

Orientador: Prof. Dr. Albert James Kascheres

Este exemplar corresponde a redação final  
da tese defendida por Cleuza Conceição da Silva,  
e aprovado pela Comissão Julgadora.

Albert James Kascheres 20/12/85

ESTUDO DA REATIVIDADE DE ENAMINONAS COM  
DIFENILCICLOPROPENONA.

Cleuza Conceição da Silva  
Dissertação de mestrado

Aos amigos Cecília, Her-  
rera, Hugo e Reinaldo.

## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Albert James Kascheres pela orientação;
- À Fundação Universidade Estadual de Maringá e à CAPES pelo apoio financeiro o qual permitiu-me realizar este trabalho;
- À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas durante a realização deste trabalho;
- À professora Dr. Concetta Kascheres pelos espectros de massa;
- À Dirce, Márcia e Carmem pelos espectros de infravermelho;
- Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP pelas valiosas colaborações;
- Aos funcionários da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação (FUEM) pela presteza e eficiência nos serviços prestados à elaboração deste trabalho;
- Aos amigos do grupo de pesquisa e à Maria Aparecida de Souza, pelo apoio e incentivo;
- À Marízia, Salete, Solange, Jacinta, Tânia, Mara, Nadia, Dena e aos professores (FUEM) Adley, Nilson, Carlos, Macedo, Creuza, Maria Helena e Vilma pela amizade.

# ÍNDICE

	Página
RESUMO .....	i
SUMMARY .....	iii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	v
 <u>CAPÍTULO I</u>	
Introdução .....	1
1.1. Enaminonas .....	1
1.2. Ciclopropenonas .....	7
1.3. Objetivos .....	14
 <u>CAPÍTULO II</u>	
Discussão e Conclusão .....	15
2.1. Reações entre as enaminonas acíclicas (48), (50), (56), (58), (60), (61), (63) e a D.F.C. (19) .....	15
2.1.1. Reação entre a D.F.C.(19) e a enaminona (48), com a fenila como substituinte da Carbonila.	17.
2.1.2. Reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas (50) e (56), com o grupo terc-butil como substituinte do nitrogênio .....	19
2.1.3. Reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas (58) e (60), com o hidrogênio como substituinte do C <sub>β</sub> .....	29
2.1.4. Reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas (61) e (63), com o grupo -COOCH <sub>3</sub> como substituinte do C <sub>β</sub> .....	35
2.2. Reações entre as enaminonas cíclicas (65), (71), (73), (74), (75), (76), (80) e a D.F.C.(19) .....	42

	Página
2.2.1. Reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas (65), (71), (73) e (74), $\alpha$ -alquiladas e com dupla endo .....	44
2.2.2. Reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas (75) e (76), $\alpha$ -alquiladas e com dupla exo ..	63
2.2.3. Reações entre a D.F.C.(19) e a enaminona (80), $\alpha$ -alquilada com dupla exo e com hidrogênio como substituinte do $C_{\beta}$ .....	71
 <u>CAPÍTULO III</u>	
Parte Experimental .....	79
Preparação da 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona(48) .....	80
Reação entre a 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona(48) e D.F.C.(19) em tolueno .....	80
Reação entre acetilacetato de terc-butilamônio (54) e D.F.C. (19) em tolueno .....	81
Reação entre 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona(50) e D.F.C.(19) em tolueno .....	83
Reação entre 3-terc-butilamino, 2-butenato de etila (56) e D.F.C.(19) em tolueno .....	85
Preparação da mistura cis e trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58) .....	86
Reação entre a mistura cis e trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58) e D.F.C.(19) em tolueno .....	86
Preparação do cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60) .....	88
Reação entre o cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60) e D.F.C.(19) em tolueno .....	88
Preparação da cis-3-aminobuten -2-diato de metila (61)..	90

Reação entre o cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e D.F.C. (19) em tolueno .....	91
Reação entre o cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e D.F.C. (19) em benzeno .....	92
Pirólise da D.F.C.(19) .....	93
Preparação do cis-3-ciclohexilamino, buten-2-diato de metila (63) .....	94
Reação entre o cis-3-ciclohexilamino, buten-2-diato de metila (63) e D.F.C. (19) em tolueno .....	94
Preparação da 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65) .....	96
Reação entre a 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65) e D.F.C. (19) em tolueno .....	97
Degradação da N-2-acetil, ciclohexen-1-, 2,3-difenilacrilamida (67) .....	99
Esterificação do ácido $\alpha$ -fenil, trans-cinâmico (69) ....	99
Preparação da 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71).	101
Reação entre a 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71) e D.F.C. (19) em tolueno .....	101
Preparação da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) .....	103
Reação entre a 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) e a D.F.C. (19) em tolueno .....	103
Preparação da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) .....	105
Reação entre a 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) e D.F.C. (19) em benzeno .....	105
Reação entre a 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) e D.F.C.(19) em tolueno .....	106
Preparação da 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-amino-	

	Página
etilideno) (75) .....	107
Reação entre a 3,4-diidro-1(2H)- naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno) (75) e D.F.C. (19) em tolueno .....	107
Preparação da 2- (1-aminoetilideno) ciclopentanona (76).	109
Reação entre a 5-acetil, pentanoato de etila (77) e a 2,4-dinitrofenilhidrazina .....	110
Reação entre a 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) e a D.F.C. (19) em tolueno .....	110
Preparação da 2-hidroximetilenociclohexanona (79) .....	112
Preparação da aminometileno, ciclohexan-2-ona (80) .....	112
Reação entre a aminometileno, ciclohexan-2-ona (80) e a D.F.C. (19) em tolueno .....	114
 BIBLIOGRAFIA CITADA .....	 115

#### ÍNDICE DE TABELAS

Tabela nº 1 .....	23
Tabela nº 2 .....	32
Tabela nº 3 .....	57
Tabela nº 4 .....	70
Tabela nº 5 .....	75
Tabela nº 6 .....	76

#### ÍNDICE DE ESPECTROS

Espectro de IV nº 1 - IV do heterocíclico 1,5-diidro-2H-

	Página
pirrol-2-ona (49) .....	119
Espectro de RMP nº 1 - RMP de (49) ..	120
Espectro de IV nº 2 - IV da N-terc-butil cis-2,3-difenil acrilamida (51) .....	121
Espectro de RMP nº 2 - RMP de (51) .....	122
Espectro de IV nº 3 - IV da 4-acetonil, 4-metil, 2,3-di- fenil, iso-crotonolactona (53) .....	123
Espectro de RMP nº 3 - RMP de (53) .....	124
Espectro de IV nº 4 - IV do heterocíclico 1,5-diidro-2H- pirrol-2-ona (55) .....	125
Espectro de RMP nº 4 - RMP de (55) .....	126
Espectro de IV nº 5 - IV do heterocíclico 1,5-diidro-2H- pirrol-2-ona (57) .....	127
Espectro de RMP nº 5 - RMP de (57) .....	128
Espectro de IV nº 6 - IV do heterocíclico 1,5-diidro-2H- pirrol-2-ona (59) .....	129
Espectro de RMP nº 6 - RMP de (59) .....	130
Espectro de IV nº 7 - IV do dímero da D.F.C. (62) .....	131
Espectro de RMP nº 7 - RMP de (62) .....	132
Espectro de IV nº 8 - IV da N-2-acetilciclohexen-1-, 2,3- -difenilacrilamida (67) .....	133
Espectro de RMP nº 8 - RMP de (67) .....	134
Espectro de IV nº 9 - IV do heterocíclico 1,5-diidro-4H- pirrol-4-ona (68) .....	135
Espectro de RMP nº 9 - RMP de (68) .....	136
Espectro de IV nº 10 - IV de éster metílico do ácido $\alpha$ - fenil-trans-cinâmico (70) .....	137
Espectro de RMP nº 10 - RMP de (70) .....	138
Espectro de IV nº 11 - IV da lactona (72) .....	139

	Página
Espectro de RMP nº 11 - RMP de (72) .....	140
Espectro de IV nº 12 - IV da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) .....	141
Espectro de RMP nº 12 - RMP de (73) .....	142
Espectro de IV nº 13 - IV da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) .....	143
Espectro de RMP nº 13 - RMP de (74) .....	144
Espectro de IV nº 14 - IV da 3,4-diidro-1(2H)-naphtaleno na, 2-(1-aminoetilideno) (75) .....	145
Espectro de RMP nº 14 - RMP de (75) .....	146
Espectro de IV nº 15 - IV do 5-acetil, pentanoato de e- tila (77) .....	147
Espectro de RMP de nº 15 - RMP de (77) .....	148
Espectro de IV nº 16 - IV da hidrazona (78) .....	149

## RESUMO

As enaminonas(1) são intermediários sintéticos importantes, particularmente na química de heterocíclicos, enquanto que as ciclopropenonas(17) podem ser utilizadas numa ampla variedade de reações.

A partir destes dados, um estudo preliminar de reações entre enaminonas(1) e D.F.C.(19) forneceu um caminho sintético conveniente, particularmente favorável quando aplicado às enaminonas acíclicas, para as 5-funcionalizadas 1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas.

Deste modo, neste trabalho, são estudadas reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas acíclicas(48), (50), (56), (58), (60), (61), (63) e cíclicas (65), (71), (73), (74), (75), (76), (80) a fim de se verificar a generalidade da reação.

Nas reações com as enaminonas acíclicas (48), (50), (56) e (58) onde são obtidas as 5-funcionalizadas 1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas, estas mostram um comportamento frente a D.F.C. (19) semelhante ao verificado preliminarmente, enquanto que a formação da lactona(53), na reação com a enaminona(50), também ocorre segundo reatividade observada anteriormente para o oxigênio.

Na reação com a enaminona acíclica(61), esta mostra um comportamento frente a D.F.C.(19) diferente do esperado, pois, é obtido o dímero da difenilciclopropenona, enquanto que as enaminonas(60) e (63) mostram-se pouco reativas.

Nas reações com as enaminonas cíclicas, a 5-funcionalizada 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona é obtida somente na reação com a enaminona(65), onde também é obtida a amida(67) por um mecanismo que poderia levar à pirrolona-2, enquanto que nas reações com (71) e (73) é obtida a lactona (72).

As demais enaminonas cíclicas mostram baixa reatividade frente a D.F.C. (19).

## SUMMARY

The enaminones(1) are important synthetic intermediates, particularly in the chemistry of heterocyclic compounds, while the cyclopropenones(17) can be used in a wide variety of reactions.

From this data, a preliminary study of reactions between enaminones(1) and D.F.C.(19) supplied a convenient synthetic pathway, particularly favorable when applied to acyclic enaminones, for the 5-functionalized 1,5 di-hydro- 2H- pyrrol-2-ones.

Thus, in this work, were studied reactions between the D.F.C.(19) and the acyclic enaminones (48), (50), (56), (58), (60), (61), (63) and cyclic (65), (71), (73), (74), (75), (76), (80) to verify the generality of the reactions.

In the reactions with the acyclic enaminones (48), (50), (56) and (58) where are obtained the 5-functionalized 1,5- di-hydro- 2H-pyrrol-2-ones, these show a behaviour with the D.F.C. (19), similar to that verified preliminarily, while the formation of lactone(53), in the reactions with the enaminone(50), also occurs according to the reactivity observed previously for the oxygen.

In the reaction with the acyclic enaminone(61), this shows a behaviour different than expected with D.F.C.(19) once the dimerous of diphenylcyclopropenone is obtained, while the enaminones(60) and (63) show themselves little reactive.

In reactions with cyclic enaminones, the 5- functionalized 1,5 di- hydro- 4H- pyrrol -4-one is obtained only in the reaction with the enaminone(65), where it is also obtained the amide(67) through a mechanism which could lead to pyrrolone-2, while in

reactions with (71) and (73) lactone is obtained.

The other cyclic enaminones show low reactivity with D.F.C.(19).

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

D.F.C. = difenilciclopropenona

d = dublete

dd = dublete de dublete ou duplo dublete

EM = espectrometria de massa

Et = etil

Et<sub>2</sub>NH = dietilamina

Et<sub>3</sub>N = trietilamina

EtOH = etanol

J = constante de acoplamento

IV = absorção na região infravermelha

m = multiplete

Me = metil

m/e = razão massa/carga

MeO<sup>-</sup> = metóxi

MeOH = metanol

n-Pr = n-propil

OEt = etóxi

ox. = oxidação

Ph = fenil

q = quarteto

RMP = ressonância magnética protônica

s = singleto

t = tripleto

δ = deslocamento químico em partes por milhão

φ = fenil

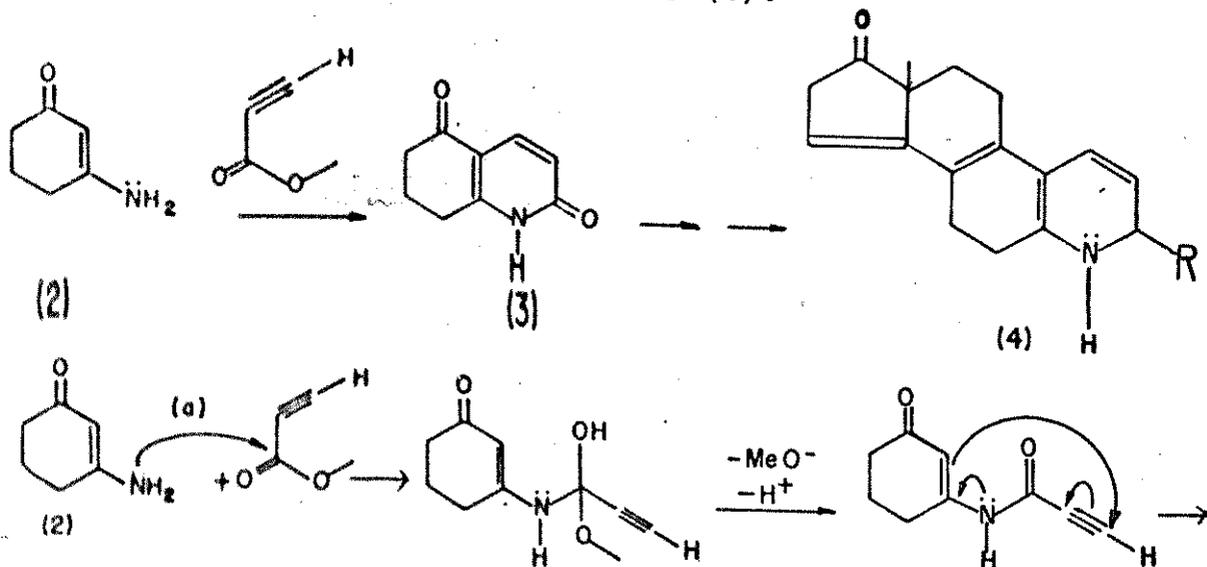
## CAPÍTULO I

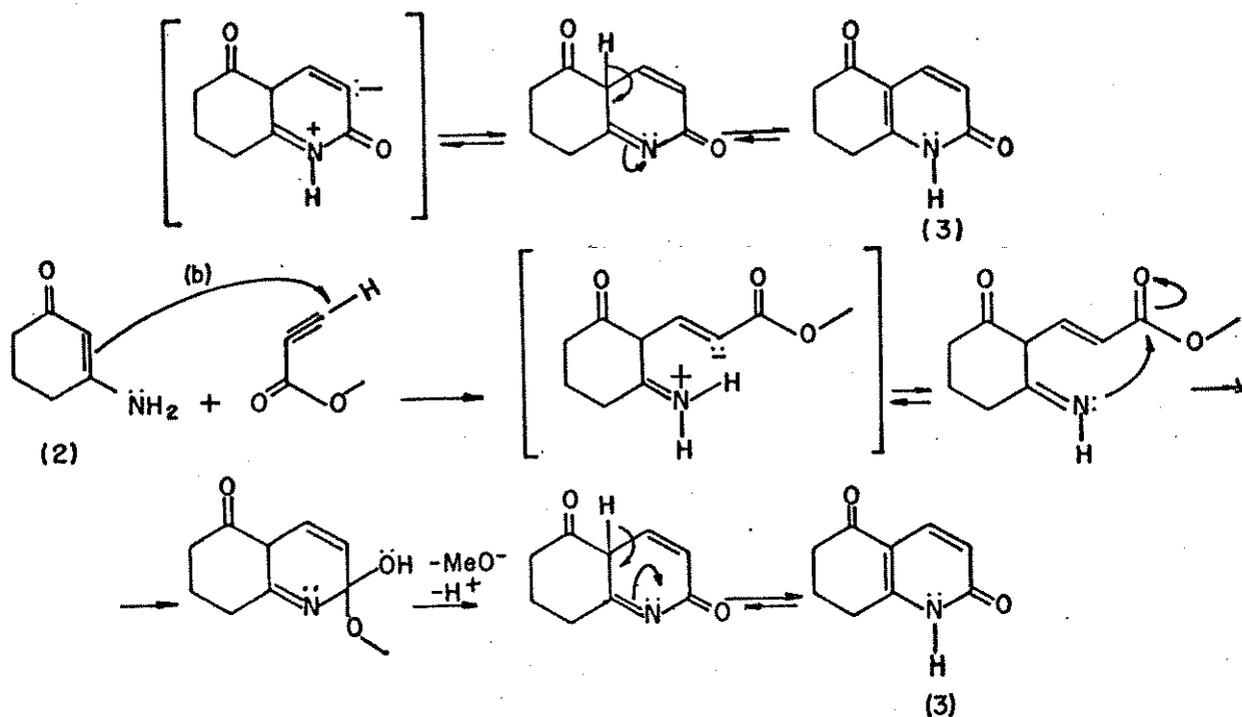
## INTRODUÇÃO

1.1. Enaminonas

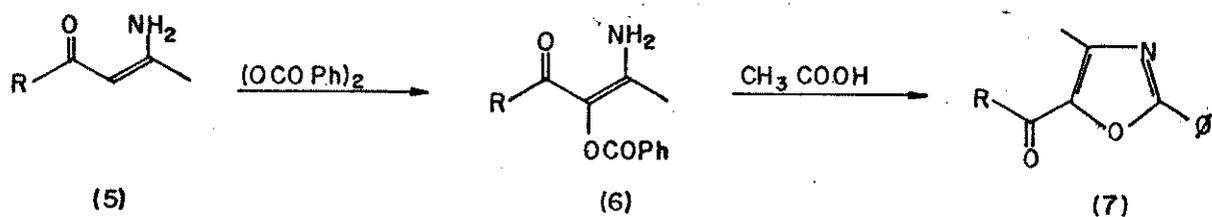
A classe de compostos orgânicos denominada enaminona é representada por compostos que apresentam o sistema conjugado  $N-C=C-C=O$  (1). As reações destes compostos, embora possuam propriedades físicas e químicas suficientemente similares, variam de acordo com a conformação e a substituição do nitrogênio. Com três centros suscetíveis ao ataque eletrofílico (a,c,e) e dois ao nucleofílico (b,d), o sistema enaminona mostra reatividade interessante e as vezes complexa.

Através da literatura <sup>(1)</sup> verifica-se que as enaminonas são intermediários sintéticos importantes, particularmente na química de heterocíclicos, possuindo ainda considerável potencial como pró-drogas e encontra-se exemplos de reações onde pode-se observar o caráter nucleofílico das enaminonas, como na condensação da 3-amino-ciclohex-2-enona (2) com propiolato de metila levando à 5-oxotetraidroquinolona (3), que é um intermediário na síntese de 4-azasteróides (4).

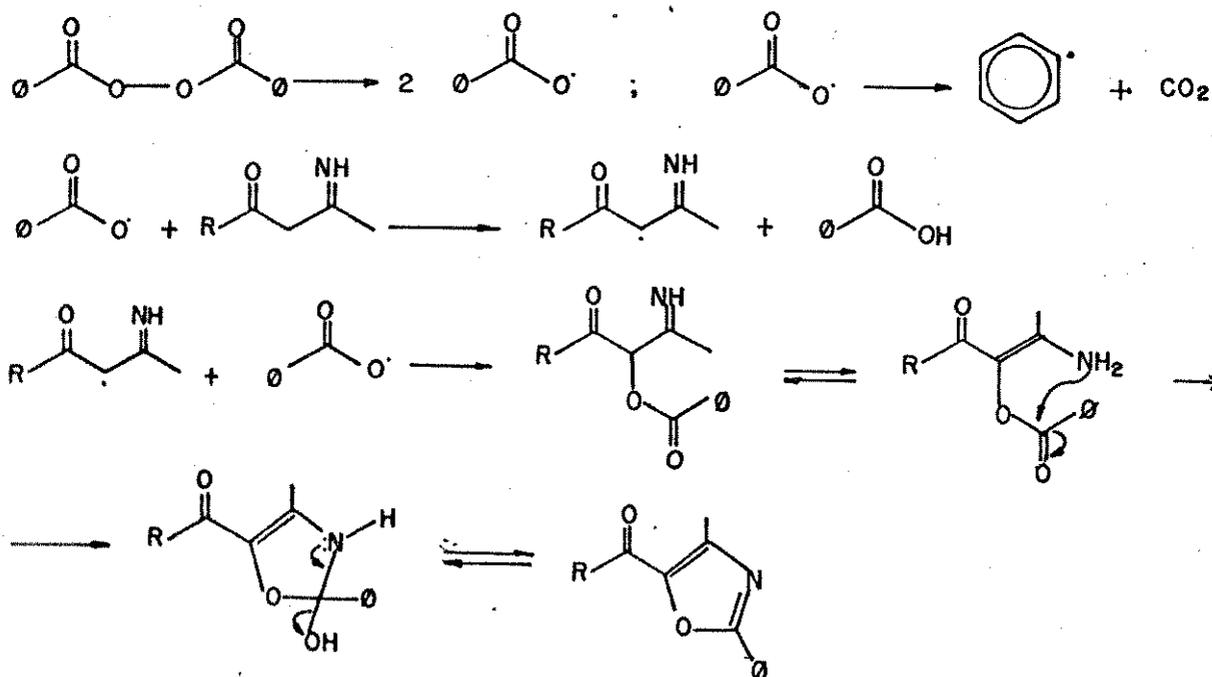




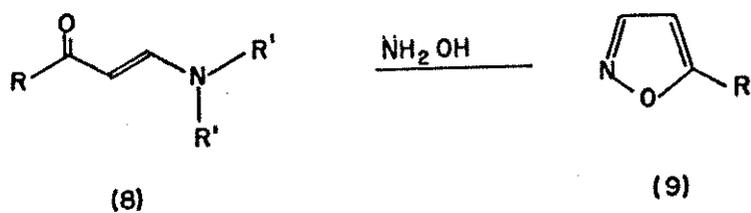
Enquanto que na síntese de oxazóis (7) por refluxo de  $\alpha$ -benzoil derivados (6), preparados a partir de enaminonas acíclicas (5) e peróxido de dibenzoila, com ácido acético, observa-se um caráter radicalar.



R = Me, OEt

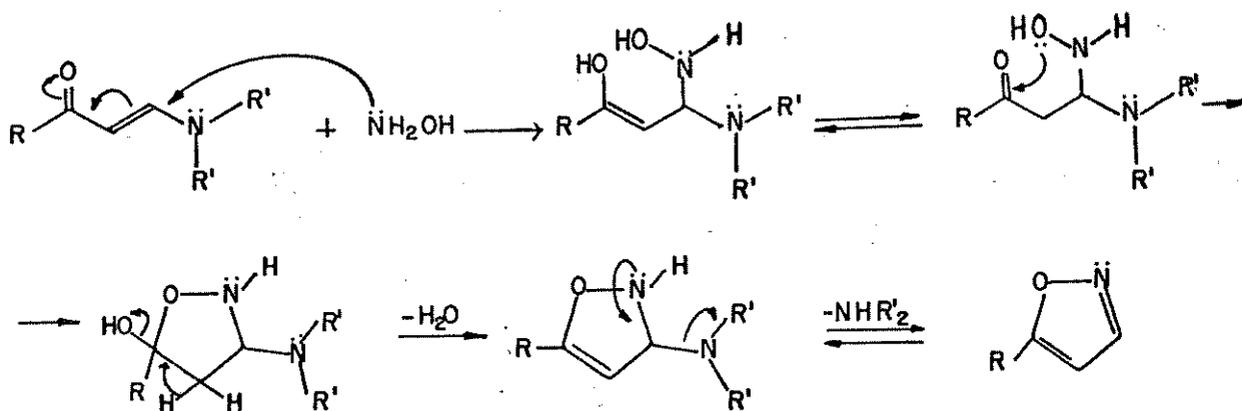


Verifica-se ainda que as enamionas agem como eletrófilos quando se reage enamionas acíclicas terciárias (8) com hidroxilamina e obtêm-se 5-alkil-isoxazóis (9) em alto rendimento,

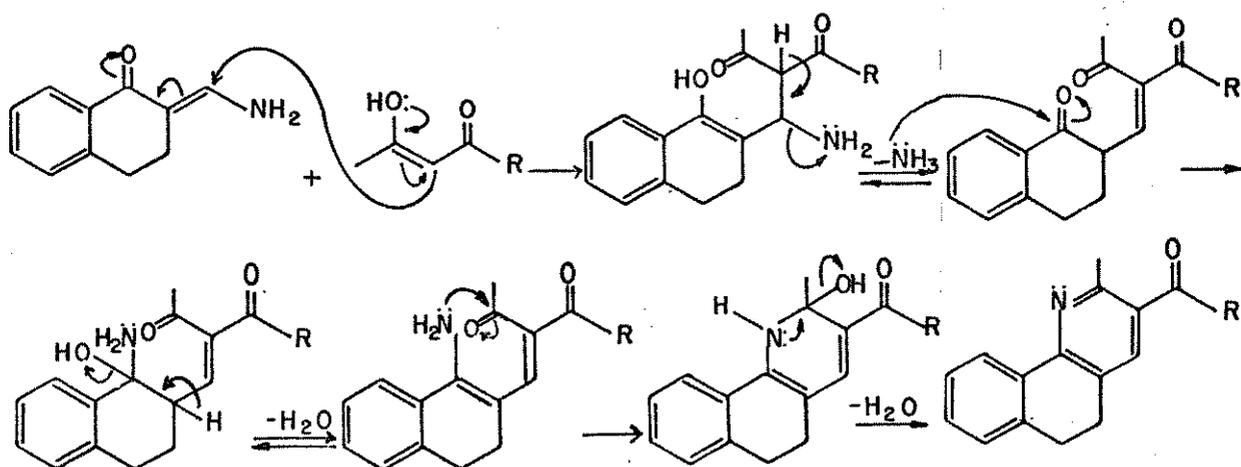
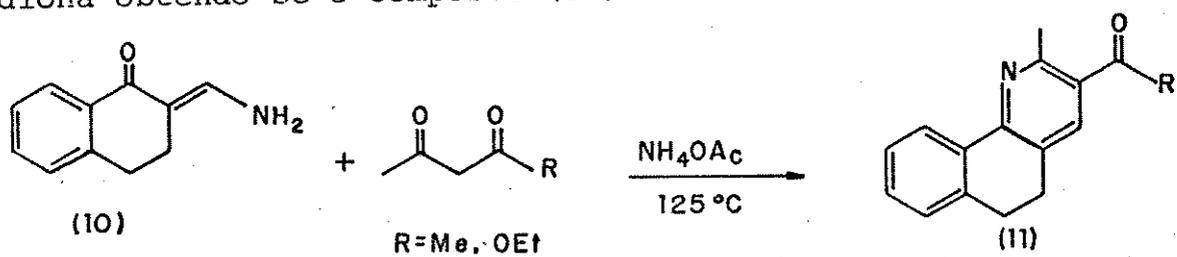


R = Me, n-Pr

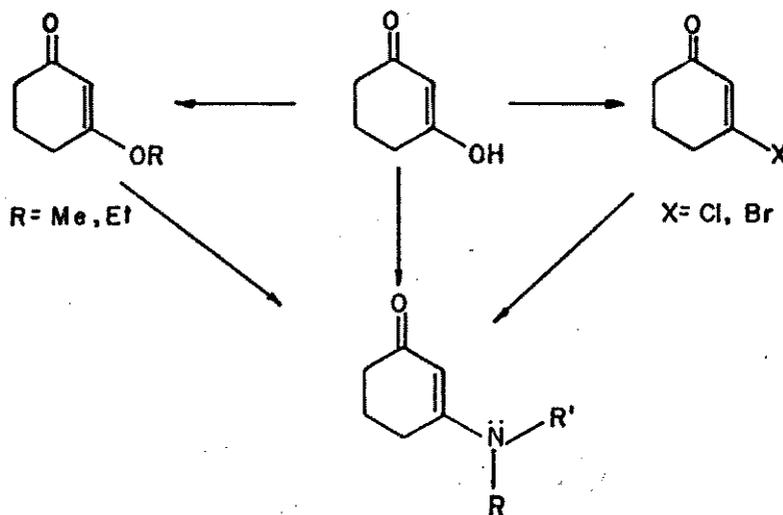
R' = Me, Et



bem como ao reagir-se 2-aminometileno cicloalcanona (10) com 1,3-diona obtendo-se o composto (11) (2).

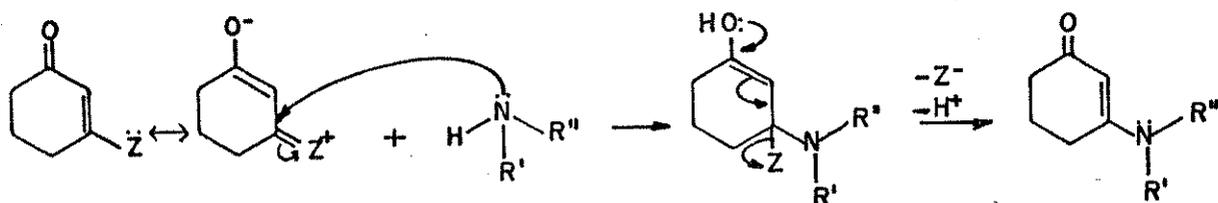


O método geral mais usado <sup>(3)</sup> para a preparação de enaminonas consiste na reação entre amônia ou aminas primárias ou secundárias e 1,3-dicetonas ou 3-ceto-ésteres (esquema 1),

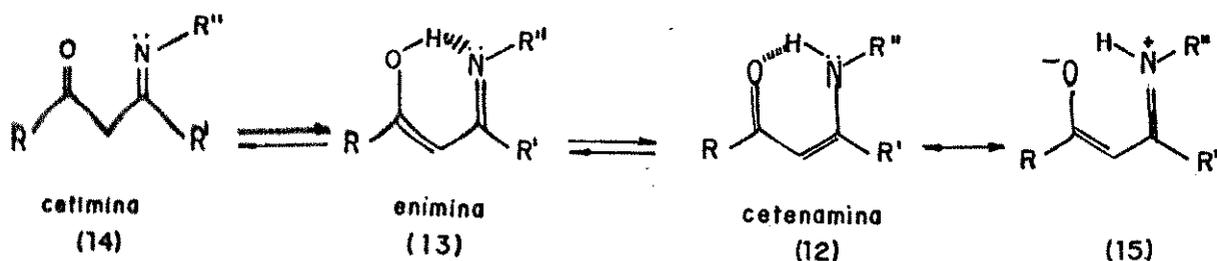


Esquema 1

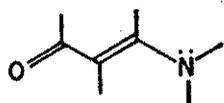
cujo mecanismo de reação inicia-se por um ataque nucleofílico ao carbono  $\beta$ .



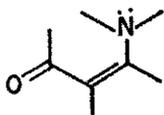
É bem estabelecido que as enaminonas, dentre as três formas tautoméricas possíveis, existem predominantemente na forma carbonílica (12) que é sem dúvida estabilizada pela contribuição do mesômero (15).



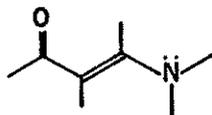
Por outro lado, quatro conformações, que permitem uma máxima estabilização por ressonância, são possíveis para o sistema enaminona.



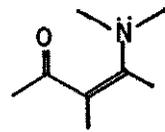
trans - s - trans



cis - s - trans



trans - s - cis



cis - s - cis

Para enaminonas acíclicas derivadas de amônia ou aminas primárias<sup>(4)</sup> a estabilidade relativa dos isômeros em solução depende de uma série de fatores tais como, efeitos estéricos, pontes de hidrogênio intra ou intermoleculares e ainda interações entre soluto-solvente.

A não ser que haja impedimento estérico suficiente para a formação do anel de seis membros do quelato, a ponte de hidrogênio intramolecular na forma cis-s-cis é distintamente, e em muitos casos completamente, favorecida em soluções não polares diluídas como  $C_6H_6$  ou  $CCl_4$ . O aumento da concentração da solução e/ou o uso de solventes polares, particularmente os que formam fortes pontes de hidrogênio, mostram um aumento nas ligações intermoleculares e assim deslocam o equilíbrio para o isômero trans-s-trans ou para o trans-s-cis.

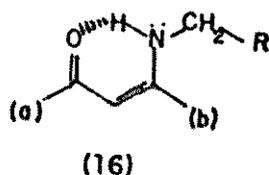
As enaminonas acíclicas derivadas de aminas secundárias<sup>(4)</sup> não podem sofrer quelação e assim o isômero trans-s-trans ou trans-s-cis é favorecido, a não ser que haja impedimento estérico.

Quanto as absorções no infra-vermelho, foram observa-

das <sup>(4, 5)</sup> duas ou três bandas, muito intensas, na região de 1540-1610  $\text{cm}^{-1}$  para as enaminonas derivadas da ciclohexano-1,3-diona, enquanto que para os compostos acíclicos foram observadas <sup>(5,6)</sup> absorções na região de 1540-1660  $\text{cm}^{-1}$ . Devido a fortes interações mesoméricas estas bandas tem sido atribuídas ao sistema  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  como um todo e não como unidades separadas <sup>(5)</sup>, tanto que não são observadas outras bandas na região de estiramento de duplas ligações C-C.

Os deslocamentos químicos dos prótons nas enaminonas geralmente apresentam os valores esperados. A única dificuldade está em atribuir os sinais para os prótons adjacentes ao grupo carbonílico e a dupla ligação. Para compostos derivados da dimedona <sup>(7)</sup>, usualmente, o sinal em campo mais alto está aproximadamente em  $\delta$  2,1-2,3, o que leva muitos autores a associá-lo aos prótons metilênicos sobre o C-6, enquanto outro sinal em aproximadamente  $\delta$  2,3-2,5, o qual algumas vezes é ampliado pelo acoplamento alílico com o C-H vinílico, representa o próton metilênico sobre o C-4.

Para os derivados da acetilacetona do tipo abaixo (16), onde R = alquila ou arilalquila, o sinal dos prótons metílicos (b) aparece na região de  $\delta$  1,7-2,0 e o dos prótons metílicos (a) na região de  $\delta$  1,9-2,1, em  $\text{CDCl}_3$  <sup>(8)</sup>.

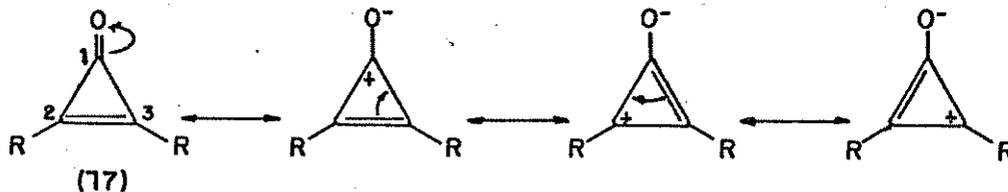


## 1.2. Ciclopropenonas

As ciclopropenonas (17) são compostos que contêm um grupo carbonila num anel insaturado de 3 membros.

