Espectro 4. i.v. (KBr) do difenil disulfeto (114).

PHENYL DISULFIDE

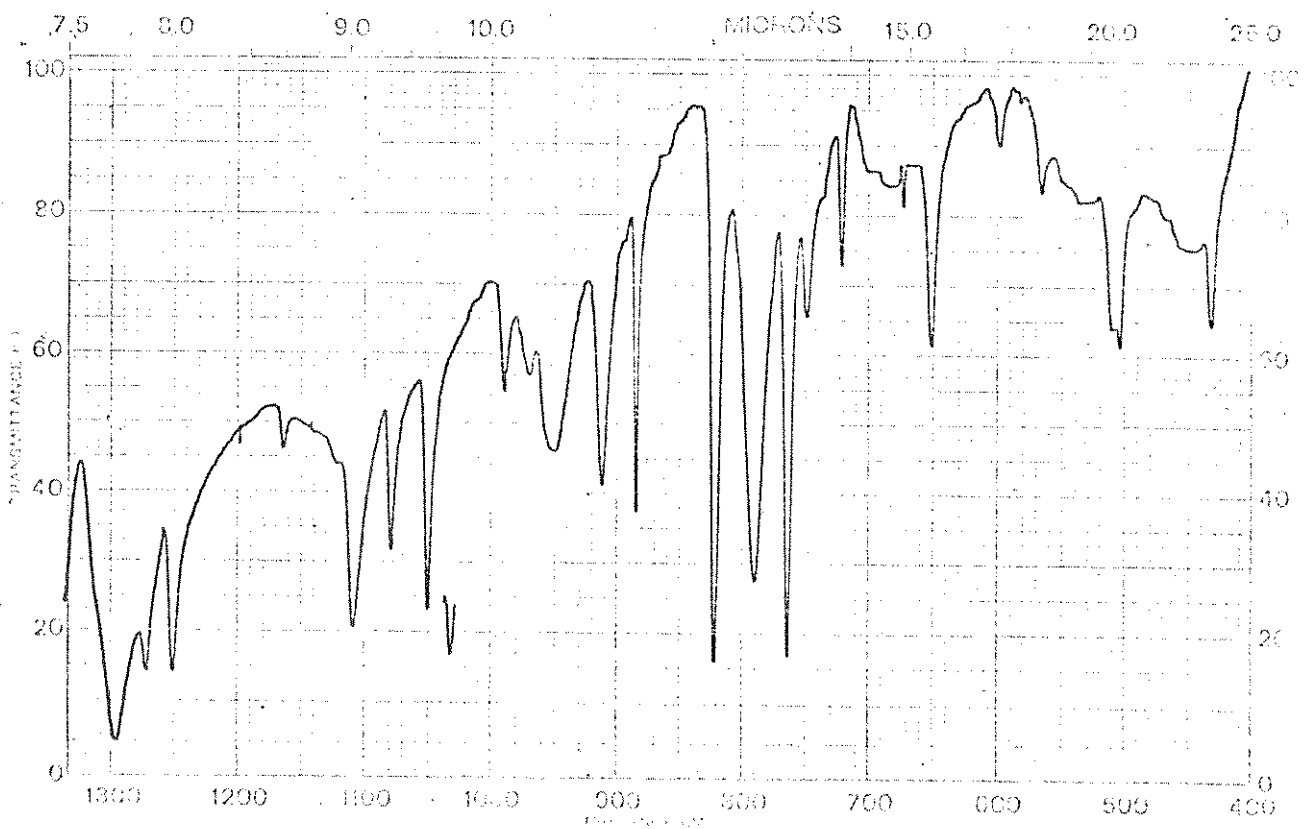
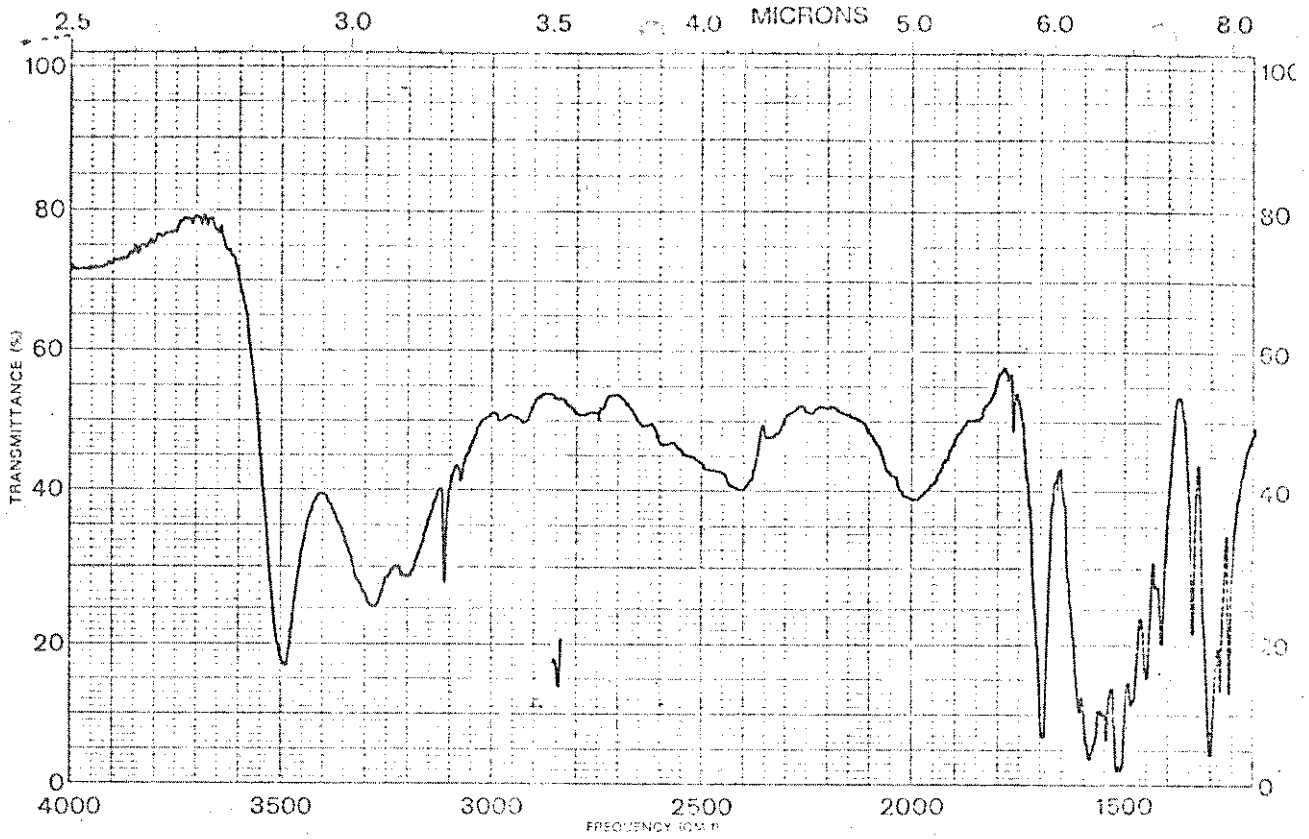


C12H10S2
 M.W. 218.34
 M.P. 61°C (lit.)
 KBr Wafer
 Scale Expanded

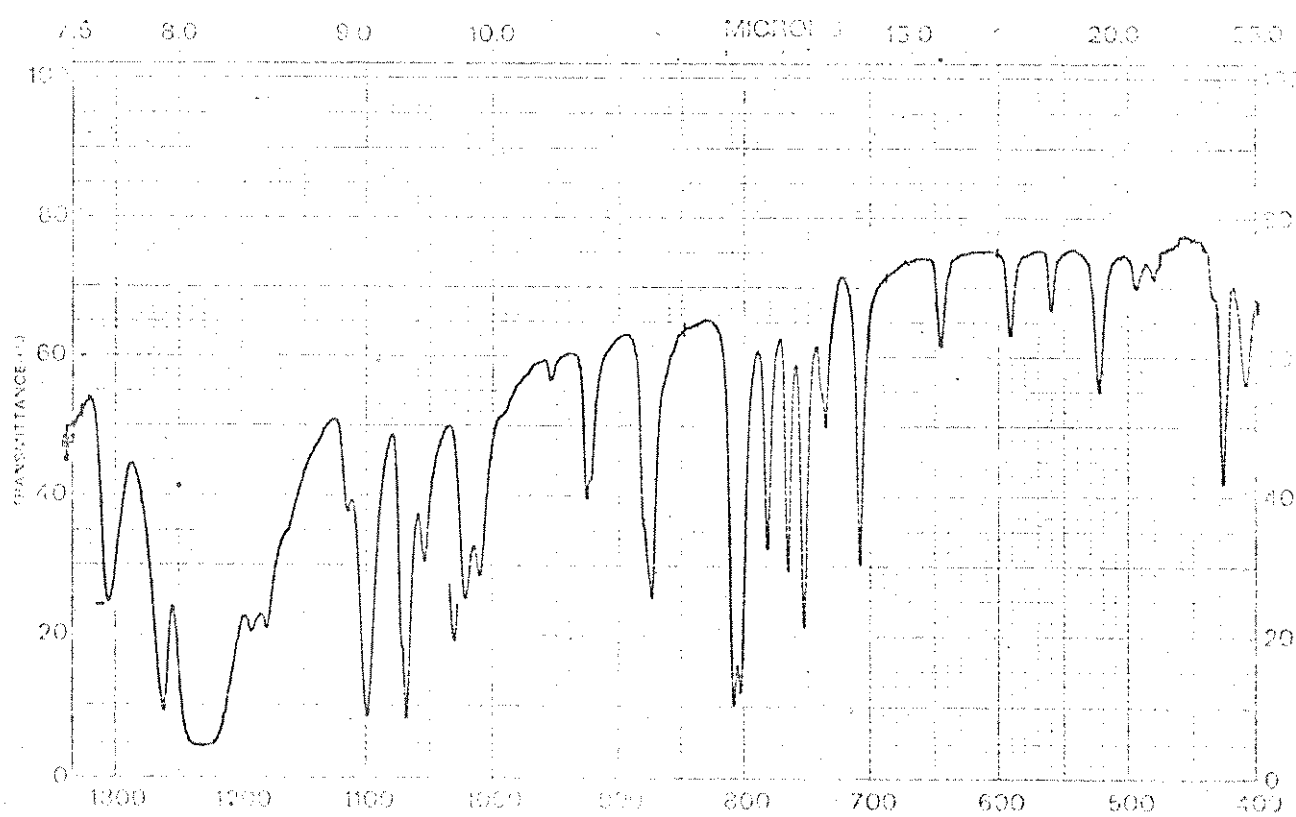
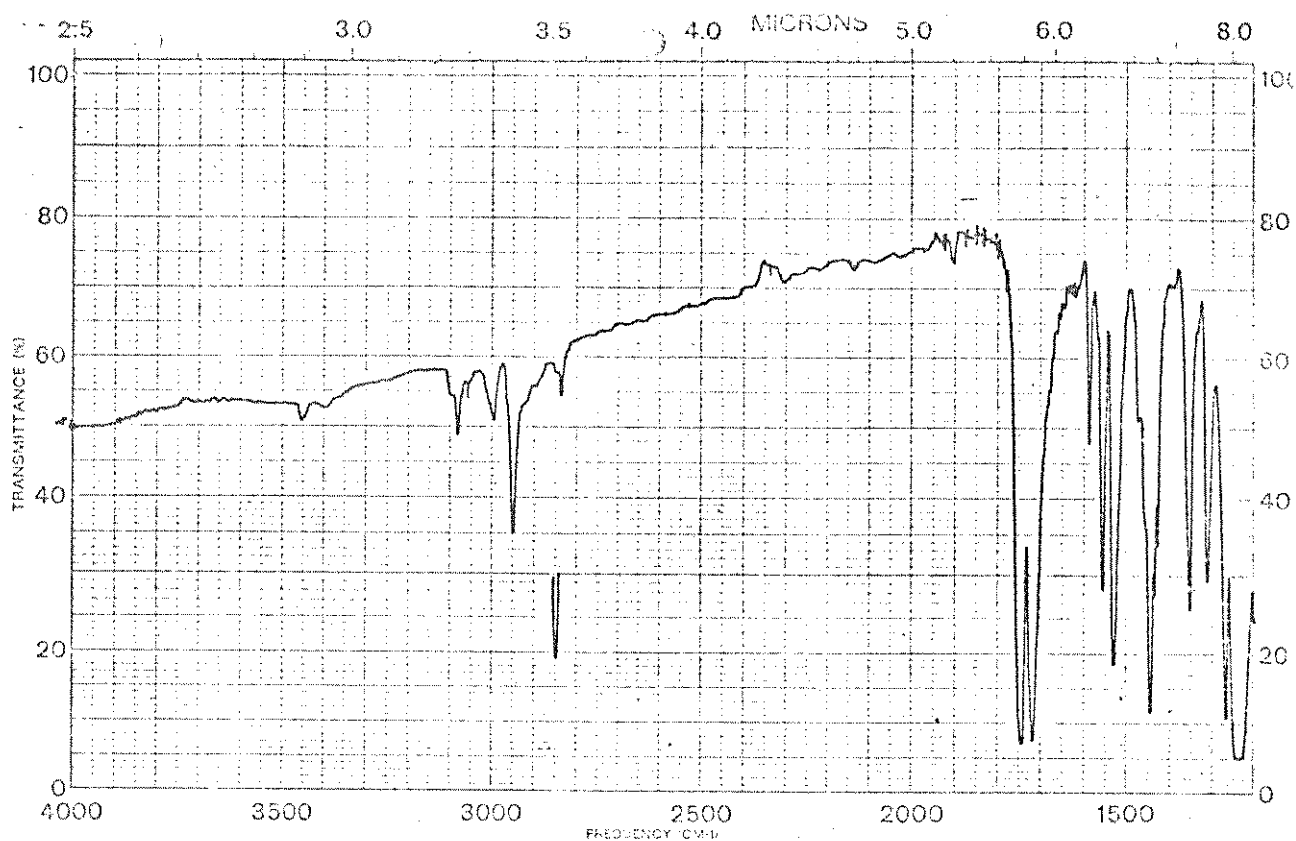
Espectro 5. i.v. (KBr) do difenildissulfeto (114), (literatura).



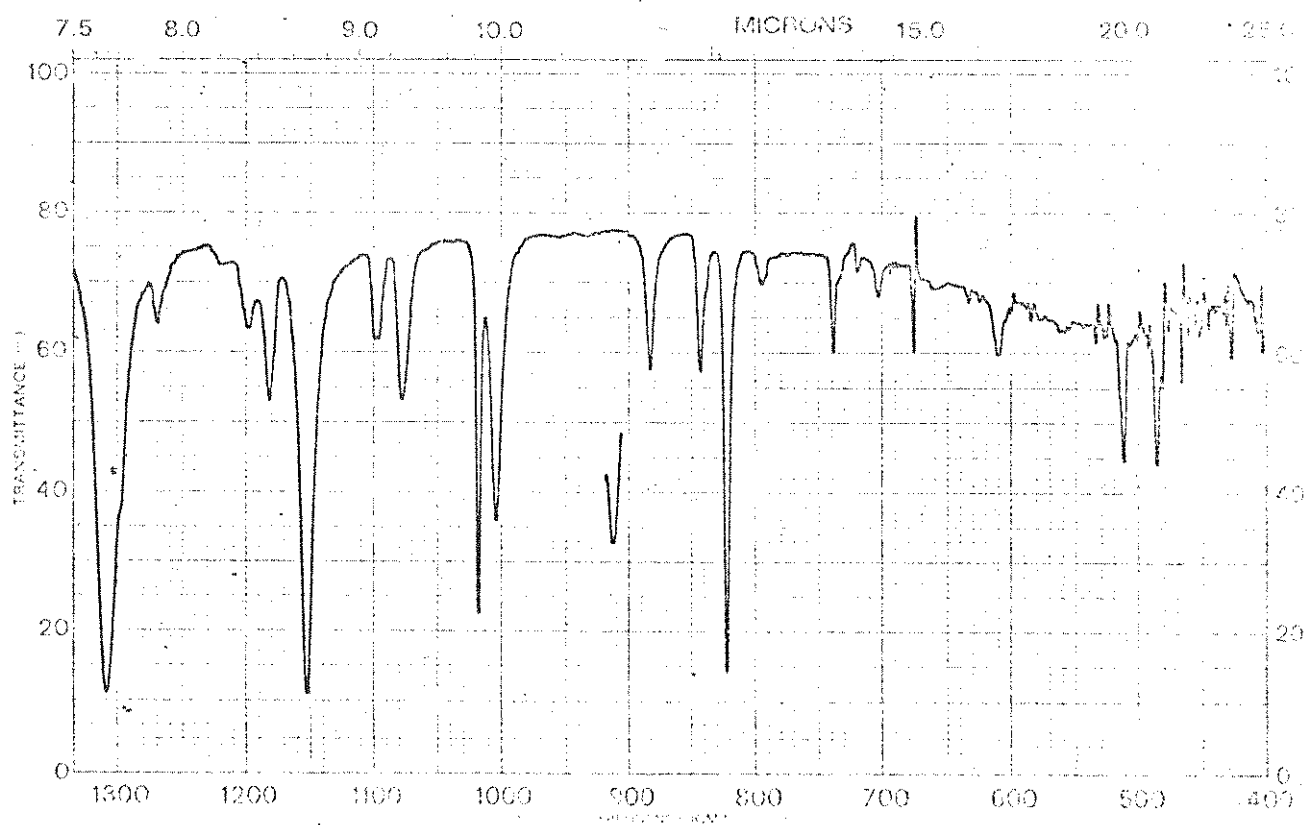
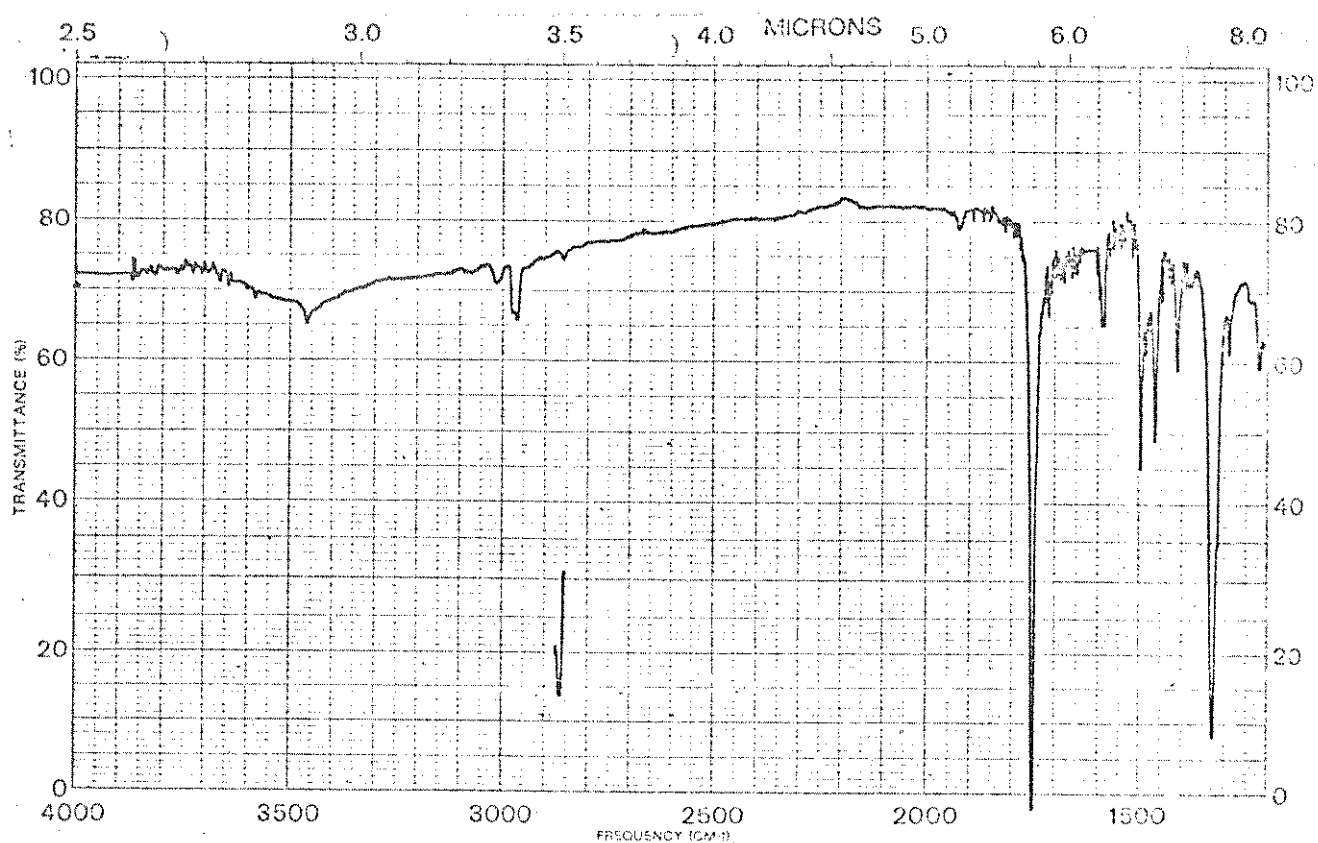
Espectro 6. i.v. (KBr) do ácido benzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico (68)