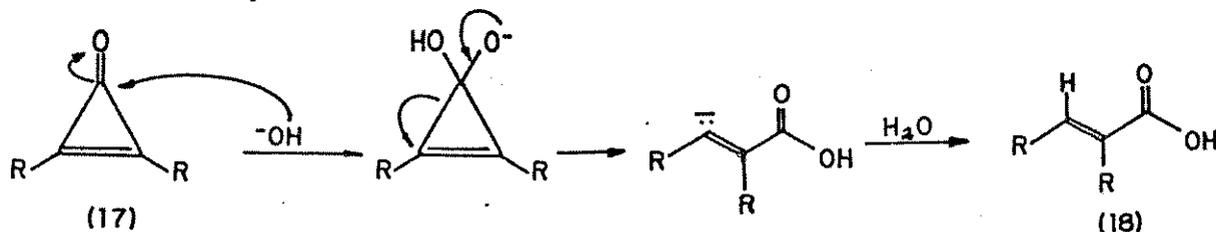
A importância desta classe de compostos advém de sua utilização numa ampla variedade de reações. Estas reações podem ser classificadas como: descarbonilação, adição, oxidação e substituição. Dentre estas reações as de adição são especialmente importantes, pois, as ciclopropenonas possuem 4 sítios suscetíveis à adição: o oxigênio da carbonila e os carbonos 1, 2 e 3 do núcleo ciclopropenona.

Reações de adição eletrofílica ocorrem no oxigênio da carbonila enquanto que reações de adição nucleofílica acontecem em qualquer carbono do anel, devido a deslocalização da carga positiva pelo mesmo.

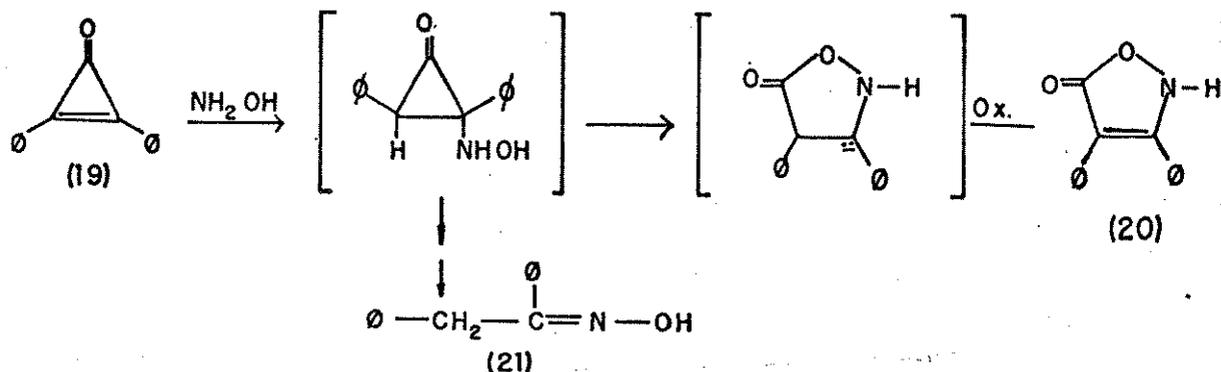


Por outro lado, estudos mais recentes mostram também a participação de ciclopropenonas em reações de cicloadição que são classificadas a parte. Estas cicloadições são nucleofílicas e ocorrem através das ligações C=O, C-CO e C=C do anel ciclopropenona.

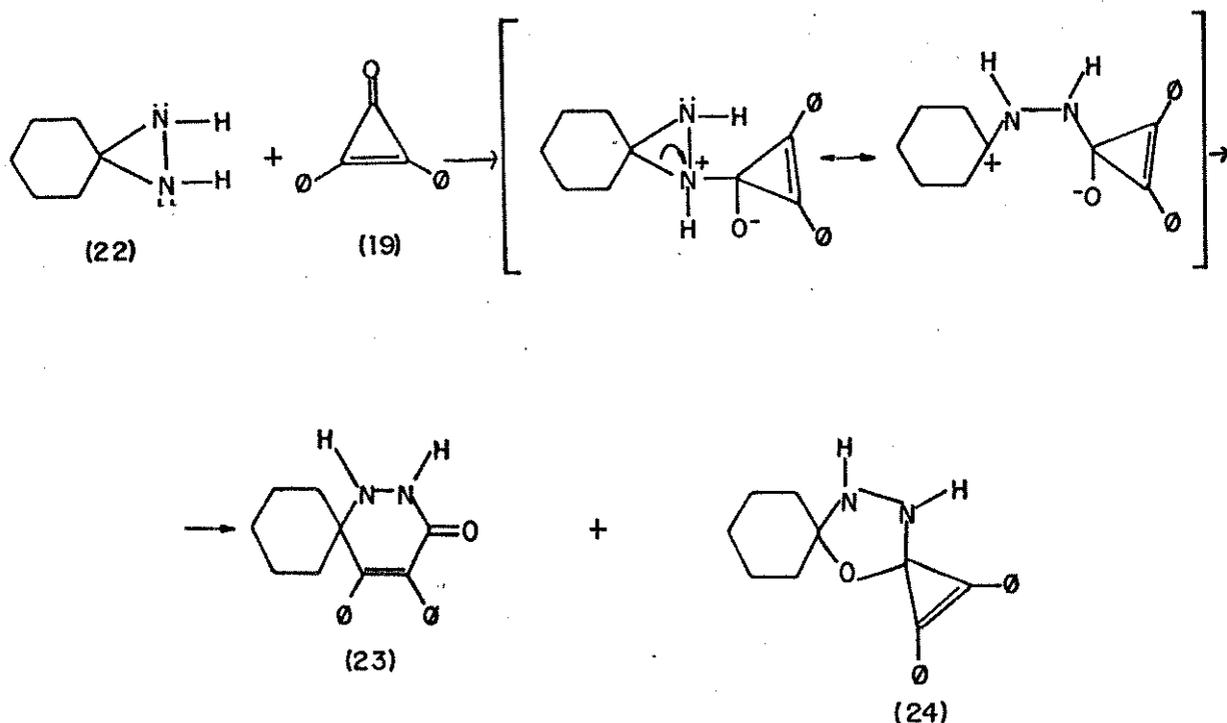
Exemplos destas reações são encontrados na literatura<sup>(9)</sup> como: a hidrólise de ciclopropenonas (17) com solução de hidróxido de sódio ou potássio que leva ao ácido  $\alpha,\beta$ -insaturado (18), por adição nucleofílica à carbonila.



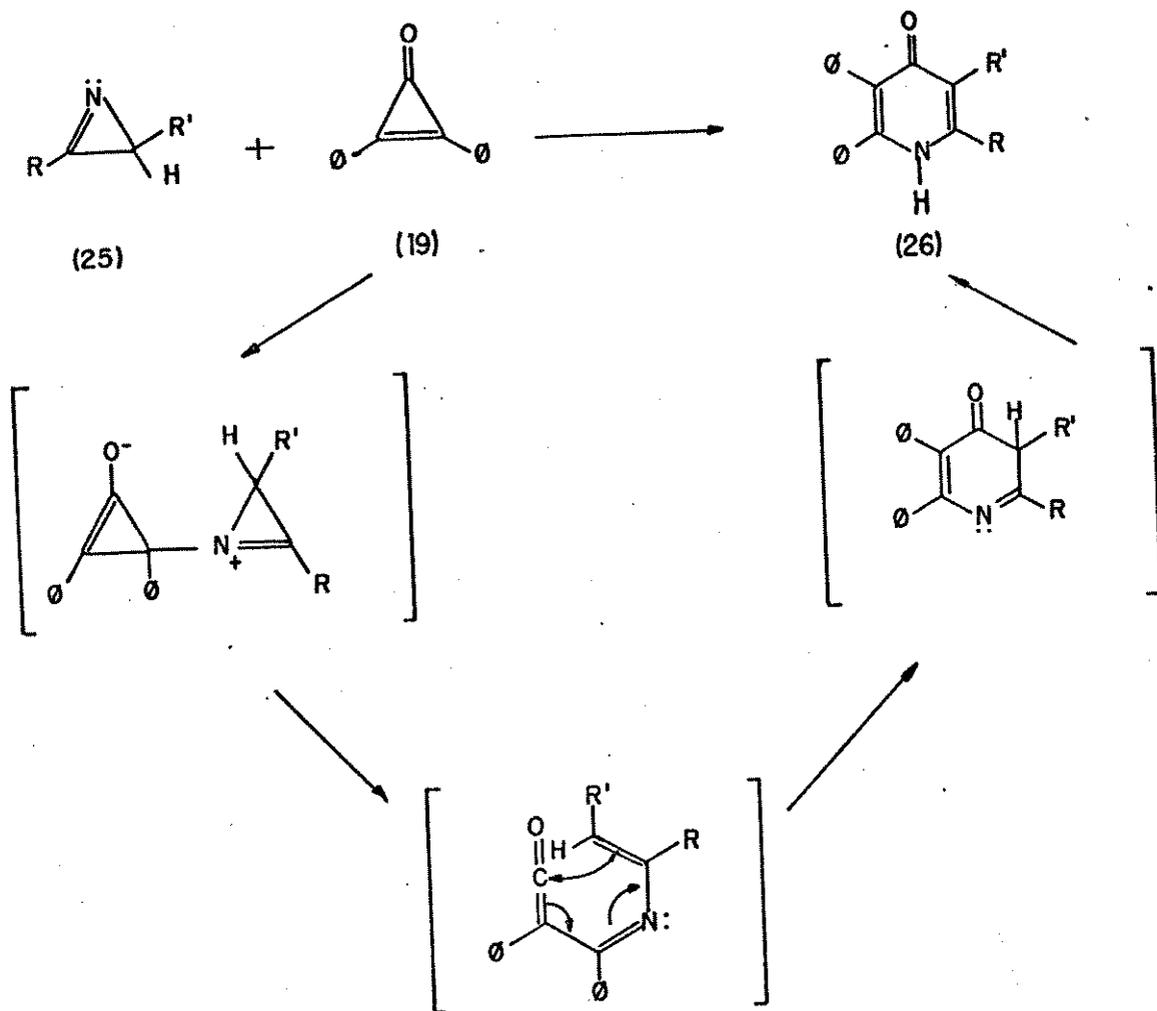
A reação entre difenilciclopropenona (19) e hidroxilamina produzindo 3,4-difenilisoxazolona (20) e desoxibenzoína oxima (21). Embora o mecanismo não esteja bem estabelecido, presume-se que a adição conjugada da hidroxilamina à ligação C=C seja a primeira etapa da reação.



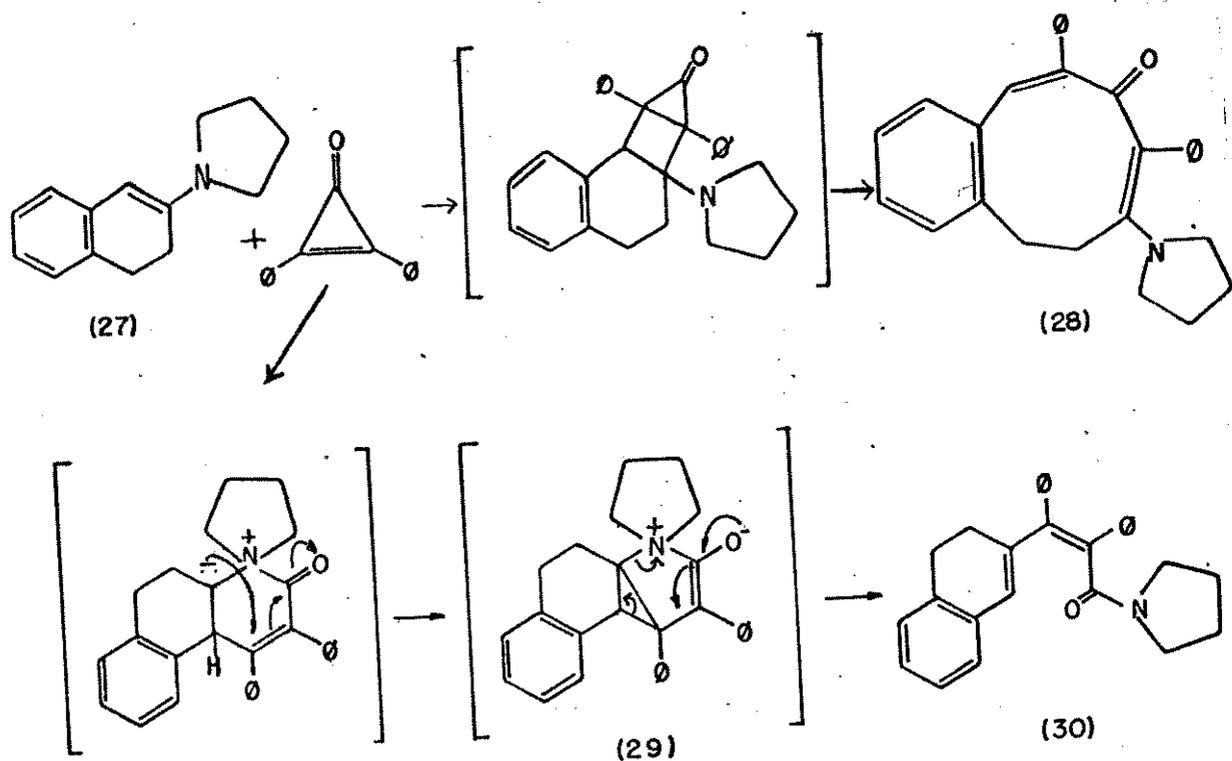
A cicloadição de 3,3-pentametilendiaziridina (22) à carbonila da difenilciclopropenona (19) que resulta numa mistura isomérica dos adutos (23) e (24).



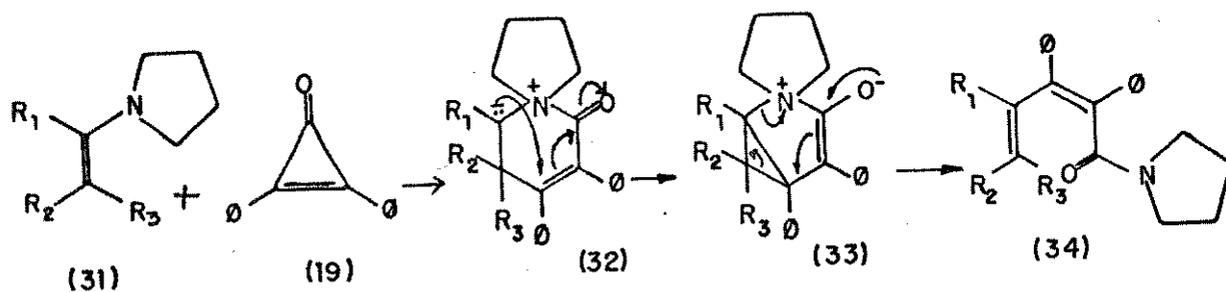
A preparação das 2,3-difenil-4-piridonas (26) pela cicloadição de 1-azirinas (25) à ligação C-CO da difenilciclopropenona (19). Este cicloaduto 1:1 (26) resulta de um ataque inicial da base fraca (nitrogênio da azirina) ao anel eletrofílico da ciclopropenona, seguido de uma ciclização de Cope intramolecular.



A reação entre 2-(N-pirrolidino)-3,4-diidronaphtaleno(27) e difenilciclopropenona (19), que pela cicloadição à C=C e abertura do intermediário ciclopropanona produziria a 4,5-benzo-2,9-difenil-8-(N-pirrolidino)-ciclonona -2,4,8-trienona (28), após uma reinterpretação dos dados espectrais levou à estrutura (30) como produto resultante de uma inesperada inserção C,N, tendo o acilídeo (29) como primeiro aduto.

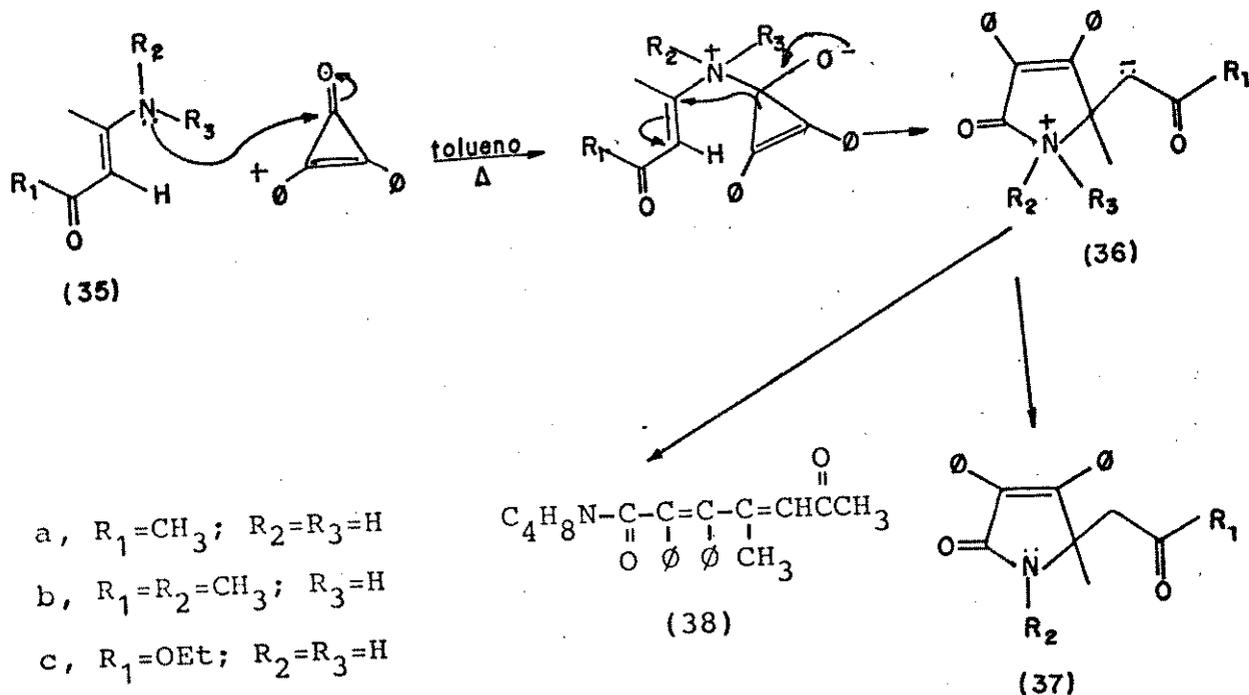


Desta forma, a reação entre difenilciclopropenona (19) e uma variedade de enaminas (31) tem sido sugerida<sup>(10)</sup> que se processe através dos intermediários ilídeo (32) e amônio enolato (33) para formar produtos de inserção C,N (34).



Exemplos estáveis do enolato (33) foram comunicados (11) e intermediários análogos a (32) e (33) tem sido propostos (12) para as reações entre enaminonas terciárias (31,  $R_2 = \text{COR}$ ) e difenilciclopropenona (19), onde produtos de inserção C,N são também observados.

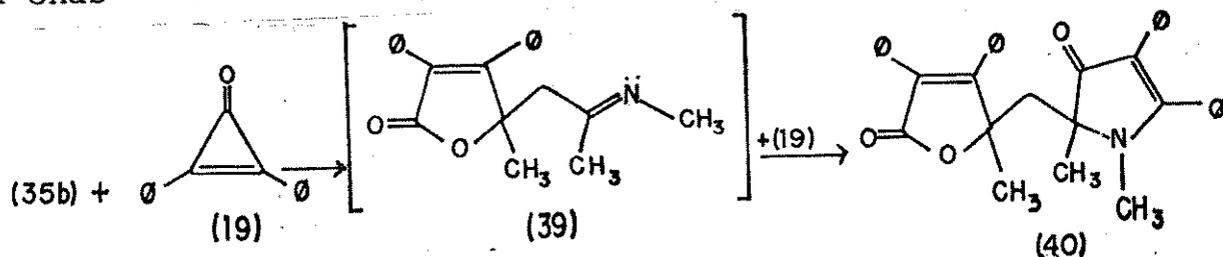
Por outro lado, em trabalho preliminar (13) observa-se que as enaminonas acíclicas primárias e secundárias (35 a-c) reagem diferentemente com a difenilciclopropenona (19) formando as 1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas 37a (76%), 37b (66%) e 37c (77%) respectivamente. A reação ocorre através da cicloadição N,  $C_\beta$  da enaminona com a formação do intermediário (36) que leva ao heterocíclico (37), enquanto que a enaminona acíclica terciária (35d) através de inserção C,N produz (38).



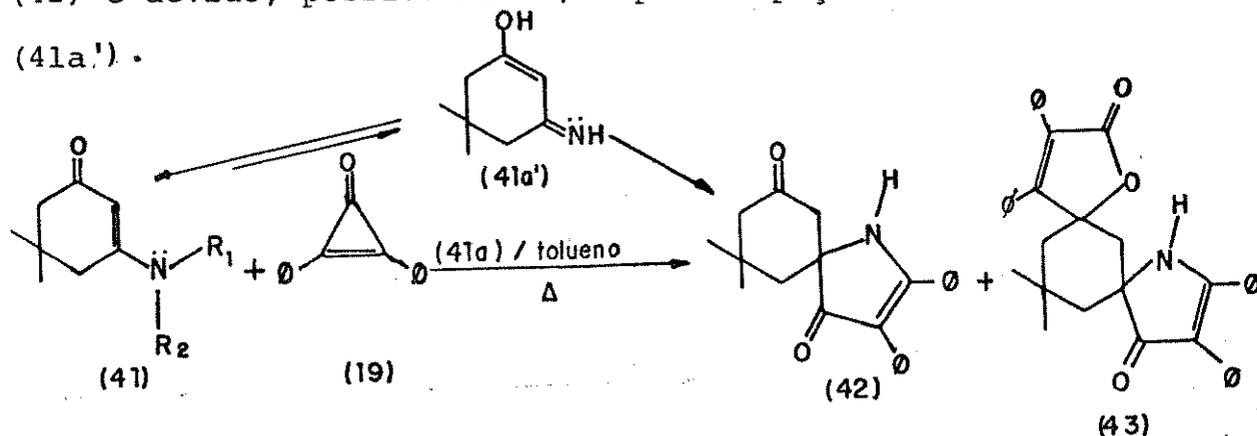
- a,  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = R_3 = \text{H}$   
 b,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ;  $R_3 = \text{H}$   
 c,  $R_1 = \text{OEt}$ ;  $R_2 = R_3 = \text{H}$   
 d,  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2, R_3 = \text{C}_4\text{H}_9$

- a,  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}$   
 b,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$   
 c,  $R_1 = \text{OEt}$ ;  $R_2 = \text{H}$

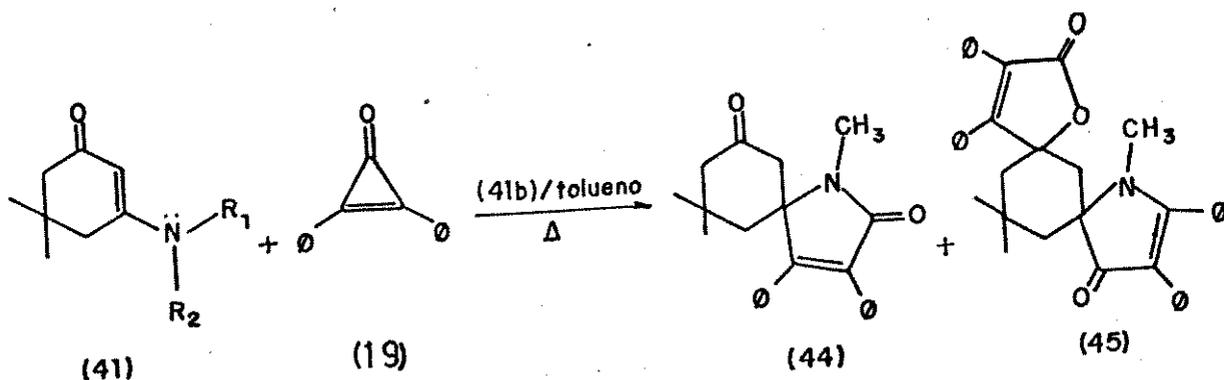
A reação com (35b) leva também a uma pequena quantidade (10%) do aduto 2:1 (40), sendo que sua formação é consistente com a participação de imina intermediária (39) resultante de um ataque nucleofílico inicial do oxigênio da enaminona ao C-1 da difenilciclopropenona (19). As iminas, por seu lado, reagem com a difenilciclopropenona (19) formando as 1,5-diidro-4H-pirrol-4-onas (14).



Por outro lado, as enaminonas cíclicas (41 a-c) mostraram ser bem menos reativas. No caso da enaminona cíclica terciária (41c), a reação com a difenilciclopropenona (19) levou somente a 57% de difenilacetileno e à recuperação dos reagentes: 37% de (19) e 78% de (41c). A reação com a enaminona cíclica primária (41a) levou ao heterocíclico 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona-(42)- produto principal formado em 43% de rendimento, e a 5% do cicloaduto 2:1 (43), enquanto que a reação com a enaminona cíclica secundária (41b) teve como produto principal o cicloaduto 2:1 (45) com 25% de rendimento e 14% do heterocíclico 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (44). A formação do heterocíclico (42) é devido, possivelmente, a participação do tautômero imino (41a').

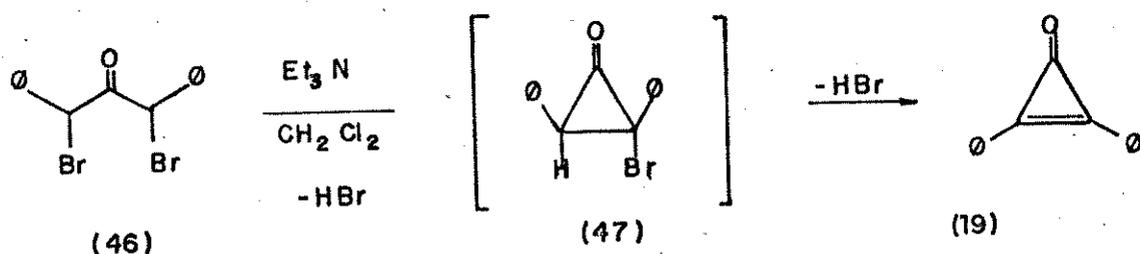


a,  $R_1=R_2=H$  b,  $R_1=H$ ;  $R_2=CH_3$  c,  $R_1=R_2=C_4H_9$



As enaminonas cíclicas (41a-c) encontram-se sob a forma fixa *trans-trans*, e para este caso tem sido sugerido<sup>(15)</sup> que há um aumento na deslocalização de elétrons do N para o O. A reação da difenilciclopropenona (19) com o oxigênio das enaminonas cíclicas está consistente com este fato.

Um dos métodos para se obter ciclopropenonas<sup>(16)</sup> (17), considerado o mais eficiente, consiste na eliminação de 2HX (X=halogênio) de  $\alpha, \alpha^1$ -dihalocetonas por uma reação de Favorskii modificada. Assim, o tratamento de di( $\alpha$ -bromobenzil) cetona (46) com trietilamina causa a eliminação de HBr da ciclopropanona (47) intermediária levando à difenilciclopropenona (19) com 45% de rendimento.



A difenilciclopropenona (19), que é uma das ciclopropenonas mais utilizadas, é um sólido com ponto de fusão 121-121,5°C<sup>(17)</sup> e apresenta duas absorções principais no infra-vermelho, a 1640 e 1850  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3. Objetivos

Nosso interesse reside em averiguar a generalidade da reação entre enaminonas (1) e difenilciclopropenona (19), em verificar o efeito das variações estruturais de (1) sobre o caminho da reação e em fornecer novos compostos heterocíclicos, tendo em vista que um estudo preliminar<sup>(13)</sup> desta reação forneceu um caminho sintético conveniente, particularmente favorável quando aplicado às enaminonas acíclicas, para as 5-funcionalizadas-1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas cujo sistema pode ser usado como intermediário na síntese de heterocíclicos mais complexos.

O presente trabalho consiste na preparação de enaminonas com outros substituintes na carbonila, carbono  $\alpha$ , carbono  $\beta$  e nitrogênio e em reagí-las com difenilciclopropenona verificando que influências estas variações estruturais terão sobre a reatividade.

A elucidação das estruturas dos produtos formados através de propriedades físicas e, quando necessário, através de reações químicas, bem como estudos dos mecanismos para a formação dos mesmos também fazem parte deste trabalho.

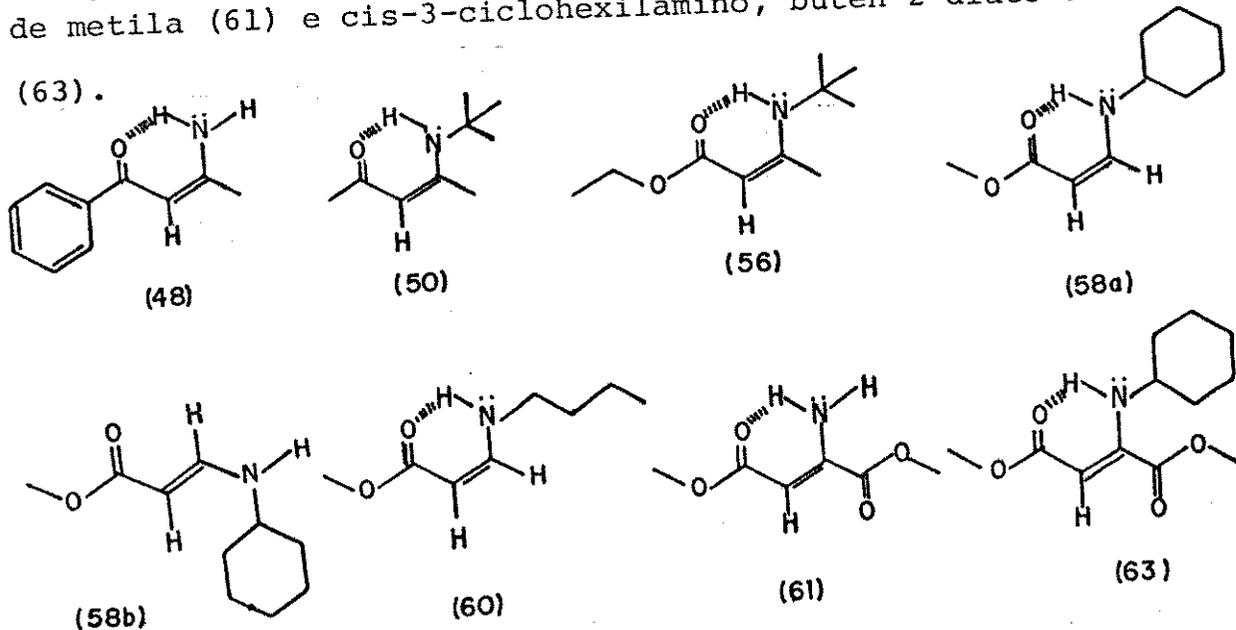
## CAPÍTULO II

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

2.1. Reações entre as enamionas acíclicas (48), (50), (56), (58), (60), (61), (63) e difenilciclopropenona (19).

Considerando-se que as enamionas acíclicas (35 a-c) (13) reagem com a difenilciclopropenona (19), quando refluxadas em tolueno durante 3 dias, formando os compostos heterocíclicos 5 funcionalizados 1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas em rendimentos de 76% (37a), 66% (37b), 77% (37c) e para o composto (35b) mais 10% do aduto 2:1 (40), além da formação de difenilacetileno, produto de decomposição de (19), com rendimentos respectivos de 7%, 5% e 6%, realizou-se reações entre difenilciclopropenona (19) e as seguintes enamionas acíclicas:

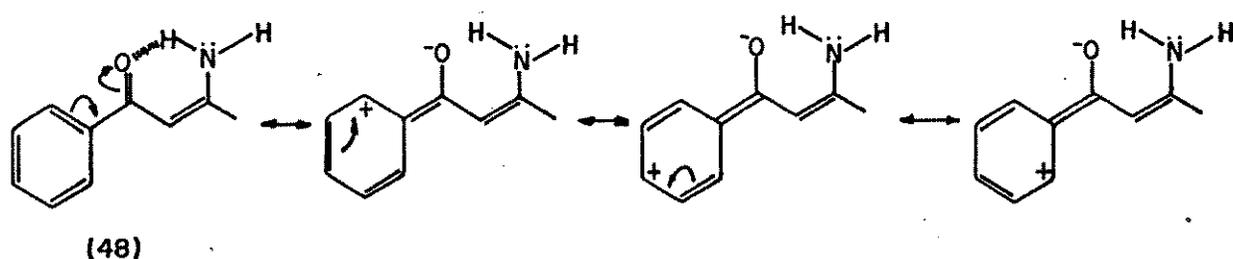
1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48); 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona (50); 3-terc-butilamino, 2-butenato de etila (56); 3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58); cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60); cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e cis-3-ciclohexilamino, buten-2-diato de metila (63).



Nestas reações procurou-se verificar se variações estruturais como a presença da fenila como substituinte da carbonila (48); o grupo terc-butila como substituinte do nitrogênio (50), (56); o hidrogênio como substituinte do  $C_\beta$  (58), (60) e o grupo  $-\text{COOCH}_3$  também como substituinte do  $C_\beta$  (61), (63) acarretariam mudanças na reatividade destas enaminonas frente a difenilciclopropenona (19).

2.1.1. Reação entre D.F.C. (19) e a enaminona (48) com a fenila como substituinte da carbonila.

O presente trabalho foi iniciado com a 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48), onde procurou-se verificar se a variação na distribuição eletrônica da mesma devido aos efeitos eletrônicos doadores da fenila, substituinte da carbonila, promoveria modificações na sua reatividade frente a (19).

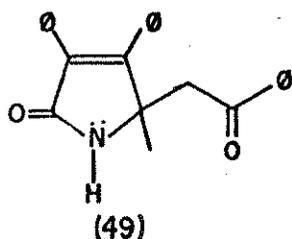


A enaminona (48) foi então preparada segundo a literatura<sup>(18)</sup> e a seguir uma solução de (48) e difenilciclopropenona em tolueno foi refluxada durante 3 1/2 dias, resultando num óleo castanho como produto bruto da reação. A cristalização deste óleo em cloreto de metileno e éter etílico levou a um sólido branco com ponto de fusão entre 178-179°C.

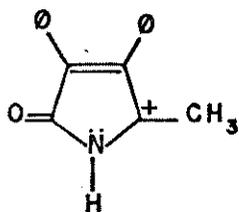
O espectro de IV (espectro nº 1) apresentou duas absorções fortes na região de carbonila, a 1690  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à cetona<sup>(19)</sup> e a 1680  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à lactama<sup>(20)</sup>. A banda de estiramento N-H em 3435  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro Nº 1) mostrou os sinais contidos na tabela 1, onde além do singlete em  $\delta$  1,65 correspondente aos prótons metílicos, do multiplete em  $\delta$  (7,0-8,0) correspondente aos prótons fenílicos e também ao próton sobre o nitrogênio, encontra-se o quarteto AB centrado em  $\delta$  3,3, com  $J=18\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metilênicos "diasterotópicos", conforme citado em trabalho preliminar<sup>(13)</sup> para o composto 37a.