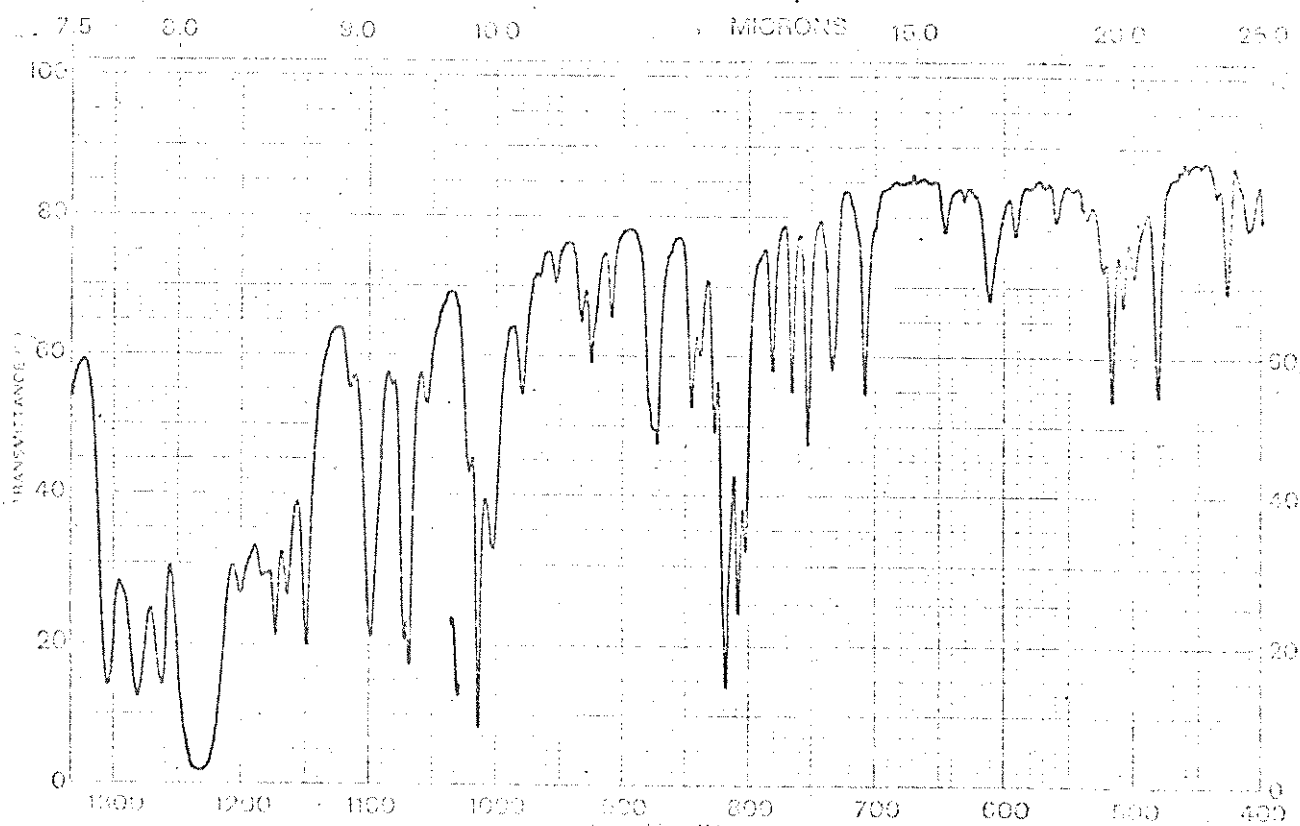
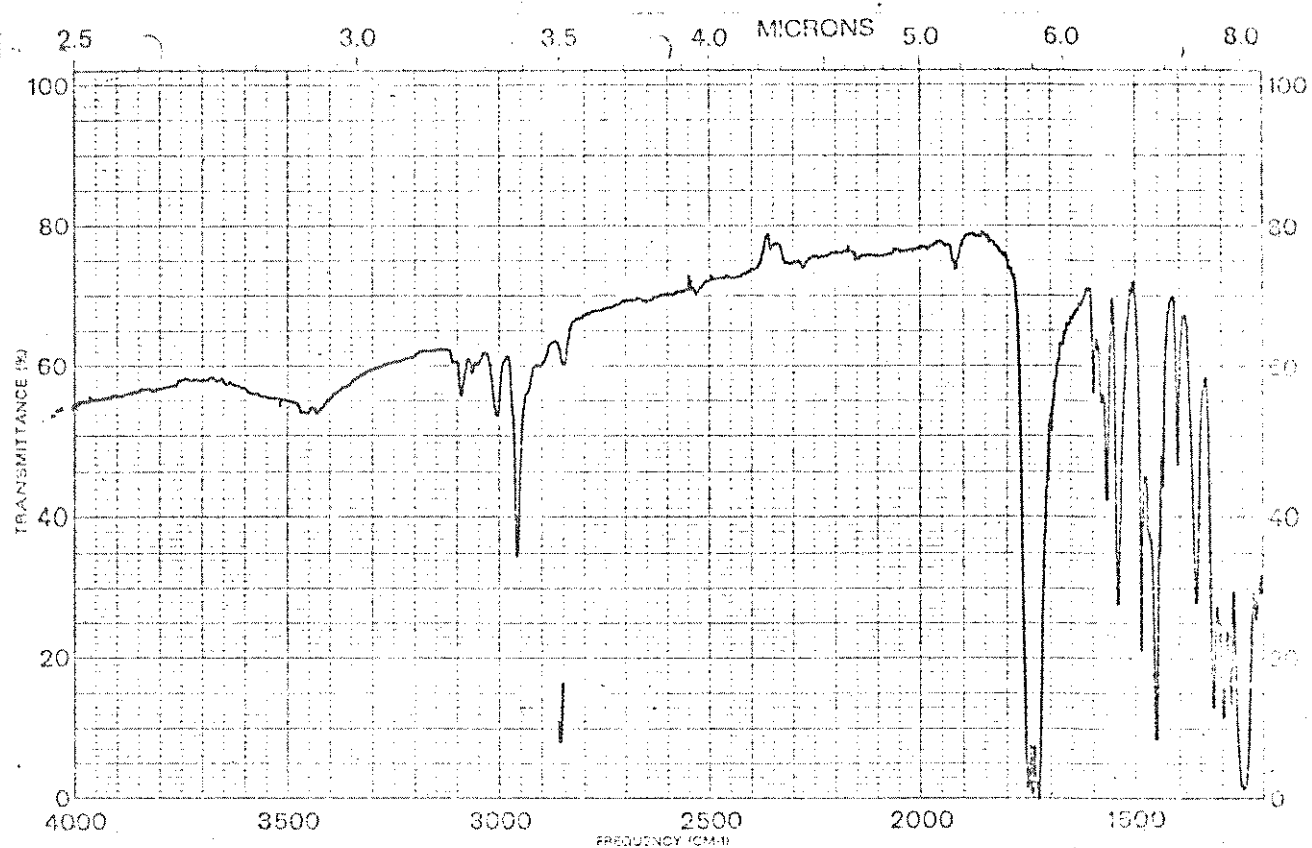
Espectro 7. i.v. (KBr) do ácido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3-dicarboxílico (69).



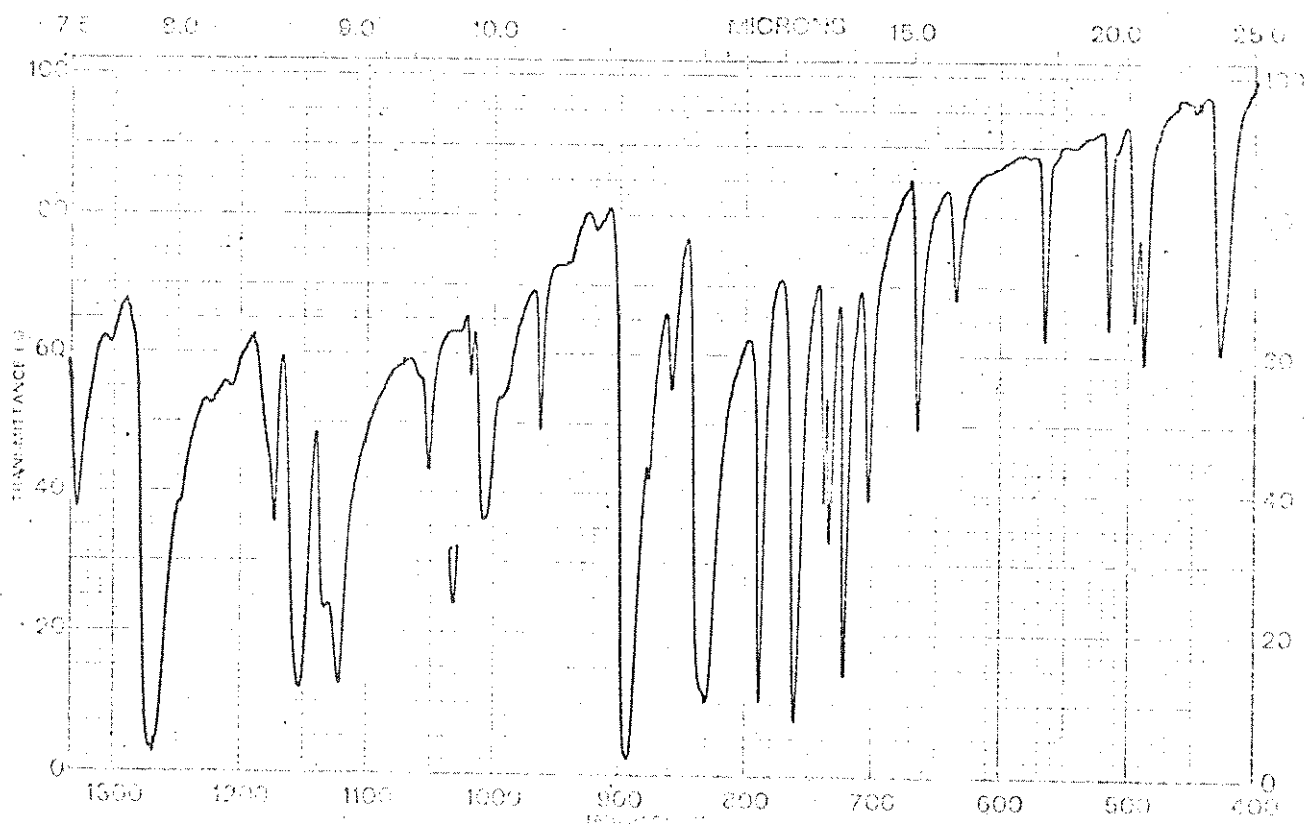
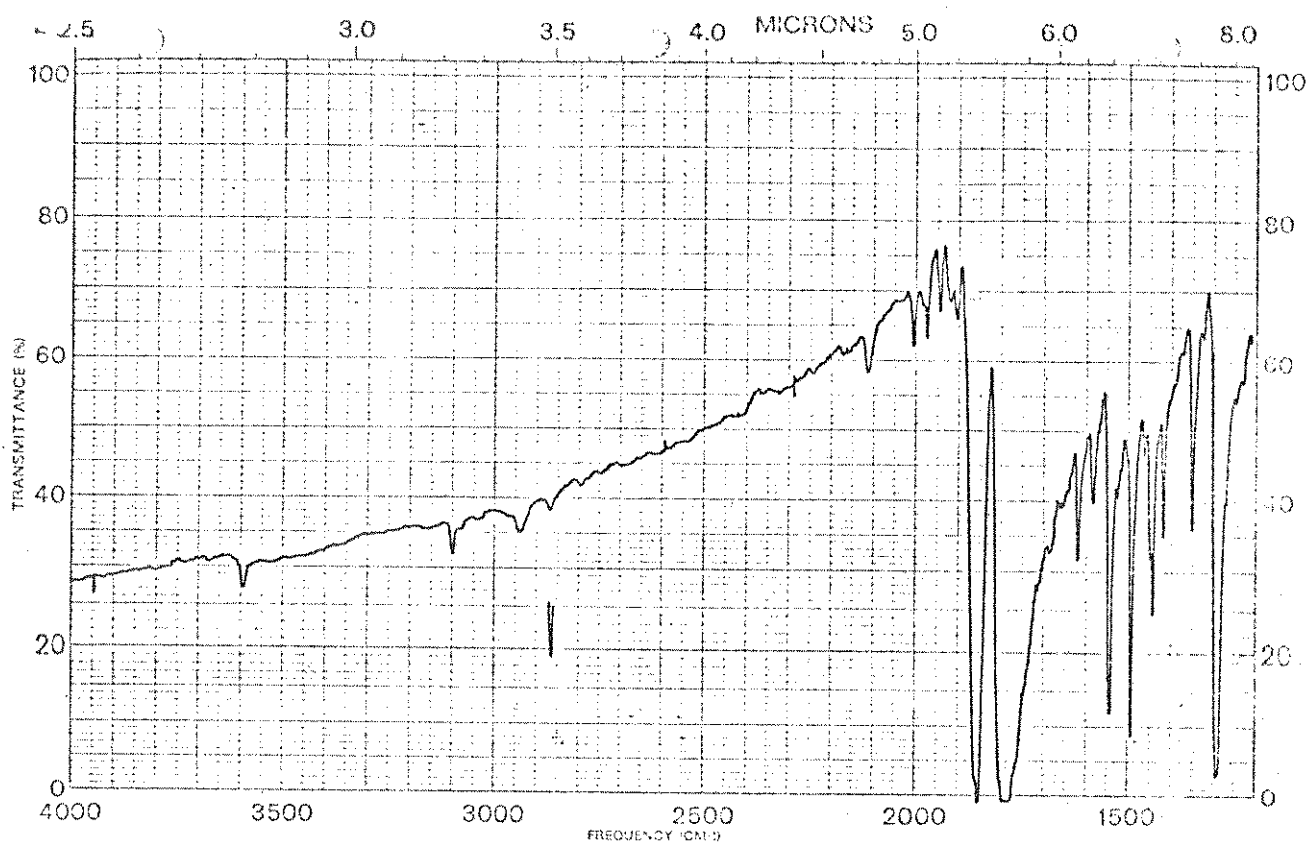
Espectro 8. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido 5-bromobenzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico (79).



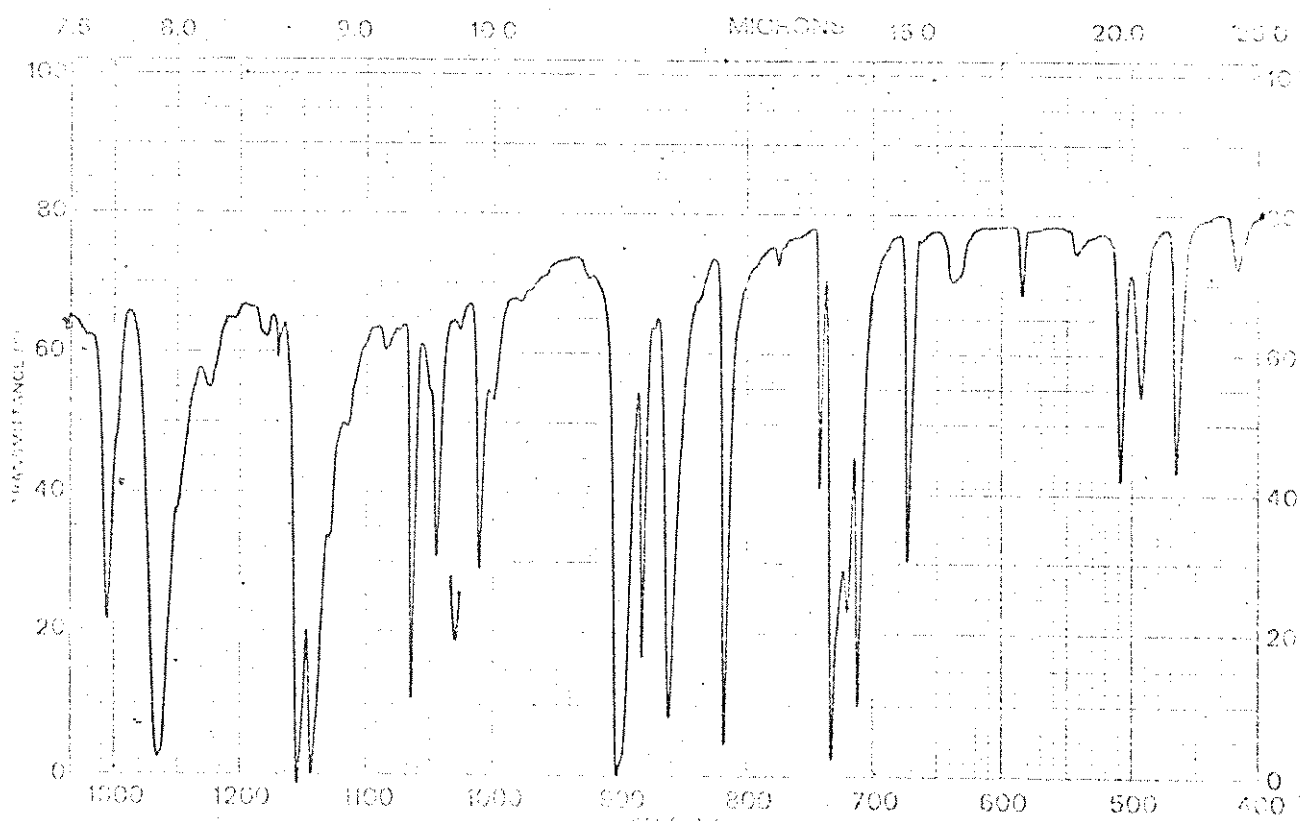
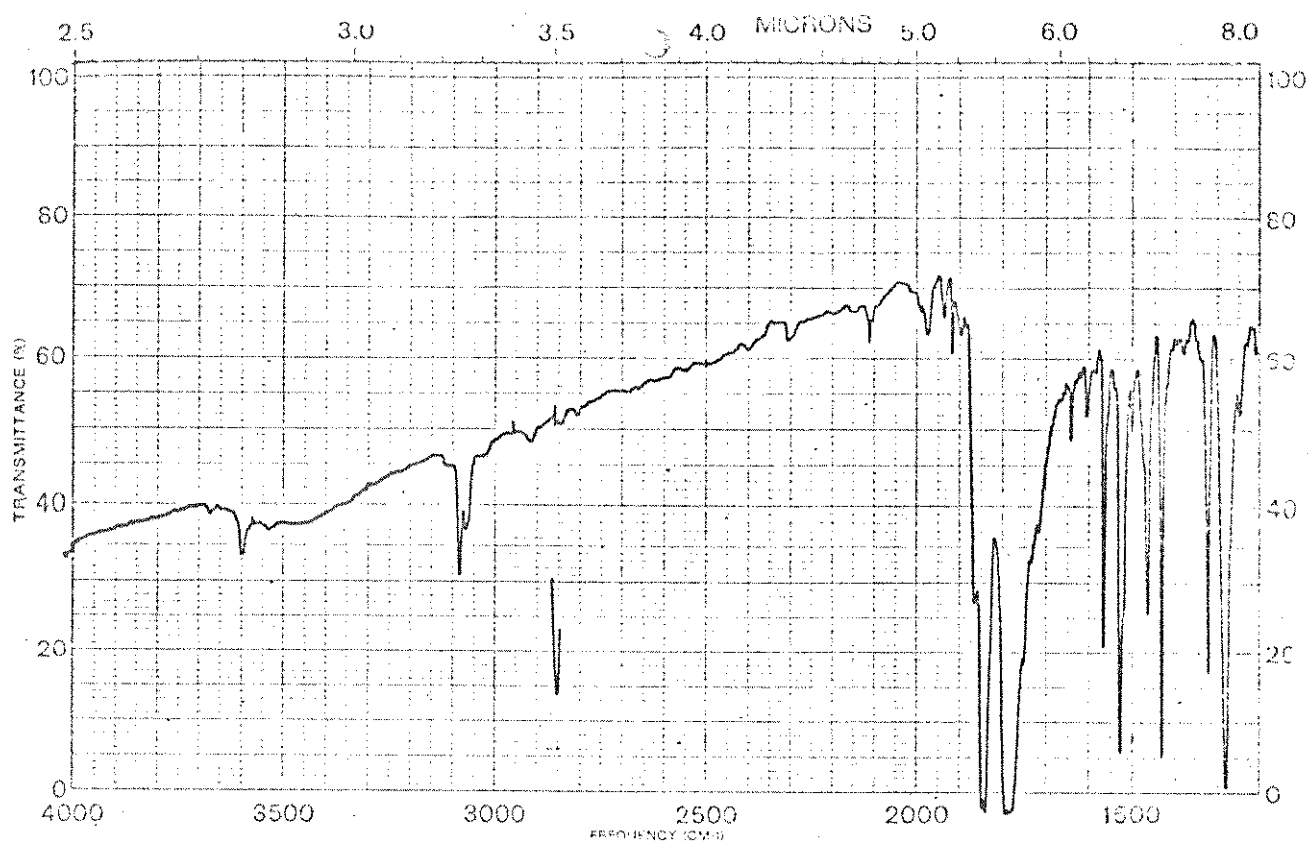
Espectro 9. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido bis(p-bromotiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116) (rf = 0.20).



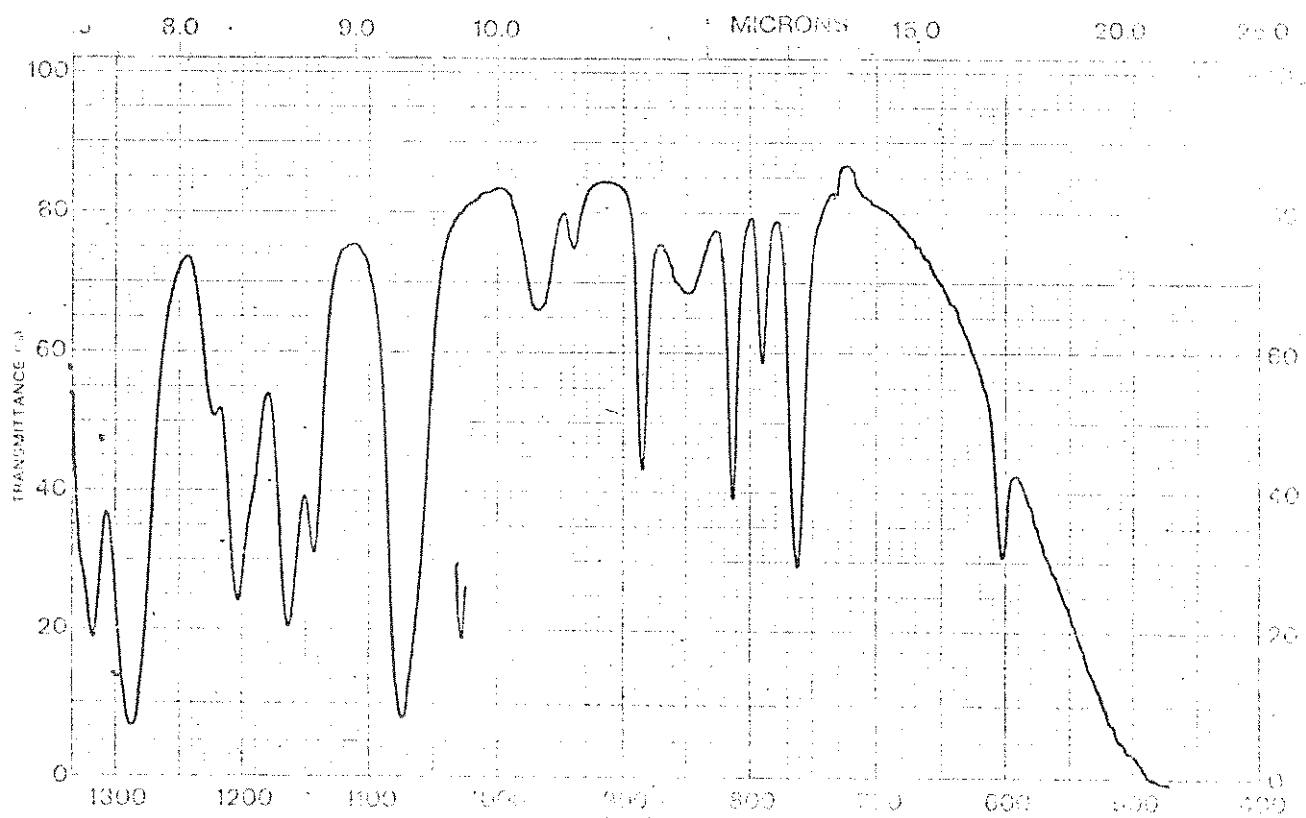
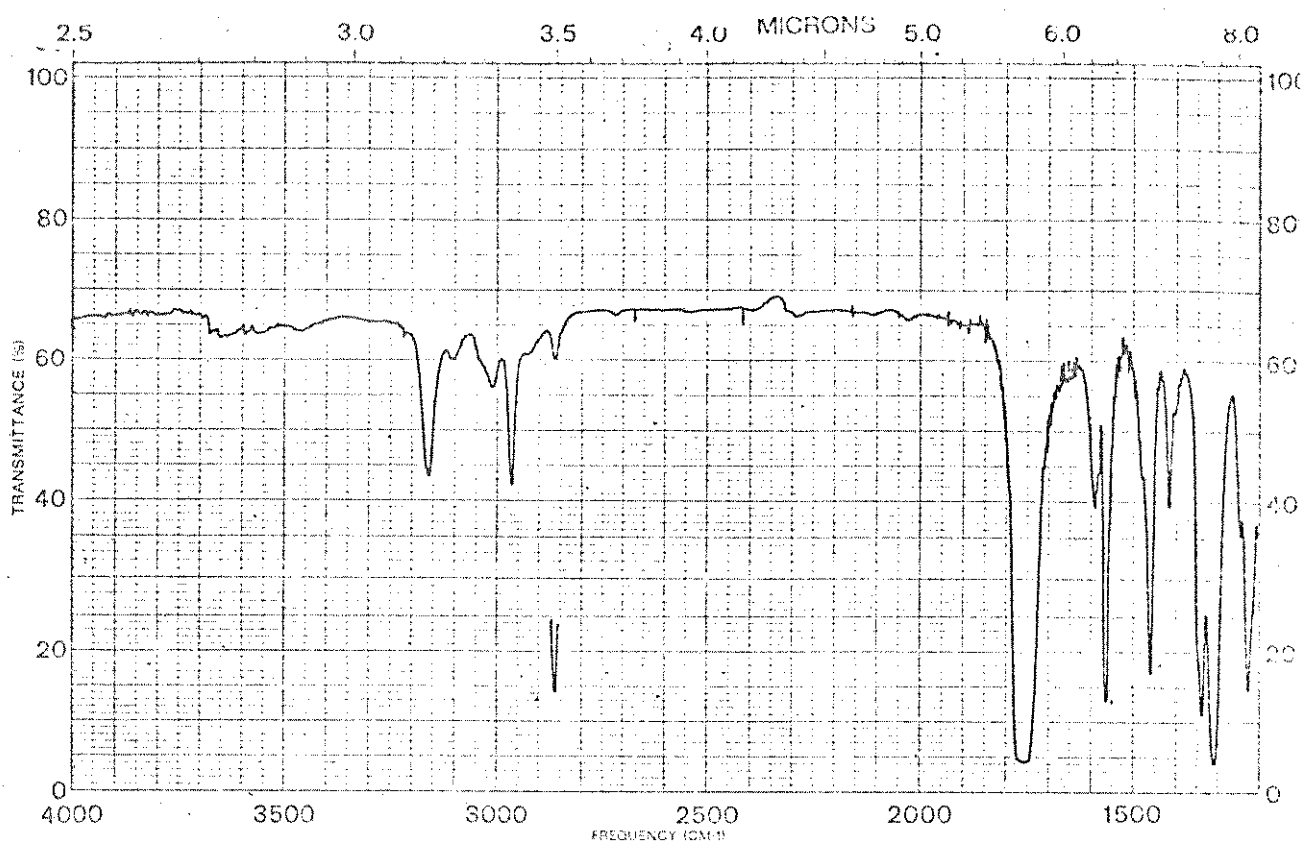
Espectro 10. i.v. (KBr) do éster dimetílico do ácido bis(p-bromo -
tiofenol)butano-2,3-dicarboxílico (116) (rf = 0.14).



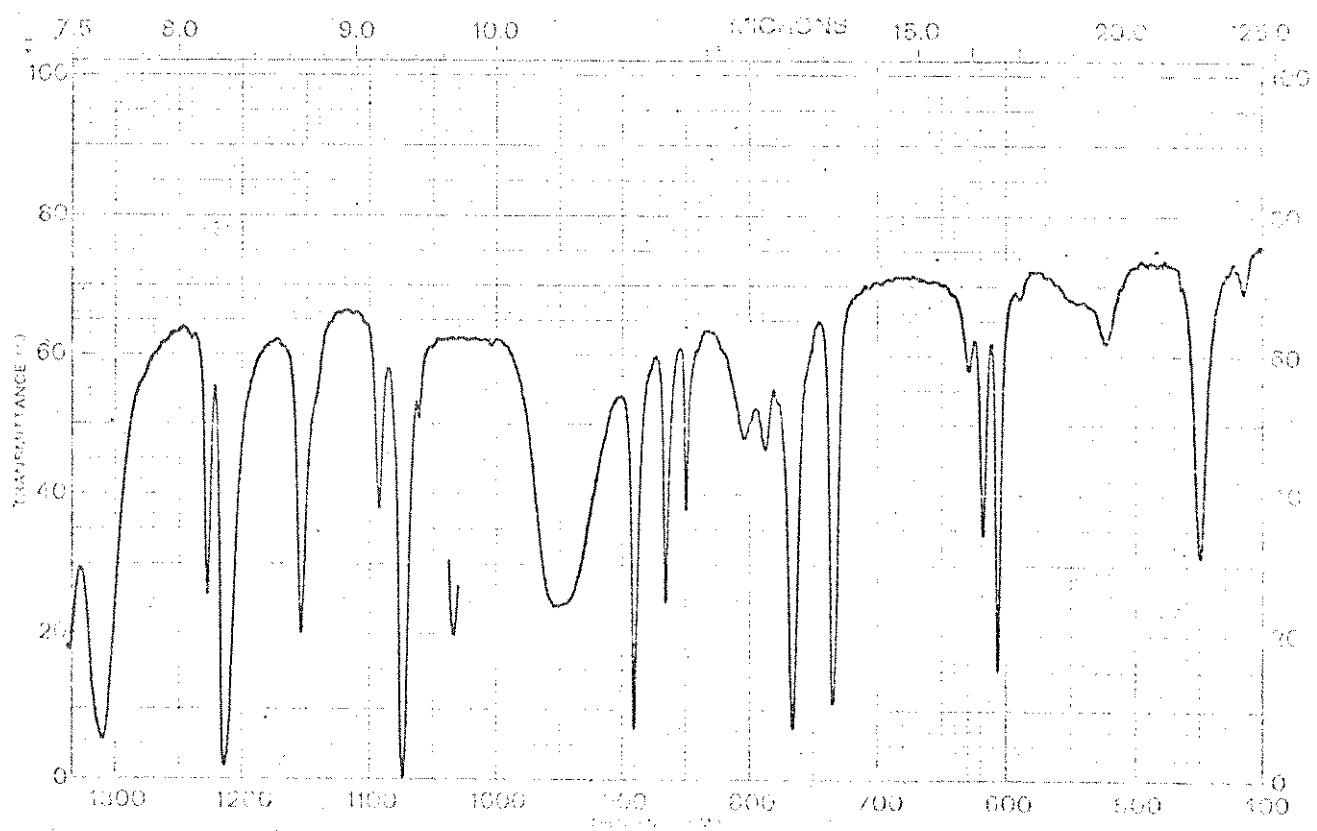
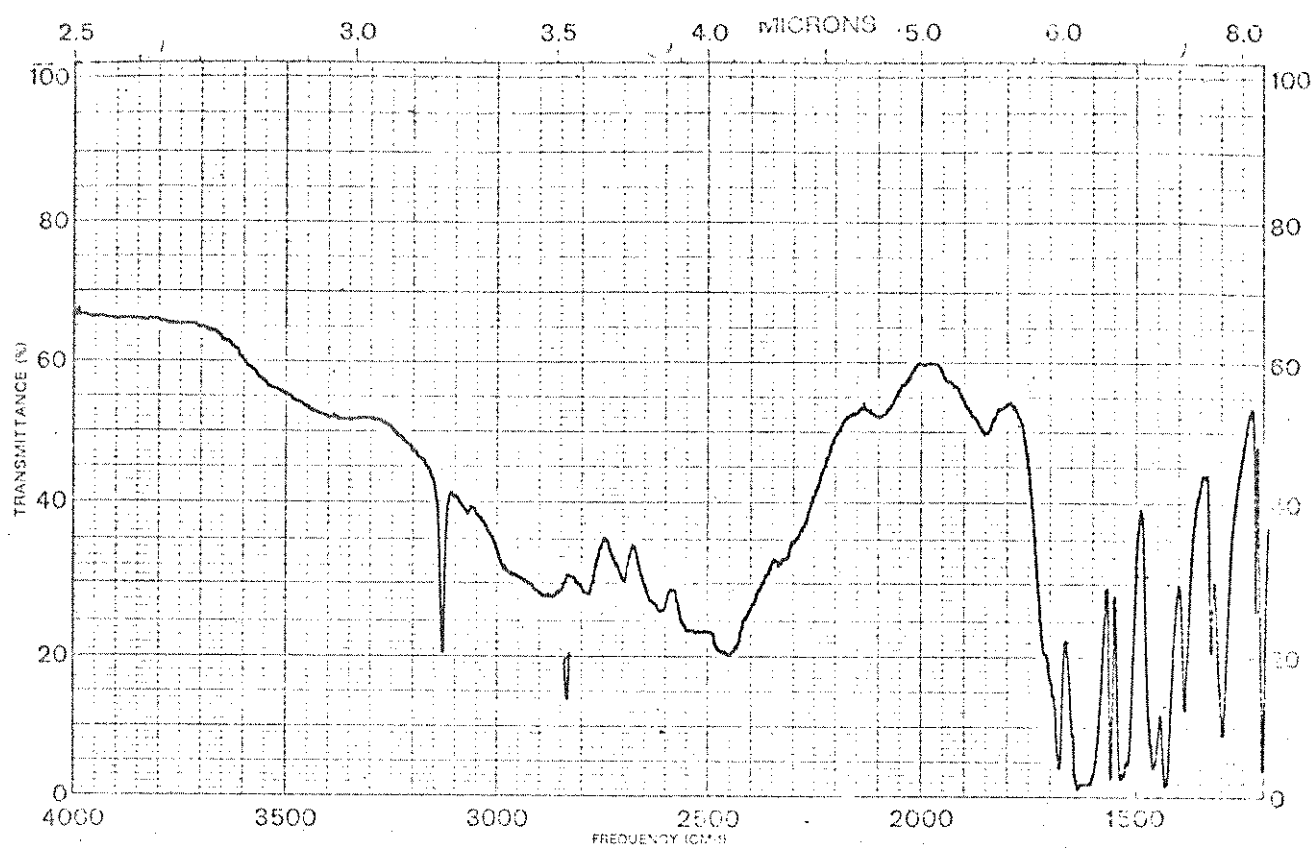
Espectro 11. i.v. (KBr) do anidrido benzo(b)tiofeno-2,3-dicarboxílico [73].