Através dos dados de IV, RMP e do EM, identificou-se o composto como o heterocíclico 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (49), formado em 51,5% de rendimento.



O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  367 (19,6%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  248 (60,9%) e 45 (100%).



$m/e$  248

Desta forma verificou-se que apesar da enaminona (48) ter sua distribuição eletrônica modificada pelos efeitos eletrônicos da fenila, substituinte da carbonila, com relação as das enaminonas (35a e b) <sup>(13)</sup>, com o grupo metila sobre a carbonila, e com relação a (35c) <sup>(13)</sup>, com o grupo - OEt, a mesma não teve sua reatividade modificada. Apenas obteve-se um rendimento inferior para o heterocíclico esperado.

2.1.2. Reações entre D.F.C. (19) e as enaminonas (50) e (56), com o grupo terç-butil como substituinte do nitrogênio

Tendo em vista que em trabalho preliminar<sup>(13)</sup> foram utilizadas somente enaminonas acíclicas primárias (35 a e c) e a enaminona acíclica secundária (35b) com o grupo metila sobre o nitrogênio, procurou-se trabalhar com as enaminonas (50) e (56) que apresentam o grupo volumoso terc-butil como substituinte do nitrogênio a fim de verificar se as variações nas distribuições eletrônicas destas enaminonas, por fatores eletrônicos decorrentes do grupo substituinte do nitrogênio, associadas a fatores espaciais promoveriam mudanças nas reatividades das mesmas frente a D.F.C. (19).

Assim, uma solução de 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona (50)<sup>(21)</sup> e (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 2 1/2 dias. O espectro de IV do produto bruto apresentou absorções intensas em 1850 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , características da difenilciclopropenona, e desta forma a solução foi levada a refluxo por mais 2 1/2 dias. O produto bruto da reação foi cromatografado e na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro que fundiu entre 61-65°C. Através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) o composto foi identificado como difenilacetileno obtido com rendimento de 20,1%.

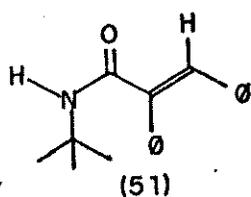
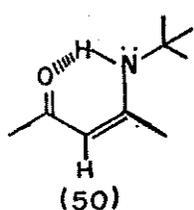
Ainda na eluição com benzeno obteve-se um óleo castanho cuja cristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido amarelo com ponto de fusão entre 110,5-113°C.

O espectro de IV (espectro nº 2) apresentou absorções em 1670  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de amida conjugada e em 3405  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H característico de amida secundária<sup>(23)</sup>.

O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº 2) apresentou os sinais contidos na tabela 1, onde encontra-se além do singlete em  $\delta$  1,3, correspondente aos prótons metílicos; do singlete largo em  $\delta$  5,3, correspondente ao próton sobre o nitrogênio; do multiplete em  $\delta$  (6,9-7,5), correspondente aos prótons fenílicos; o singlete em  $\delta$  7,78 correspondente ao próton olefínico.

A partir dos dados de IV, RMP e EM pudemos propor a estrutura da N-tercbutil, cis-2,3-difenilacrilamida (51) para o composto obtido em 10,8% de rendimento.

O espectro de massa apresentou o íon meolecular em  $m/e$  279 (98,4%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  222 (100%), 207 (67,2%) e 179 (95,3%).

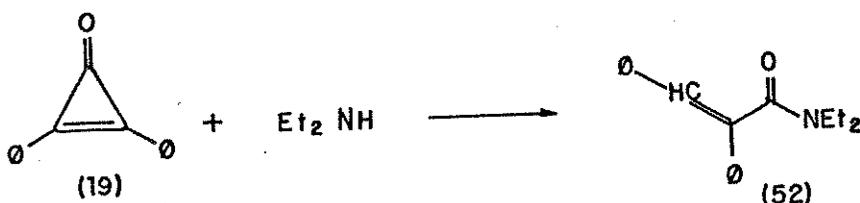


$m/e$  222 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ )

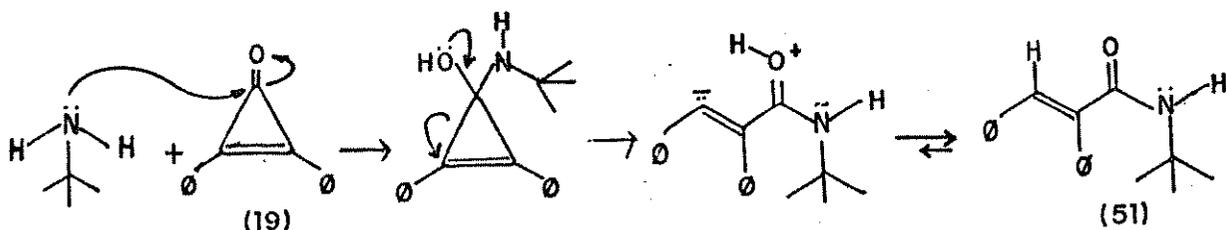
$m/e$  207 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$ )

Através da literatura<sup>(24)</sup> verifica-se que a amida (52)

é formada pela adição nucleofílica da dietilamina à carbonila da difenilciclopropenona seguida de abertura do anel.



Desta forma a terc-butilamina, liberada em solução, reage com a difenilciclopropenona segundo o mecanismo de adição nucleofílica para formar a amida (51).



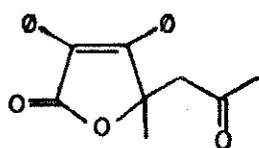
Por outro lado, a identificação do composto como a amida (51) - isômero cis, foi feita a partir dos dados de RMP onde

encontra-se o singlete em  $\delta$  7,8 correspondente ao próton olefínico que, por estar em posição cis com relação a carbonila, sofre desblindagem e é deslocado para campo mais baixo.

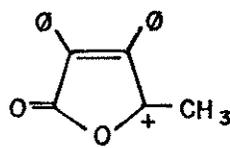
Na eluição com uma mistura de 1% de éter etílico em benzeno obteve-se um sólido castanho com ponto de fusão entre 95-130°C, cuja recristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido branco que fundiu entre 130-133°C. O espectro de IV (espectro Nº 3) apresentou uma absorção em 1745  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de lactona<sup>(25)</sup> e em 1725  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de cetona<sup>(19)</sup>. O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro Nº 3), mostrou os sinais contidos na tabela 1, onde além dos singletes em  $\delta$  1,65 e  $\delta$  2,25 correspondentes aos prótons metílicos e do multiplete em  $\delta$  (7,1-7,5) correspondente aos prótons fenílicos, encontram-se os dubletes do sistema AB centrados em  $\delta$  2,73 e 3,06, com  $J=15\text{Hz}$ , correspondentes aos prótons metilênicos diasterotópicos.

A partir dos dados de IV, RMP, EM e do ponto de fusão (lit.<sup>(12)</sup> 131-132°C), o composto foi identificado como 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, iso-crotonolactona (53), obtida com rendimento de 11,3%

O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  306(30,7%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  249(27,1%), 178(6,8%) e 45(100%).



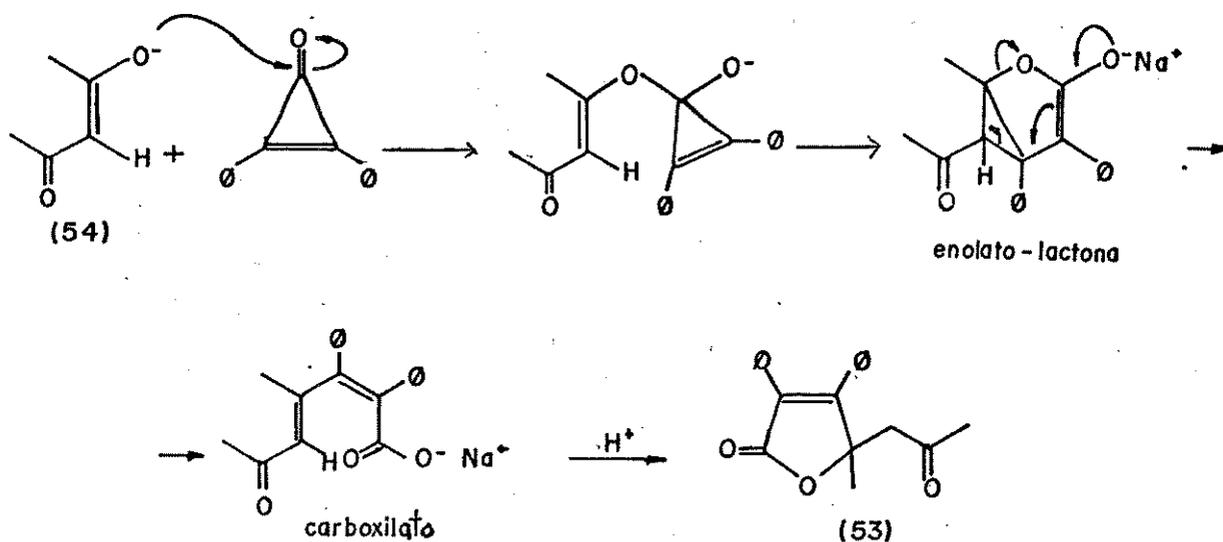
(53)

 $m/e$  249

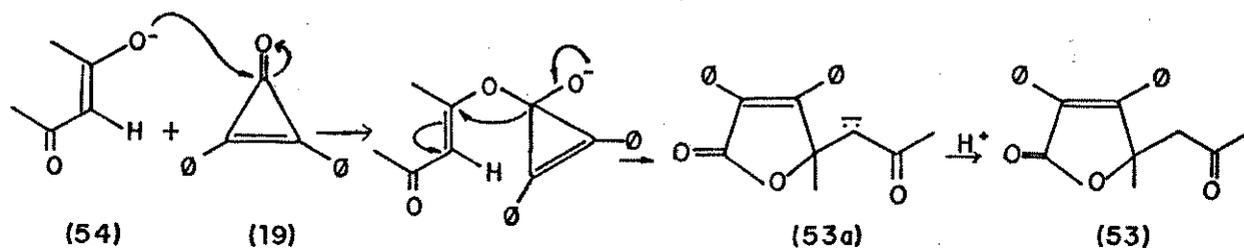
Nesta primeira tentativa de reação entre a enaminona (50) e a difenilciclopropenona (19) obteve-se a amida (51) e a lactona (53), onde concluí-se que o reagente não tratava-se da

enaminona (50), mas sim do enolato (54) - acetilacetato de terc-butilamônio ou de mistura entre (50) e (54).

Na literatura<sup>(26)</sup> encontra-se que a reação entre acetilacetona, defenilciclopropenona e hidreto de sódio em dimetilformamida fornece a 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, iso-crotonolactona (53) em 61% de rendimento e que a reação ocorre através da cicloadição ao  $O, C\beta$  do  $\beta$ -carbonil enolato (54), passando pelos intermediários enolato-lactona e carboxilato.

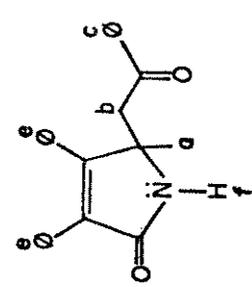
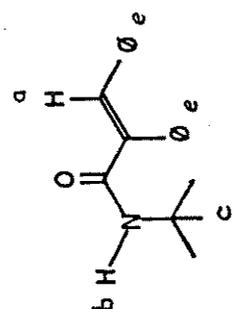
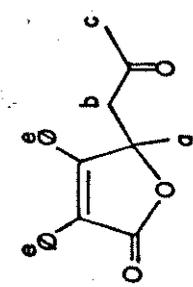


Entretanto, sugere-se que a reação possa ocorrer através da mesma cicloadição, porém, passando pelo intermediário (53a) que leva à lactona (53).



Nesta reação recuperou-se ainda 23,5% de difenilciclopropenona na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno.

TABELA 1

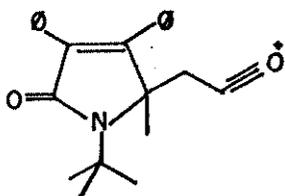
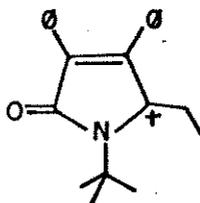
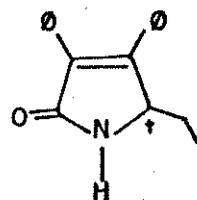
COMPOSTO	IV (cm <sup>-1</sup> )	DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) J (Hz)						solvente
		a	b	c	e	f		
49 	3435 (N-H)	1,65	3,3	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	CDCl <sub>3</sub>
	1690 (C=O)	(s)	(q <sub>AB</sub> )	(m)	(m)	(m)		
	1680 (C=O)							
		J=18						
51 	3405 (N-H)	7,78	5,3	1,3	6,9-7,5			CDCl <sub>3</sub>
	1670 (C=C-C=O)							
	1615 (C=C-C=O)	(s)	(s, largo)	(s)	(m)			
53 	1745 (C=O)	1,65	2,73-3,06	2,25	7,1-7,5			CDCl <sub>3</sub>
	1725 (C=O)		(2d)					
		(s)	(SISTEMA AB)	(s)	(m)			
		J=15						

Após a obtenção da 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona (50)<sup>(21)</sup>, uma solução desta enaminona e de difenilciclopropenona (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 5 dias. A solução foi refluxada por um período de tempo maior que o da reação com a enaminona (48) devido a presença do grupo volumoso terc-butil como substituinte do Nitrogênio, que poderia tornar a reação mais lenta. Após o refluxo obteve-se um óleo castanho como produto bruto da reação, o qual foi cromatografado. Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro com ponto de fusão entre 58-61°C, que foi identificado como difenilacetileno formado em 4,8% de rendimento através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). Na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno obteve-se um sólido castanho que fundiu entre 95-138°C, cuja recristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido branco com ponto de fusão entre 130-133°C. A partir dos dados de IV, RMP e do ponto de fusão (lit.<sup>(12)</sup> 131-132°C), que foram idênticos aos obtidos para o composto isolado na reação entre o acetilacetato de terc-butilamônio (54) e a difenilciclopropenona (19), conclui-se que tratava-se novamente da 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, iso-crotonolactona (53) obtida em 3,8% de rendimento.

A formação da lactona (53) se sugere que tenha sido através de um ataque nucleofílico inicial por parte do oxigênio da enaminona à carbonila da D.F.C. (19), que com a subsequente abertura do anel de três forma a enamino-lactona cujo equilíbrio tautomérico fornece a imino-lactona correspondente, e esta em presença de pequena quantidade de água se hidrolisa dando a 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, iso-crotonolactona (53) e terc-butilamina.



O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  361(6,5%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  346(21,2%), 318(41,2%) e 262(100%).

 $m/e$  346 $m/e$  318 $m/e$  262

Desta maneira verifica-se que além da formação do heterocíclico esperado, as variações na distribuição eletrônica da enaminona (50) por fatores eletrônico devido a presença do grupo *terc*-butil, substituinte do nitrogênio, associadas a fatores espaciais levaram à formação da lactona (53) pelo ataque nucleofílico inicial do oxigênio da mesma à carbonila da D.F.C. (19). Esta reação entre a D.F.C. (19) e o oxigênio de enaminonas foi observado preliminarmente<sup>(13)</sup> nas reações entre a D.F.C. (19) e as enaminonas (35b), (41a) e (41b) dando origem aos respectivos adutos 2:1 (40), (43) e (45).

Ainda para verificar se as variações nas distribuições eletrônicas das enaminonas, por fatores eletrônicos devido a presença do grupo *terc*-butil sobre o nitrogênio, associadas a fatores espaciais teriam alguma influência sobre a reatividade das mesmas frente a D.F.C. (19), fez-se a reação entre (56) e (19). Assim, uma solução de 3-*terc*-butilamino, 2-butenato de etila (56)<sup>(21)</sup> e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi refluxada por 5 dias. O óleo castanho obtido como produto da reação foi cromatografado e na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro com ponto de fusão 59-63°C, que a partir dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) foi identificado como difenilacetileno formado em 2,7% de rendimento.

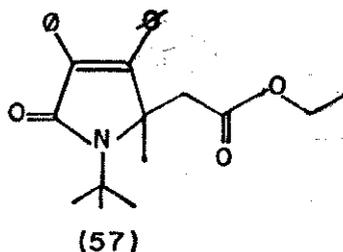
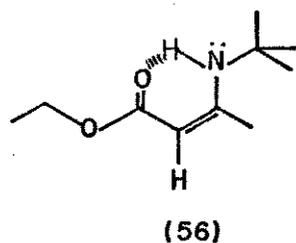
Ainda na eluição com benzeno obteve-se um óleo cuja cristalização em cloro de metileno e hexano levou a um sólido branco com ponto de fusão entre 101-104°C.

O espectro de IV (espectro Nº 5) apresentou uma absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de éster<sup>(27)</sup> e em  $1670\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de lactama<sup>(20)</sup>.

O espectro de RMP, em  $\text{CCl}_4$ , (espectro Nº 5) apresentou os sinais contidos na tabela 2, onde encontra-se:

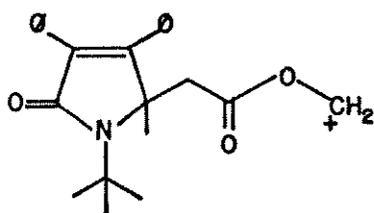
- o triplete centrado em  $\delta\ 1,2$ , com  $J=8\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metílicos, do grupo etila, que acoplam com os prótons metilênicos adjacentes.
- os singletes em  $\delta\ 1,6$  e  $1,66$ , correspondentes aos prótons metílicos do grupo terc-butila.
- o singlete em  $\delta\ 2,83$ , correspondente aos prótons metilênicos (b) que normalmente dariam um sistema AB.
- os quartetos, quase superpostos, centrados em  $\delta\ 4,1$ , com  $J=8\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metilênicos "diasterotópicos" do grupo etila que acoplam com os prótons metílicos adjacentes.

A partir destes dados e dos dados do EM pode-se identificar o composto como o heterocíclico 1,5-diidro, 2H-pirrol-2-ona (57), obtido com rendimento de 62,1%.

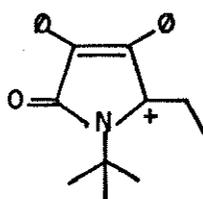


O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e\ 391(45,5\%)$  e os fragmentos mais abundantes em  $m/e\ 376(59,1\%)$ ,

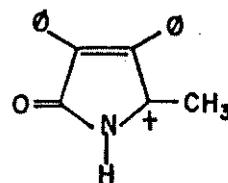
318 (86,4%) e 248 (100%).



m/e 376



m/e 318



m/e 248

Após observar-se a formação de 62,1% do heterocíclico esperado e 2,7% de difenilacetileno, além da recuperação de 5,8% de difenilciclopropenona (19) na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, enquanto que na reação entre (35c) <sup>(13)</sup> e (19) os rendimentos do heterocíclico (37c) e de difenilacetileno foram de 77% e 6% respectivamente; conclui-se, ao contrário do que se esperava, que as modificações nas distribuições eletrônicas nas enaminonas por fatores eletrônicos devido a presença do grupo terc-butil, substituinte do nitrogênio, associadas a fatores espaciais não modificaram as reatividades das mesmas frente a D.F.C. (19) e sim levaram também à pequena quantidade da lactona (53) na reação com a enaminona (50), conforme reatividade observada para os oxigênios das enaminonas (35b), (41a) e (41b).

2.1.3. Reações entre D.F.C. (19) e as enamionas (58), (60), com hidrogênio como substituinte do  $C_{\beta}$ .

Tendo em vista que as enamionas (35a-c)<sup>(13)</sup> estudadas preliminarmente e as enamionas (48), (50) e (56) possuem o grupo metila, com efeitos eletrônicos doadores, como substituinte do  $C_{\beta}$ , optou-se por trabalhar com enamionas com o hidrogênio nesta posição e assim procurou-se verificar se as variações nas distribuições eletrônicas destas enamionas devido a mudança do substituinte do  $C_{\beta}$  acarretariam variações nas suas reatividades frente a D.F.C. (19).

Após obter-se produto de polimerização na tentativa de preparar o cis-amino, propenoato de metila por adaptação do método de preparação da enamionona (58) e não encontrando na literatura métodos para a preparação da enamionona secundária com o grupo metila sobre o nitrogênio, optou-se pela mistura cis, trans ciclohexilamino, propenoato de metila (58), a qual foi preparada segundo a literatura<sup>(28)</sup>. A seguir uma solução desta mistura, sem destilar, e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi refluxada por 2 dias. O espectro de IV do produto bruto mostrou absorções intensas em 1850 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , características da difenilciclopropenona e a solução foi então refluxada por mais 1 dia. O produto da reação foi cromatografado e na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro com ponto de fusão entre 61-65°C, sendo que o mesmo foi identificado como difenilacetileno, formado em 9,5% de rendimento, através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C).

Na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno obteve-se um óleo amarelo cujo espectro de IV (espectro Nº 6) apresentou as absorções em 1740  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carboni-

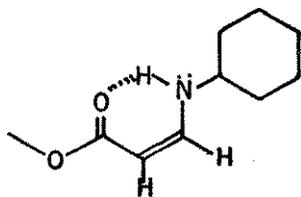
la de éster<sup>(27)</sup> e em  $1680\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de lactama<sup>(20)</sup>.

O espectro de RMP, em  $\text{CCl}_4$ , (espectro Nº 6) mostrou os sinais contidos na tabela 2, onde encontra-se:

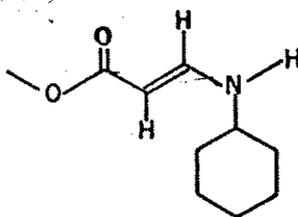
- o multiplete em  $\delta(1,0-2,0)$ , correspondente aos prótons do grupo ciclohexil.
- o dublete centrado em  $\delta 2,5$ , com  $J=5\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metilênicos que acoplam com o próton sobre o  $\text{C}_5$  do anel heterocíclico.
- o singlete em  $\delta 3,5$ , correspondente aos prótons metílicos.
- o triplete centrado em  $\delta 4,9$ , com  $J=5\text{Hz}$ , correspondente ao próton sobre o  $\text{C}_5$  do anel heterocíclico que acopla com os prótons metilênicos.
- o singlete em  $\delta 7,2$ , correspondente aos prótons fenílicos.

A partir destes dados e do EM foi possível chegar à estrutura do heterocíclico 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (59) como produto da reação, formado em 25% de rendimento.

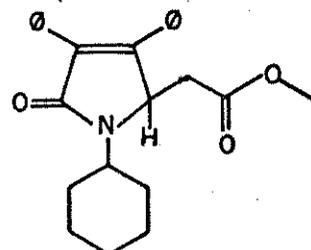
O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  389 (28,5%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  330 (11%), 248 (25%) e 45 (100%).



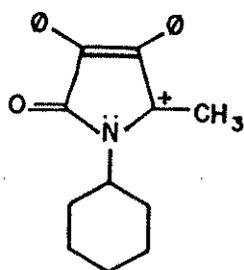
(58a)



(58b)



(59)

 $m/e$  330 $m/e$  248 ( $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2$ )

Na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno ainda recuperou-se 12,1% de difenilciclopropeno (19).

A partir destes dados notou-se que a mistura cis,trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58), com hidrogênio como substituinte do  $C_\beta$  e com o grupo ciclohexil sobre o nitrogênio, teve reatividade frente a (19) semelhante a das enaminonas (48), (50), (53) e das enaminonas (35a-c)<sup>13</sup>, todas com o grupo metila como substituinte do  $C_\beta$ . Apenas verificou-se um baixo rendimento para o heterocíclico esperado, concluindo-se que as modificações na distribuição eletrônica da mesma devido a presença do hidrogênio no  $C_\beta$  e a fatores eletrônicos do grupo ciclohexil, substituinte do nitrogênio, associadas a fatores espaciais não chegaram a modificar sua reatividade frente a D.F.C. (19).

Por outro lado, devido a labilidade da ligação  $C_5$ -hidrogênio do anel pirrolona poderia se esperar que houvesse a formação do composto aromático (59a) através de equilíbrio tautomérico, porém, o mesmo não foi obtido.

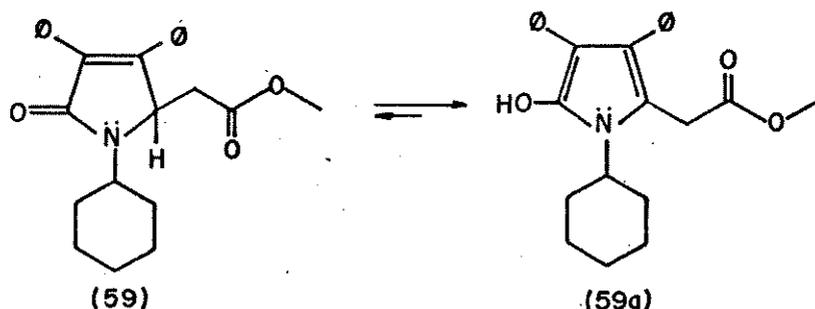
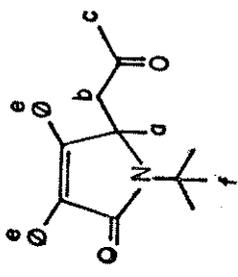
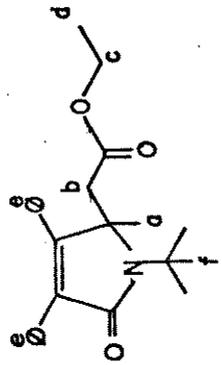
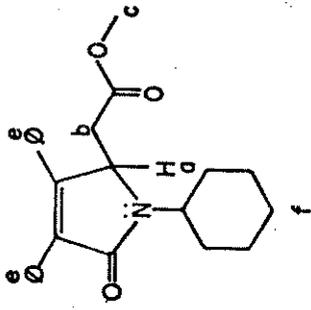


TABELA 2

COMPOSTO	IV (cm <sup>-1</sup> )	DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ)						J (Hz)	solvente
		a	b	c	d	e	f		
55 	1725 (C=O)	1,6	2,83	2,0	1,2	0,9-7,4	1,6	CCl <sub>4</sub>	
	1670 (C=O)	(s)	(q <sub>AB</sub> )	(s)	(t)	(m)	(s)		
		J=16							
57 	1730 (C=O)	1,6	2,83	4,1	1,2	6,9-7,3	1,66	CCl <sub>4</sub>	
	1670 (C=O)	(s)	(s)	(2q)	(t)	(m)	(s)		
		J=8							
59 	1740 (C=O)	4,9	2,5	3,5	7,2	1,0-2,0	1,66	CCl <sub>4</sub>	
	1680 (C=O)	(t)	(d)	(s)	(s)	(m)	(s)		
		J=5							
		J=5							

Ainda para verificar se as mudanças nas distribuições eletrônicas das enaminonas devido a presença de hidrogênio como substituinte do  $C_{\beta}$  acarretariam variações nas suas reatividades frente a D.F.C. (19), fez-se a reação entre a enaminona (60) e (19).

Assim, a cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60) foi preparada segundo a literatura<sup>(28)</sup> e uma solução desta e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi refluxada por 3 dias e 10 horas.

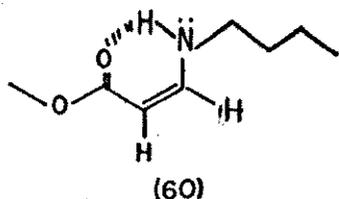
O produto bruto da reação foi cromatografado e na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo que fundiu entre 56,5-61°C, sendo caracterizado como difenilacetileno, formado em 6% de rendimento, a partir do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) e dos dados de IV ( $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ ).

Na eluição com uma mistura de 1% de éter etílico em benzeno obteve-se um óleo amarelo cujo espectro de IV apresentou absorções intensas em  $1750$  e  $1695\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas às carbonilas de éster e de lactama, respectivamente. Por outro lado, o espectro de RMP, em  $\text{CCl}_4$ , apesar de ter indicado tratar-se de mistura, apresentou absorções nas regiões de  $\delta(0,6-1,8)$ ,  $\delta(2,2-2,5)$ ,  $\delta(3,5)$ ,  $\delta(4,7-5,0)$  e  $\delta(6,8-7,4)$ , regiões onde aparecem as absorções características do heterocíclico (59) obtido na reação anterior.

Sucessivos tratamentos deste óleo com cloreto de metileno e hexano não possibilitaram sua cristalização e então o mesmo foi cromatografado por duas vezes consecutivas, sendo que nas eluições com uma mistura de 1% de éter etílico em benzeno obteve-se a mesma mistura não caracterizada.

Desta forma, apesar de os espectros de IV e RMP oferecerem evidências da formação do heterocíclico esperado, o mesmo não pode ser isolado na sua forma pura e caso o fosse, seria com rendimento máximo de 10%.

Ainda, nesta reação, recuperou-se 34% de difenilciclopropenona (19) na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno, concluindo-se com base neste fato, que a enaminona (60) mostrou-se menos reativa frente a D.F.C. (19) que a enaminona (58).



2.1.4. Reações entre D.F.C. (19) e as enaminonas (61), (63), com o grupo  $-\text{COOCH}_3$  como substituinte do  $\text{C}_\beta$ .

Após trabalhar-se com as enaminonas (58) e (60), com o hidrogênio como substituinte do  $\text{C}_\beta$ , passou-se às reações com enaminonas com o grupo  $-\text{COOCH}_3$  como substituinte nesta posição. Desta forma procurou-se verificar se as variações nas distribuições eletrônicas destas enaminonas, geradas pelos efeitos eletrônicos captoreiros do substituinte do  $\text{C}_\beta$ , acarretariam mudanças nas reatividades das mesmas frente a difenilciclopropenona.

A cis-3-amino, buten-2-diato de metila (61) foi preparada segundo a literatura<sup>(28)</sup> e em seguida uma solução de (61) e (19) em tolueno foi refluxada por 2 dias, obtendo-se uma mistura de cristais amarelos e óleo como produto bruto da reação.

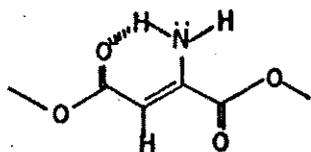
A separação desta mistura por sucessivas precipitações com cloreto de metileno e hexano levou a um sólido amarelo que fundiu entre 157-163°C, cuja recristalização, com a mesma mistura de solventes, forneceu um sólido amarelo com ponto de fusão entre 159,3-162,5°C.

O espectro de IV (espectro Nº 7) apresentou duas absorções na região de carbonila, 1850 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  e uma absorção forte em 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

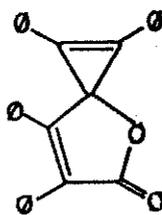
O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro Nº 7) apresentou somente os multipletes nas regiões de  $\delta$  6,9-7,2, 7,2-7,8 e 7,8-8,3.

A partir destes dados e do EM, acreditava-se tratar-se do dímero da difenilciclopropenona (62), obtido em 72,0% de rendimento, porém, com o ponto de fusão diferindo do encontrado na literatura<sup>(16)</sup> 181-182°C.

O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  412(1%) e um fragmento mais abundante em  $m/e$  178(100%).



(61)



(62)

O óleo obtido da concentração da água-mãe foi cromatografado para verificarmos se conseguiríamos recuperar o enaminodiéster (61).

Na aluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-cla-ro com ponto de fusão entre 60-65°C e que a partir dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit. <sup>(22)</sup> 62-63,5°C) foi identificado como difenilacetileno em 11,1% de rendimento.

Na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno recuperou-se 14,5% de difenilciclopropenona.

Na eluição com éter etílico obteve-se produto(s) de decomposição do enaminodiéster (61) na coluna. O espectro de RMP deste(s) produto(s) mostrou-se idêntico ao espectro do(s) produto(s) de decomposição obtido(s) quando da filtração do enaminodiéster (61) em sílica-gel.

A reação entre o cis-3-aminobuten-2-diato de metila(61) e (19) foi feita em outro solvente para verificar se o mesmo composto seria obtido como produto da reação.

Desta forma, uma solução de cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e difenilciclopropenona (19) em benzeno foi refluxada por 3 dias, resultando num óleo castanho escuro como produto bruto.

A separação deste óleo em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido amarelo intenso com ponto de fusão entre 158,7-163°C, cuja recristalização, na mesma mistura de solventes, forneceu um sólido amarelo que fundiu entre 159,1-161,5°C.

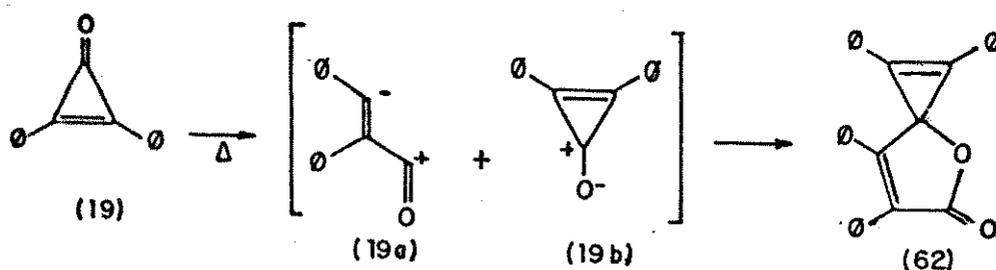
Os dados obtidos no espectro de IV foram idênticos aos obtidos quando da reação feita em tolueno.

Tratando-se do dímero da difenilciclopropenona (62), este teria sido formado com rendimento de 35,0%, bem inferior ao obtido na reação em tolueno.

Com o intuito de confirmar se, apesar de o ponto de fusão encontrado mostrar-se diferente do citado na literatura<sup>(16)</sup>, o composto obtido nas reações feitas em tolueno e em benzeno tratava-se do dímero da difenilciclopropenona (62), optou-se pela preparação deste através da pirólise<sup>(16)</sup> da difenilciclopropenona.

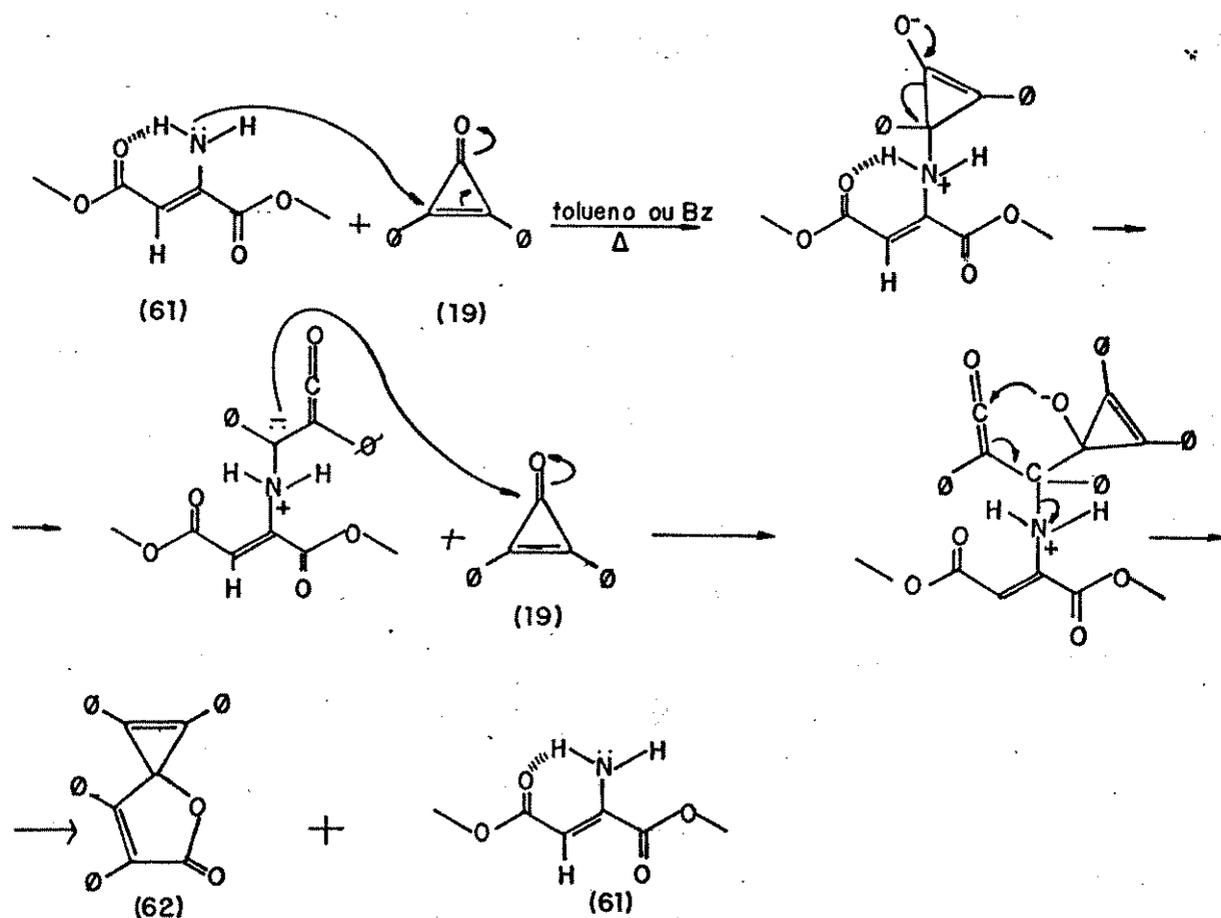
Assim, além de difenilacetileno, obteve-se 37% de um sólido amarelo com ponto de fusão entre 159,3-162,2°C e com espectro de IV idêntico aos dos sólidos obtidos nas reações entre (61) e (19) em tolueno e em benzeno, que desta forma confirma-se tratar-se da spirolactona (62).

De acordo com a literatura, o dímero da difenilciclopropenona (62) é obtido em 40% de rendimento na pirólise de difenilciclopropenona e é formada<sup>(9)</sup>, provavelmente, pela cicloadição dos intermediários (19a) e (19b);



porém, foi também obtido com rendimento de 72,0% e 35,0% sob condições de refluxo em tolueno e em benzeno, respectivamente, quando a cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) encontrava-se no meio reacional

O fato de se ter obtido produto(s) de decomposição do enaminodiéster de partida, decomposição em sílica-gel, além de 72,0% da spirolactona (62), 11,1% de difenilacetileno e da recuperação de 14,5% de difenilciclopropenona, leva-nos a sugerir que o enaminodiéster (61) tenha participado na formação da spirolactona (62) de acordo com o seguinte mecanismo,

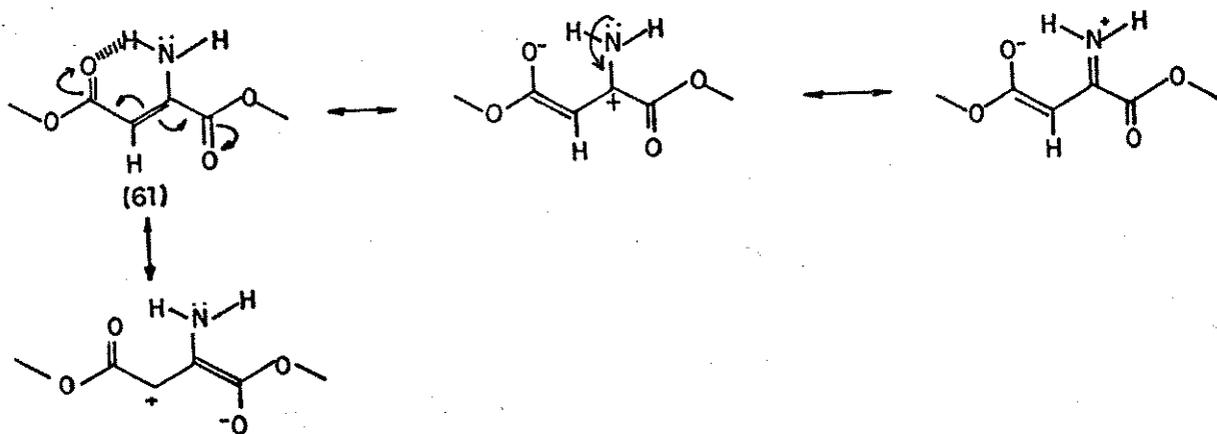


onde o enaminodiéster (61) se adiciona ao  $C_2$  do anel da difenilciclopropenona (19), como numa adição de Michael, promovendo a abertura do anel com subsequente formação do carbânion intermediário que possui um grupo ceteno bastante reativo. A spirolactona é, então, formada pela adição nucleofílica deste interme-

diário à carbonila da difenilciclopropenona com a saída do enaminodiéster (61).

Na reação entre a enaminona (61) e a difenilciclopropenona (19) esperava-se também obter o heterocíclico, conforme foram obtidos com rendimentos respectivos de 51,5%, 61,5% e 62,1% nas reações entre difenilciclopropenona (19) e as enaminonas (48), (50) e (56), com o grupo metila como substituinte do  $C_{\beta}$ , e com rendimento de 25% na reação entre (19) e a enaminona (58), com o hidrogênio no  $C_{\beta}$ .

Porém, obteve-se somente o dímero da difenilciclopropenona (62), podendo-se concluir que um segundo grupo  $-\text{COOCH}_3$ , como substituinte do  $C_{\beta}$ , tenha modificado sua reatividade, frente a difenilciclopropenona (19), comparada às reatividades das enaminonas citadas anteriormente. Esta variação na reatividade parece ser devido a modificação na distribuição eletrônica da enaminona (61), gerada pelos efeitos eletrônicos decorrentes da presença do grupo  $-\text{COOCH}_3$  no  $C_{\beta}$ , já que o mesmo não acarretaria impedimento de espaço no heterocíclico esperado.



Com a intenção de confirmar se a reatividade observada para a enaminona (61) deveu-se as modificações eletrônicas a-

carretadas pelos efeitos eletrônicos captadores do substituinte do  $C_{\beta}$ , efetuou-se a reação entre a difenilciclopropenona (19) e a enaminona (63), que foi preparada segundo a literatura<sup>(28)</sup>.

A seguir, uma solução de cis-3-ciclohexilamino-buten-2-diato de metila (63) e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi refluxada por 3 1/2 dias.

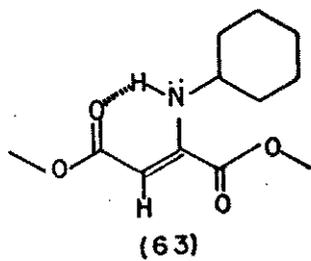
O espectro de IV do produto bruto da reação, sólido castanho, apresentou absorções intensas em 1850 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  características da difenilciclopropenona.

A solução foi refluxada por mais 2 dias e o produto bruto foi então cromatografado. Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro com ponto de fusão entre 64-66°C e que através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) foi identificado com difenilacetileno obtido com rendimento de 30%. Ainda na eluição com benzeno, recuperou-se 24,6% do enaminodiéster (63).

Na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, recuperou-se 60,7% de difenilciclopropenona.

Nesta reação também não foi observada a formação do heterocíclico esperado, confirmando-se que os enaminodiésteres (61) e (63) possuem reatividade, frente a difenilciclopropenona (19), diferentes das reatividades observadas para as enaminonas (35a-c)<sup>(13)</sup> e para as enaminonas (48), (50), (56) e (58). Tampouco verificou-se a formação do dímero da difenilciclopropenona (62), concluindo-se que a enaminona (63) não teve o comportamento que foi sugerido para a enaminona (61) devido, provavelmente, a fatores eletrônicos e a fatores espaciais sobre o nitrogênio gerados pela presença do substituinte volumoso ci-

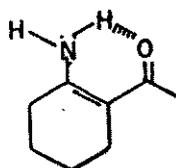
clohexil .



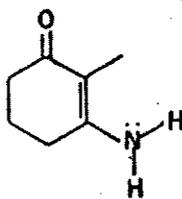
2.2. Reações entre as enaminonas cíclicas (65), (71), (73), (74), (75), (76), (80) e difenilciclopropenona (19):

Considerando-se que as enaminonas cíclicas (41a e b)<sup>(13)</sup> reagem com a difenilciclopropenona (19) quando refluxadas em tolueno durante 7 dias sendo, portanto, menos reativas que as enaminonas acíclicas (35a-c)<sup>(13)</sup>. Considerando-se ainda que 43% do heterocíclico 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona (42) mais 5% do cicloaduto 2:1 (43) foram obtidos na reação com (41a) e que 25% do cicloaduto 2:1 (45) mais 14% do heterocíclico 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (44) na reação com (41b), além de difenilacetileno em rendimento de 16% e 36% respectivamente; realizou-se reações entre a difenilciclopropenona (19) e as seguintes enaminonas cíclicas:-

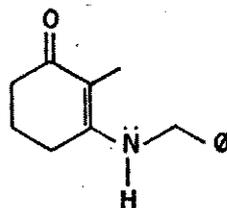
1-acetil, 2-aminociclohexeno (65); 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71); 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73); 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74); 3,4-diidro, 1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno) (75); 2(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76); aminometileno, ciclohexen-2-ona (80).



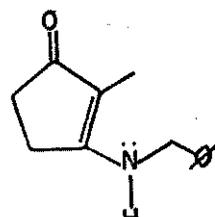
(65)



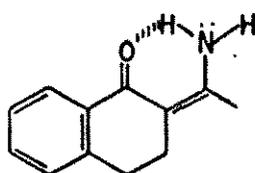
(71)



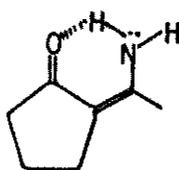
(73)



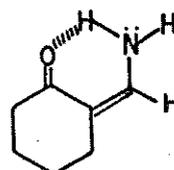
(74)



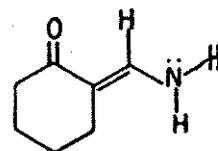
(75)



(76)



(80a)

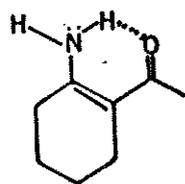


(80b)

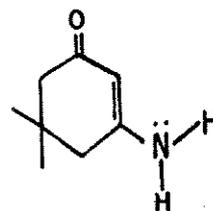
Nestas reações procurou-se verificar se o fato destas enaminonas serem  $\alpha$ -alquiladas e se a presença de duplas exo (75), (76), (80), do hidrogênio como substituinte do  $C_{\beta}$  (80) e de substituintes volumosos sobre o nitrogênio (73) e (74) acarretariam mudanças na reatividade das mesmas frente a difenilciclopropenona (19).

2.2.1. Reações entre D.F.C. (19) e as enaminonas (65), (71), (73), (74),  $\alpha$ -alquiladas e com dupla endocíclica:

Nosso trabalho com as enaminonas cíclicas iniciou-se com a 1-acetil-2-aminociclohexeno (65), onde procurou-se comparar sua reatividade, frente a difenilciclopropenona (19), com a reatividade observada para a enaminona (41a) <sup>(13)</sup>, baseados na conformação e no fato desta ser  $\alpha$ -substituída.



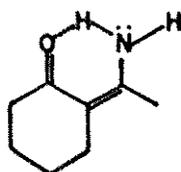
cis-s-cis  
(65)



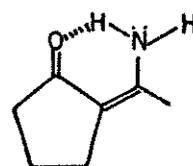
trans-s-trans  
(41a)

Desta forma, a 1-acetil-2-aminociclohexeno (65) foi preparada segundo a literatura <sup>(4)</sup>, sendo que não foi possível isolar a 2-(1-aminoetilideno) ciclohexanona (64), como ocorrido em trabalho anterior <sup>(35)</sup> onde só o isômero (65) foi isolado em 86% de rendimento.

A obtenção do isômero (64) seria de grande importância para comparar sua reatividade, frente a (19), com a da enaminona (65) e, principalmente, com a da enaminona (76) onde a única diferença estrutural seria o tamanho do anel.



(64)



(76)

A seguir uma solução de 1-acetil-2-aminociclohexeno (65) e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi refluxada por 4 dias, sendo que o espectro de IV do produto bruto apresentou absorções intensas em 1850 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , características da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 1 dia, e então o produto bruto da reação foi cromatografado. Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro que fundiu entre 53-57°C, o qual foi identificado como difenilacetileno formado em 17,3% de rendimento, através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). Ainda na eluição com benzeno obteve-se uma mistura de cristais e óleo castanhos, que na separação com cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido castanho com ponto de fusão entre 165-178°C. A recristalização em cloreto de metileno e hexano levou a um sólido amarelo-claro que fundiu entre 173,6-176,7°C, cujo espectro de IV (espectro nº8) apresentou uma absorção em 1690  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila conjugada e uma banda de estiramento N-H em 3420  $\text{cm}^{-1}$  característica de amida secundária<sup>(23)</sup>.

O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº8) mostrou os sinais contidos na tabela 3, onde encontra-se:

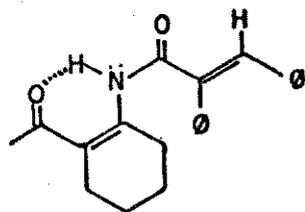
- o multiplete em  $\delta(1,5-1,9)$ , correspondente aos prótons (c) do grupo ciclohexeno.
- o singlete em  $\delta 2,08$ , correspondente aos prótons metílicos.
- os multiplètes em  $\delta(2,2-2,6)$  e  $(2,9-3,1)$ , correspondentes aos prótons (b) do grupo ciclohexeno.
- o multiplete em  $\delta(6,9-7,7)$ , correspondente aos prótons fenílicos.
- o singlete em  $\delta 7,82$ , correspondente ao próton olefínico, cis

à carbonila, que sofre desblindagem sendo deslocado para campo baixo.

- o singlete largo em  $\delta 12,48$ , correspondente ao próton sobre o nitrogênio.

A partir dos dados de IV, RMP e do EM, pode-se propor para o composto a estrutura da N-2-acetilciclohexen-1-,2,3-difenilacrilamida (67), formada em 23,1% de rendimento.

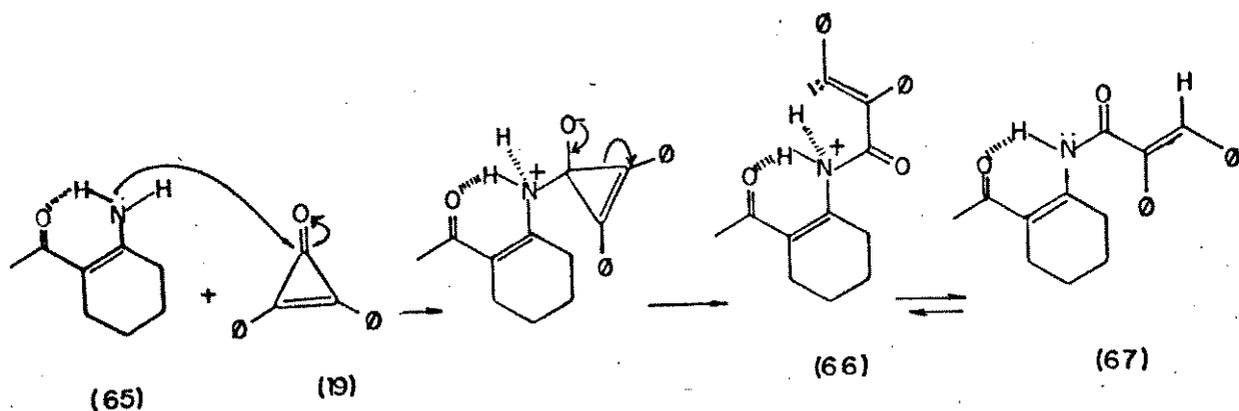
O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  345 (25,6%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  302 (34,9%) e 179 (100%).



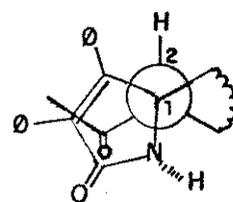
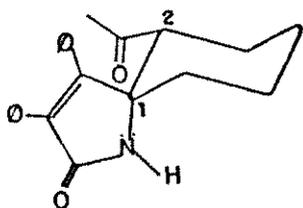
(67)

$m/e$  302 ( $M^+ - CH_3CO$ ).

A reação entre a 1-acetil-2-aminociclohexenol (65) e a difenilciclopropenona (19) ocorre através do ataque nucleofílico por parte do nitrogênio da enaminona à carbonila da difenilciclopropenona (19), com subsequente abertura de seu anel e formação do intermediário (66) que por transferência de próton fornece a amida (67), estabilizada por conjugação.



Conforme foi citado na introdução, os heterocíclicos do tipo 1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas são obtidos através do mesmo ataque inicial do nitrogênio sobre a carbonila de (19), porém, neste caso não houve a ciclização devido, provavelmente, a fatores eletrônicos e porque o heterocíclico esperado teria uma menor estabilidade que o composto de cadeia aberta (67) pelas interações espaciais entre a metila do grupo  $-\text{COCH}_3$  e uma das fenilas.



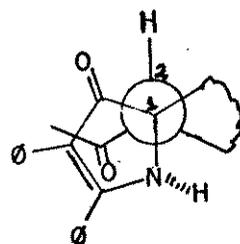
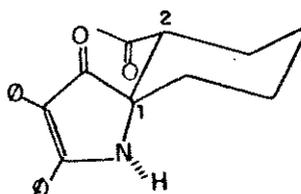
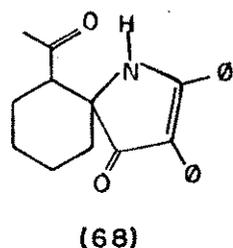
Na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno recuperou-se 9,7% de difenilciclopropenona.

Na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno obteve-se um sólido castanho com ponto de fusão entre 227-244°C, cuja recristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido amarelo-claro que fundiu entre 237-240°C. O espectro de IV (espectro n°9) apresentou absorções em 1720  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de cetona, a 1645  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a (N-C=C-C=O) e em 3240  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H.

O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº9) mostrou os sinais contidos na tabela 4, onde encontra-se:

- o multiplete em  $\delta(1,2-2,0)$ , correspondente aos prótons do anel de seis.
- o singlete em  $\delta 2,12$ , correspondente aos prótons metílicos.
- o singlete largo em  $\delta 6,0$  correspondente ao próton sobre o nitrogênio.
- os singletes em  $\delta(7,2$  e  $7,4)$  correspondente aos prótons fenílicos.

A partir dos dados de IV, RMP e do EM caracterizou-se o composto como heterocíclico "spiro" 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona (68) - esperado, obtido com rendimento de 22,0%, onde se verifica uma menor interação espacial que a esperada para a pirrolona-2.

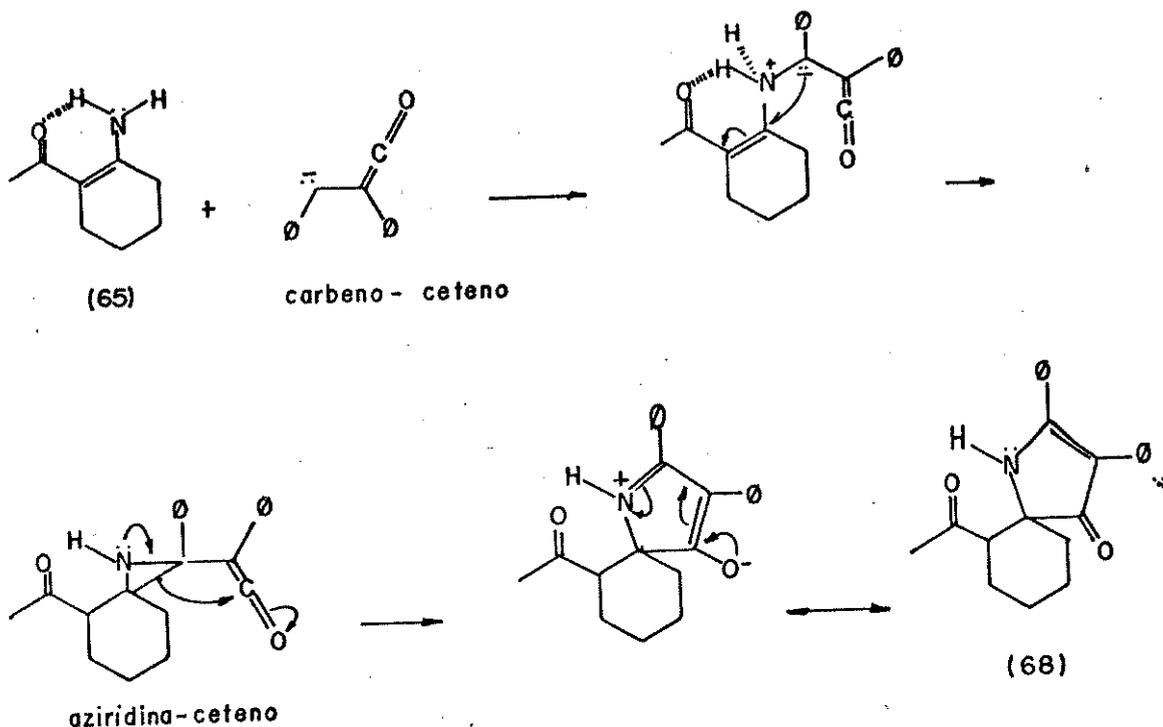


O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  345(100%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  302 (85,7%), 248 (60,3%) e 178(100%).

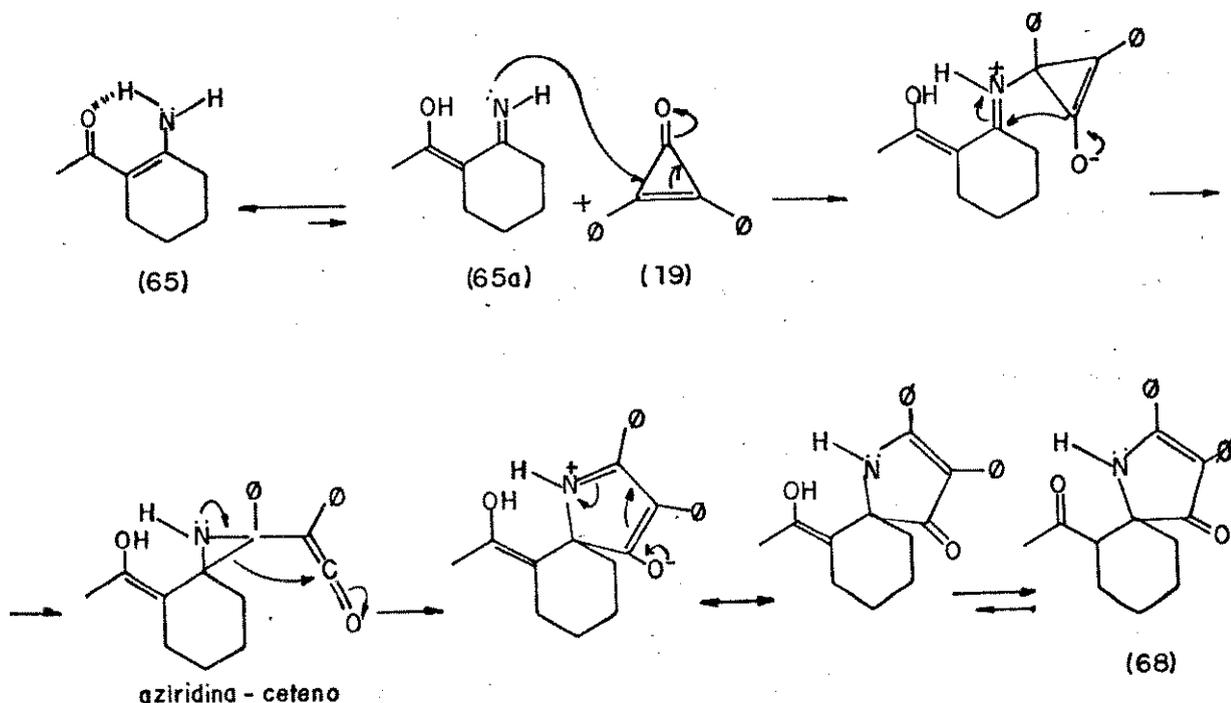
$m/e$  302 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ );  $m/e$  248 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ ).

De acordo com os dois mecanismos alternativos propostos para a formação das pirrolonas-4 nas reações entre cicloproponas e iminas<sup>(14)</sup>, sugere-se que a reação entre a enaminona (65) e a difenilciclopropenona também se processe através do ataque nucleofílico do nitrogênio da enaminona ao carbeno-ceteno,

tautômero de valência proposto para a difenilciclopropenona, que é deficiente em elétrons e possui um orbital vazio. Este ataque forma um carbânion que leva ao intermediário aziridina-ceteno, cujo rearranjo leva ao composto (68).



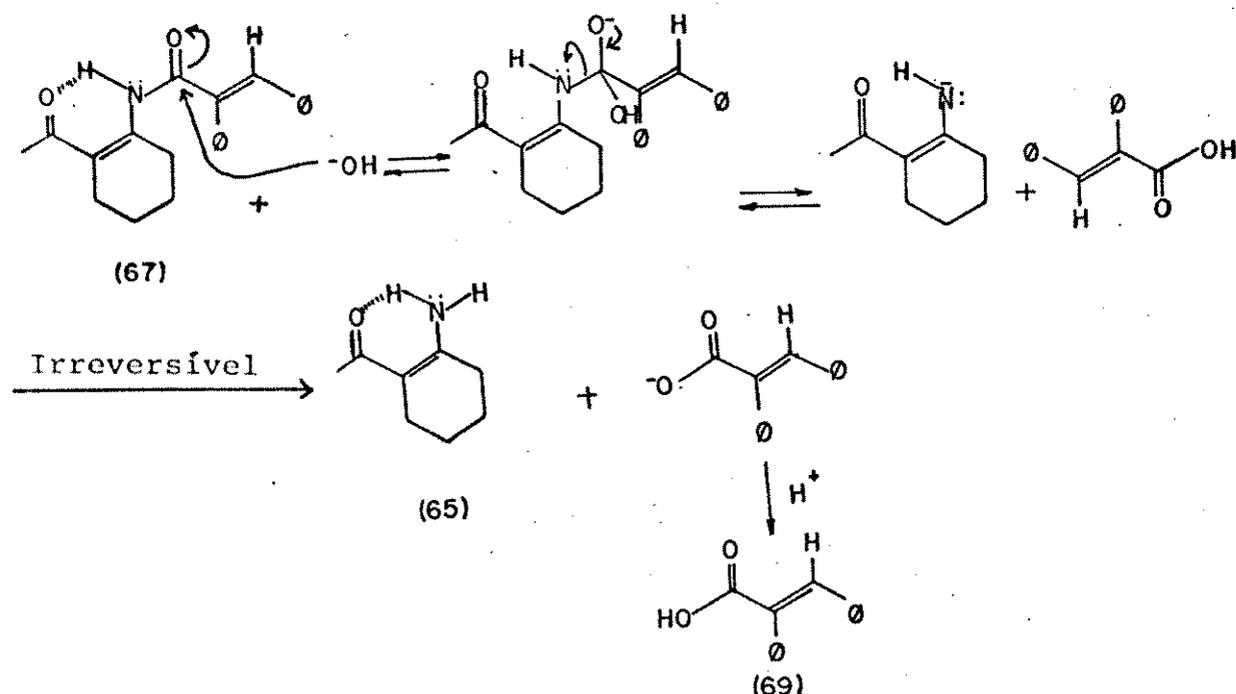
Ou então pela cicloadição através da inserção N,C devido a participação do tautômero imino (65a).



Para confirmar a estrutura da amida (67), fez-se a hidrólise alcalina da mesma, agitando-se por 5 1/2 horas, à temperatura ambiente, a solução desta em KOH/EtOH (10%). Ao produto bruto adicionou-se H<sub>2</sub>O e extraiu-se com cloreto de metileno, sendo que da fase orgânica obteve-se um óleo castanho que na cristalização com cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido castanho que fundiu entre 90-106°C. Este composto foi identificado como a enaminona (65), a partir dos dados de IV (3290, 3140, 1620 e 1500 cm<sup>-1</sup>) e do ponto de fusão (lit.<sup>(4)</sup> 99-104°C), obtida com rendimento de 57,8%.

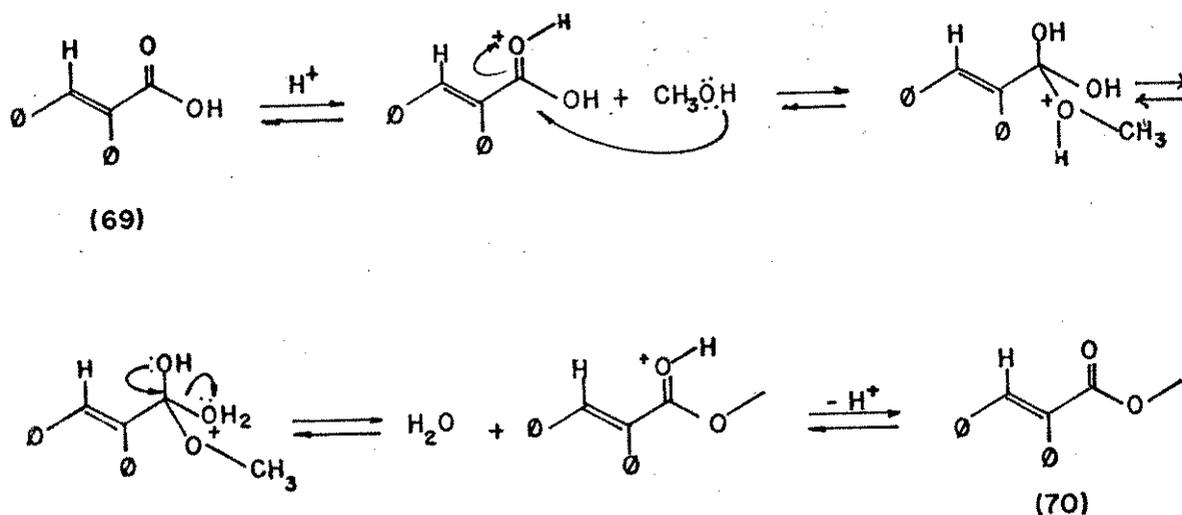
Na fase aquosa, após um tratamento com HCl, houve a precipitação de um sólido amarelo que foi extraído com cloreto de metileno, fornecendo um sólido castanho que fundiu entre 170-180°C e que a partir do espectro de IV, idêntico ao da amostra autêntica, e do ponto de fusão (lit.<sup>(29)</sup> 172,5-173°C) pode ser identificado como o ácido α-fenil-trans-cinâmico (69), formado com 59,2% de rendimento.

A hidrólise básica de amidas ocorre segundo o mecanismo (30) :-



A seguir fez-se a esterificação do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (69), colocando-se em refluxo por 12 horas uma solução de (69) em metanol e 2 gotas de ácido sulfúrico. Após a adição de bicarbonato de sódio e da extração com cloreto de metileno obteve-se um óleo castanho, cujo espectro de IV (espectro nº10) apresentou uma absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de éster. O espectro de RMP, em  $\text{CCl}_4$ , (espectro nº10) apresentou um singlete em  $\delta 3,75$ , correspondente aos prótons metílicos, um multiplete em  $\delta(6,9-7,4)$ , correspondente aos prótons fenílicos e um singlete em  $\delta 7,7$ , correspondente ao próton olefínico cis à carbonila.

A partir destes dados o composto foi identificado como o éster metílico (70) do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (69), obtido com rendimento de 63,9%. Mostra-se a seguir o mecanismo (31) da reação.



Após a confirmação de que além do heterocíclico 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona (68), a N-2-acetilciclohexen-1-, 2,3-difenilacrilamida (67) também foi obtida como um dos produtos da reação entre (65) e (19), pode-se comparar a reatividade de (65)

com as observadas para a enaminona cíclica (41a)<sup>(13)</sup> e para as enaminonas acíclicas (35a-c)<sup>(13)</sup> e (48, 50, 56, 58).

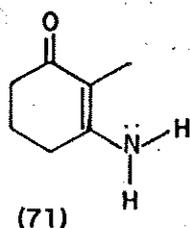
Desta forma verifica-se uma mudança na reatividade de (65) com relação a (41a), pois enquanto que 43% do heterocíclico 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona (42) e 5% do cicloaduto 2:1 (43) foram obtidos na reação com (41a)<sup>(13)</sup>, somente 22% do heterocíclico (68) e mais 23,1% da amida (67) foram obtidos na reação com (65).

A não formação de aduto 2:1 na reação entre (65) e (19) deve ter sido, provavelmente, devido a enaminona (65) apresentar a conformação fixa cis-s-cis, pois, conforme foi citado na introdução, nas conformações fixas trans-s-trans de enaminonas cíclicas ocorre uma maior deslocalização eletrônica do nitrogênio para o oxigênio que pode explicar a formação do aduto 2:1 (43).

Quanto a N-2-acetilciclohexen-1-, 2,3-difenilacrilamida (67), verifica-se que sua formação inicia-se por caminho semelhante ao da formação dos heterocíclicos do tipo 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona obtidos nas reações com as enaminonas acíclicas (35a-c)<sup>(13)</sup> e (48, 50, 56, 58), com conformações preferenciais cis-s-cis e também na reação com a enaminona cíclica (41b)<sup>(13)</sup>. Se a modificação na distribuição eletrônica na enaminona (41b)<sup>(13)</sup> por fatores eletrônicos devido a presença da metila sobre o nitrogênio, associada a fatores espaciais modificaram sua reatividade frente a D.F.C. (19) dando origem ao heterocíclico tipo 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (44), o mesmo pode ter acontecido com a enaminona (65) cuja modificação na distribuição eletrônica por fatores eletrônicos decorrentes da presença do grupo alquila no C<sub>α</sub>, pode ter favorecido a formação da pirrolo-

na-2. Ou ainda, a conformação fixa cis-s-cis pode ter modificado a reatividade no sentido de favorecer a formação da pirrolona-2, porém, não houve a ciclização mas a formação do composto de cadeia aberta (67) devido a fatores eletrônicos e a interações espaciais.

Após ter observado que na reação entre a enaminona (65) e a difenilciclopropenona (19) obteve-se o heterocíclico esperado, a amida (67) e a não formação de aduto 2:1 e que esta modificação na reatividade pode ter sido, provavelmente, devido ao fato da enaminona (65) ser  $\alpha$ -alquilada e com conformação fixa cis-s-cis, decidiu-se trabalhar com a enaminona primária (71)  $\alpha$ -substituída mas com conformação fixa trans-s-trans. Assim, numa tentativa de confirmar se a modificação na distribuição eletrônica devido a fatores eletrônicos acarretados pela presença do grupo alquila no  $C_{\alpha}$ , associada a fatores espaciais acarretam variações nas reatividades das enaminonas frente a D.F.C. (19), procurou-se comparar a reatividade de (71) com a observada para (41a) (13).