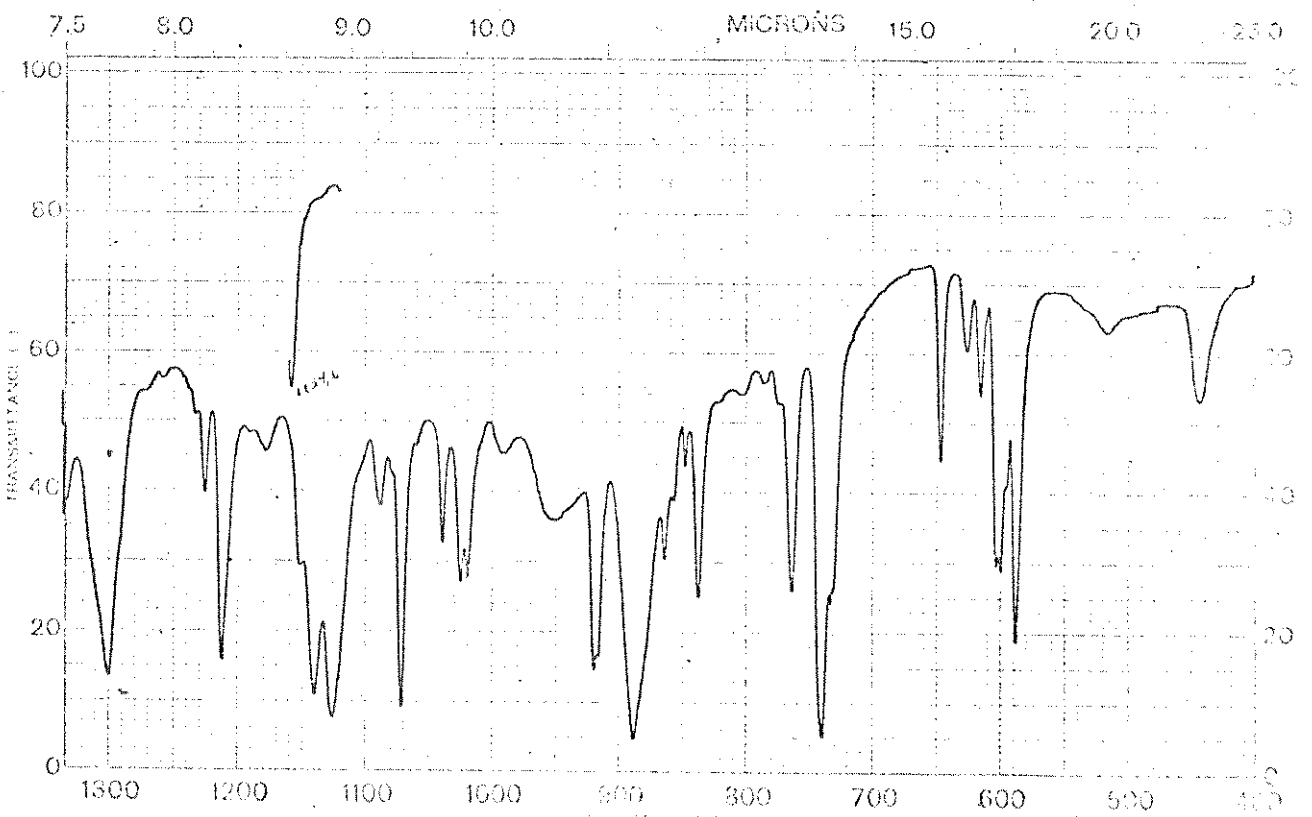
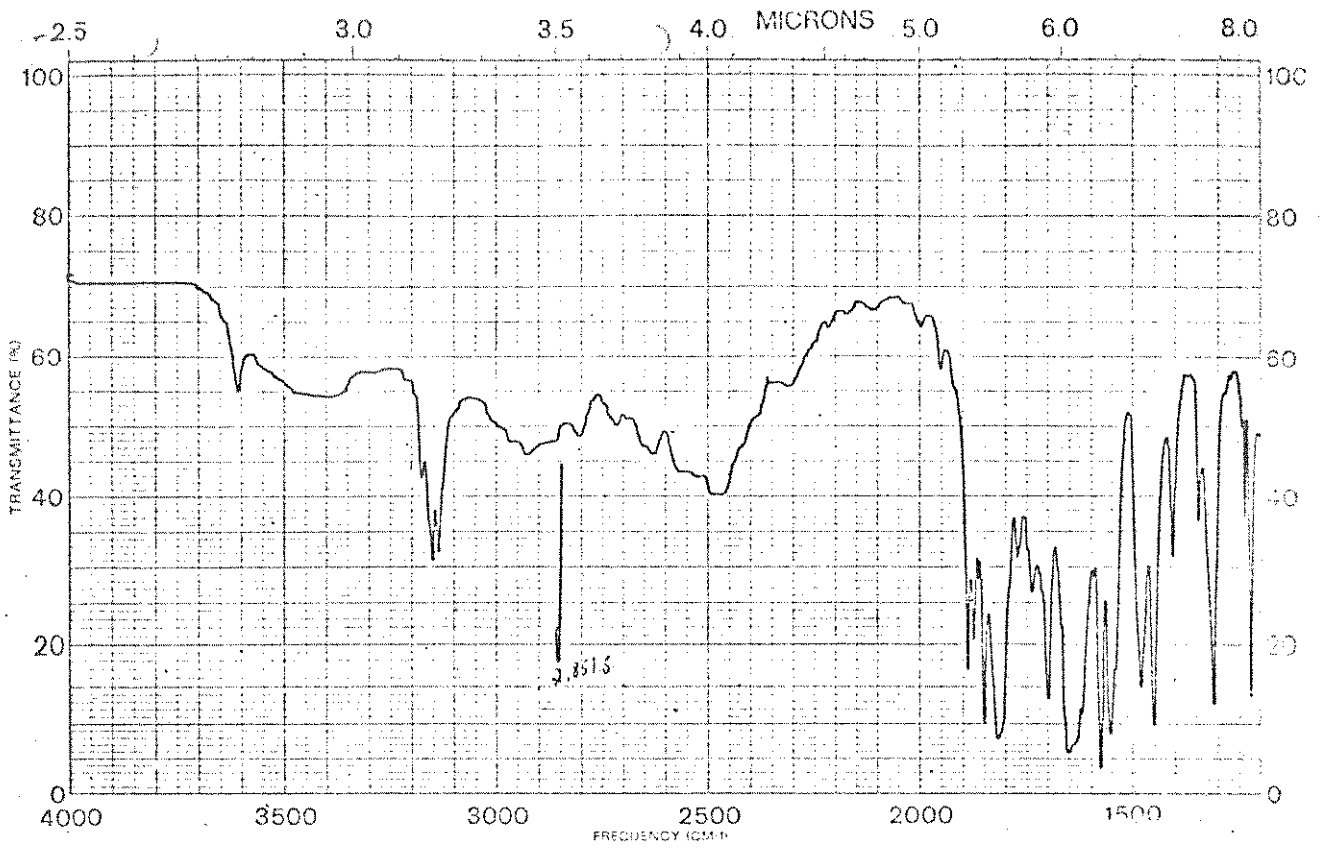
Espectro 12. i. v. (KBr) do anidrido 5-bromobenzo[b]tiofeno-2,3 dicarboxílico (74).



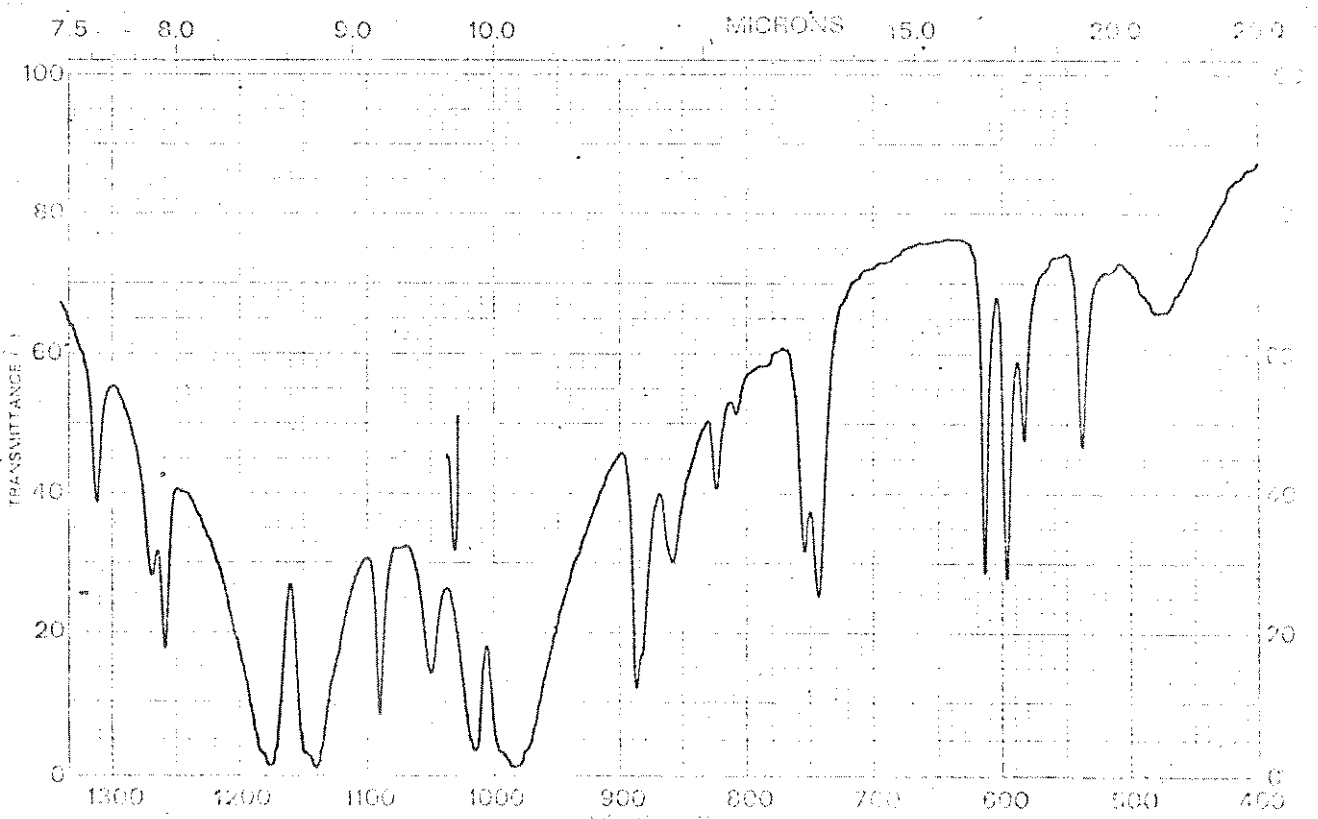
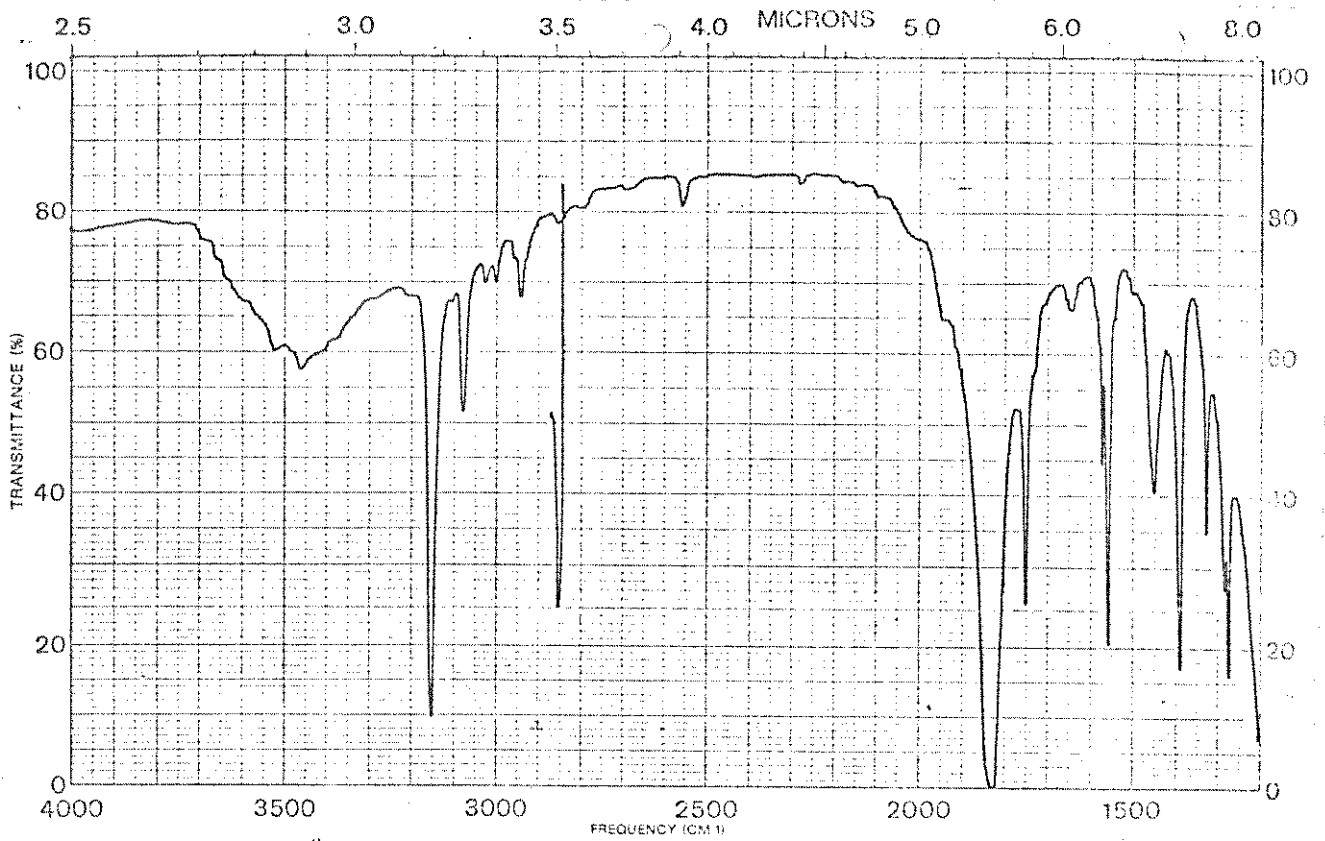
Espectro 13. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido furano-3,4-dicarboxílico(81).



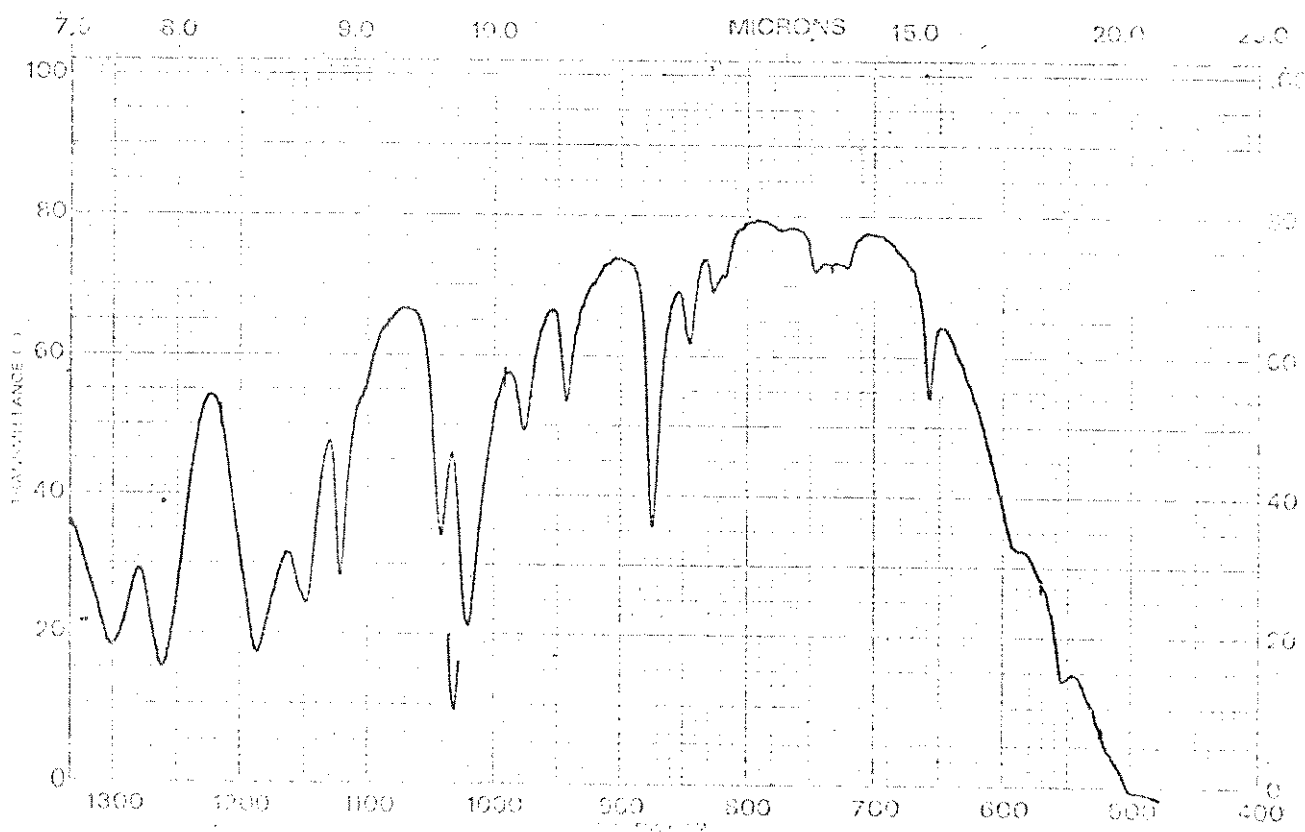
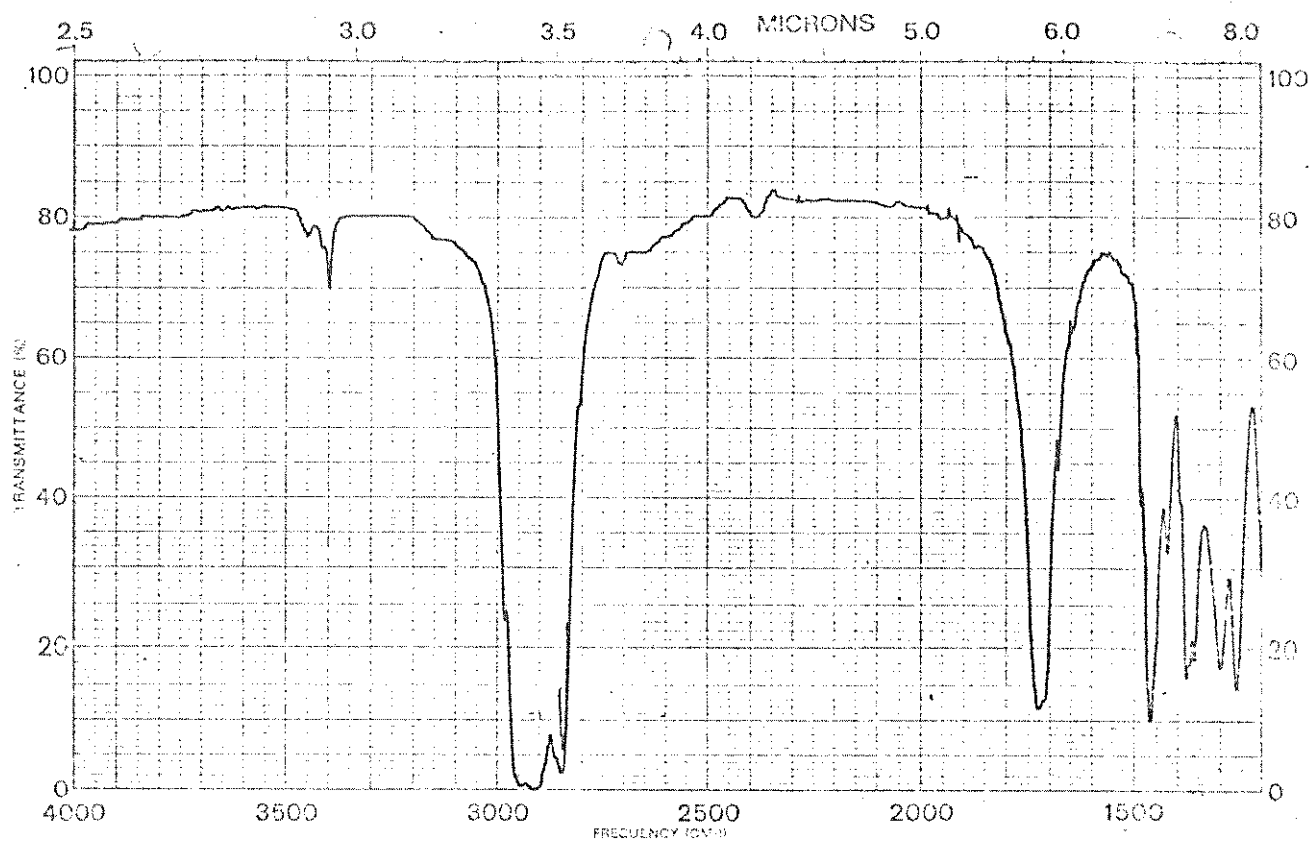
Espectro 14. i. v. (KBr) do ácido furano-3,4-dicarboxílico (70).



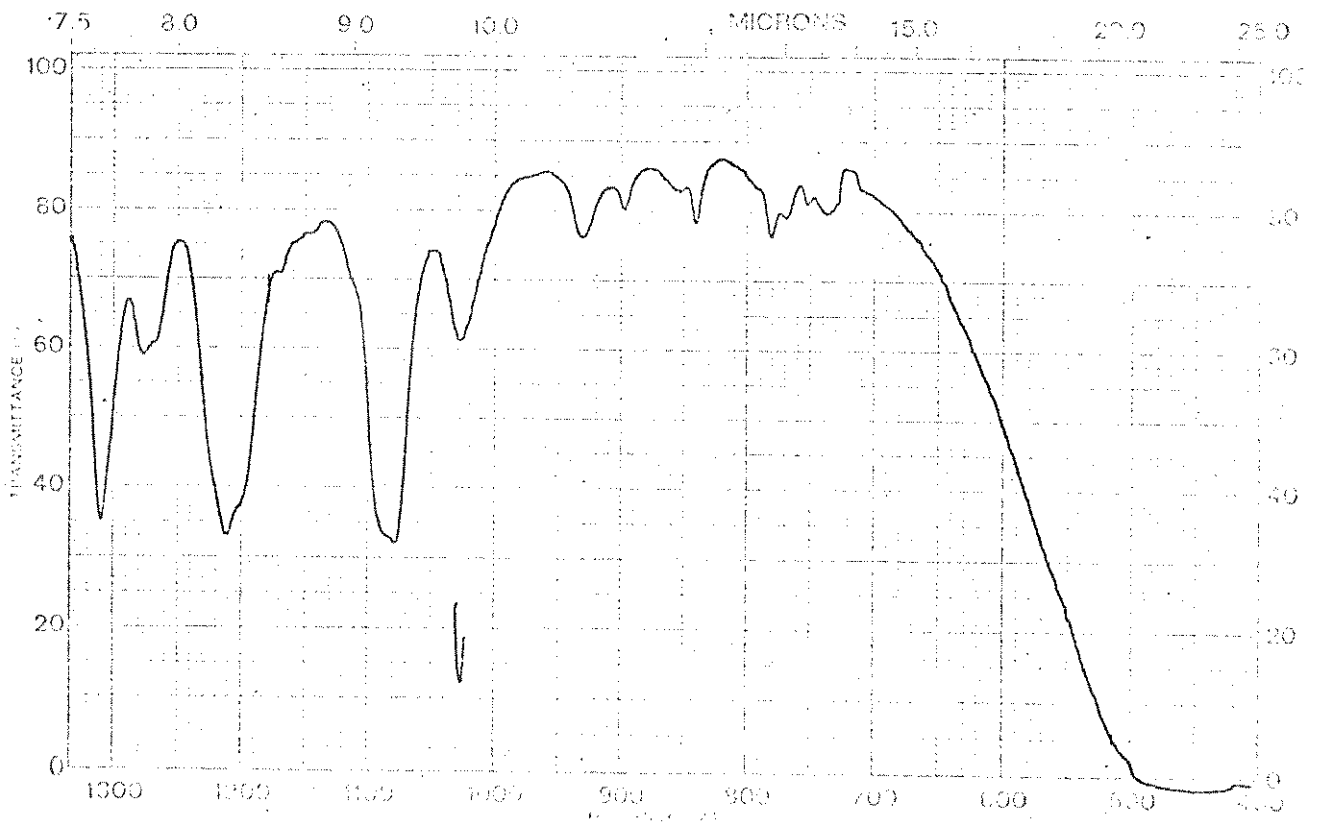
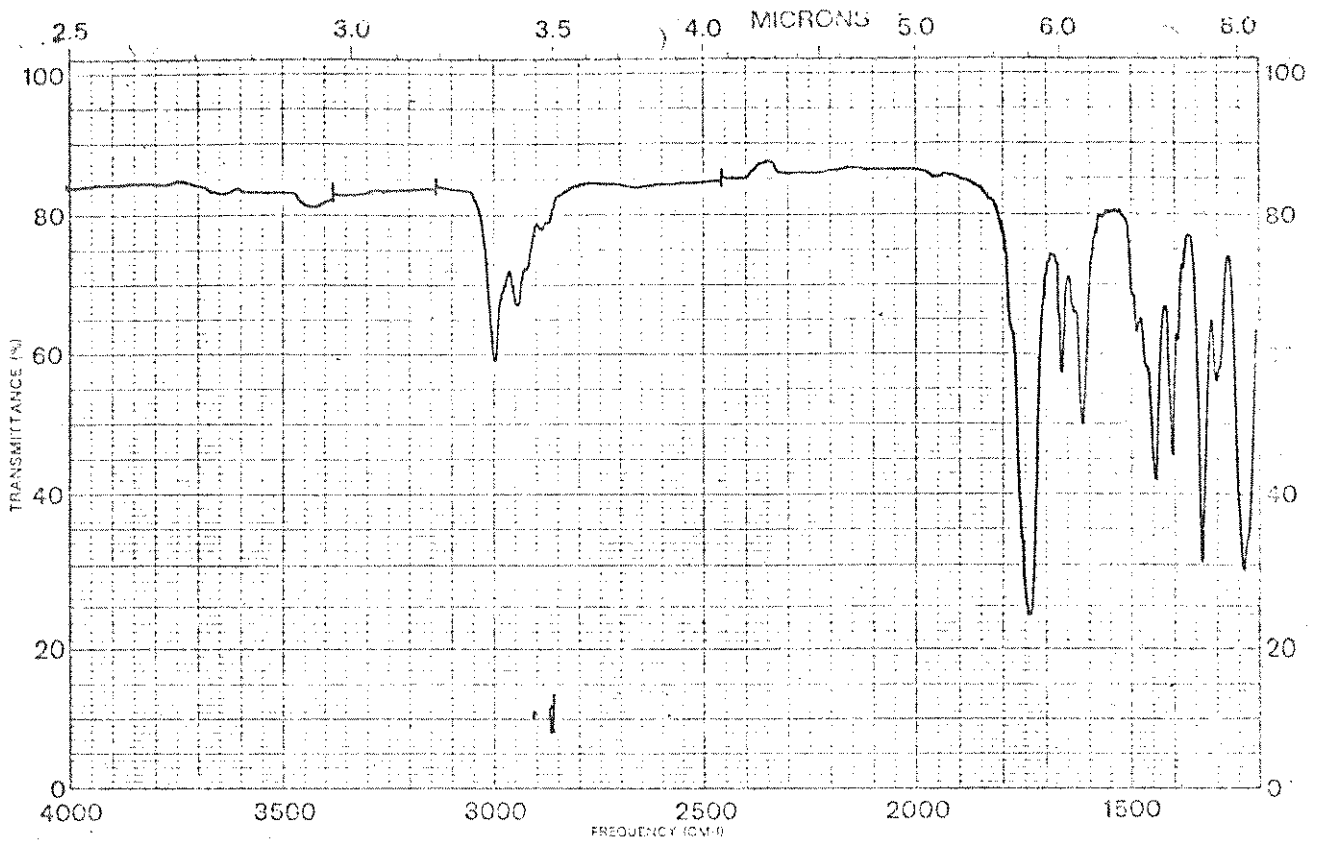
Espectro 15. i. v. (KBr) do anidrido furano-3,4-dicarboxílico (75).



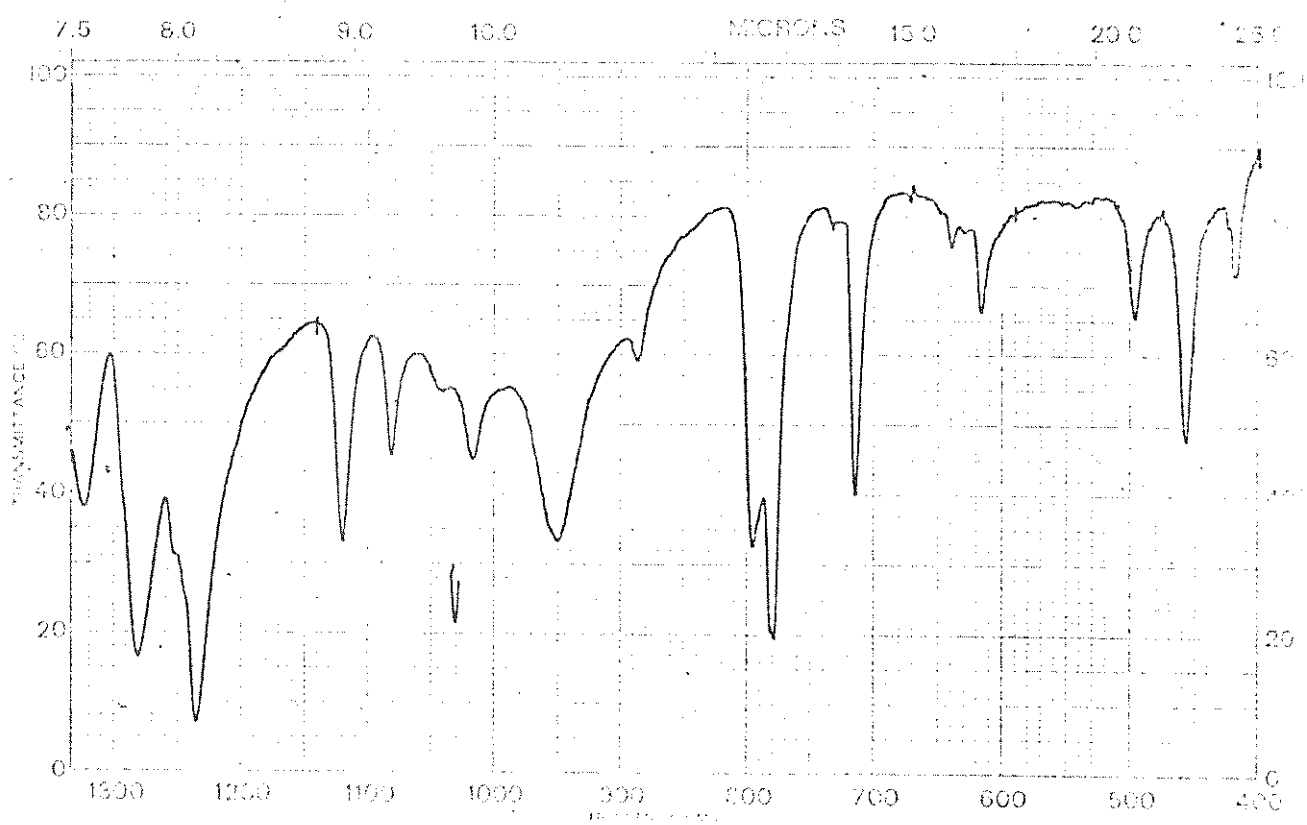
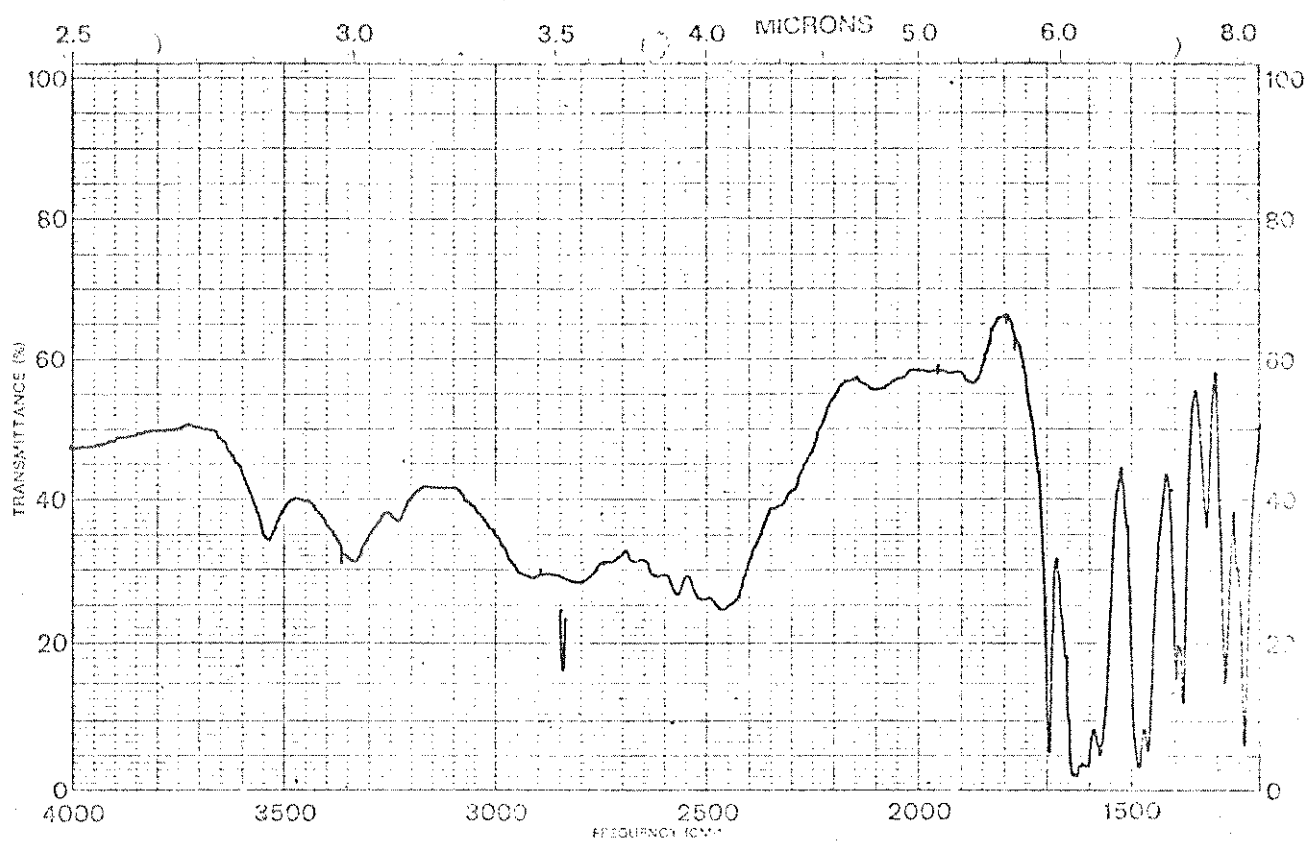
Espectro 16. i.v. (KBr) do composto [80].