A 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71) foi preparada segundo a literatura (32). A seguir uma solução de (71) e (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 7 dias e o produto bruto da reação foi cromatografado. Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro que fundiu entre 52-58°C, e que foi identificado como difenilacetileno, obtido em 11,6% de rendimento, através dos dados de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto

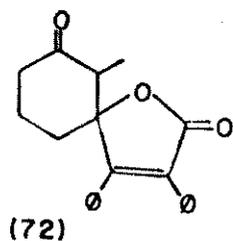
de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). Ainda na eluição com benzeno obteve-se um óleo castanho que na cristalização com cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido castanho-claro que fundiu entre 235-237°C.

O espectro de IV (espectro nº11) apresentou absorções em 1760  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de lactona e em 1725  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de cetona.

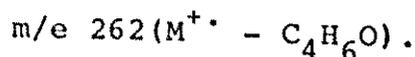
O espectro de RMP, em  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , (espectro nº11) mostrou os sinais contidos na tabela 3, onde encontra-se:-

- o dublete em  $\delta 1,23$ , com  $J=8\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metílicos que acoplam com o próton do anel de seis.
- o multiplete em  $\delta (2,1-2,8)$ , correspondente aos demais prótons do anel de seis.
- o quarteto em  $\delta 3,23$ , com  $J=8\text{Hz}$ , correspondente ao próton sobre o anel de seis que acopla com os prótons metílicos adjacentes.

A partir dos dados de IV, RMP e do EM, identifica-se o composto como a lactona (72), formada com rendimento de 5,6%.

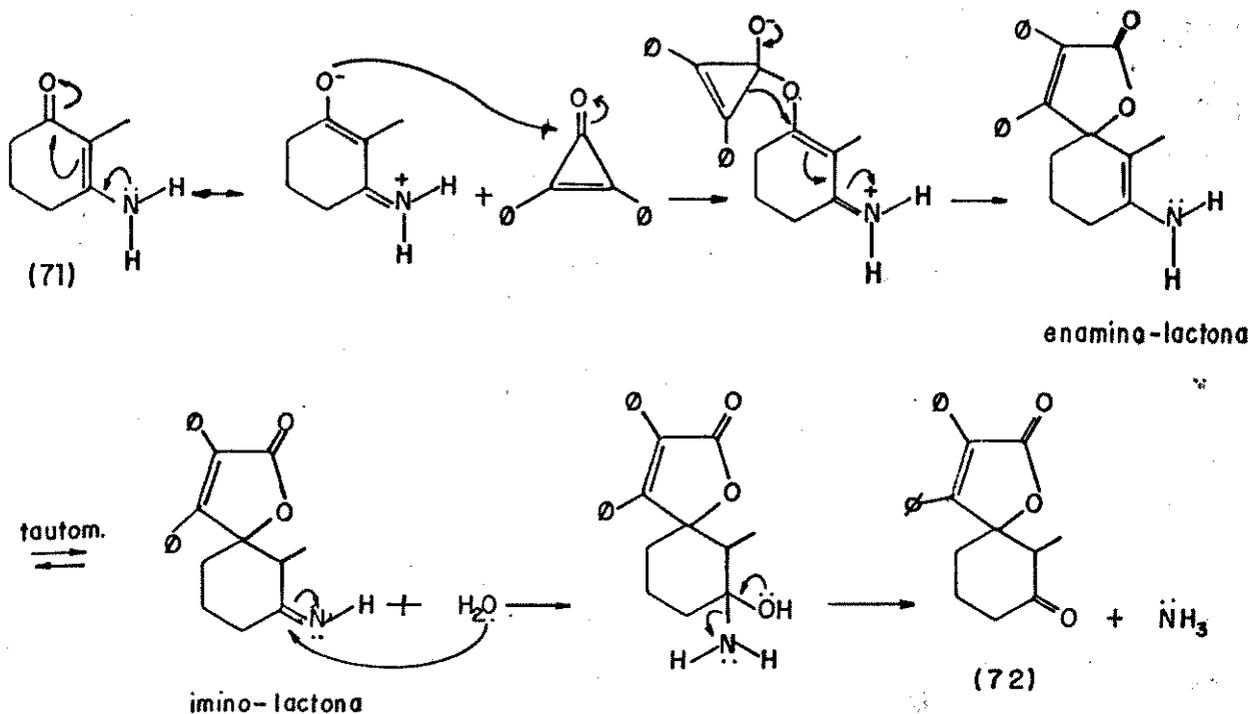


O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  332 (100%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  262 (38,3%) e em 178 (33,3%).



A formação da lactona (72) se sugere que tenha sido co-

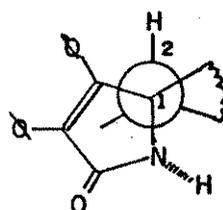
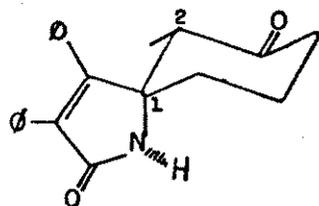
mo a formação da lactona (53), isto é, através de um ataque nucleofílico inicial por parte do oxigênio da enaminona à carbonila da D.F.C. (19), passando pela enamino-lactona cujo equilíbrio tautomérico leva à imino-lactona que em presença de pequena quantidade de água se hidrolisa dando a lactona (72) e amônia.



Na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno recuperou-se 3,4% de difenilciclopropenona (19) e na eluição com éter etílico recuperou-se 16% da enaminona (71).

A baixa reatividade da enaminona (71) frente a D.F.C. (19), quanto a formação de heterocíclico, comparada a reatividade observada para a enaminona (41a) <sup>(13)</sup> pode ter sido, provavelmente, devido a presença da metila como substituinte do  $C_{\alpha}$ , já que ambas são primárias e possuem a mesma conformação fixa trans-s-trans. A modificação na distribuição eletrônica devido a fatores eletrônicos decorrentes da presença da metila no  $C_{\alpha}$  associada a fatores espaciais pode ter favorecido a formação da pirrolona-2, conforme parece ter acontecido com a enaminona (65).

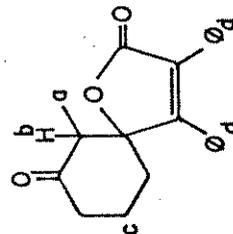
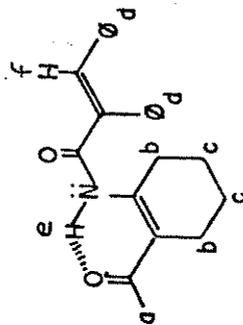
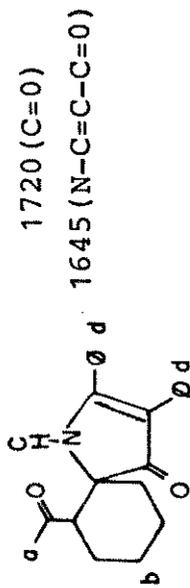
Assim, se poderia esperar a obtenção de heterocíclico tipo 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona, porém, o próprio grupo metila impossibilita sua formação devido a fatores eletrônicos e interações espaciais.



Por outro lado, esta mesma modificação na distribuição eletrônica devido a fatores eletrônicos decorrentes da presença da metila no  $C_{\alpha}$  associada a fatores espaciais não alterou sua reatividade quanto a formação da lactona (72), que ocorre através do ataque nucleofílico inicial de seu oxigênio à carbonila da D.F.C. (19), haja visto que se observa o mesmo comportamento para o oxigênio da enaminona (41a) <sup>(13)</sup> na formação do adulto 2:1 (43).

TABELA 3

COMPOSTO	IV (cm <sup>-1</sup> )	DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ)						J (Hz)	solvente
		a	b	c	d	e	f		
68	3240 (N-H)	2,12	1,2-2,0	6,0	7,2 e 7,4				CDCl <sub>3</sub>
	1720 (C=O) 1645 (N-C=C-C=O)	(s)	(m)	(s,largo)	(s)				
67	3420 (N-H)	2,08	2,2-2,6	1,5-1,9	6,9-7,7	12,48	7,82		CDCl <sub>3</sub>
	1690 (C=O) 1585 (N-C=C-C=O)	(s)	(m)	(m)	(m)	(s,largo)	(s)		
72	1760 (C=O)	1,23	3,23	2,1-2,8	7,2-7,6				CF <sub>3</sub> COOH
	1725 (C=O)	(d)	(q)	(m)	(m)				
		J=8	J=8						



Tendo em vista que as modificações na distribuição eletrônica da enaminona (41b) <sup>(13)</sup> por fatores eletrônicos devido a presença da metila, substituinte do nitrogênio, associadas a fatores espaciais levaram à obtenção da 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (44) e que modificações nas distribuições eletrônicas da enaminonas (65) e (71) devido a fatores eletrônicos decorrentes da presença de grupos alquila nos  $C_{\alpha}$ , associadas a fatores espaciais podem ter favorecido a formação de pirrolonas-2, as quais parecem não ter sido obtidas por fatores eletrônicos e interações espaciais; procurou-se trabalhar com a enaminona (73).

Desta forma, sendo a enaminona (73) secundária e com conformação fixa trans-s-trans como a enaminona (41b), a comparação entre suas reatividades pode vir a confirmar que a pirrolona-2 não foi formada na reação entre (71) e (19) devido a fatores eletrônicos e interações espaciais causados pela presença da própria metila.

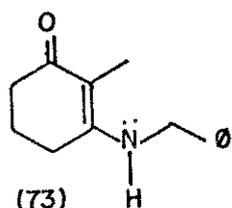
Assim a 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) foi obtida através de adaptação do método de preparação da 2-metil, 3-N-( $\beta$ -feniletilamino)-ciclopent-2-en-1-ona <sup>(33)</sup>, sendo que uma solução de 2-metil, 1,3-ciclohexanodiona, benzilamina em benzeno seco e ácido p-toluenossulfônico, como catalisador, foi mantida sob refluxo por 9 horas coletando-se água em Dean-Steark. Um sólido amarelo com ponto de fusão entre 135-170°C precipitou quantitativamente com o resfriamento da solução e a recristalização do mesmo em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido amarelo-claro que fundiu entre 165-168°C.

O espectro de IV, idêntico ao do sólido anterior, (espectro nº12) apresentou absorções em 1585 e 1525  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à C=C-C=O e em 3250  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H.

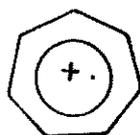
O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº12) mostrou os sinais contidos na tabela 4 onde encontra-se:-

- o singlete em  $\delta 1,77$ , correspondente aos prótons metílicos.
- os multipletes em  $\delta(1,8-2,2)$  e  $(2,2-2,6)$ , correspondentes aos prótons do anel de seis.
- o dublete em  $\delta 4,47$ , com  $J=6\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metilênicos do grupo  $-\text{CH}_2-\emptyset$  que acoplam com o próton sobre o nitrogênio.
- o singlete largo em  $\delta 5,1$ , correspondente ao próton sobre o nitrogênio.
- o singlete em  $\delta 7,33$ , correspondente aos prótons fenílicos do grupo  $-\text{CH}_2\emptyset$ .

A partir dos dados de IV, RMP e do EM, identificou-se o composto como a enaminona (73) obtida quantitativamente.



O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  215(91,1%) e o fragmento mais abundante em  $m/e$  91(100%).



$m/e$  91

A seguir, uma solução de (73) e (19) em tolueno foi re-fluxada por 5 dias, sendo que o espectro de IV do produto bruto apresentou absorções intensas ( $1850$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) da difenilci-

clopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 2 dias e o produto bruto da reação foi cromatografado.

Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro com ponto de fusão entre 56-61°C e que a partir do espectro de IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) foi identificado como difenilacetileno obtido em 36,2% de rendimento.

Ainda na eluição com benzeno obteve-se um óleo castanho que na cristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido castanho-claro que fundiu entre 235-237°C e cujo espectro de IV mostrou-se idêntico ao da lactona (72), que aqui foi obtida com rendimento de 5,5%.

Nas eluições com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno recuperou-se 28,9% de difenilciclopropenona e com éter etílico 40,9% da enaminona de partida.

Considerando-se que as enaminonas (50) e (56), com substituintes volumosos sobre o nitrogênio, apresentaram a mesma reatividade frente a D.F.C. (19) que as observadas preliminarmente para as enaminonas (35a-c)<sup>(13)</sup>, esperar-se-ia na reação entre (73) e (19), caso esta não fosse  $\alpha$ -alquilada, que o mesmo ocorresse e assim apresentasse a mesma reatividade observada para (41b)<sup>(13)</sup>.

Desta forma, após verificar-se que além de obter-se difenilacetileno recuperou-se difenilciclopropenona e enaminona de partida, conclui-se que fatores eletrônicos e interações espaciais devido a presença do grupo metila, provavelmente, impossibilitaram a formação da pirrolona-2.

Com base no resultado obtido para a reação com a ena-

minona (73), a reação com a enaminona (74) ficou mais a título de confirmá-lo, pois se fatores eletrônicos e interações espaciais devido a presença do grupo metila, provavelmente, impossibilitaram a formação da pirrolona-2, possíveis variações na reatividade devido a diminuição do tamanho do anel, provavelmente, não poderão ser observadas.

A 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74), foi também obtida pela adaptação do método de preparação da 2-metil, 3-N-( $\beta$ -feniletilamino)-ciclopent-2-en-1-ona<sup>(33)</sup>, sendo que uma solução de 2-metil, ciclopentanodiona, benzilamina em benzeno seco e ácido p-toluenossulfônico como catalizador, foi mantida sob refluxo por 9 horas, coletando-se água em Dean-Steark.

Um sólido amarelo com ponto de fusão entre 98 - 132°C precipitou quantitativamente com o resfriamento da solução e a recristalização do mesmo em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido branco com ponto de fusão entre 124-135°C.

O espectro de IV, idêntico ao do sólido anterior, (espectro nº13) apresentou absorções em 1595 e 1565  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à C=C-C=O e em 3185  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H.

O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº13) mostrou os sinais apresentados na tabela 4 onde encontra-se:-

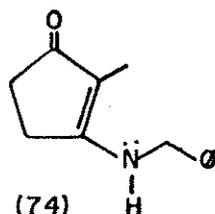
- o singlete em  $\delta 1,65$ , correspondente aos prótons metílicos.
- o multiplete em  $\delta (2,2-2,7)$ , correspondente aos prótons do anel de cinco.
- o dublete em  $\delta 4,5$ , com  $J=6\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metilênicos do grupo  $-\text{CH}_2\phi$  que acoplam com o próton sobre o nitrogênio.
- o singlete largo em  $\delta 6,0$ , correspondente ao próton sobre o ni-

trogênio.

- o singlete em  $\delta 7,33$ , correspondente aos prótons fenílicos do grupo  $-\text{CH}_2\phi$ .

A partir dos dados de IV, RMP e do EM o composto foi caracterizado como 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) obtido quantitativamente.

A seguir, uma solução de (74) e (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 7 dias e o espectro de IV do produto bruto da reação apresentou somente as absorções características dos dois reagentes ( $3185, 1850, 1640, 1595$  e  $1565 \text{ cm}^{-1}$ ).



E desta maneira observa-se a baixa reatividade da enaminona (74) frente a D.F.C. (19), confirmando-se que a pirrolo-na-2, provavelmente, não tenha sido formada devido a fatores eletrônicos e a interações espaciais acarretados pela presença do grupo metila.

2.2.2. Reações entre D.F.C. (19) e as enaminonas (75), (76),  $\alpha$ -alquiladas e com dupla exocíclica:

Não tendo sido possível isolar a 2-(1-aminoetilideno) ciclohexanona (64), isômero da enaminona (65), trabalhou-se com a 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(75) onde procurou-se verificar se a variação da posição da dupla ligação C-C, com relação a (65), acarretaria mudança na reatividade frente a difenilciclopropenona (19) e se o fato desta ser  $\alpha$ -alquilada acarretaria variação na reatividade com relação a observada para a enaminona acíclica (48).

Desta forma, através da adaptação do método de preparação da 1-fenil-3-amino-2-buten-1-ona (48) <sup>(34)</sup> a fim de obter a 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(75), manteve-se sob refluxo por 3 1/2 horas uma solução de 2-acetil-1-tetralona em  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. Na extração do produto bruto da reação com cloreto de metileno obteve-se um óleo verde cuja cristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido verde que fundiu entre 120-122°C. O espectro de IV (espectro nº14) apresentou absorções em 1615 e 1595  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à (C=C-C=O) e as bandas de estiramento N-H em 3315 e 3155  $\text{cm}^{-1}$ .

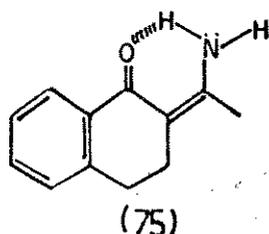
O espectro de RMP, em  $\text{CDCl}_3$ , (espectro nº14) mostrou os sinais contidos na tabela 4, onde encontra-se:-

- o singlete em  $\delta$ 2,01, correspondente aos prótons metílicos.
- o multiplete em  $\delta$ (2,4-3,0), correspondente aos prótons do anel de seis.
- o sinal largo em  $\delta$ (3,4-5,8), correspondente ao próton sobre o nitrogênio.
- o multiplete em  $\delta$ (7,0-7,5) e (7,8-8,2), correspondente aos

prótons fenílicos.

- o sinal largo em  $\delta(8,0-11,0)$ , correspondente ao próton sobre o nitrogênio, que faz ponte com o oxigênio da carbonila, sendo mais ácido, e portanto deslocado para campo mais baixo.

A partir dos dados de IV, RMP e do EM, identificou-se o sólido obtido como a 3,4-diidro-1-(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(75), formada com rendimento de 95,1%.



O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  187(100%) e o fragmento mais abundante em  $m/e$  145(25,1%).

$m/e$  145 ( $M^+ - C_2H_5N$ ).

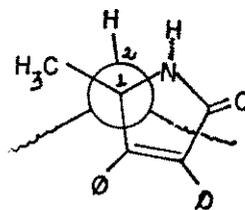
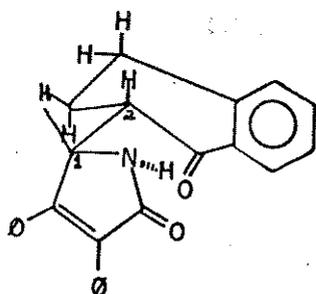
Em seguida decidiu-se colocar uma solução da enamino-na (75) e difenilciclopropenona (19) em tolueno sob refluxo, por 3 1/2 dias, a fim de comparar sua reatividade com a observada para a enamino-na acíclica (48), sendo que o espectro de IV do produto bruto apresentou absorções intensas em 1850 e 1640  $cm^{-1}$  características da difenilciclopropenona.

Desta forma verificou-se a menor reatividade da enamino-na (75) em relação a enamino-na (48), que durante um mesmo período sob refluxo em tolueno forneceu 51,5% do heterocíclico (49).

A solução foi então levada a refluxo por mais 2 1/2 dias, sendo que os dados de IV e de RMP, da mistura não caracterizada, indicaram somente a presença dos dois reagentes, indicando assim sua baixa reatividade frente a D.F.C. (19).

O fato da enaminona (75) ser  $\alpha$ -alquilada pode ter favorecido a formação da pirrolona-2 como parece ter ocorrido nas reações entre as enaminonas (65), (71), (73) e (74) e a D.F.C. (19), onde as modificações nas distribuições eletrônicas, por fatores eletrônicos devido a presença do grupo alquila no  $C_{\alpha}$ , associadas a fatores espaciais podem ter favorecido a formação das pirrolonas-2 correspondentes.

Por outro lado, a não obtenção da pirrolona-2 e ou 4 pode ter sido, provavelmente, em função da dupla exo que ao transformar-se em ligação simples, na cicloadição que levaria a estes produtos, acarretaria grandes interações estereoeletrônicas entre os dois anéis.



Com relação as modificações na distribuição eletrônica acarretadas pelos efeitos eletrônicos do grupo fenila, substituinte da carbonila, acredita-se que estas não tenham determinado a baixa reatividade da enaminona (75) frente a difenilciclopropenona (19), haja visto que as mesmas não alteraram a reatividade da enaminona acíclica (48).

Portanto, o fato da enaminona (75) ser  $\alpha$ -substituída pode ter modificado a reatividade no sentido de favorecer a formação da pirrolona-2, conforme acredita-se tenha ocorrido nas reações com as enaminonas  $\alpha$ -substituídas (65), (71), (73) e (74), mas devido a fatores eletrônicos e interações espaciais a

mesma não foi obtida.

A seguir o estudo da reatividade da enaminona (76) frente a difenilciclopropenona (19) foi feito com o objetivo de verificar se a diferente posição da ligação dupla C-C e a diminuição do tamanho do anel acarretariam mudanças na reatividade relativamente a observada para a enaminona (65) e se somente a variação do tamanho do anel implicaria em mudanças na reatividade relativamente a observada para a enaminona (75).

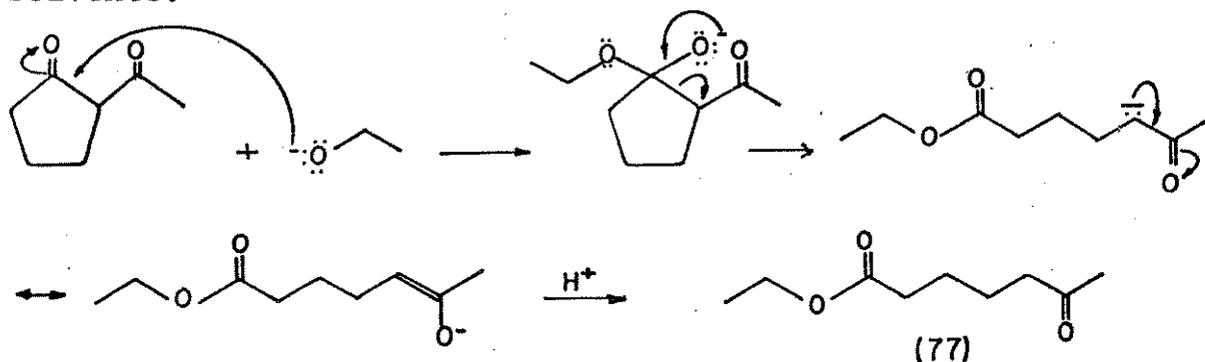
Na preparação da 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) seguiu-se o método da literatura<sup>(35)</sup>, porém, usou-se uma menor quantidade de solvente. Assim ao cromatografar-se o produto bruto da reação, obtido da fase orgânica, obteve-se na eluição com éter etílico um óleo laranja cujo espectro de IV (espectro nº15) apresentou absorções em  $1740\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de éster e em  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de cetona.

O espectro de RMP, em  $\text{CCl}_4$ , (espectro nº15) mostrou os sinais apresentados na tabela 4, onde encontra-se:-

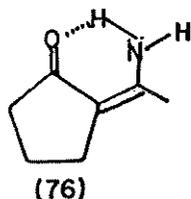
- o triplete centrado em  $\delta 1,23$ , com  $J=7\text{Hz}$ , correspondente aos prótons metílicos, do grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ , que acoplam com os prótons metilênicos adjacentes.
- o multiplete em  $\delta(1,4-1,8)$ , correspondente aos prótons metilênicos (e).
- o singlete em  $\delta 2,1$ , correspondente aos prótons metílicos do grupo  $\text{CH}_3\text{CO}$ .
- o multiplete em  $\delta(2,2-2,6)$ , correspondente aos prótons metilênicos adjacentes às carbonilas.
- o quarteto em  $\delta 4,07$ , correspondente aos prótons metilênicos, do grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ , que acoplam com os prótons metílicos adja-

centes.

Através dos dados de IV e do RMP, chegou-se ao 5-acetil, pentanoato de etila (77), obtido em 10,7% de rendimento e que foi formado por uma retro-claisen devido a participação do solvente.

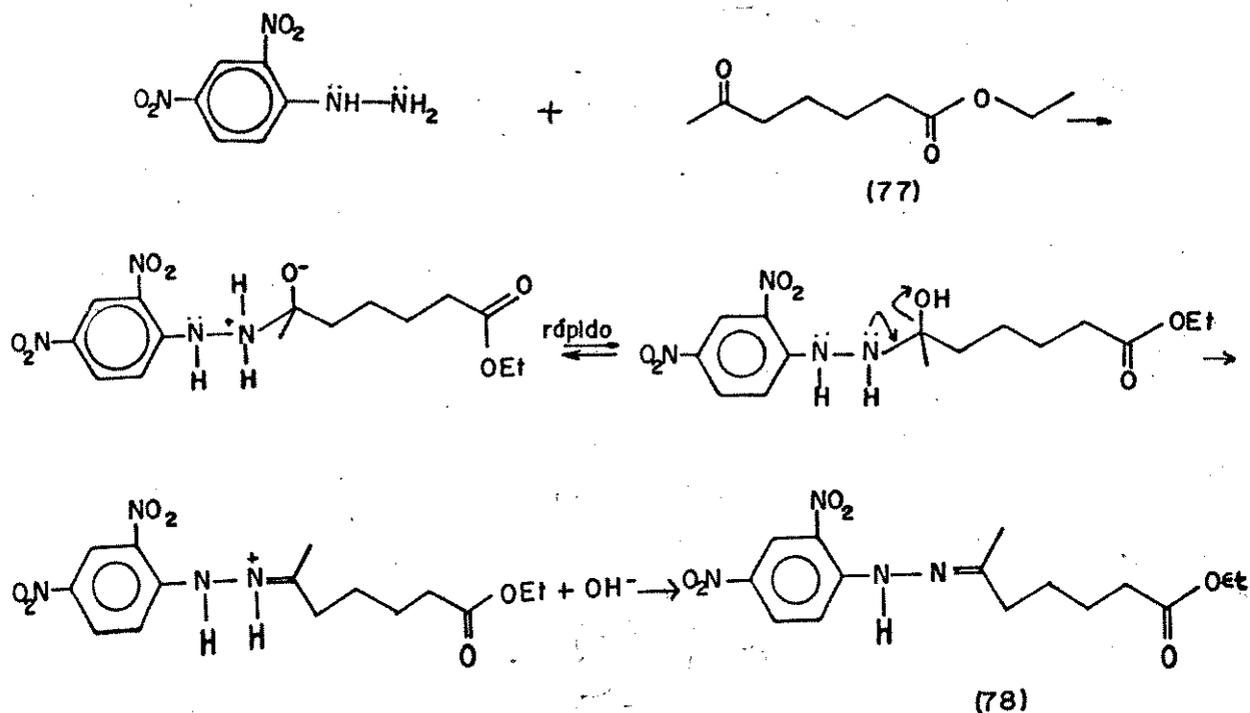


A 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) foi obtida também na eluição com éter etílico em 23,5% de rendimento.

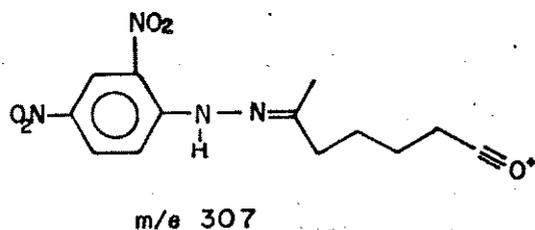


A fim de confirmar-se a estrutura do composto (77), fêz-se o teste de caracterização do grupo funcional carbonila<sup>(36)</sup>, reagindo-o com 2,4-dinitrofenilhidrazina e obtendo-se um sólido laranja com ponto de fusão entre 95-105°C. Na recristalização com cloreto de metileno e hexano obteve-se um sólido laranja com ponto de fusão entre 103-106°C, cujo espectro de IV (espectro nº16) apresentou absorções em 1735  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila de éster, em 1630  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à C=N e em 3315  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H.

A partir dos dados de IV e do EM, a estrutura (78) foi proposta para o produto da condensação<sup>(37)</sup> entre a 2,4-dinitrofenilhidrazina e o composto (77).



O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  352 (33,3%) e o fragmento mais abundante em  $m/e$  307 (59,3%).

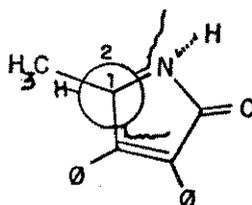
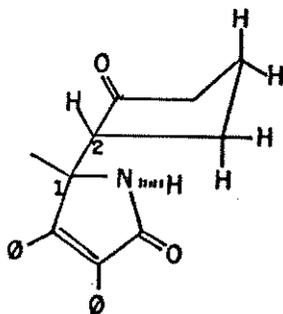


A seguir, uma solução de 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) e difenilciclopropenona (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 6 1/2 dias. O espectro de IV do produto bruto apresentou somente as absorções características dos dois reagentes. A solução foi mantida sob refluxo por mais 2 dias e o produto bruto foi então cromatografado. Na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro que foi identificado como difenilacetileno, através do ponto de fusão 57-61,5°C (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C) e do IV (1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), formada em 33,9% de rendimento. Na eluição com uma mistura de 7% de éter etílico em benzeno recuperou-se 48,5% de difenilciclopropenona. Na eluição

com uma mistura de 25% de éter etílico em benzeno recuperou-se 40,0% da enaminona (76).

A enaminona (76) se mostrou pouco reativa frente a D.F. C. (19), pois além de 33,9% de difenilacetileno, da recuperação de 48,5% de (19) e de 40% de (76), obteve-se somente mistura complexa não identificada.

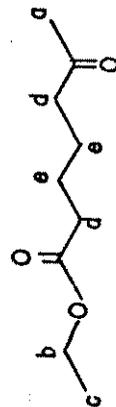
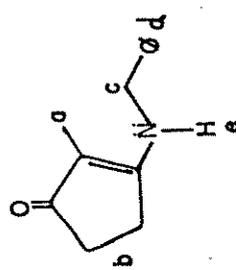
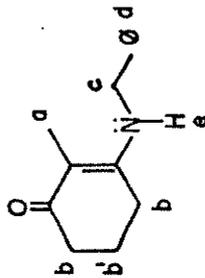
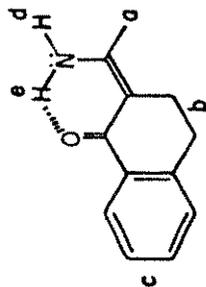
As modificações na distribuição eletrônica da enaminona (76) por fatores eletrônicos decorrentes da presença do grupo alquila no  $C_{\alpha}$ , associadas a fatores espaciais também podem ter favorecido a formação da pirrolona-2, assim como a não obtenção da mesma pode também ter sido, provavelmente, em função da dupla exo que ao transformar-se em ligação simples, na cicloadição que levaria à pirrolona-2, acarretaria grandes interações estereoeletrônicas entre os dois anéis.



O fato da enaminona (76) ter o anel de cinco membros pode também ter contribuído para a diminuição de sua reatividade, porém, para uma confirmação seria necessário compará-la com a reatividade da enaminona (64), isômero de (65), onde a única diferença estrutural seria o tamanho do anel, mas a enaminona (64) não pode ser isolada.

TABELA 4

COMPOSTO	IV (cm <sup>-1</sup> )	DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ)			J (Hz)	solvente
		a	b	c	d	e
75	3315 (N-H)					
	3155 (N-H)	2,01	2,4-3,0	7,0-7,5	3,4-5,8	8,0-11,0
	1615 (C=C-C=O)			7,8-8,2		
	1595 (C=C-C=O)	(s)	(m)	(m)	(sinal, largo)	(sinal, largo)
73	3250 (N-H)	1,77	1,8-2,2	4,47	7,33	5,1
	1585 (C=C-C=O)		2,2-2,6			
	1525 (C=C-C=O)	(s)	(m)	(d)	(s)	(s, largo)
				J=6		
74	3185 (N-H)	1,65	2,2-2,7	4,5	7,33	6,0
	1595 (C=C-C=O)					
	1565 (C=C-C=O)	(s)	(m)	(d)	(s)	(s, largo)
				J=6		
77	2930 (-CH <sub>2</sub> -)	2,1	4,07	1,23	2,2-2,6	1,4-1,8
	1740 (C=O)					
	1720 (C=O)	(s)	(q)	(t)	(m)	(m)
			J=7			J=7

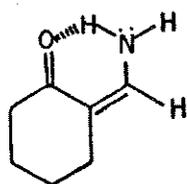


2.2.3. Reação entre D.F.C. (19) e a enaminona (80),  $\alpha$ -alquilada com dupla exo e com o hidrogênio como substituinte do  $C_\beta$ .

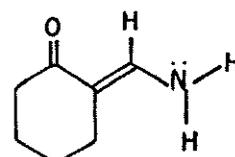
Com o objetivo de verificar se a presença da dupla ligação exo além das modificações na distribuição eletrônica devido a presença do hidrogênio sob o  $C_\beta$  e a fatores eletrônicos decorrentes da presença do grupo alquila no  $C_\alpha$ , associadas a fatores espaciais acarretariam variações na reatividade das enaminonas cíclicas, trabalhou-se com a mistura cis, trans-aminometileno-ciclohexan-2-ona (80).

A mistura cis, trans-aminometileno-ciclohexan-2-ona (80) foi preparada segundo a literatura<sup>(38,39)</sup>, sendo que detectou-se uma maior proporção do isômero cis (80a) através dos dados de RMP, em  $CDCl_3$ , que apresentou:-

- o singlete largo em  $\delta 5,0$ , correspondente aos prótons sobre o nitrogênio.
- o triplete largo em  $\delta 6,7$ , com  $J=11\text{Hz}$ , correspondente ao próton olefínico trans à carbonila que acopla com os dois prótons sobre o nitrogênio.
- o triplete largo em  $\delta 7,6$ , com  $J=11\text{Hz}$ , correspondente ao próton olefínico cis à carbonila que sofre desblindagem e é deslocado para campo mais baixo e que também acopla com os dois prótons sobre o nitrogênio.



(80a)



(80b)

O uso de  $D_2O$  confirmou que os prótons olefínicos cis e

trans à carbonila estão acoplados com os prótons sobre o nitrogênio. No espectro tirado com duas gotas de  $D_2O$ , os sinais em  $\delta 6,7$  e  $7,6$  que apareciam como tripletes largos passaram para singletes enquanto que o sinal em  $\delta 5,0$  que aparecia como um singlete largo, correspondente aos prótons sobre o nitrogênio, desapareceu.

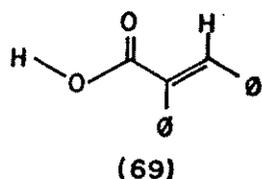
A seguir uma solução da mistura (80) e (19) em tolueno foi mantida sob refluxo por 5 1/2 dias. O produto bruto foi cromatografado e na eluição com benzeno obteve-se um sólido amarelo-claro que fundiu entre  $55-60,5^\circ C$ . A partir dos dados de IV ( $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) e do ponto de fusão (lit.<sup>(22)</sup>  $62-63,5^\circ C$ ) este sólido foi identificado como difenilacetileno obtido com rendimento de 9,3%.

Na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno recuperou-se 7,3% de difenilciclopropenona e na eluição com éter etílico obteve-se cristais e óleo amarelos, cuja recristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu um sólido branco que fundiu entre  $171-174^\circ C$  e cujo espectro de IV apresentou absorções em  $3040\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento O-H e em  $1680\text{ cm}^{-1}$  atribuída à  $C=C-C=O$ .

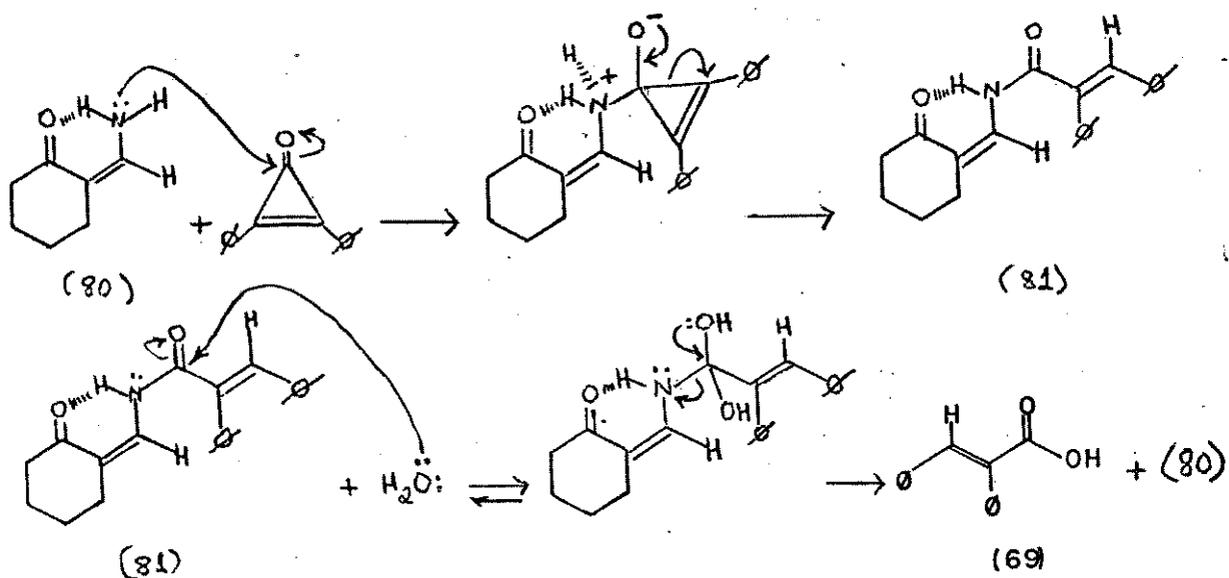
O espectro de RMP, em  $CDCl_3$ , apresentou um multiplete em  $\delta(6,9-7,6)$  - correspondente aos prótons fenílicos, um singlete em  $\delta 7,97$  - correspondente ao próton olefínico cis à carbonila e um singlete largo em  $\delta 10,5$  correspondente ao próton ácido.

A partir dos dados de IV, RMP, do EM e do ponto de fusão (lit.<sup>(29)</sup>  $172,5-173^\circ C$ ), o composto foi identificado como o ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (69), obtido com rendimento de 13,8%.

O espectro de massa apresentou o íon molecular em  $m/e$  224(21,1%) e os fragmentos mais abundantes em  $m/e$  179(79,4%) e em  $m/e$  178(100%).



A formação do ácido (69) se sugere que tenha ocorrido através da hidrólise da amida (81), enquanto que esta pode ter sido obtida pela reação entre D.F.C. (19) e a enaminona (80) através de mecanismo que poderia levar à pirrolona-2 conforme observou-se na obtenção da amida (67).



Desta forma parece que nesta reação foi favorecida a formação da pirrolona-2 correspondente, devido as modificações na distribuição eletrônica da enaminona (80) por fatores eletrônicos decorrentes da presença do grupo alquila no  $C_{\alpha}$ . Da mesma forma que nas reações entre (75), (76) e (19), a obtenção da pirrolona-2 não foi possível devido, provavelmente, a pre-

sença da dupla exo que ao transformar-se em ligação simples, durante a cicloadição, implicaria em grandes interações estereoeletrônicas entre os dois anéis; já que as modificações na distribuição eletrônica da enaminona devido a presença do hidrogênio como substituinte do  $C_\beta$  não deveriam alterar sua reatividade frente a D.F.C. (19), conforme foi observado na reação com a enaminona (58).

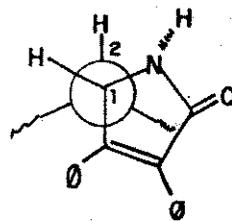
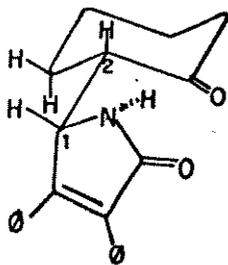


TABELA 5 - Produtos das reações entre enamionas e D.F.C. (19) em refluxo de tolueno.

enaminona	tempo de reação, dias	aduto 1:1 (% rend., p.f. °C)	$\phi$ -C $\equiv$ C- $\phi$ (% rend.)	lactona (% rend., p.f. °C)	dímero de (19) (% rend., p.f. °C)	ácido (% renf., p.f. °C)
48	3 1/2	49(51,5; 178-179°C)	-	-	-	-
50	5	55(61,5; 101,5-104°C)	4,8	53(3,8; 130-137°C)	-	-
56	5	57(62,1; 101-104°C)	2,7	-	-	-
58	3	59(25,0; óleo)	9,5	-	-	-
60	3 e 10h.	-	6,0	-	-	-
61	2	-	11,1	-	62(72,0; 159,3-162,5°C)	-
63	3 1/2	-	30,0	-	-	-
65	5	67(23,1; 173,6-176,7°C)	17,3	-	-	-
		68(22,0; 237-240°C)				
71	7	-	11,6	72(5,6; 235-237°C)	-	-
73	7	-	36,2	72(5,5; 235-237°C)	-	-
74	7	-	-	-	-	-
75	6	-	-	-	-	-
76	8 1/2	-	33,9	-	-	-
80	5 1/2	-	9,3	-	-	69(13,8; 171-174°C)

TABELA 6 - Porcentagens de enaminonas e difenilciclopropenona recuperadas nas reações efetuadas em refluxo de tolueno.

reação	% enaminona	% difenilciclopropenona
19 + 48	-	-
19 + 50	-	-
19 + 56	-	5,8
19 + 58	-	12,1
19 + 60	-	34,0
19 + 61	-	14,5
19 + 63	24,6	60,7
19 + 65	-	9,7
19 + 71	16,0	3,4
19 + 73	40,9	28,9
19 + 76	40,0	48,5
19 + 80	-	73,0

Obs.: - Nas reações entre as enaminonas (74), (75) e D.F.C. (19), os espectros de IV dos produtos brutos apresentaram somente as absorções características dos reagentes.

Tendo em vista os dados das tabelas 5 e 6, se verifica que as reações entre a D.F.C.(19) e as enaminonas acíclicas(48), (50) e (56) mostraram ser um caminho sintético conveniente para as 5-funcionalizadas-1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas, concluindo-se que as modificações na distribuição eletrônica da enaminona(48) pelos efeitos eletrônicos doadores da fenila, substituinte da carbonila, e as modificações nas distribuições eletrônicas das enaminonas (50), (56) por fatores eletrônicos associados a fatores espaciais devido ao substituinte do nitrogênio não alteraram suas reatividades frente a D.F.C. (19), levaram sim à formação de pequena quantidade da lactona (53) na reação com a enaminona (50), conforme reatividade observada para o oxigênio das enaminonas (35b), (41a) e (41b).

A 5-funcionalizada-1, 5-diidro-2H-pirrol-2-ona foi também obtida na reação entre a enaminona acíclica (58) que possui o hidrogênio como substituinte do  $C_{\beta}$  e a D.F.C. (19), porém, esta reação não é um caminho sintético conveniente para a obtenção deste heterocíclico devido ao baixo rendimento alcançado.

Por outro lado, as modificações nas distribuições eletrônicas das enaminonas (61) e (63) pelos efeitos eletrônicos captadores do grupo  $-\text{COOCH}_3$ , substituinte do  $C_{\alpha}$ , alteraram suas reatividades frente a D.F.C. (19), sendo que na reação com a enaminona (61) obteve-se o dímero da difenilciclopropenona (62) devido a participação da mesma no mecanismo da reação; enquanto que a enaminona (63) não teve o mesmo comportamento devido, provavelmente, a fatores eletrônicos associados a fatores espaciais decorrentes da presença de substituinte volumoso sobre o nitrogênio.

Quanto as enaminonas cíclicas, a 5-funcionalizada-1,5-

diidro-4H-pirrol-4-ona foi obtida somente na reação entre (65) e a D.F.C. (19), onde as modificações na distribuição eletrônica da enaminona por fatores eletrônicos decorrentes da presença de grupo alquila no  $C_{\alpha}$  e, talvez, a conformação fixa cis-s-cis parecem ter favorecido também a formação de 5-funcionalizada-1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona, porém, foi obtido o composto de cadeia aberta (67) porque fatores eletrônicos associados a interações espaciais, provavelmente, impediram a ciclização.

Da mesma forma, as modificações nas distribuições eletrônicas das enaminonas (71), (73), (74), (75), (76) e (80) por fatores eletrônicos decorrentes da presença de grupos alquila nos  $C_{\alpha}$ , associadas a fatores espaciais podem ter favorecido a formação das respectivas 5-funcionalizadas-1,5-diidro-2H-pirrol-2-onas. Estes heterocíclicos não foram obtidos nas reações entre as enaminonas (71), (73), (74) e a D.F.C. (19) devido, provavelmente, a fatores eletrônicos da metila associados a interações espaciais, enquanto que nas reações entre (19) e (75), (76), (80) os mesmos não foram obtidos devido, provavelmente, a presença das duplas exo que ao se transformarem em simples implicariam em grandes interações estereoelétrônicas.

Apenas foi possível obter pequena quantidade da lactona (72) nas reações entre as enaminonas (71) e (73) e a D.F.C. (19).

Com este trabalho esperamos estar contribuindo para a elucidação de alguns aspectos da química dos sistemas envolvidos.

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Considerações Gerais:

Os espectros de RMP foram obtidos em instrumento Varian T-60, utilizando-se tetrametilsilano como referência interna. Os deslocamentos químicos foram registrados em unidades de ppm e as constantes de acoplamentos em Hz.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em instrumentos Perkin Elmer modelos 337 e 339-B e em instrumento Jasco modelo A-202. Estes espectros foram obtidos em pastilhas de KBr (1,0 - 2,0% de composto) ou na forma de filme sobre placas de NaCl. As absorções em 1944 e 1028  $\text{cm}^{-1}$  ou 1601  $\text{cm}^{-1}$  de um filme de poliestireno foram utilizadas como referência.

Os espectros de massa foram obtidos num espectrômetro de massa Varian modelo MAT 311-A.

Os pontos de fusão foram determinados em aparelhagem Mettler FP5 e Reichert (placa de aquecimento acoplada em microscópio).

Para as separações cromatográficas foram utilizadas sílica gel 0,05 - 0,2 mm (Carlo Erba RS) e Florisil 100-200 Mesh Sigma nas quantidades especificadas.

Os solventes, quando não for especificado, foram solventes previamente destilados no laboratório.

Para os cálculos do rendimento das reações feitas com a D.F.C. foram consideradas as quantidades molares recuperadas da mesma.

- Preparação da 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48) <sup>(18)</sup>:

Uma solução de 1,000g (6,173 mmol) de 1-benzoilacetona em 15 ml de hidróxido de amônio concentrado foi mantida sob refluxo por 3 horas. A solução permaneceu à temperatura ambiente durante o fim de semana e então, a mistura foi extraída com cloreto de metileno, seca com  $MgSO_4$  e filtrada. A evaporação do solvente a vácuo forneceu 0,642g (3,988 mmol, 64,6%) de 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48) - cristais laranja com ponto de fusão 146,7-148°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,396g de cristais brancos com ponto de fusão 142,2-143,2°C, (lit. <sup>(18)</sup> 143°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3320(N-H); 3170(N-H); 1650(C=C-C=O); 1610(C=C-C=O).

- Reação entre 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,322g (2,0 mmol) de 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona e 0,414g (2,01 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 3 1/2 dias. A seguir evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,693g de óleo castanho. A cristalização em cloreto de metileno e éter etílico forneceu 0,378g (1,03 mmol, 51,5%) do heterocíclico 1,4-diidro-2H-pirrol-2-ona (49) - cristais brancos com ponto de fusão entre 178-179°C.

IV(KBr):- 3435(N-H); 1690(C=O); 1680(C=O).

RMP( $CDCl_3$ ):-  $\delta$  1,65 (s, 3H); 3,3( $q_{AB}$ , 1H, J=8Hz); 7,0-8,0(m, 16H).

EM:- m/e 367( $M^+$ , 19,6%); 248(60,9%); 45(100%).

- Reação entre acetilacetato de terc-butilamônio (54)<sup>(21)</sup> e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,311g (1,798 mmol) de acetilacetato de terc-butilamônio e 0,413g (2,005 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 2 1/2 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,499g de óleo, cujo espectro de IV apresentou banda intensa de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 2 1/2 dias, adicionando-se à mesma 0,225g de sal (57), pois parece que o mesmo sublimou na evaporação do solvente. O solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 560 mg de óleo castanho. A cromatografia em sílica-gel (26g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,055g (0,309 mmol, 20,1%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 61-65°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- e ainda na eluição com benzeno, 0,046g (0,165 mmol, 10,8%) de N-tercbutil, cis-2,3-difenilacrilamida (51) - óleo castanho cujo espectro de RMP (CDCl<sub>3</sub>) mostrou-se idêntico ao de 0,016 g de cristais amarelos com ponto de fusão 110,5-113°C, obtidos na cristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV (KBr): - 3405 (N-H); 1670 (C=O); 1615 (C=C).

RMP (CDCl<sub>3</sub>): - δ 1,3 (s, 9H); 5,3 (s, largo, 1H); 6,9-7,5 (m, 10H); 7,78 (s, 1H).

EM: - m/e 279 (M<sup>+</sup>, 98,4%); 222 (100%); 207 (67,2%); 179 (95,3%).

- na eluição com uma mistura de 1% de éter etílico em benzeno, 0,053g (0,173 mmol, 11,3%) da lactona (53) - cristais castanhos com ponto de fusão 95-130°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,029g de cristais brancos com ponto de fusão 130-133°C, (lit.<sup>(12)</sup> 131-132°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 1745(C=O); 1725(C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ1,65(s, 3H); 2,25(s, 3H); 2,73 e 3,06(2d, sistema AB, 2H, J=15Hz); 7,1-7,5(m, 10H).

EM:- m/e 306 (M<sup>+</sup>, 30,7%); 249 (27,1%); 178 (6,8%); 45 (100%).

- na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,097g (0,471 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 116-119°C, (Lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- Reação entre 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona (50)<sup>(21)</sup> e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,310g (2,013 mmol) de 4-terc-butilamino, 3-penten-2-ona e 0,412g (2,0 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida em refluxo por 5 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0.760g de óleo castanho. A cromatografia em sílica-gel (29,5g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,017g (0,096 mmol, 4,8%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 58-61°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno, 0,023g (0,075 mmol, 3,8%) da lactona (53) - cristais castanhos com ponto de fusão 95-138°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,003g de cristais brancos com ponto de fusão 130-133°C, (lit.<sup>(12)</sup> 131-132°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.
- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno, 0,482g de óleo castanho que na cristalização com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,444g (1,23 mmol, 61,5%) do heterocíclico 1,5-diidro, 2H-pirrol-2-ona (55), cristais com ponto de fusão 96-102°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,413g de cristais brancos com ponto de fusão 101,5-104°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 1725(C=O); 1670(C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ1,6(s, 12H); 2,0(s, 3H); 2,83(q<sub>AB</sub>, 2H,

J=16Hz); 6,9-7,4(m, 10H).

EM:- m/e 361(M<sup>+</sup>, 6,5%); 346(21,2%); 318(41,2%); 262  
(100%).

- Reação entre 3-terc-butilamino, 2-butenato de etila (56) <sup>(21)</sup> e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,292g (1,578 mmol) de 3-terc-butilamino, 2-butenato de etila e 0,325g (1,578 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 5 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,616g de óleo castanho. A cromatografia em sílica-gel (31g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,007g (0,039 mmol, 2,7%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 59-63°C, (lit. <sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- ainda na eluição com benzeno, 0,361g (0,923 mmol, 62,1%) do heterocíclico 1,5-diidro, 2H-pirrol-2-ona (57) - óleo cujo espectro de RMP mostrou-se idêntico ao de 0,213g de cristais brancos com ponto de fusão 101-104°C, obtidos na cristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 1730 (C=O); 1670 (C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ 1,2 (t, 3H, J=8Hz); 1,6 (s, 3H); 1,66 (s, 9H); 2,83 (s, 2H); 4,1 (2q, 2H, J=8Hz); 6,9-7,3 (m, 10H).

EM:- m/e 391 (M<sup>+</sup>, 45,5%); 376 (59,1%); 318 (86,4%); 248 (100%).

- na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,019g (0,092 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 113-118°C, (lit. <sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- Preparação da mistura cis e trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58) <sup>(28)</sup>:

Uma solução de 1,000g (11,905 mmol) de propiolato de metila em 2,5 ml de éter etílico absoluto, tratado com Na<sup>0</sup> e destilado, foi adicionada, lentamente e a 0°C, sobre uma solução de 1,178g (11,899 mmol) de ciclohexilamina em 2,5 ml de éter etílico absoluto. A solução permaneceu à temperatura ambiente por 12 horas e em seguida evaporou-se o solvente a vácuo, obtendo-se 2,122g de óleo castanho escuro. A separação deste óleo, através da precipitação com cloreto de metileno e hexano, levou a 0,235g de cristais amarelos-claros cujos espectros de IV e RMP mostraram tratar-se de mistura em proporções aproximadamente iguais dos isômeros cis (58a) e trans (58b). As tentativas de separação da mistura, através de sucessivas recristalizações com cloreto de metileno e hexano, levaram a 1,972g (10,776 mmol, 90,5%) de óleo amarelo, cujo espectro de RMP mostrou tratar-se de uma mistura com uma maior proporção do cis-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58a).

IV(filme):- 3290(N-H); 1680(C=O); 1660(C=C-C=O); 1620(C=C-C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ0,4-2,1(m); 3,57(s); 4,4(d, J<sub>AB</sub>=8,0Hz); 6,67(d.d, J<sub>AB</sub>=8,0Hz, J<sub>BC</sub>=13,0Hz); 7,83(s, largo).

Os dados de RMP, mencionados, se mostraram idênticos aos da literatura <sup>(28)</sup>.

- Reação entre a mistura cis e trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila (58) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,188g (1,027 mmol) da mistura cis, trans-3-ciclohexilamino, propenoato de metila e 0,207g (1,005

mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 2 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,394g de óleo castanho, cujo espectro de IV apresentou banda intensa de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 1 dia e o solvente foi eliminado a vácuo, obtendo-se 0,385g de óleo castanho escuro. A cromatografia em sílica-gel (30g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,015g (0,084 mmol, 9,5%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 61-65°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno, 0,086g (0,221 mmol, 25,0%) do heterocíclico 1,5-diidro-2H-pirrol-2-ona (59) - óleo amarelo.

IV(filme):- 1740(C=O); 1680(C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ1,0-2,0(m, 11H); 2,5(d, 2H, J=5Hz); 3,5(s, 3H); 4,9(t, 1H, J=5Hz); 7,2(s, 10H).

EM:- m/e 389(M<sup>+</sup>, 28,5%); 330(11%); 248(25%); 45(100%).

- na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,025g (0,121 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 118-123°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- Preparação do cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60) <sup>(28)</sup>

Uma solução de 2,100g (25,0 mmol) de propiolato de metila em 5 ml de éter etílico absoluto, tratado com Na<sup>0</sup> e destilado, foi adicionada, durante 1 hora e a 0°C, sobre uma solução de 1,830g (25,069 mmol) de n-butilamina em 5 ml de éter etílico absoluto. A solução permaneceu à temperatura ambiente por 65 horas e em seguida evaporou-se o solvente à vácuo obtendo-se 2,564g de óleo laranja. A destilação deste óleo a 60-70°C, banho a 110-140°C e a 1,5 mmHg, forneceu 1,092g (6,955 mmol, 27,8%) da cis-3-n-butilamino, propenoato de metila (60) - óleo incolor.

IV(filme):- 3300(N-H); 1685(C=C-C=O); 1625(C=C-C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ0,7-1,1(m, 3H); 1,2-1,7(m, 4H); 2,9-3,4(t, 2H); 3,6(s, 3H); 4,38(d, 1H, J=8Hz); 6,56(d.d., 1H, J=8Hz e J=13Hz); 7,8(s, largo, 1H).

O espectro de RMP, mencionado, mostrou-se idêntico ao citado na literatura <sup>(28)</sup>.

- Reação entre cis-3-n-butilamino-propenoato de metila (60) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,319g (2,032 mmol) de cis-3-n-butilamino, propenoato de metila e 0,412g (2,0 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 3 dias e 10 horas. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,731g de óleo castanho. A cromatografia em sílica-gel (22,5g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,014g (0,079 mmol, 6,0%) de difenil-

acetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 56,5-61°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se ao da amostra autêntica.

- na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,140g (0,68 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 116-120°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- Preparação do cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) <sup>(28)</sup>.

Em 100 ml de éter etílico absoluto, tratado com hidreto de cálcio e destilado, a 0°C passou-se uma corrente de amônia por 1 hora. A seguir, adicionou-se, durante 1 hora e a -10°C, 5,680g (40,0 mmol) de dimetilacetilenodicarboxalato dissolvidos em 20 ml de éter etílico absoluto. A mistura reacional permaneceu sob agitação e a 0°C por mais 3 horas. A evaporação do solvente a vácuo resultou em 3,810g (23,962 mmol, 59,9%) de cis-3-aminobuten-2-diato de metila - óleo amarelo intenso.

IV(filme):- 3470(N-H); 3340(N-H); 1740(C=O); 1690  
(C=C-C=O); 1630(C=C-C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ3,7(s, 3H); 3,9(s, 3H); 5,4(s, 1H); 6,6  
(s, largo, 2H).

O espectro de RMP, mencionado, mostrou-se idêntico ao da literatura <sup>(28)</sup>.

A filtração de 0,050g (0,315 mmol) do enaminodiéster (61) em sílica-gel (2,0g de sílica em coluna de 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com uma mistura de 50% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,030g (0,189 mmol, 60%) do enaminodiéster (61) - óleo amarelo intenso, cujo espectro de RMP mostrou-se idêntico ao do reagente de partida.
- na eluição com metanol, 0,020g (40%) de produto(s) de decomposição pela sílica-gel.

- Reação entre cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e difenilciclopropenona em tolueno:

Uma solução de 0,159g (1,0 mmol) de cis-3-aminobuten-2-diato de metila e 0,207g (1,005 mmol) de difenilciclopropenona em 10 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 2 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,371g de cristais amarelos e óleo castanho. A separação desta mistura por sucessivas precipitações com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,149g (0,362 mmol, 72,0%) do dímero da difenilciclopropenona (62), cristais amarelos com ponto de fusão entre 157-163°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,122 g de cristais amarelos que fundiram entre 159,3-162,5°C (lit.<sup>(16)</sup> 181-182°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano

IV(KBr):- 1850(C=O); 1750(C=O); 1630(C=C).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ6,9-7,2(m); 7,2-7,8(m); 7,8-8,3(m).

EM:- m/e 412(M<sup>+</sup>, 1%); 178(100%).

A cromatografia em sílica-gel (7,2g de sílica em coluna de 50 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro) das 0,201g de óleo obtidas pela evaporação do solvente da água-mãe, forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,020g (0,112 mmol, 11,1%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 60-65°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,030g (0,146 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 118-123°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra

autêntica.

- na eluição com éter etílico, 0,131g de produto(s) de decomposição, do enaminiéster (61), na coluna. O espectro de RMP mostrou-se idêntico ao do (s) produto(s) de decomposição de enaminiéster obtido(s) na filtração do mesmo em sílica-gel.
- Reação entre cis-3-aminobuten-2-diato de metila (61) e difenilciclopropenona em benzeno:

Uma solução de 0,318g (2,0 mmol) de (61) e 0,414g (2,01 mmol) de (19) em 15 ml de benzeno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 3 dias. A seguir o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,646g de óleo castanho escuro que após a separação em cloreto de metileno e hexano forneceu 0,145g (0,352 mmol, 35,0%) do dímero da difenilciclopropenona (62) - cristais amarelos intensos com ponto de fusão entre 158-163°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,110g de cristais amarelos que fundiram entre 159-161,5°C, (lit.<sup>(16)</sup> 181-182°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr) :- 1850 (C=O); 1750 (C=O); 1630 (C=C).

- Pirólise da difenilciclopropenona (19)<sup>(16)</sup>.

0,100g (0,485 mmol) de difenilciclopropenona foram aquecidas por 36 horas a 140-145°C. A seguir, verificou-se pelo espectro de IV que os cristais brancos com ponto de fusão 62-63°C, formados nas paredes do balão e do tubo conectado a este, eram difenilacetileno, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). As 0,043g de óleo obtidas foram separadas com cloreto de metileno e hexano, levando a 0,037g (0,09 mmol, 37,0%) do dímero da difenilciclopropenona (62) - cristais amarelos com ponto de fusão 136,7-155,1°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,010g de cristais amarelos com ponto de fusão 159,3-162,2°C, (lit.<sup>(16)</sup> 181-182°C), obtidas na recristalização com cloreto de metileno e éter de petróleo.

IV (KBr): - 1850 (C=O); 1750 (C=O); 1630 (C=C).

- Preparação do cis-3-ciclohexilamino, buten-2-diato de metila (63) (28).

Uma solução de 3,450g (24,296 mmol) de dimetilacetileno-dicarboxalato em 20 ml de éter etílico absoluto, tratado com hidreto de cálcio e destilado, foi adicionada, durante 1 hora e a 0°C, sobre uma solução de 2,470g (24,950 mmol) de ciclohexilamina em 20 ml de éter etílico absoluto. A solução permaneceu à temperatura ambiente por 13 horas e em seguida evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 5,020g (20,83 mmol, 85,7%) de cis-3-ciclohexilamino-buten-2-diato de metila (63) - óleo castanho.

IV(filme):- 3275(N-H); 1745(C=O); 1665(C=C-C=O); 1605(C=C-C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ1,0-2,1(m, 1H); 3,63(s, 3H); 3,81(s, 3H); 4,97(s, 1H); 8,17(d, largo, 1H, J=10Hz).

O espectro de RMP, mencionado, mostrou-se idêntico ao da literatura (28).

A destilação de 2,962g (12,291 mmol) do óleo castanho a 120-130°C e 1,5 mmHg, banho 174-190°C, forneceu 1,973g (8,187 mmol, 33,7%) de cis-3-ciclohexilamino-buten-2-diato de metila (63)-óleo amarelo-claro. Os espectros de IV e RMP mostraram-se idênticos aos do produto não destilado.

- Reação entre cis-3-ciclohexilamino, buten-2-diato de metila (63) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,488g (2,025 mmol) de ciclohexilamino-buten-2-diato de metila e 0,412g (2,0 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 3 1/2 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo e obteve-se 0,847g de cristais castanhos, cujo espectro de IV a-

presentou banda intensa de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi deixada sob refluxo por mais 2 dias e em seguida o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,824g de cristais e óleo castanhos. A cromatografia em sílica-gel (33g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,042g (0,236 mmol, 30,0%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 64-66°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- e a recuperação de 0,120g (0,498 mmol) do enaminodiéster (63). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao do composto de origem.
- na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,250g (1,214 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 116-120°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV é idêntico ao da amostra autêntica.

- Preparação da 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65)<sup>(4)</sup>:

A uma solução de 2,905g (20,75 mmol) de 2-acetilciclohexanona em 20 ml de metanol absoluto, passou-se uma corrente de amônia por 2 1/2 horas. O aparecimento de cor amarelo-clara foi acompanhada de ligeiro aquecimento da solução. Após permanecer por 2 horas à temperatura ambiente, adicionou-se mais 11 ml de metanol absoluto à solução e passou-se amônia por mais 2 1/2 horas.

Um terceiro e quarto tratamentos com amônia (2 horas cada) foram feitas com intervalos de 2 horas entre eles, e a mistura reacional foi deixada à temperatura ambiente durante a noite. A seguir, foram adicionados mais 25 ml de metanol à solução e o solvente removido a vácuo obtendo-se 3,400g de sólido amarelo que foram dissolvidas com cloreto de metileno. A solução orgânica foi lavada com NaOH(5%), depois com 20 ml de H<sub>2</sub>O e então seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução foi filtrada e a remoção do solvente, a vácuo, forneceu 2,640g de uma mistura cristalina amarela com ponto de fusão 65,3-91°C.

A recristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu 1,314g (9,453 mmol, 45,6%) de 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65) - cristais amarelos com ponto de fusão 98,5-104,3°C, (lit.<sup>(4)</sup> 99-104°C).

IV(KBr):- 3290 (N-H); 3140 (N-H); 1620 (C=C-C=O); 1500 (C=C-C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ 1,4-1,8(m, 4H); 2,1(s, 3H); 2,2-2,4 (m, 4H); 7,3(s, largo, 2H).

A concentração da água-mãe forneceu 1,105g de uma mistura de cristais e óleos castanhos, cuja cromatografia em flo-

risil (32,5g de florisil em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,213g (1,532 mmol, 7,4%) adicionais de 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65) - cristais amarelos com ponto de fusão 104-108°C.
- Reação entre 1-acetil, 2-aminociclohexeno (65) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,278g (2,0 mmol) de 1-acetil, 2-aminociclohexeno, 0,414g (2,01 mmol) de difenilciclopropenona em 10 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 4 dias. O solvente foi evaporado a vácuo e o espectro de IV do bruto mostrou a presença de banda intensa de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 1 dia e a seguir o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,692g de óleo castanho-escuro. A cromatografia em sílica-gel (25g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,056g (0,315 mmol, 17,3%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 53-57°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- ainda na eluição com benzeno, 0,148g de uma mistura de cristais e óleo castanhos, que na separação com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,145g (0,42 mmol, 23,1%) de N-2-acetil, ciclohexen-1-,2,3-difenil-acrilamida (67) - cristais castanhos com ponto de fusão 165-178°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,086g de cristais amarelos-claros com ponto de fusão 173,6-176,7, obtidos pela recristalização em

cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3420 (N-H); 1690 (C=O); 1585 (N-C=C-C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):-  $\delta$ 1,5-1,9 (m, 4H); 2,08 (s, 3H); 2,2-2,6 (m, 2H); 2,9-3,1 (m, 2H); 6,9-7,7 (m, 10H); 7,82 (s, 1H); 12,48 (s, largo, 1H).

EM:- m/e 345 (M<sup>+</sup>, 25,6%); 302 (34,9%); 179 (100%).

- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,040g (0,194 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 113-118°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- na eluição com uma mistura de 10% de éter etílico em benzeno, 0,138g (0,4 mmol, 22,0%) do heterocíclico 1,5-diidro-4H-pirrol-4-ona (68) - cristais castanhos com ponto de fusão 227-244°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao 0,072g de cristais amarelos-claros com ponto de fusão 237-240°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3240 (N-H); 1720 (C=O); 1645 (N-C=C-C=O)

RMP(CDCl<sub>3</sub>):-  $\delta$ 1,2-2,0 (m, 8H); 2,12 (s, 3H); 6,0 (s, largo, 1H); 7,2 (s, 5H); 7,4 (s, 5H).

EM:- m/e 345 (M<sup>+</sup>, 100%); 302 (85,7%) 248 (60,3%); 178 (100%).

- Degradação da N-2-acetil, ciclohexen-1-, 2,3-difenil-acrilamida (67):

Uma solução de 0,086g (0,249 mmol) de N-2-acetil, ciclohexen-1-, 2,3-difenil-acrilamida em 10 ml de KOH/ETOH (10%) foi agitada por 5 1/2 dias, à temperatura ambiente. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo, adicionou-se 7 ml de H<sub>2</sub>O e extraiu-se com cloreto de metileno. A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub>, filtrada e o solvente evaporado à pressão reduzida, obtendo-se 0,022g de óleo castanho que na recristalização com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,020g (0,144 mmol, 57,8%) da enaminona (65) - cristais castanhos com ponto de fusão 90-106°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao obtido na preparação da mesma.

A fase aquosa foi tratada com HCl (Carlo Erba, p.a.) e por volta de pH-5 houve a precipitação de um sólido amarelo, que foi dissolvido e extraído com cloreto de metileno. A seguir, secou-se com MgSO<sub>4</sub>, filtrou-se e removeu-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,033g (0,147 mmol, 59,2%) do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (69) - cristais castanhos com ponto de fusão 170-180°C, (lit.<sup>(29)</sup> 172-174°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- Esterificação do ácido  $\alpha$ -fenil, trans-cinâmico (69):

Uma solução de 0,028g (0,125 mmol) do ácido  $\alpha$ -fenil, trans-cinâmico em 10 ml de metanol (Merck, p.a.) e 2 gotas de ácido sulfúrico (Carlo Erba, p.a.) foi mantida sob refluxo por 12 horas. A seguir, colocou-se bicarbonato de sódio para consumir o ácido presente, formando o sal. O solvente foi removido a vácuo, o sal dissolvido com H<sub>2</sub>O e o éster extraído com cloreto de metileno. A fase orgânica obtida foi seca com MgSO<sub>4</sub>, filtra-

da e o solvente evaporado a vácuo obtendo-se 0,019g (0,08 mmol, 63,9%) do éster metílico do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (70) - óleo castanho.

IV(filme):- 2945(-CH<sub>3</sub>); 1720(C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):-  $\delta$ 3,75(s, 3H); 6,9-7,4(m, 10H); 7,7(s, 1H).

- Preparação da 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71) <sup>(32)</sup>:

0,500g (3,968 mmol) de 2-metil, 1,3-ciclohexanodiona foram colocadas sobre 20 ml de etanol (Merck, p.a.), previamente tratado com amônia, e em seguida 100 mg de acetato de sódio. A mistura reacional foi aquecida em tubo selado a 95-96°C durante 15 horas. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,578g de cristais amarelos que solubilizados em cloreto de metileno, a quente, forneceram 0,490g (3,92 mmol, 98,8%) de 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71) - cristais amarelos com ponto de fusão 130-164°C, cujo espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,147g de cristais brancos com ponto de fusão 166-169°C, obtidos pela recristalização em cloreto de metileno e hexano, (lit. <sup>(32)</sup> 163-164°C).

IV(KBr):- 3345(N-H); 3155(N-H); 1675(C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ1,7(s, 3H); 1,8-2,2(m, 2H); 2,2-2,6 (m, 4H); 4,9(s, largo, 2H).

EM:- m/e 125(M<sup>+</sup>, 84%) 97(100%); 69(100%).

- Reação entre 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (71) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,125g (1,0 mmol) de 3-amino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona e 0,206g (1,0 mmol) de difenilciclopropenona em 7,5 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 7 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,330g de óleo castanho-escuro. A cromatografia em sílica-gel (13,5g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,020g (0,112 mmol, 11,6%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 52-

58°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.

- e ainda 0,055g de um óleo castanho, que na cristalização com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,018g (0,054 mmol, 5,6%) da lactona (72) - cristais castanhos-claros com ponto de fusão 235-237°C.