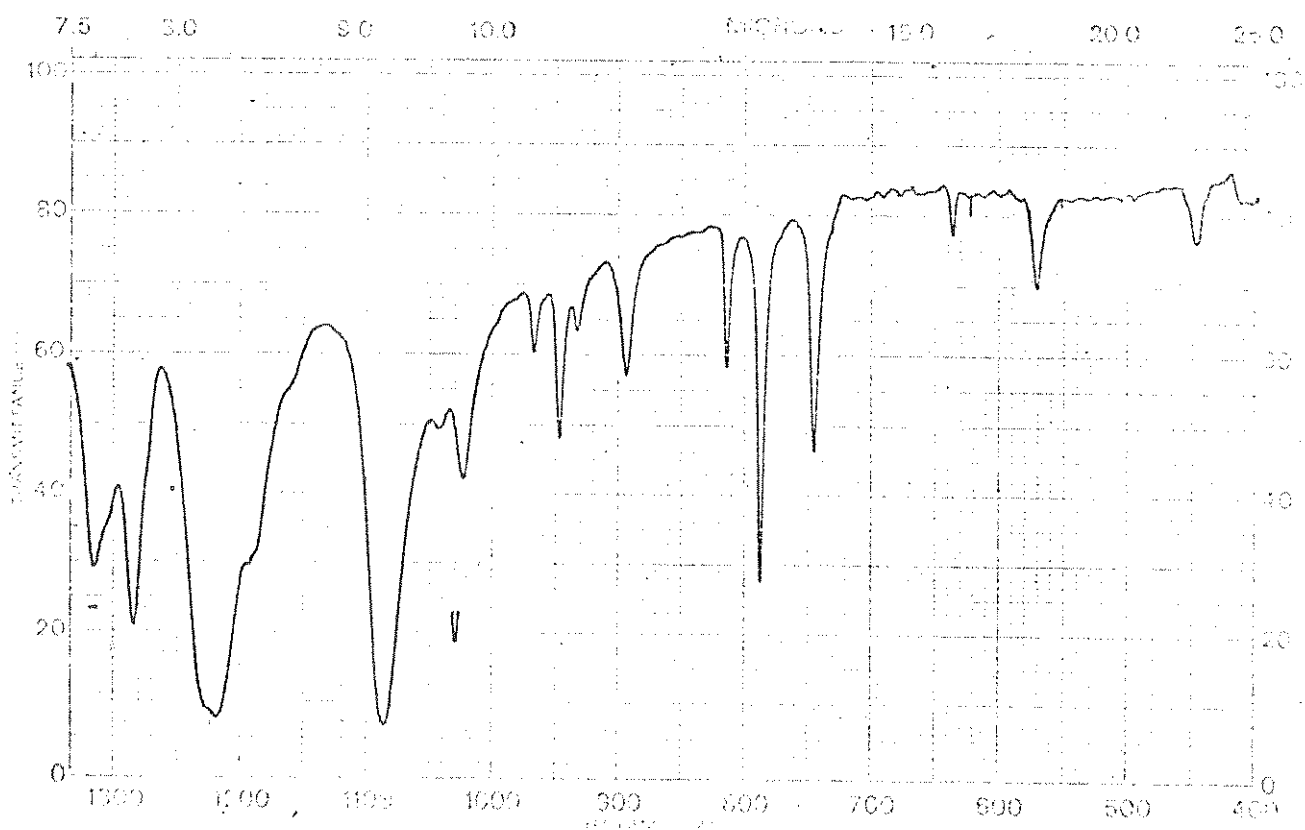
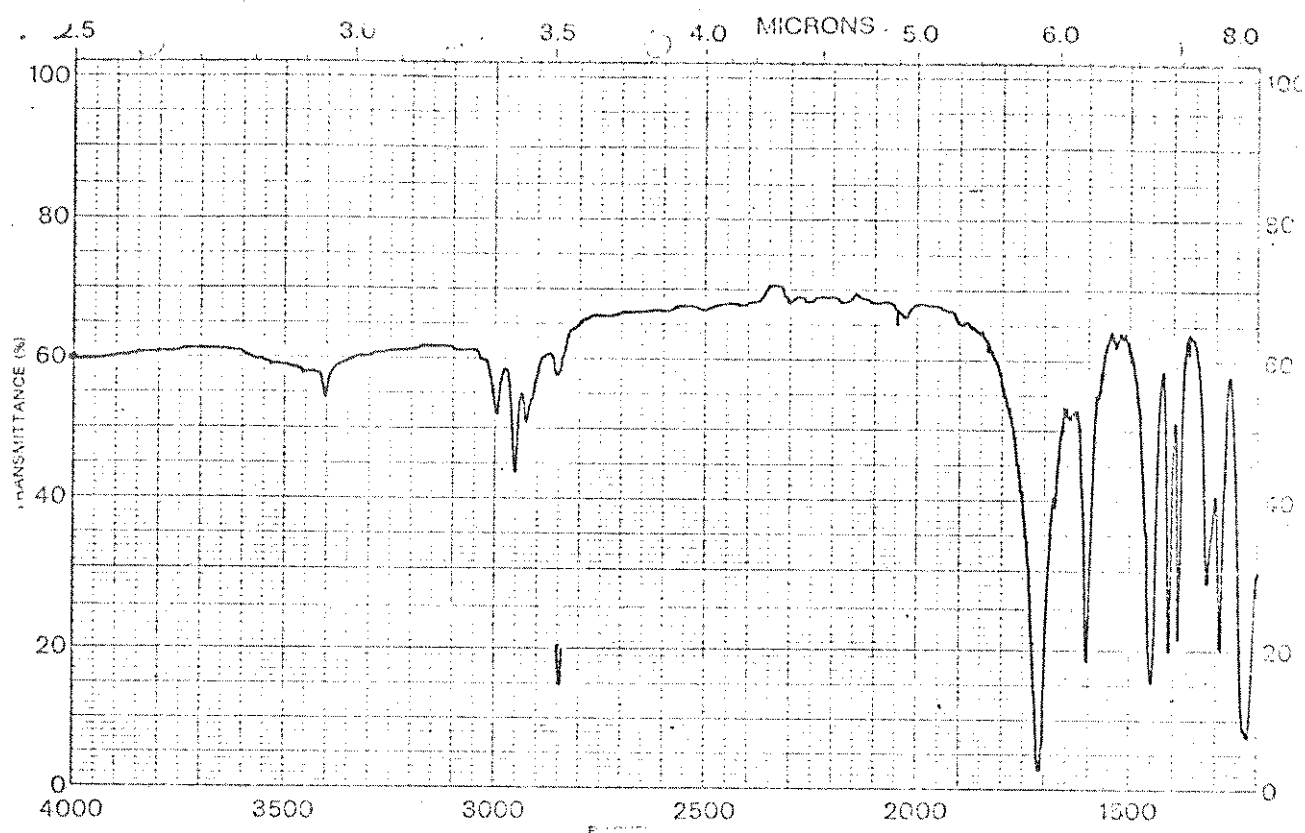
Espectro 17. i.v. (nujol) do dietil- α,β -diacetilsuccinato (121).



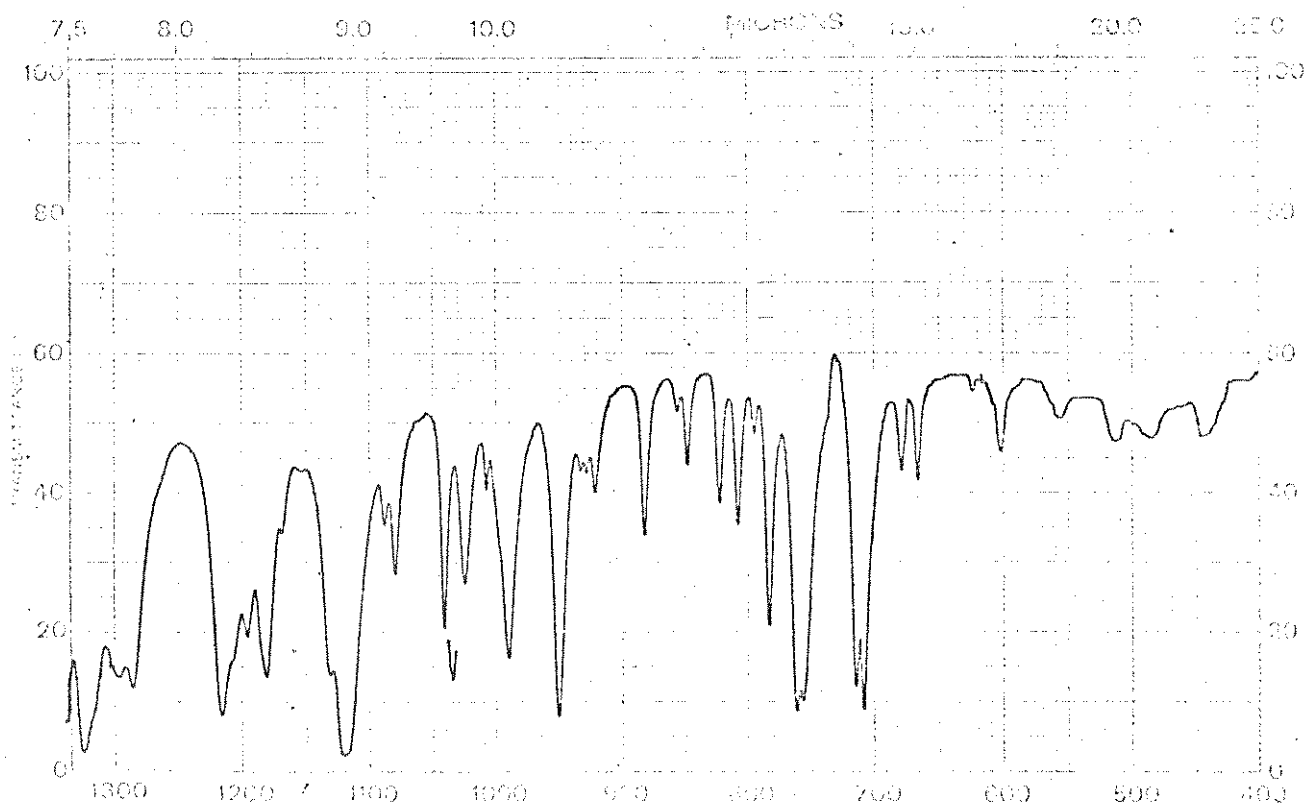
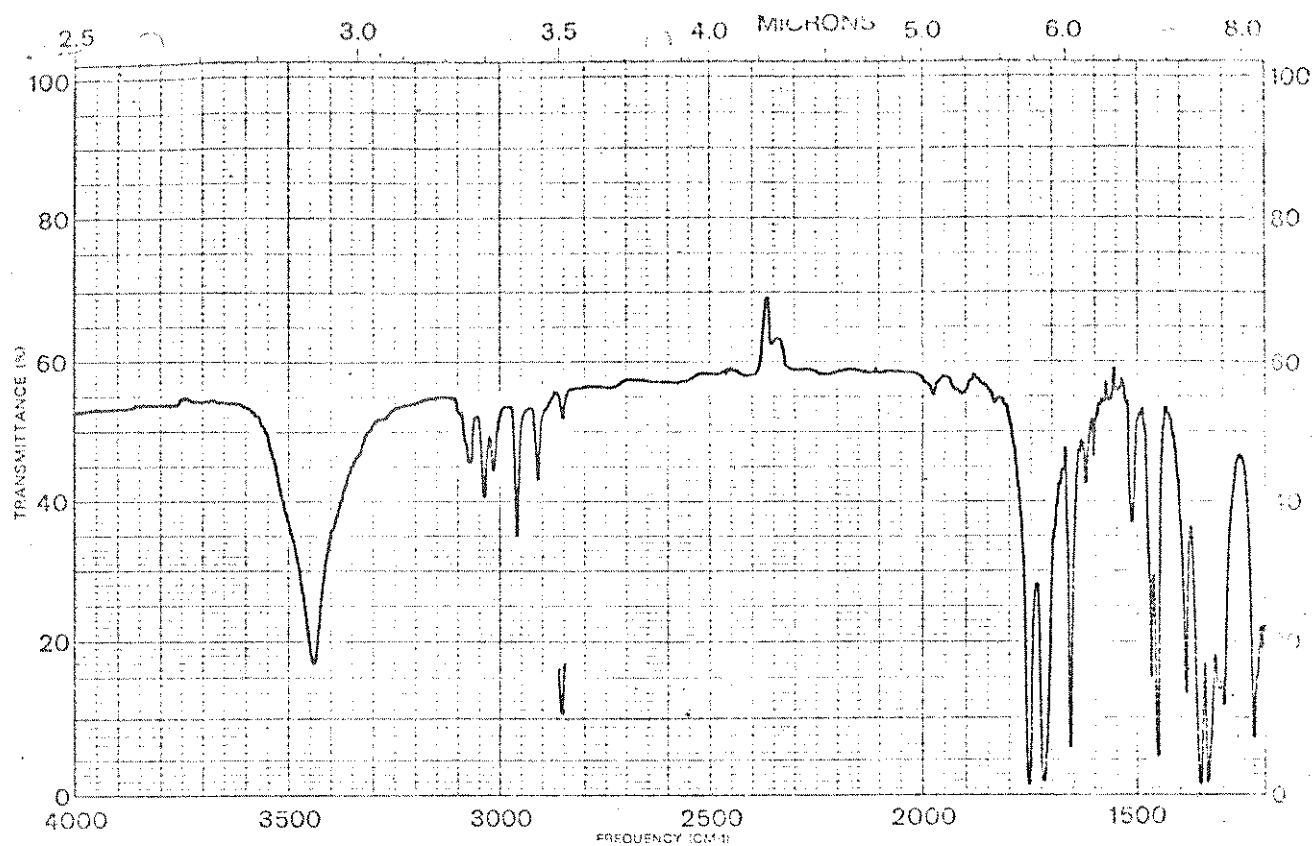
Espectro 18. i.v. (filme) do ester dietílico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (83).