IV(KBr):- 1760(C=O); 1725(C=O).

RMP(CF<sub>3</sub>COOH):- δ1,23(d, 3H, J=8Hz); 2,1-2,8(m, 6H); 3,23(q, 1H, J=8Hz); 7,2-7,6(m, 10H).

EM:- m/e 332(M<sup>+</sup>, 100%); 262(38,3%); 178(33,3%).

- na eluição com uma mistura de 2% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,007g (0,034 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 114-119°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra original.
- na eluição com éter etílico, a recuperação de 0,020g (0,16 mmol) da enaminona (71). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao do reagente de partida.

- Preparação da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) (33):

Uma solução de 0,500g (3,968 mmol) de 2-metil, 1,3-ciclohexanodiona, 0,424g (3,963 mmol) de benzilamina, 5 mg de ácido p-toluenossulfônico em 13 ml de benzeno seco, tratado com hidreto de lítio e alumínio e destilado, foi mantida sob refluxo por 9 horas, coletando-se uma gota de água em Dean-Steark. A seguir, com o resfriamento da solução, houve a precipitação quantitativa da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) - cristais amarelos com ponto de fusão 135-170°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,698g de cristais amarelos-claros com ponto de fusão 165-168°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3250 (N-H); 1585 (C=C-C=O); 1525 (C=C-C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ1,77 (s, 3H); 1,8-2,2 (m, 2H); 2,2-2,6 (m, 4H); 4,47 (d, 2H, J=6Hz); 5,1 (s, largo, 1H); 7,33 (s, 5H).

EM:- m/e 215 (M<sup>+</sup>, 91,1%); 91 (100%).

- Reação entre 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,430 g (2,0 mmol) de 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona e 0,414 g (2,01 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 5 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,876g de óleo castanho escuro, cujo espectro de IV apresentou bandas intensas de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob refluxo por mais 2 dias. A cromatografia em sílica-gel (33g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro) das 0,820g de óleo casta-

nho, solúveis em benzeno, forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,092g (0,517 mmol, 36,2%) de difenilacetileno - cristais castanhos com ponto de fusão 56-61°C, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- e 0,087g de óleo castanho, que na cristalização com cloreto de metileno e hexano levou a 0,026g (0,078 mmol, 5,5%) da lactona (72) - cristais castanhos com ponto de fusão 235-237°C.

IV(KBr) :- 1760 (C=O); 1725 (C=O).

- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,120g (0,583 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 113-118°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- 0,176g (0,819 mmol) da enaminona (73) foram recuperadas, sendo que 0,150g na eluição com éter etílico e 0,026g que foram insolúveis em benzeno. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao do reagente de partida.

- Preparação de 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) (33):

Uma solução de 0,500g (4,464 mmol) de 2-metil, ciclo-pentanodiona, 0,477g (4,458 mmol) de benzilamina e 5 mg de ácido p-toluenossulfônico em 13 ml de benzeno seco foi mantida sob refluxo por 9 horas, coletando-se uma gota de H<sub>2</sub>O em Dean-Steark. A seguir, resfriando-se a solução houve a precipitação quantitativa da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) - cristais amarelos com ponto de fusão 98-132°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,544g de cristais brancos com ponto de fusão 124-135°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3185(N-H); 1595(C=C-C=O); 1565(C=C-C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ 1,65(s, 3H); 2,2-2,7(m, 4H); 4,50(d, 2H, J=6Hz); 6,0(s, largo, 1H); 7,33(s, 5H).

EM:- m/e 201(M<sup>+</sup>, 37,4%); 91(100%).

- Reação entre 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74) e difenilciclopropenona (19) em benzeno:

Uma solução de 0,302g (1,503 mmol) de 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona e 0,309g (1,5 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de benzeno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 1 dia. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,610g de óleo castanho, cujo espectro de IV apresentou banda de absorção da difenilciclopropenona. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 1 dia. O espectro de IV do bruto indicou não ter havido mudança na intensidade da banda de difenilciclopropenona. Desta forma, a solução foi deixada sob refluxo por mais 3 dias. O solvente foi evaporado a vácuo ob-

tendo-se 0,610g de óleo castanho escuro cujo espectro de RMP mostrou apenas os picos de absorção característicos dos dois reagentes. A solução foi então deixada sob refluxo, de tolueno, por mais 4 dias e o espectro de RMP do bruto mostrou ter havido a recuperação dos reagentes.

- Reação entre 3-benzilamino, 2-metil, ciclopenten-1-ona (74) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,302g (1,503 mmol) de 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona e 0,309g (1,5 mmol) da difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 7 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,610g de óleo castanho escuro, cujo espectro de IV apresentou somente as bandas de absorção características dos dois reagentes.

- Preparação da 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(75) <sup>(34)</sup>.

Uma solução de 1,052g (5,596 mmol) de 2-acetil, 1-tetralona e 15 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado foi mantida sob refluxo por 3 1/2 horas. A mistura foi extraída com cloreto de metileno, seca com  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,995g (5,321 mmol, 95,1%) de 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(69) - óleo verde. O espectro de RMP mostrou-se idêntico ao de 0,119g de cristais verdes com ponto de fusão de 120-122°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano. A tentativa de purificação do óleo através da cromatografia, em florisil, resultou no mesmo óleo verde, com espectro de RMP idêntico ao das 0,995g.

IV(KBr):- 3315(N-H); 3155(N-H); 1615(C=C-C=O); 1595(C=C-C=O).

RMP( $\text{CDCl}_3$ ):-  $\delta$ 2,01(s, 3H); 2,4-3,0(m, 4H); 7,0-7,5 (m, 3H); 7,8-8,2(m, 1H); 3,4-5,8(sinal, largo, 1H); 8,0-11,0 sinal, largo, 1H).

EM:- m/e 187( $\text{M}^+$ , 100%); 145(25,1%).

- Reação entre 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno)-(75) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,097g (0,519 mmol) de 3,4-diidro-1(2H)-naphtalenona, 2-(1-aminoetilideno) e 0,104g (0,505 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 3 1/2 dias. A seguir, o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,200g de cristais e óleo castanhos, cujo espectro de IV indicou a presença de banda intensa de absorção da difenilciclopropenona. A solução foi mantida sob re-

fluxo por mais 2 1/2 dias e em seguida o solvente evaporado a vácuo obtendo-se 0,200g de óleo castanho. A cristalização em cloreto de metileno e hexano forneceu 0,065g de cristais amarelos-escuros com ponto de fusão 74-130°C. Os espectros de IV e RMP do bruto e das 0,065g de cristais mostraram somente as absorções características dos dois reagentes.

- Preparação da 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) <sup>(35)</sup>:

A uma solução de 3,018g (23,952 mmol) de 2-acetilciclopentanona em 20 ml de etanol (Merck, p.a.) passou-se amônia durante 10 minutos, formando-se grande quantidade de sólido branco acompanhado do aquecimento da solução. Após o resfriamento da mesma, juntou-se mais 60 ml de etanol (Merck, p.a) e passou-se amônia por mais 2 1/2 horas. A solução foi deixada durante a noite à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 3,010g de óleo castanho escuro que foi dissolvido em cloreto de metileno, lavado com 2 porções de 10 ml de NaOH (5%) e com 2 porções de 10 ml de H<sub>2</sub>O. A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub>, filtrada e o solvente evaporado a vácuo obtendo-se 1,809g de óleo castanho. A cromatografia em sílica-gel (6,7g de sílica em coluna de 50 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro) da parte solúvel em éter etílico (1,661g), forneceu:

- na eluição com éter etílico, 0,440g (2,558 mmol, 10,7%) de 5-acetil-pentanoato de etila (77) - óleo laranja.

IV(filme):- 2930(-CH<sub>2</sub>-); 1740(C=O); 1720(C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ1,23(t, J=7Hz, 3H); 1,4-1,8(m, 4H); 2,1(s, 3H); 2,2-2,6(m, 4H); 4,07(q, J=7Hz, 2H).

- e 0,712g de óleo castanho que na separação com cloreto de metileno e hexano forneceu 0,703g (5,624 mmol, 23,5%) de 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) - cristais castanhos com ponto de fusão 69,2-77,6°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,212g de cristais amarelos com ponto de fusão 76,5-79,5, (lit.<sup>(35)</sup> 83-84°C), obtidos na recristalização com benzeno e éter de petróleo.

IV(KBr):- 3300(N-H); 3150(N-H); 1640(C=C-C=O); 1520

(C=C-C=O).

RMP(CDCI<sub>3</sub>):-  $\delta$ 1,95(s, 3H); 2,0-2,7(m, 6H); 3,9(s, largo).

EM:- m/e 125(M<sup>+</sup>, 100%); 110(14,1%); 82(35,3%).

- Reação entre 5-acetil, pentanoato de etila (77) e 2,4-dinitrofenilhidrazina<sup>(36)</sup>:

0,110g (0,640 mmol) de 5-acetil, pentanoato de etila dissolvidas em um pequeno volume de metanol (Merck, p.a.) foram acrescentadas a uma solução, recém preparada e filtrada a quente, de 0,125g (0,631 mmol) de 2,4-dinitrofenilhidrazina em 2,5 ml de metanol (Merck, p.a.) e 0,25 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Carlo Erba, p.a.). Após 5 minutos, houve a formação de cristais que foram filtrados em Buckner e lavados com metanol (Merck, p.a.), levando a 0,045g (0,128 mmol, 20,3%) da 2,4-dinitrofenilhidrazona (78) - cristais laranja com ponto de fusão 95-105°C. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao de 0,003g de cristais laranja com ponto de fusão 103-106°C, obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3315(N-H); 1735(C=O); 1630(C=N).

EM:- m/e 352(M<sup>+</sup>, 33,3%); 307(59,3%).

- Reação entre 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona (76) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma solução de 0,250g (2,0 mmol) de 2-(1-aminoetilideno) ciclopentanona e 0,412g (2,0 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 6 1/2 dias. A seguir, o solvente foi evaporado a vácuo obtendo-se 0,661g de óleo castanho cujo espectro de IV apresentou somente as bandas de absorção características dos dois reagentes. A so-

lução foi então mantida sob refluxo por mais 2 dias e o solvente evaporado a vácuo. A cromatografia em sílica-gel (26,5g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro), forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,062g (0,348 mmol, 33,9%) de difenilacetileno - cristais amarelos-claros com ponto de fusão 57-61,5, (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- na eluição com uma mistura de 7% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,200g (0,971 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 117-122, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao amostra autêntica.
- na eluição com uma mistura de 25% de éter etílico em benzeno, a recuperação de 0,100g (0,8 mmol) da enaminona (76) - cristais castanhos. O espectro de IV mostrou-se idêntico ao do composto de partida.

- Preparação da 2-hidroximetilenociclohexanona (79) <sup>(38)</sup>:

Uma mistura de 2,300g (0,1 átomo-grama) de sódio metálico (cortado em cubos pequenos), 200 ml de éter etílico seco (tratado com Na<sup>o</sup> e destilado), 9,800g (0,1 mol) de ciclohexanona e 11,000g (0,151 mol) de formiato de etila, foi colocada em balão de 3 bocas adaptado com condensador e tubo com cloreto de cálcio. A reação foi iniciada com a adição de 0,5 ml de etanol anidro sobre a mistura em agitação e em banho de água-quente. A mistura reacional foi agitada por 6 horas e então permaneceu à temperatura ambiente durante a noite. A seguir, adicionou-se mais 2,5 ml de etanol anidro à mistura, agitando-a 1 hora, e então adicionou-se 40 ml de H<sub>2</sub>O à mesma agitando-a em um funil de separação. A fase etérea foi lavada com 10 ml de H<sub>2</sub>O e os extratos aquosos foram combinados e lavados com 10 ml de H<sub>2</sub>O. A fase aquosa foi acidificada com 16,5 ml de HCl-6N e a mistura extraída 2 vezes com 30 ml de éter etílico. A solução etérea foi lavada com 2,5 ml de solução saturada de NaCl e então seca com MgSO<sub>4</sub>. A solução foi filtrada, o solvente evaporado a vácuo e o resíduo destilado a 30-55°C, banho 75-129°C e a 2 mmHg, obtendo-se 5,808g (46,095 mmol, 46,1%) de 2-hidroximetilenociclohexanona (79) - óleo incolor.

IV(filme):- 1710(C=C-C=O); 1635(C=C-C=O).

RMP(CCl<sub>4</sub>):- δ1,4-2,0(m, 4H); 2,0-2,5(m, 4H); 8,6(s, 1H).

- Preparação da aminometileno, ciclohexan-2-ona (80) <sup>(39)</sup>:

A uma solução de 3,616g (28,698 mmol) de 2-hidroximetilenociclohexanona recém destilada e 15 ml de clorofórmio (Merck, p.a.) borbulhou-se amônia, lentamente, por 4 horas. A seguir, a solução foi seca com MgSO<sub>4</sub>, filtrada e o solvente evaporado a vácuo obtendo-se 3,610g de óleo amarelo intenso. A cristaliza-

ção em clorofórmio e éter de petróleo forneceu 1,729g (13,832 mmol, 48,2%) de aminometileno; ciclohexan-2-ona (80) - cristais amarelos com ponto de fusão 100-112°C. O espectro de IV é idêntico ao de 0,492g de cristais amarelos-claros com ponto de fusão 104-106°C, (lit.<sup>(39)</sup> 110-111°C), obtidos na recristalização com clorofórmio e éter de petróleo e cujo espectro de RMP indicou tratar-se de uma mistura com 62,5% do isômero cis e 37,5% do trans<sup>(40)</sup>.

IV(KBr):- 3370 (N-H); 3220 (N-H); 1680 (C=C-C=O); 1640 (C=C-C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):- δ 1,3-2,0(m); 2,0-2,6(m); 5,0(s, largo); 6,7(t, largo, =CH-(cis), J=11Hz); 7,6(t, largo, =CH-(trans), J=11Hz).

Após a adição de 2 gotas de D<sub>2</sub>O, os tripletes largos a δ 6,7 passaram para singletes e o singlete largo a δ 5,0 desapareceu.

EM:- m/e 125(M<sup>+</sup>, 81,8%); 96(13,6%); 69(100%).

- Reação entre aminometileno, ciclohexan-2-ona (80) e difenilciclopropenona (19) em tolueno:

Uma mistura de 0,250g (2,0 mmol) de aminometileno, ciclohexan-2-ona e 0,412g (2,0 mmol) de difenilciclopropenona em 15 ml de tolueno (Merck, p.a.) foi mantida sob refluxo por 5 1/2 dias. A seguir, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se 0,660g de óleo castanho-escuro. A cromatografia em sílica-gel (26g de sílica em coluna de 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro) forneceu:

- na eluição com benzeno, 0,030g (0,169 mmol, 9,3%) de difenilacetileno-cristais amarelos-claros com ponto de fusão 55 - 60,5°C (lit.<sup>(22)</sup> 62-63,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- na eluição com uma mistura de 5% de éter etílico em benzeno; a recuperação de 0,038g (0,185 mmol) de difenilciclopropenona - cristais castanhos com ponto de fusão 113-118°C, (lit.<sup>(17)</sup> 121-121,5°C). O espectro de IV mostrou-se idêntico ao da amostra autêntica.
- na eluição com éter etílico, 0,056g (0,25 mmol, 13,8%) do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (69) - cristais e óleo amarelos. O espectro de RMP mostrou-se idêntico ao de 0,020g de cristais brancos com ponto de fusão 171-174°C (lit.<sup>(29)</sup> 172-174°C), obtidos na recristalização com cloreto de metileno e hexano.

IV(KBr):- 3040(O-H); 1680(C=O).

RMP(CDCl<sub>3</sub>):-  $\delta$ 6,9-7,6(m, 10H); 7,97(s, 1H); 10,5(s, largo, 1H).

EM:- m/e 224(M<sup>+</sup>, 21,1%); 179(79,4%) 178(100%).

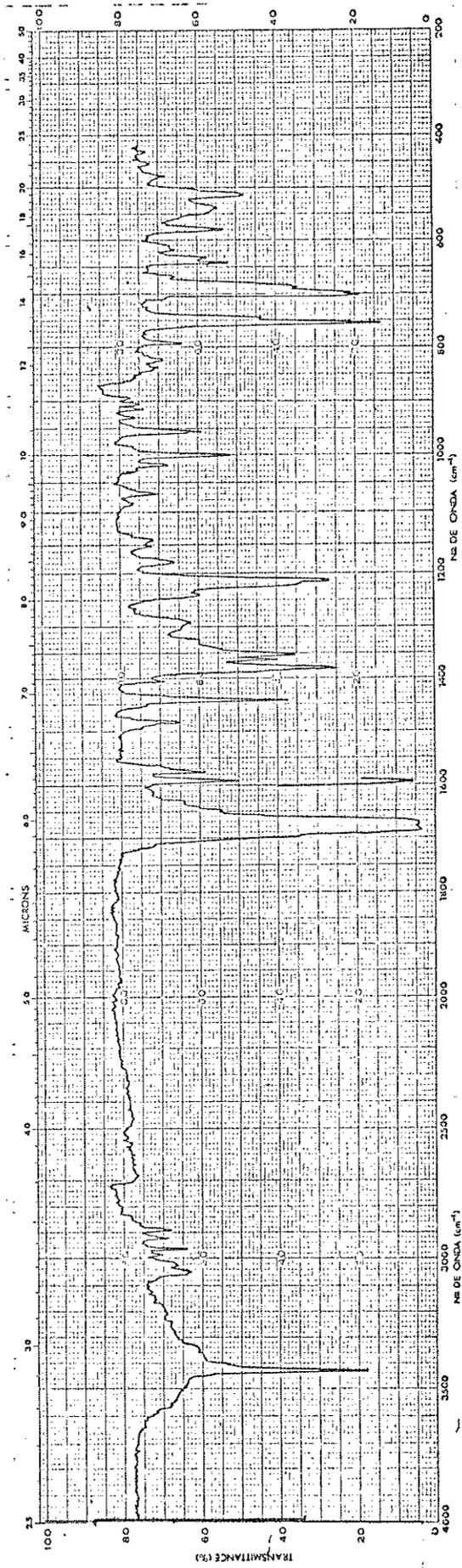
BIBLIOGRAFIA CITADA

1. GREENHILL, J.V.; Chem. Soc. Rev.; 6, 277; 1977.
2. BOUCHON, G.; SPOHN, K.H.; BREITMAIER, E.; Chem. Ber.; 106, 1736; 1973.
3. DIXON, K.; GREENHILL, J.V.; J. C. S. Perkin II; 164; 1974.
4. OSTERCAMP, D.L.; J. Org. Chem.; 35, 1632; 1970.
5. DABROWSKI, J.; KAMIENSKA, K. - TRELA; Spectrochim. Acta; 22, 211; 1966.
6. LEONARD, N.J.; ADAMCIK, J.A.; J. Am. Chem. Soc.; 81, 595; 1959.
7. KASHIMA, C.; AOYAMA, H.; YAMAMOTO, Y.; NISHIO, T.; J. C. S. Perkin II; 665; 1975.
8. DUDEK, G.O.; HOLM, R.H.; J. Am. Chem. Soc.; 84, 2691; 1962.
9. POTTS, K.T.; BAUM, J. S.; Chem. Reviews; 74, 189; 1974.
10. BILINSKI, V.; STEINFELS, M.A.; DREIDING, A.S.; Helv. Chem. Acta; 55, 1075; 1972.
11. EICHER, T.; BÖHM, S.; Tetrahedron Lett.; 26, 2063; 1972.
12. BILINSKI, V.; DREIDING, A.S.; Helv. Chem. Acta; 57, 2525, 1974.
13. KASCHERES, C.; KASCHERES, A.; PILLI, P.S.H.; J. Org. Chem.; 45, 5340; 1980.
14. EICHER, T.; WEBER, J.L.; CHATILA, G.; Justus Liebigs Ann. Chem.; 1203; 1978.
15. SMITH, D.; TAYLOR, P.J.; Spectrochim. Acta; Part A, 32, 1477; 1976.
16. BRESLOW, R.; EICHER, T.; KREBS, A.; PETERSON, R.A.; POSNER, J.; J. Am. Chem. Soc.; 87, 1320; 1965.
17. BRESLOW, R.; HAYNIE, R.; MIRRA, J.; J. Am. Chem. Soc.; 81, 247; 1959.
18. HOLTZCLAW, JR., H.F.; COLLMAN J.P.; ALIRE, R.M.; J. Am. Chem.

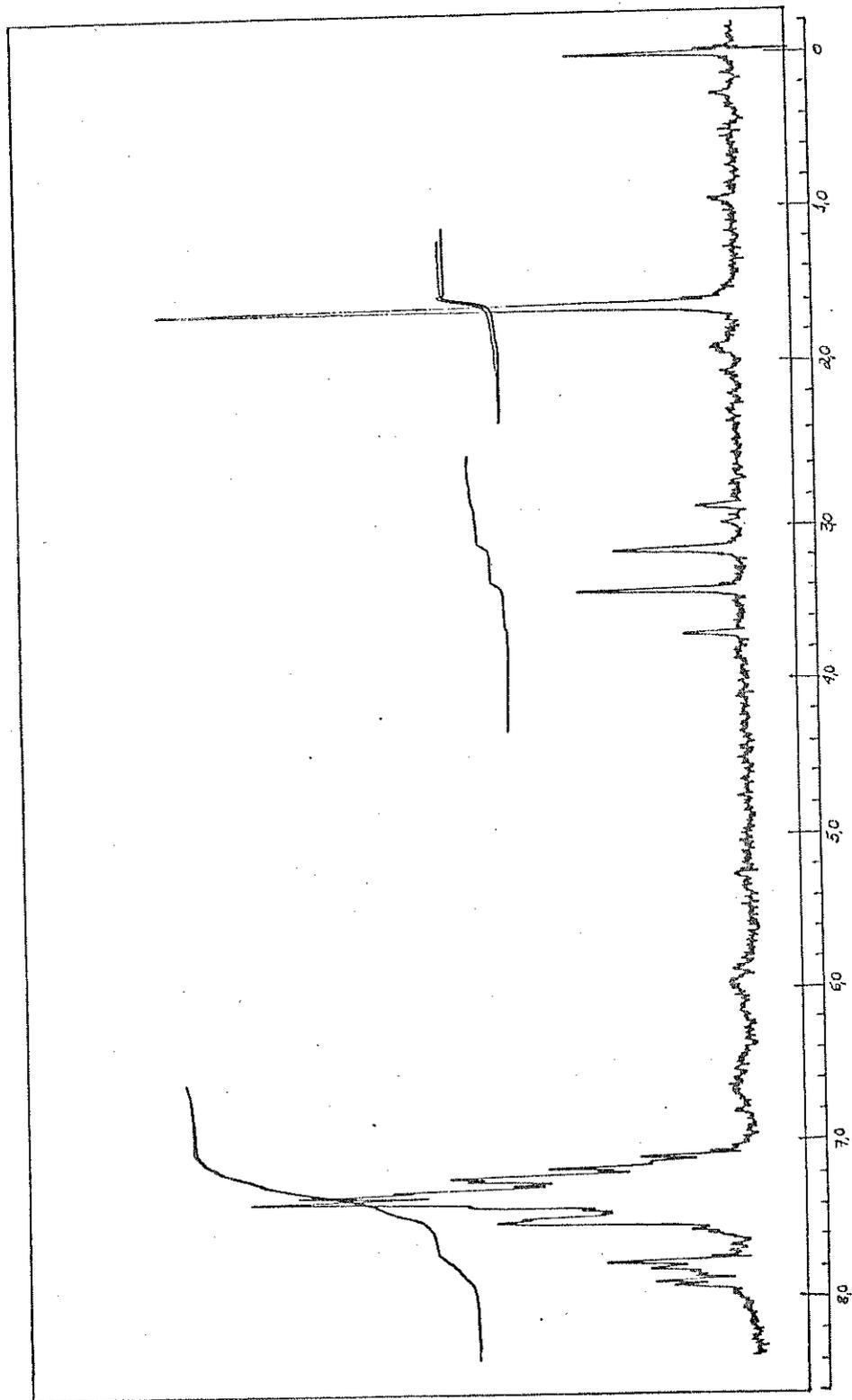
- Soc.; 1100; 1958.
19. NAKANISHI, K.; "Infrared Absorption Spectroscopy"; 1ª ed., Holden - Day, Inc.; San Francisco and Nonkodo Com. Ltd., Tokyo; pag. 42; 1962.
  20. Referência nº 19, pag. 52.
  21. Amostras gentilmente cedidas por Marcos Eberlim.
  22. ZALKIND, J.S.; IL'IN, N.V.; J. Russ. Phys. Chem. Soc.; 58, 994; 1962.
  23. Referência nº 19, pag. 46.
  24. DEHMLOW, E.V.; Tet. Letter; 5177; 1967.
  25. Referência nº 19, pag. 45.
  26. BILINSKI, V.V.; NARASIMHAN, K.; DREIDING, A.S., Helv. Chem. Acta; 68, 3018; 1978.
  27. Referência nº 19, pag. 44.
  28. HUISGEN, R.; HERBIG, K.; SIEGL, A.; HUBER, H.; Chem. Ber.; 99, 2526; 1966.
  29. "Aldrich Catalog Handbook of fine Chemicals"; Publicado pela Aldrich Chemical CO.; Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.; pag. 928; 1982-83.
  30. HENDRICKSON, J.B.; CRAM, D.J.; HAMMON, G.S.; "Organic Chemistry"; 3ª ed., MacGraw-Hill Kogakusha, Ltd.; pag. 506; 1970.
  31. Referência nº 30, pag. 505.
  32. TAMURA, Y.; KITA, Y.; URAOKA, H.J.; Chem. Pharm. Bull.; 20(5), 876, (Eng.); 1972.
  33. KESSAR, S.V.; RAMPAL, A.L.; KUMAR, K.; JOGI, R.R.; Indian J. Chem.; 2(6), 240; 1964 - Adaptação do método de preparação da 2-metil, 3-N-( $\beta$ -feniletilamino)-ciclopent-2-en-1-ona.
  34. Referência nº 18 - Adaptação do método de preparação da 1-fenil, 3-amino, 2-buten-1-ona (48).

35. GREENHILL, J.V.; RAMLI, M.; TOMASSINI, T.; J.C.S. Perkin I; 588; 1975.
36. VOGEL, A.I.; "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa"; tradução da 3ª ed.; vol. I, pag. 370; 1978.
37. Referência nº 30, pag. 469.
38. "Org. Synt. Coll."; J. Wiley & Sons Inc.; New York; Vol. IV; 536; 1963.
39. BASU, U.; BANERJEE, B.; Liebigs Ann. Chem.; 516, 243; 1935.
40. STERK, H.; Monatshefte Chem.; 99(6), 2778; 1968.

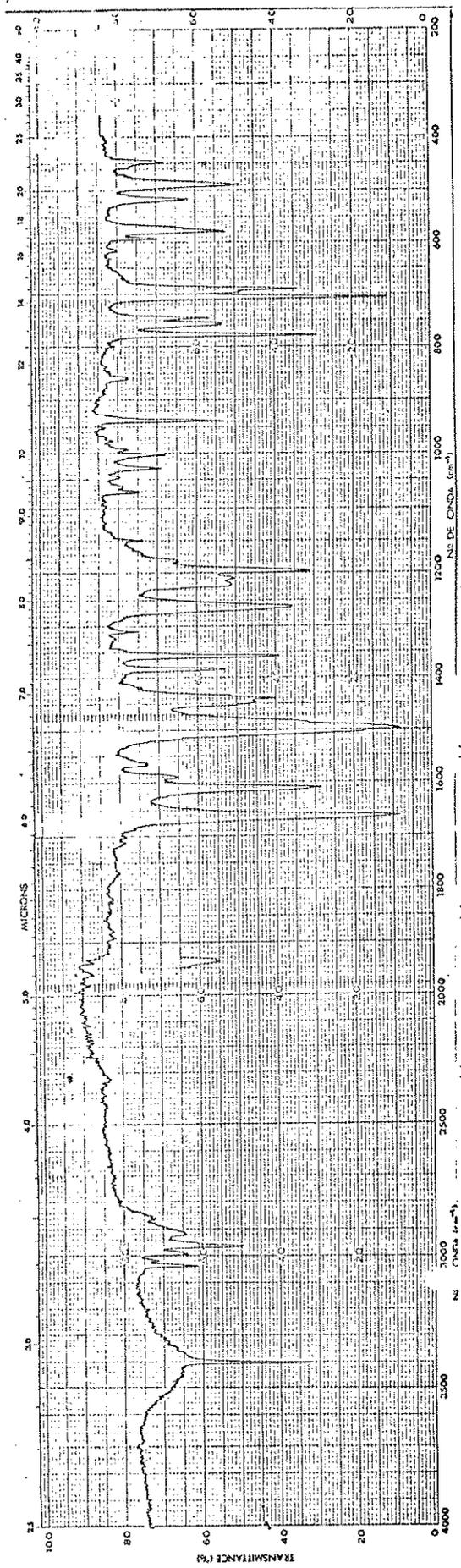
ESPECTROS



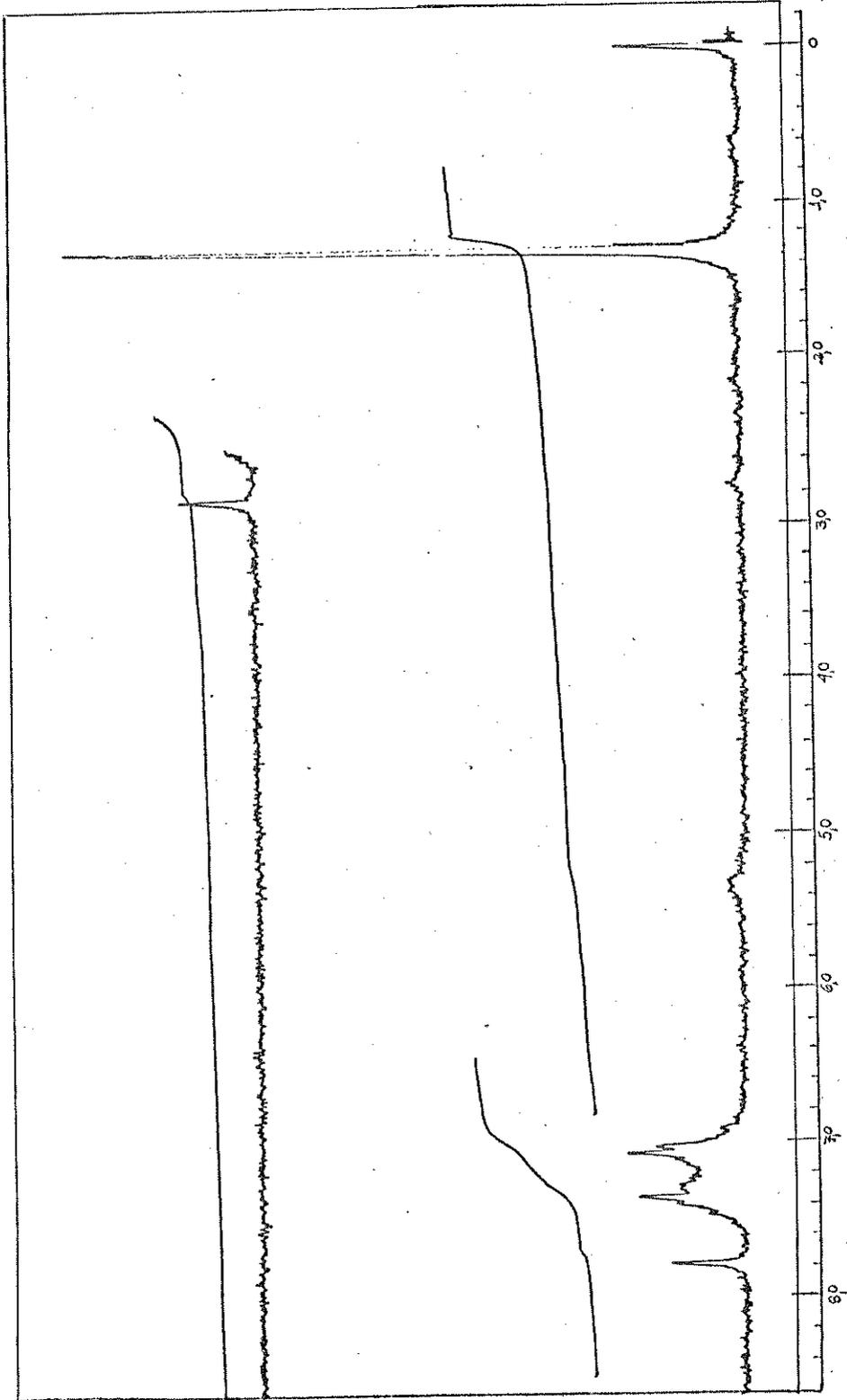
Espectro nº 1 - IV (KBr) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (49).



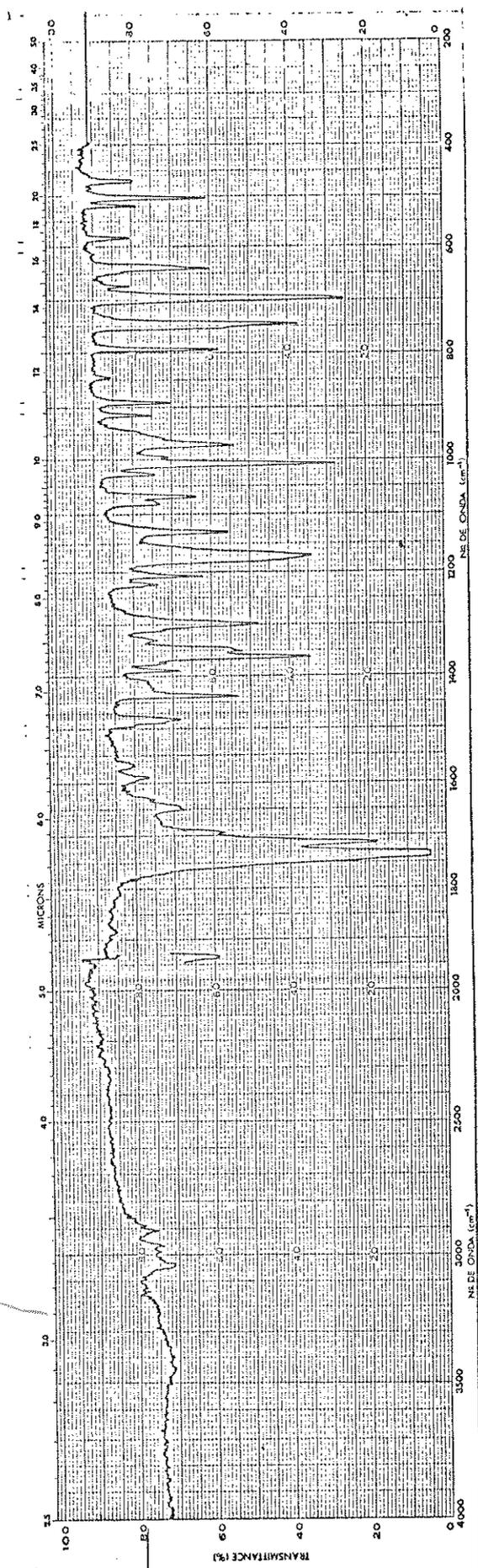
Espectro nº 1 - RMP (CDCl<sub>3</sub>) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (49).