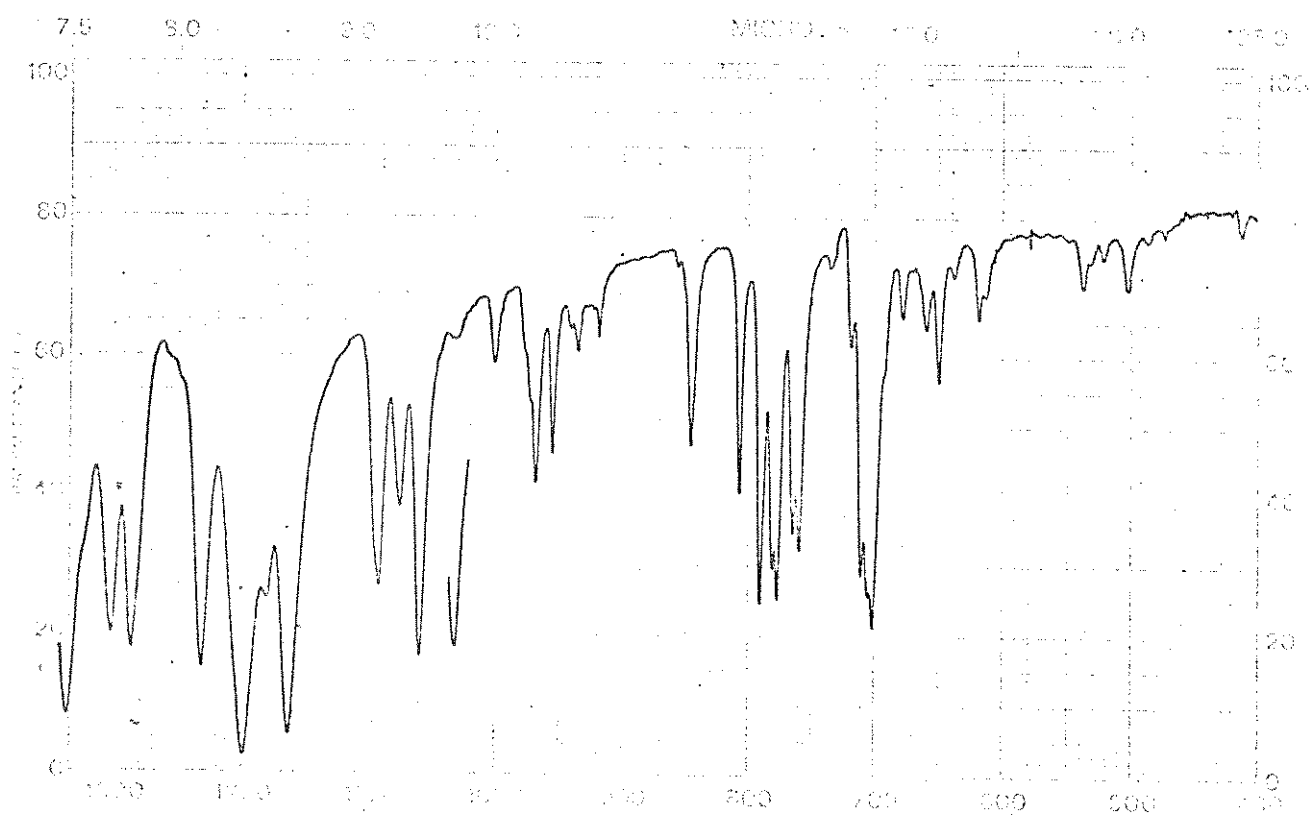
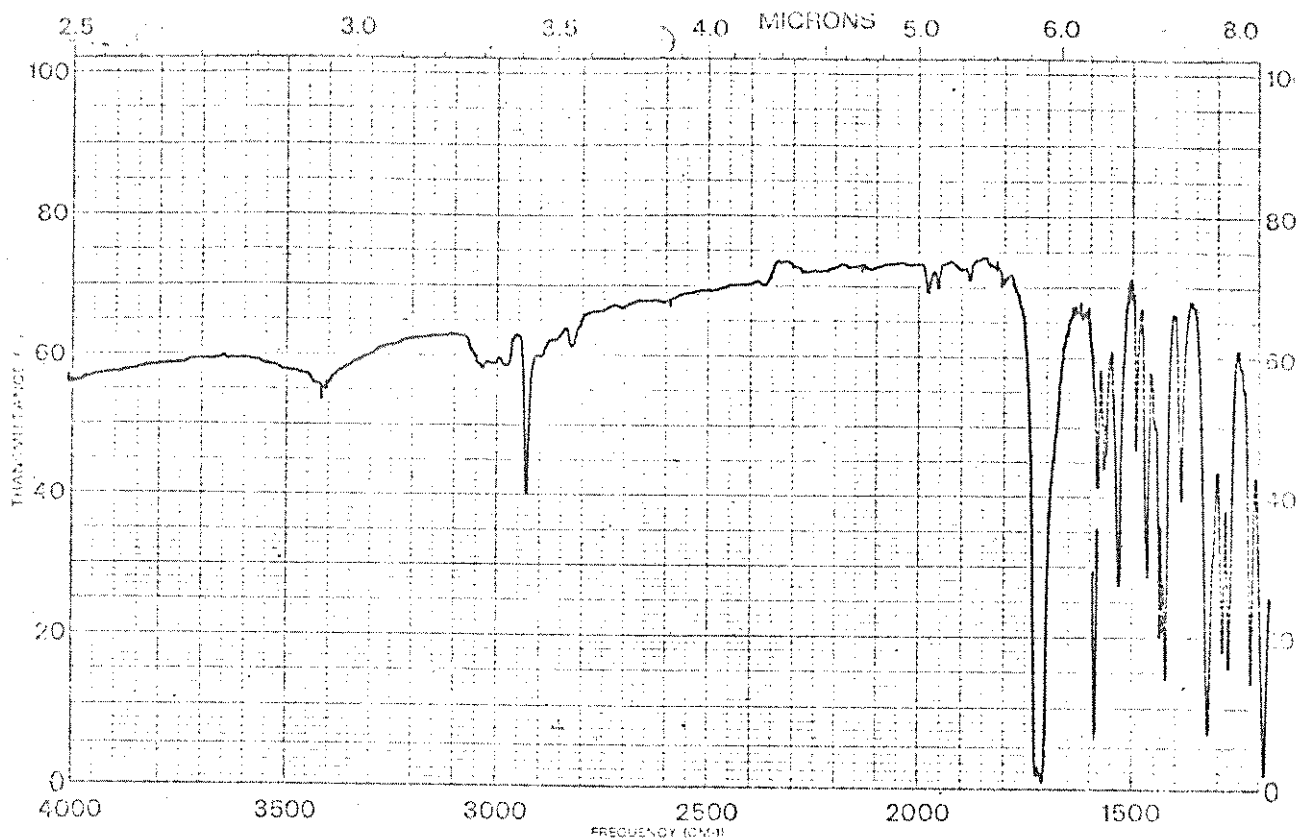
Espectro 19. i.v. (KBr) do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico(71)



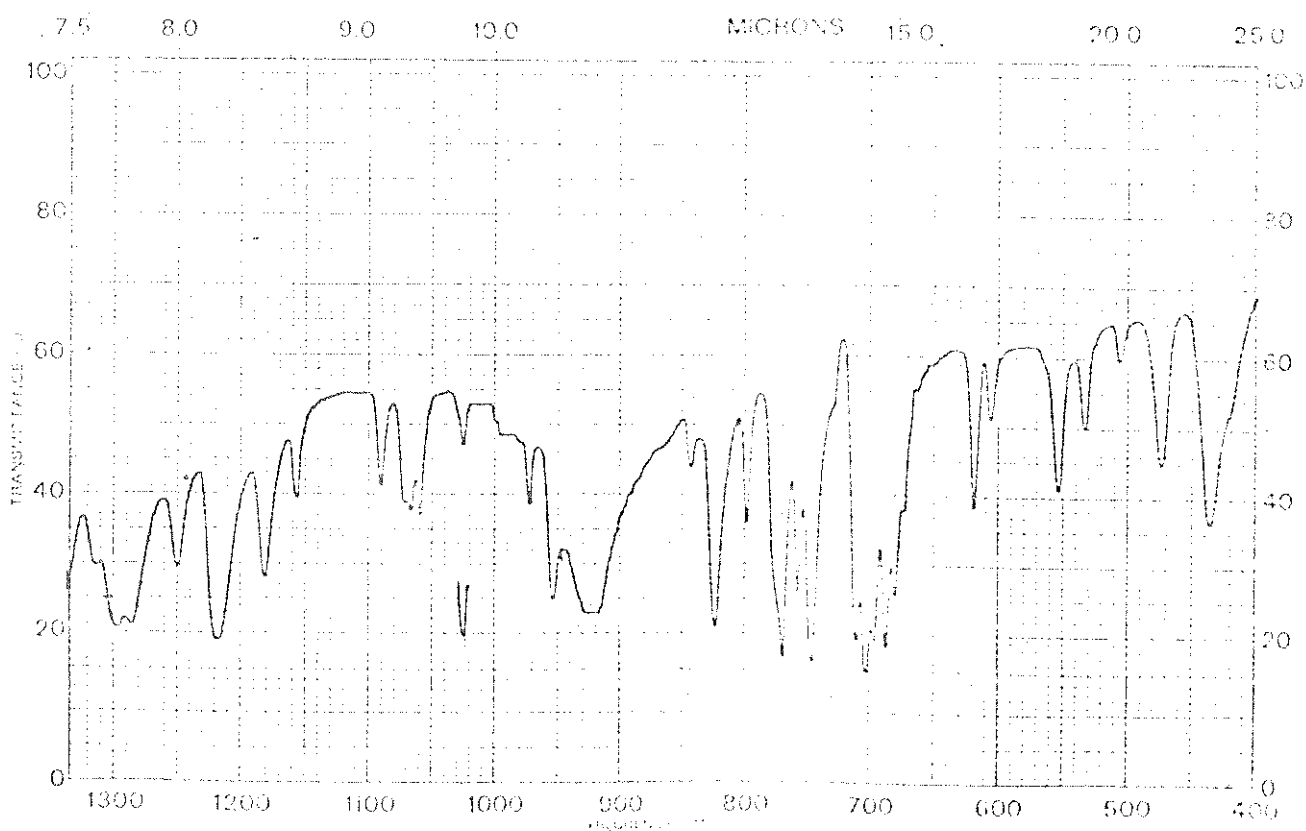
Espectro 20. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido 2,5-dimetilfurano-3,4-dicarboxílico (82).



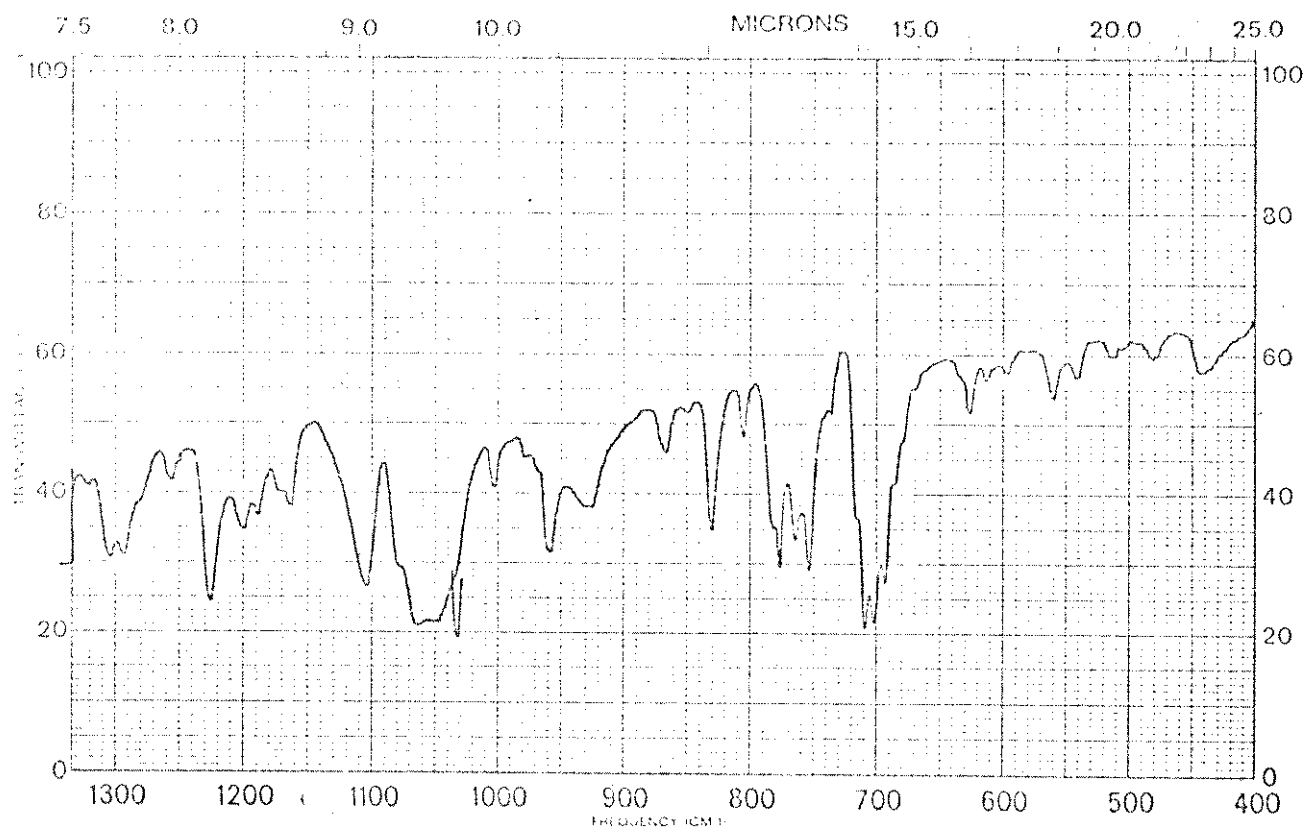
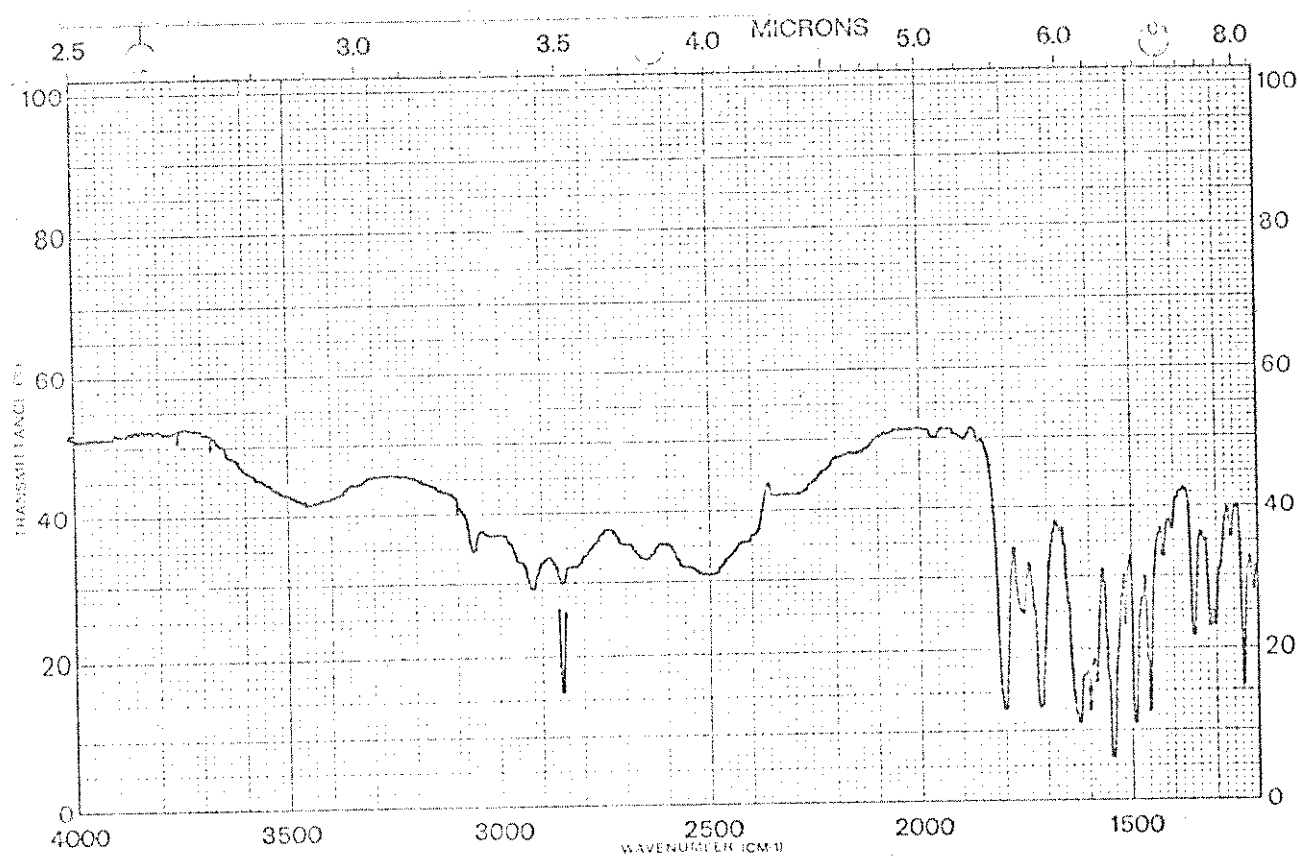
Espectro 21. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido 4,5-difenil-4-hidroxi-dehidrofurano-2,3-dicarboxilico (85).



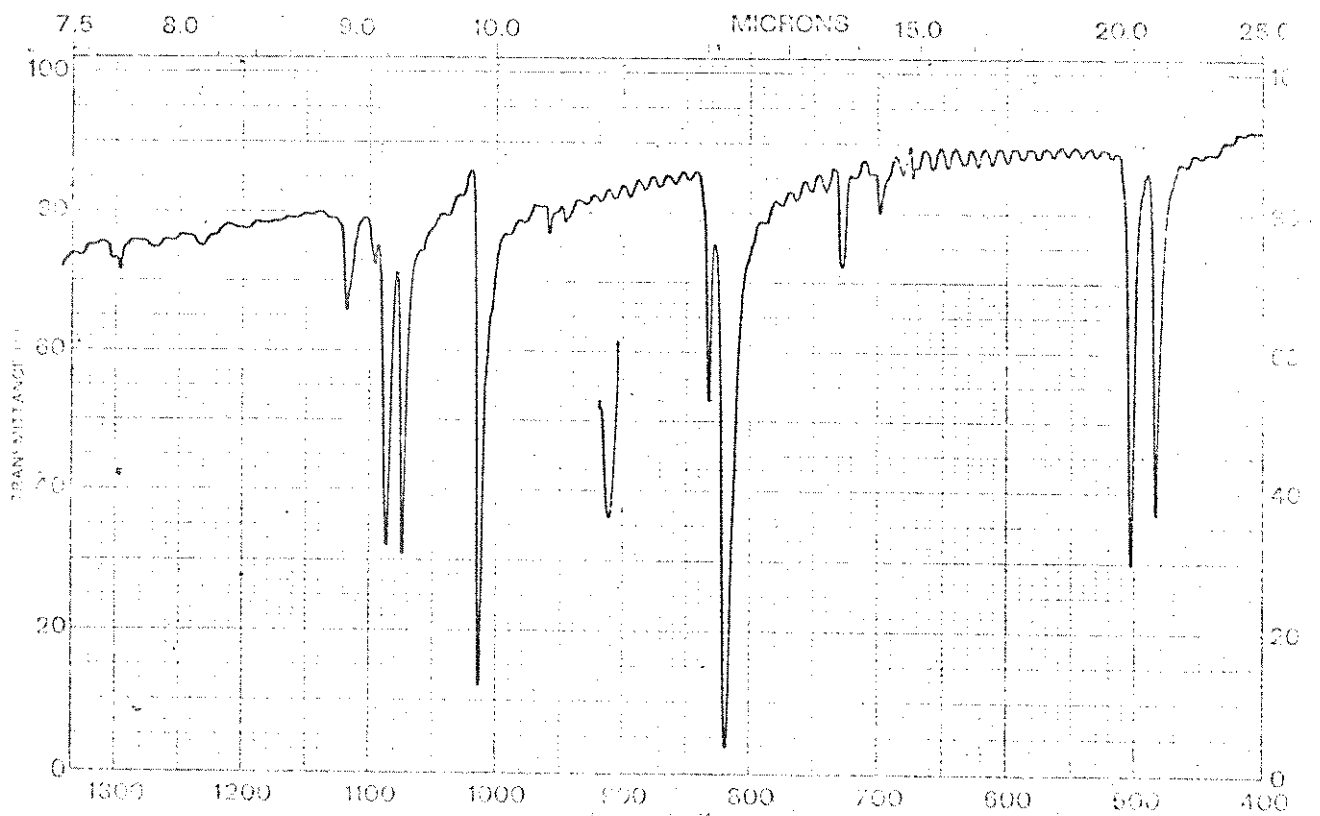
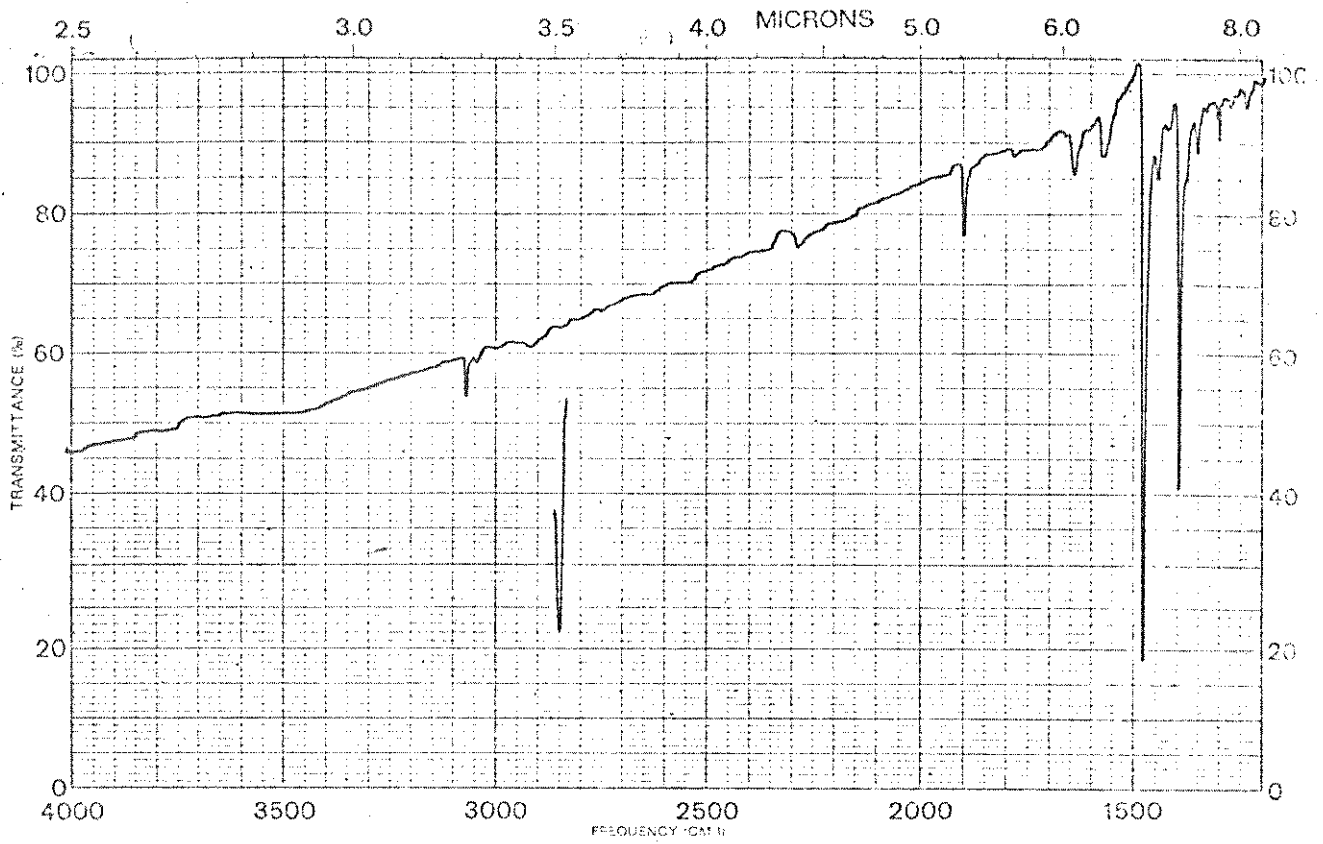
Espectro 22. i.v. (KBr) do ester dimetilico do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (84)



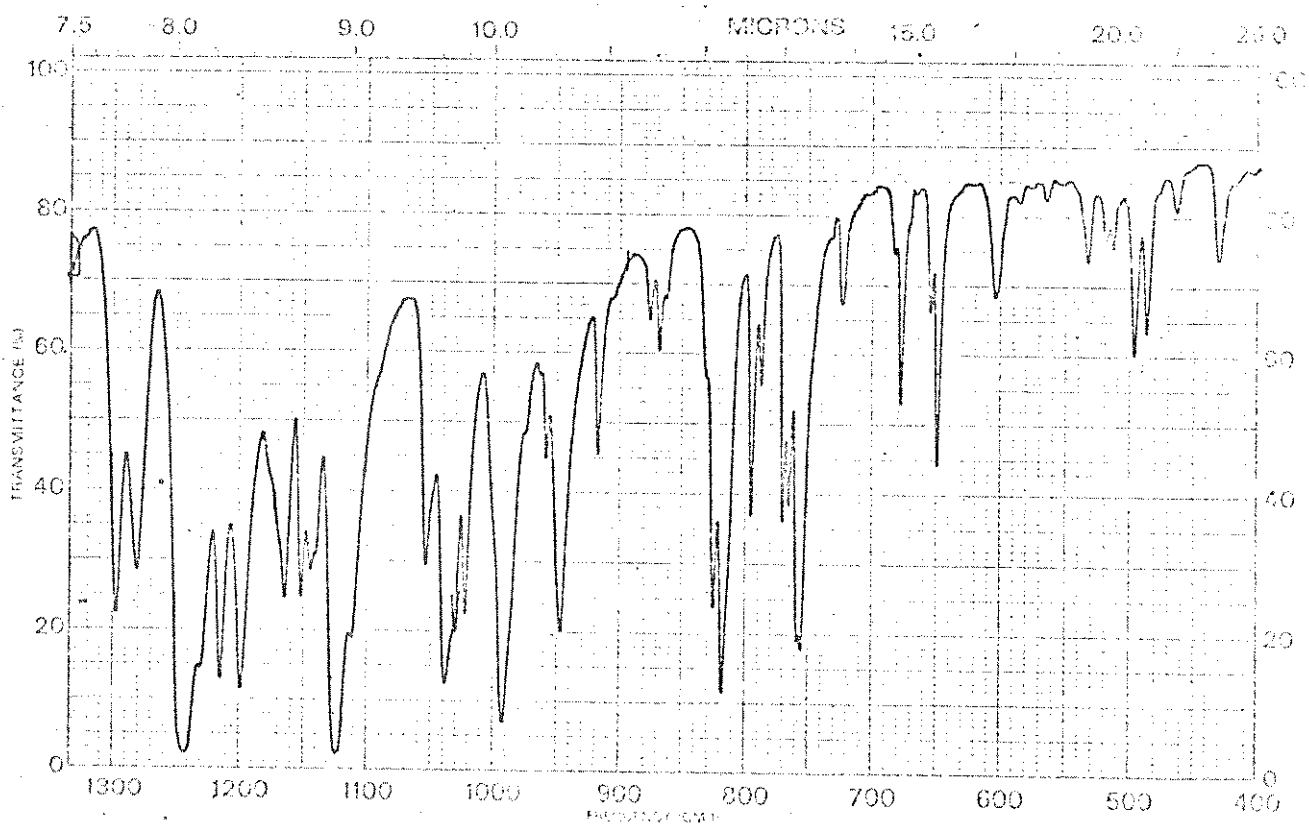
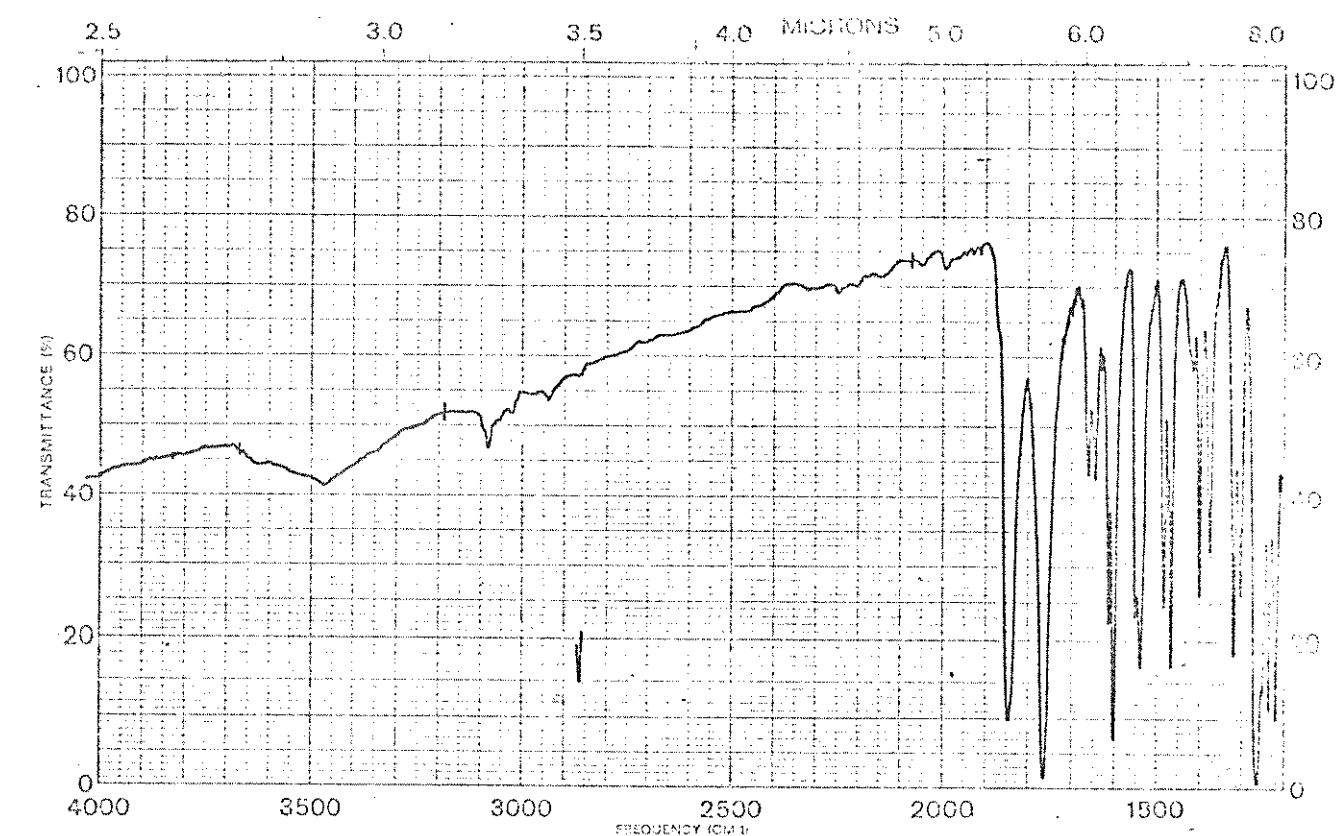
Espectro 23. i.v. (KBr) do ácido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (72).



Espectro 24. i.v. do anidrido 4,5-difenilfurano-2,3-dicarboxílico (77)



Espectro 25. i.v. (KBr) do bis(p-bromotiofenol)dissulfeto (115).



Espectro 26. i.v. (KBr) do composto espiro [168].

IX- BIBLIOGRAFIA

1. F. W. MacLafferty and R. S. Gohlke, Anal. Chem., 31, 2076 (1959).
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, Inc., San Francisco, p. 174, (1967).
3. E. K. Fields and S. Meyerson, Chem. Comm, 474 (1965).
4. E. K. Fields and S. Meyerson, "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold Ed., Academic Press, N. York, 6, p.1 (1968).
5. J. H. Beynon, R. A. Saunders and A. E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier Publishing Co., New York, 229 (1968).
6. S. J. Weiniger, V. T. Mai and E. R. Thornton, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3732 (1964).
7. M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. De-Jongh and R. Y. Van Fossen, Tetrahedron Lett, 2947 (1966).
8. H. DeHertog and H. C. Vanderplas, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, 4, 120 (1965).
9. R. F. C. Brown, W. D. Crow, and R. K. Solly, Chem. Ind, (London), 343 (1966).
10. M. P. Cava and L. Bravo, Tetrahedron Lett, 4631 (1970).
11. M. P. Cava and L. Bravo, Chem. Comm., 1538 (1968).
12. L. C. Bravo, Tese de Doutorado, Wayne State University, Detroit, Michigan, U.S.A. (1970).
13. M. C. Reinecke, J. C. Newsen, J. Am. Chem. Soc., 98, 3021 (1976).
14. R. C. Dougherty "Topics in Current Chemistry" - Fortschritte der Chernischen Forschung, Springer-Verlag - Berlin Heidelberg, N. York, 45,93 (1974).
15. T. W. Bentley and R. A. W. Johnstone, "Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, N. York, 8, 2221 (1970).
16. E. H. Huntress and M. W. Hearon, J. Am. Chem. Soc., 63, 2762 (1941).
17. A. R. Katritzky and A. J. Boulton, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, 18, p. 51 (1975).

18. R. O. C. Norman "Principles of Organic Synthesis" - Methuen Co. Ltda - London 1414 (1968).
19. K. Nakanishi - Infrared Absorption Spectroscopy - Practical - Holden Day Inc. - San Francisco (1962).
20. C. Michele and V. Franciscis de, Gazz. Chim. Ital., 54, 509 (1924).
21. J. B. Hendrikson, D. J. Cram e C. S. Hammond, "Organic Chemistry" 3rd Edition, Mac Graw-Hill, U.S.A., 412 (1970).
22. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Third Edition, Allyn and Bacon, Inc., 978 (1975).
23. B. Iddon and R. M. Scrowstow, "Advances in Heterocyclic Chemistry, Academic Press - N.Y. and London, vol. 11, 177 (1970).
24. K. Undheim and R. Lie., Acta Chem. Scand., 27, 595 (1973).
25. 23 vol. 11, 192 (1970).
26. R. M. Silverstein, G. C. Banler, T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 3rd Edition, John Wiley (1974).
27. R. L. Shriner, R. C. Furon, D. Y. Curtin "The Systematic Identification of Organic Compounds, John Willey, N. York (1964).
28. Sadtler, Standard Infrared Grating Spectra, 1, 107k (1969).
29. P. Gagniant, P. Faller et D. Gagniant, Bull. Soc. Chim. France, 3055 (1966).
30. A. I. Vogel "Química Orgânica, Análise Orgânica Qualitativa", Vol. 3, 1120 (1971).
31. 28 9, 8631 K, (1969).
32. E. Larson, Bull. Soc. Chim. Belga, 84(7)697-700 (1975), C.A., 84 73826t (1976).
33. 12.
34. L. W. Deady and R. A. Shanks, Synthesis, 10, 571 (1972).
35. S. M. Newman and A. J. Cella, J. Org. Chem., 38, 20 (1973).
36. Dictionary of Organic Compounds, 3, 1477 (1965).
37. A. Padwand, R. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 88, 1518 (1966).
38. B. J. Hendrickson, R. Richard and Templeton, J. Am. Chem. Soc., 86, 107 (1964).
39. High Resolution NMR Spectra Catalog - Varian Associates 554 (1963).
40. S. Kawai and S. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 674 (1960).
41. M. Higo and T. Mukaiyama, Tetrahedron Letters, 29, 2565-2568 (1970).

42. C. A. 15, 88, (1921) - R. Weissgerber und O. Kruber, Ber 53B, 1551 (1920).
43. 36, 1279 (1965).
44. T. W. Abbott, R. T. Arnold and R. B. Thompson, "Organic Synthesis" - Coll. Vol. II, p. 10 (1941).
45. Q. N. Porter and J. Baldas "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds", Wiley-Interscience, N. York - London, 256 (1971).
46. R. Grigg, M. V. Sargent and D. H. Williams - Tetrahedron, 21, 3441 (1965).
47. R. I. Reed and W. K. Reid, J. Chem. Soc., 5933 (1963).
48. R. I. Reed, W. K. Reid and J. M. Wilson, "Advances Mass Spectrometry" Prof. conf. 2nd, Oxford, 416 (1961).
49. K. Heyns, R. Stute, H. Sharmann, "Tetrahedron", 22, 2223 (1966).
50. S. Murai, K. Hasegawa and N. Sonoda, Angew Chem, 14 (9), 636 (1975).
51. W. M. Horspool and G. D. Khandelwal, J. Chem. Soc., e, 3328, (1971).
52. A. B. William, Jr. P. J. Westh and M. Roth, J. Org. Chem., 27, 1575-8 (1962).
53. The Aldrich Catalog Handbook of Organic and Biochemical, 398 (1976).
54. D. V. Nightingale and B. Sukornick, J. Org. Chem., 24, 497 (1959).