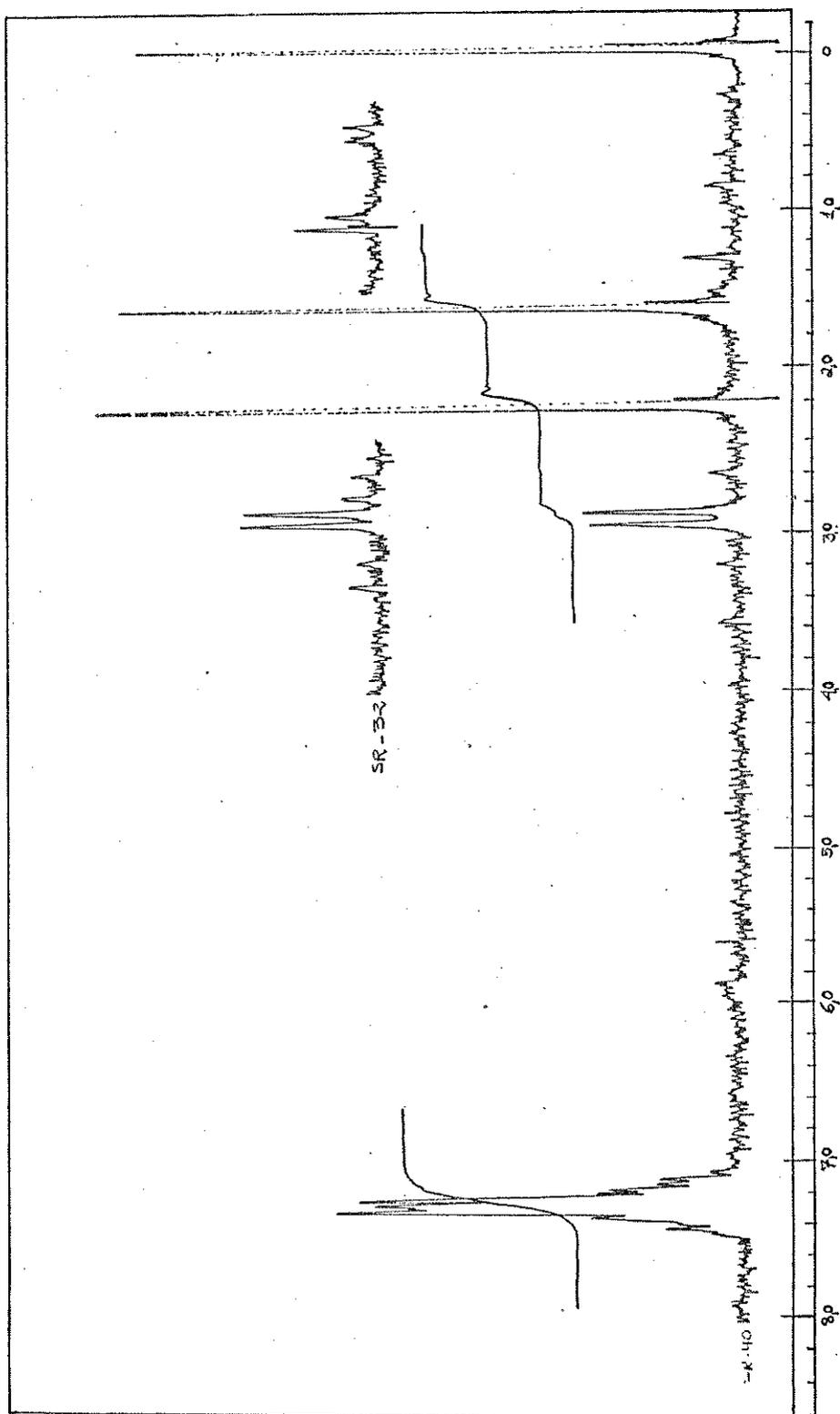
Espectro nº 2 - IV (KBr) da N-terc-butyl cis-2,3-difenilacrilamida (51).



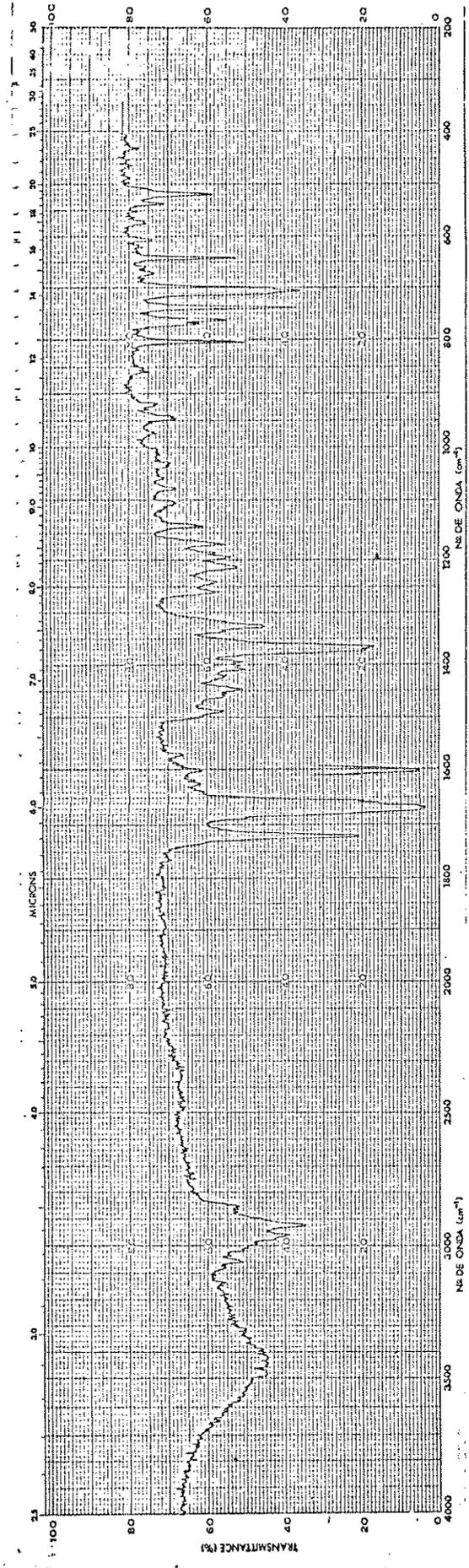
Espectro nº 2 - RMP ( $\text{CDCl}_3$ ) da N-terc-butil cis-2,3-difenilacrilamida (51).



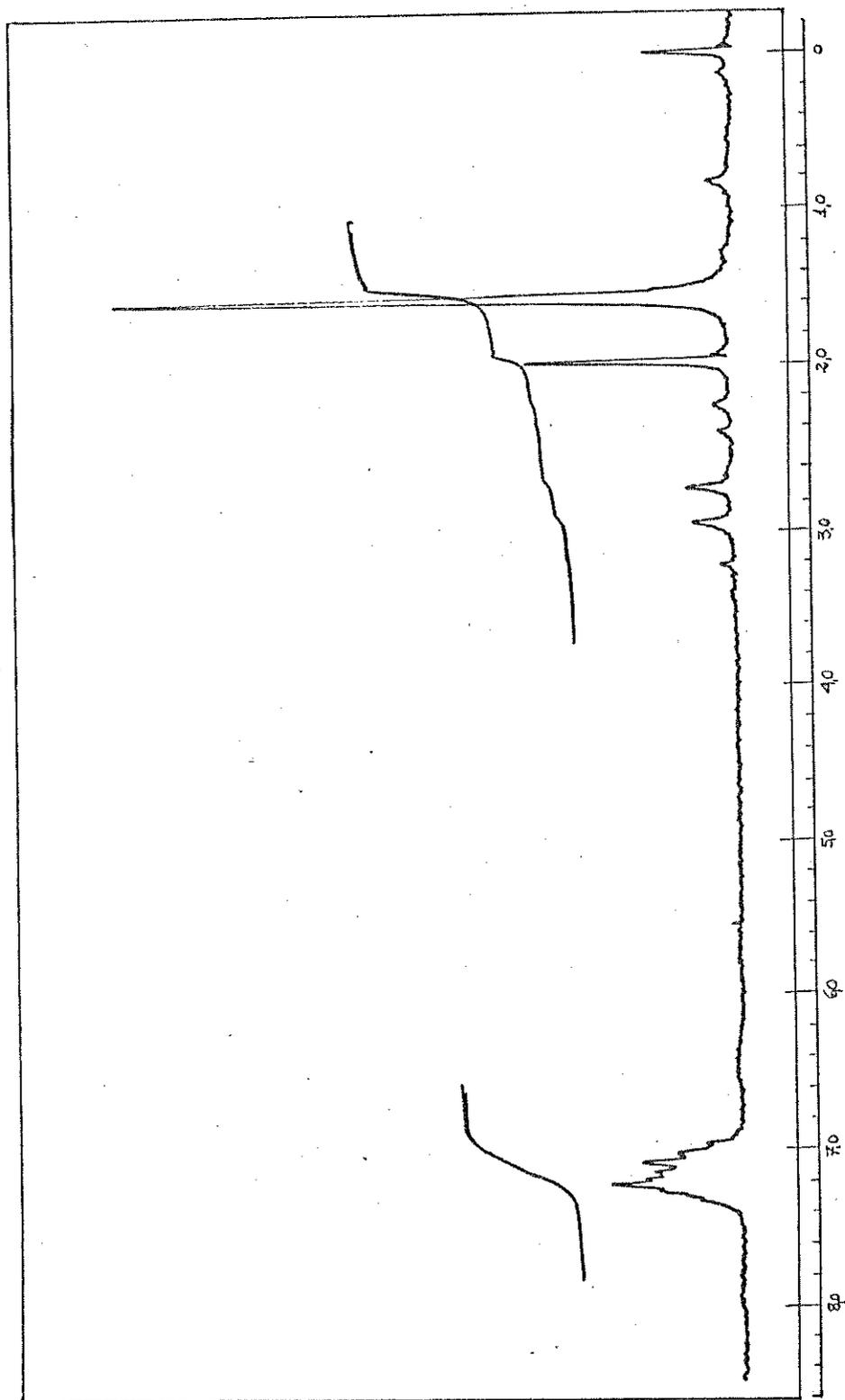
Espectro nº 3 - IV (KBr) da 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, isocrotonolactona (53).



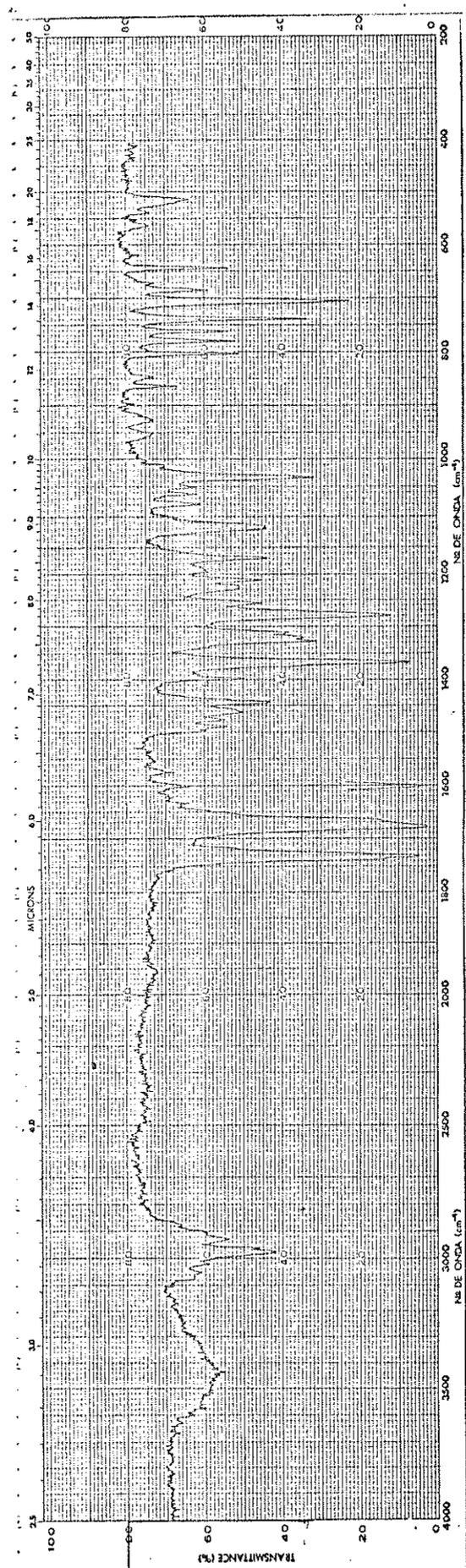
Espectro nº 3 - RMP (CDCl<sub>3</sub>) da 4-acetonil, 4-metil, 2,3-difenil, iso-crotonolactona (53).



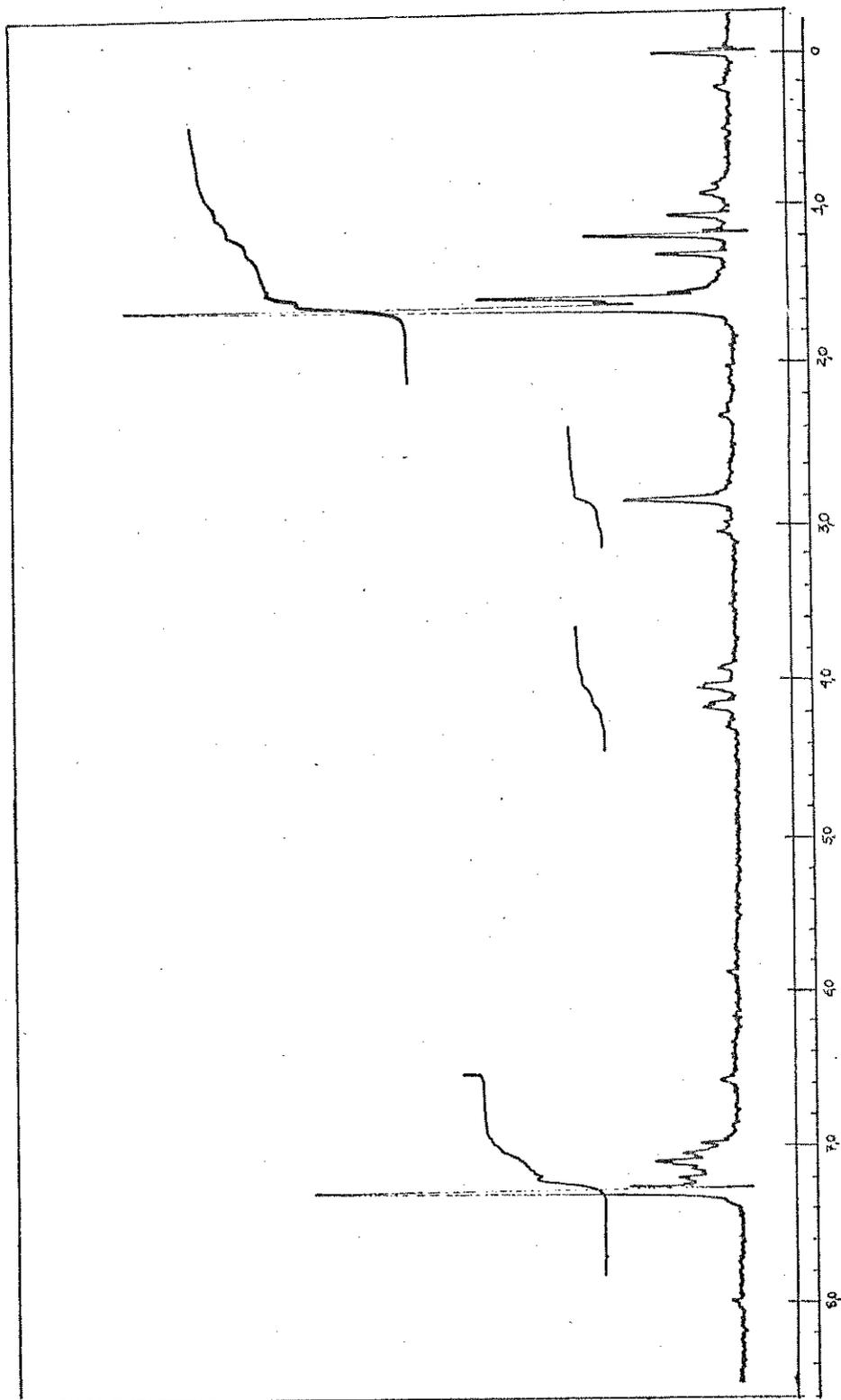
Espectro nº 4 - IV (KBr) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (55).



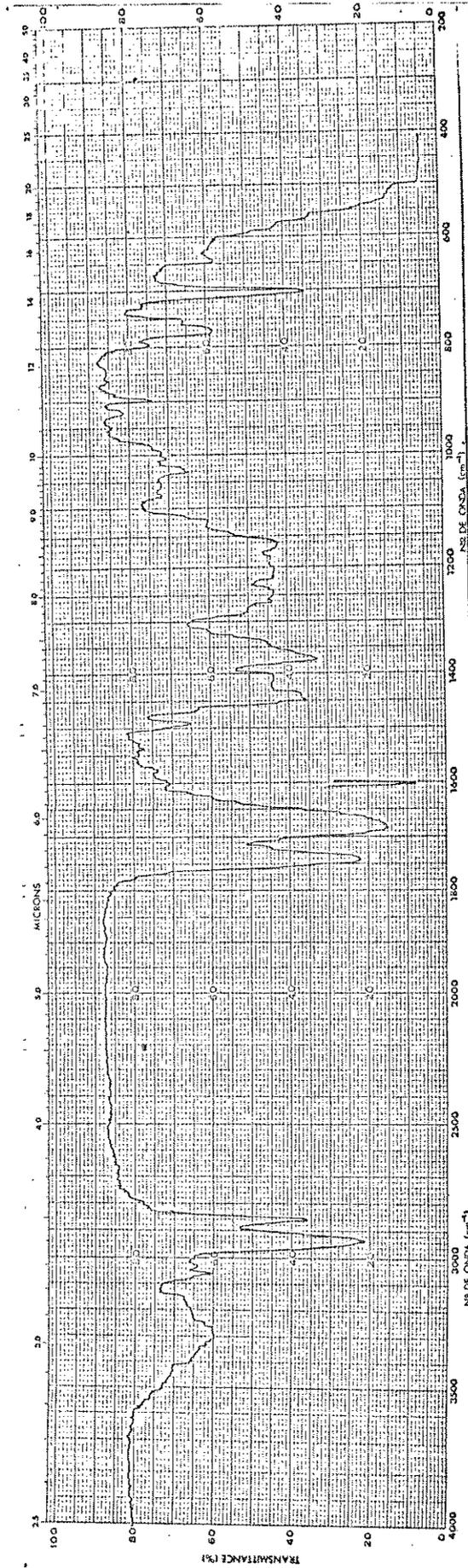
Espectro nº 4 - RMP ( $\text{CCl}_4$ ) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (55).



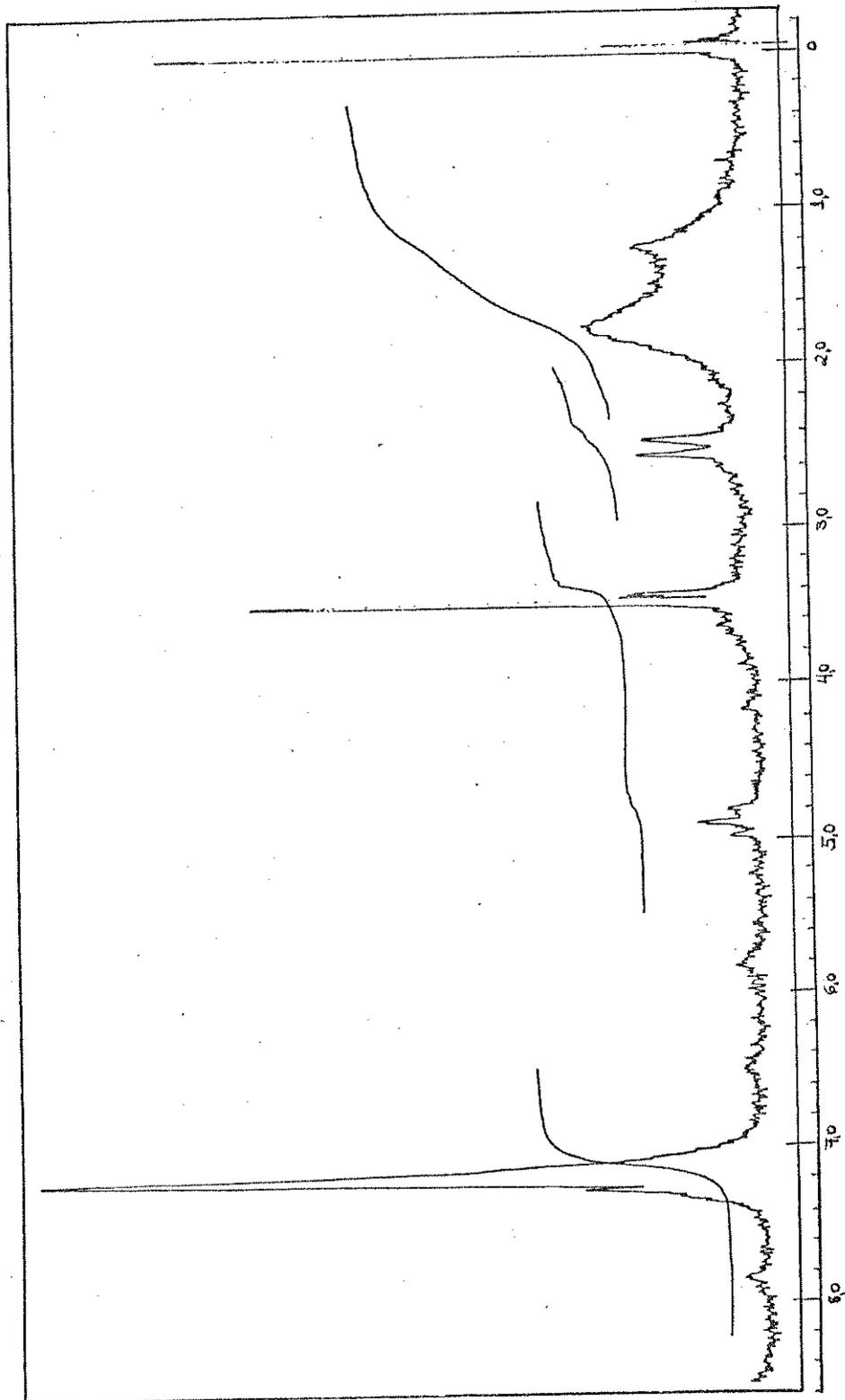
Espectro nº 5 - IV (KBr) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (57).



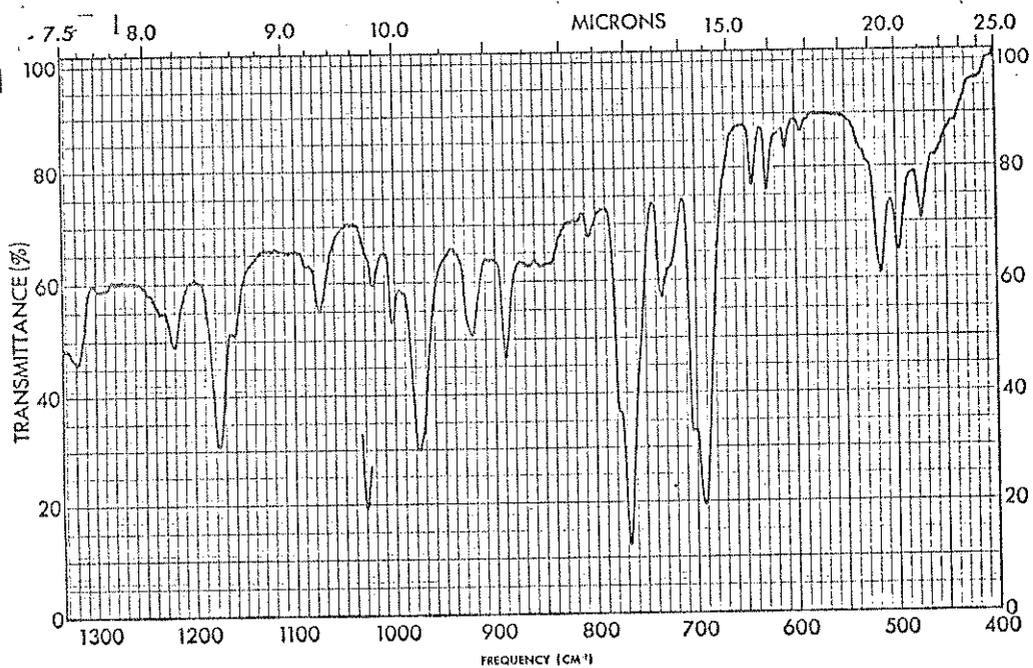
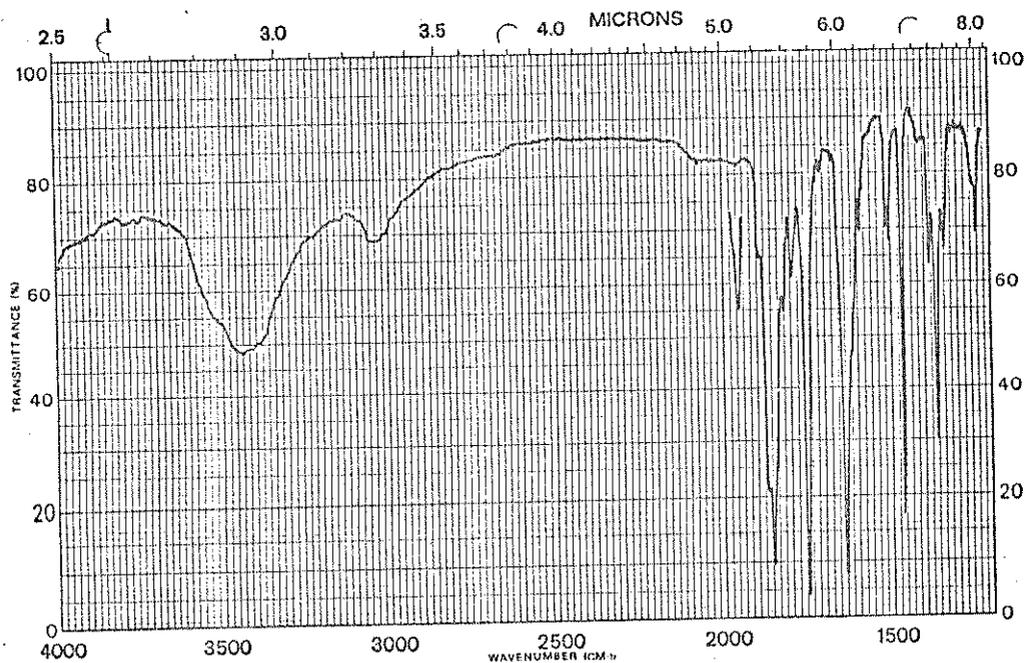
Espectro nº 5 - RMP ( $\text{CCl}_4$ ) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (57).



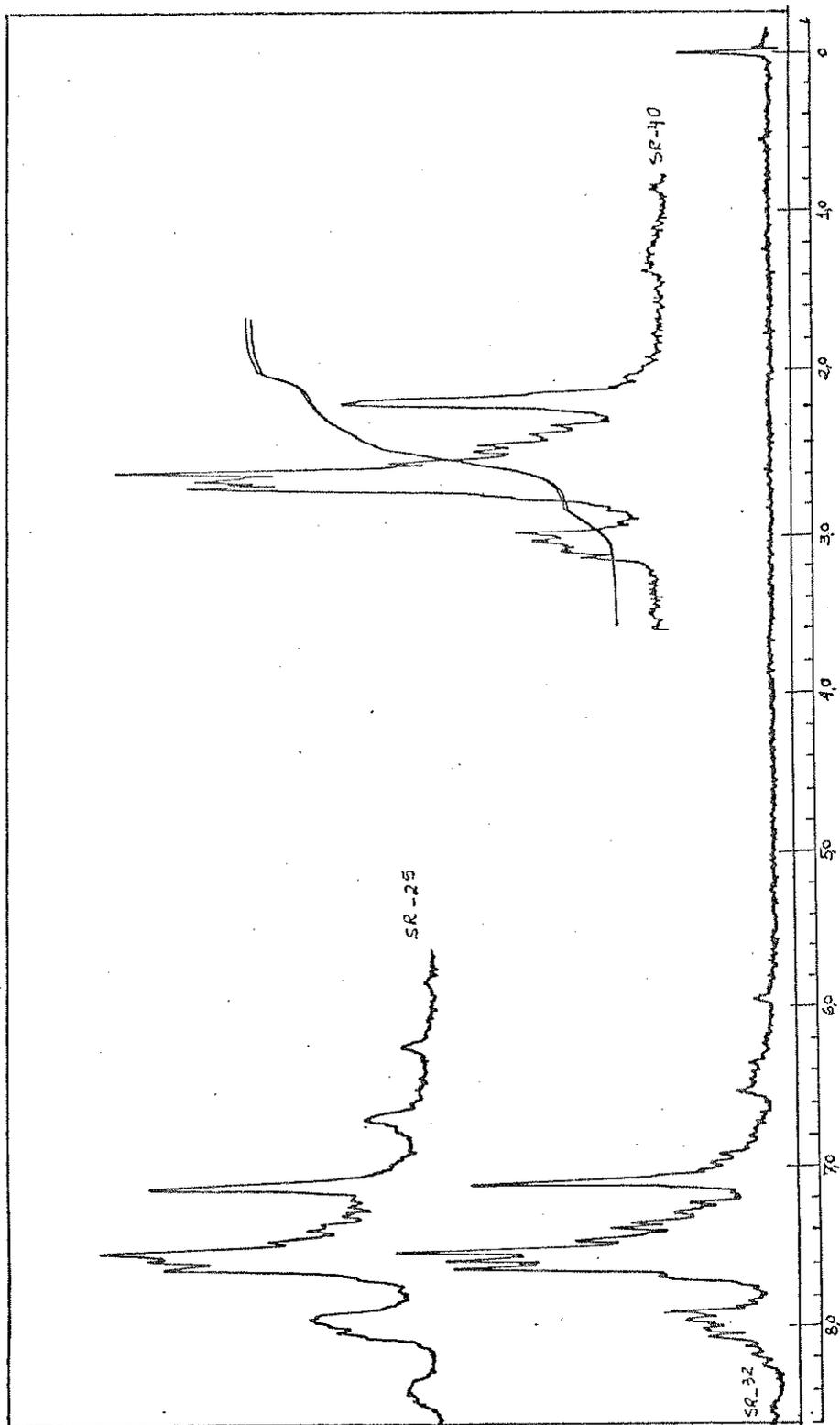
Espectro nº 6 - IV (filme) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (59).



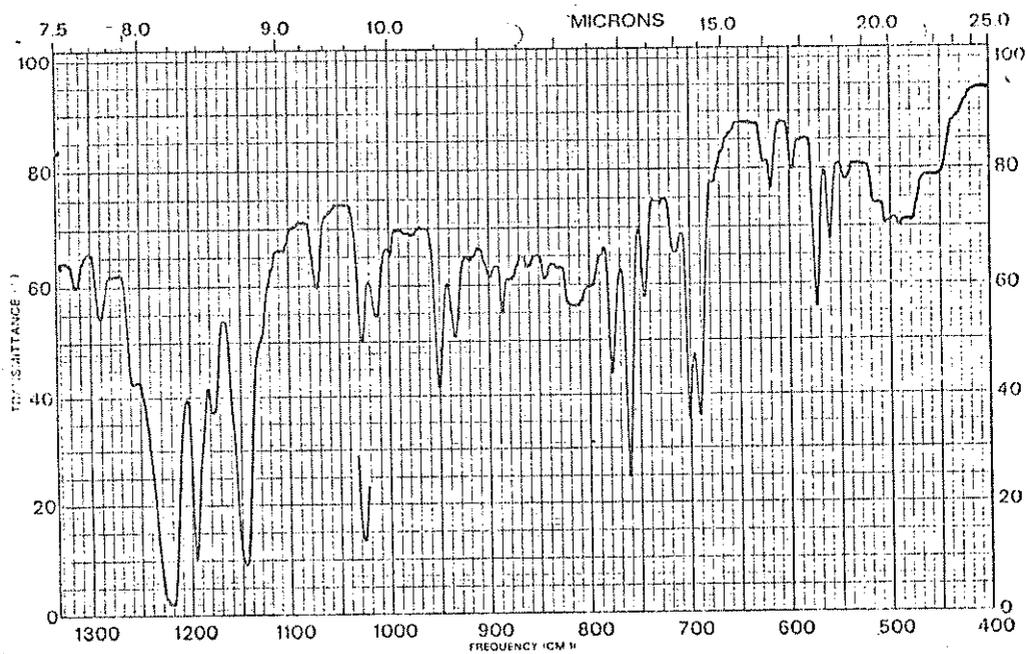
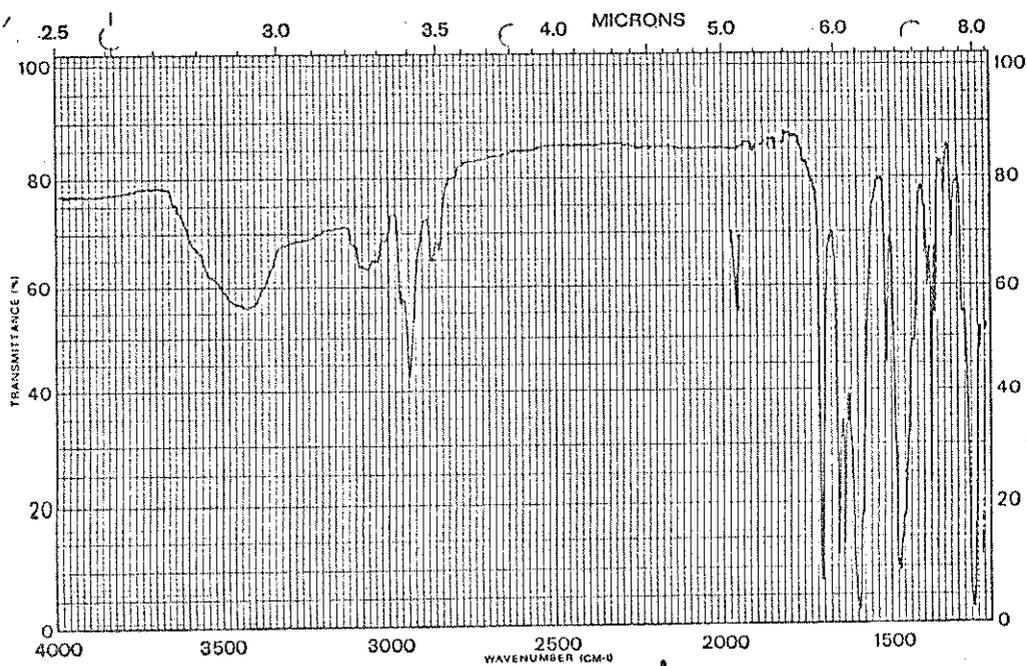
Espectro nº 6 - RMP (CCl<sub>4</sub>) do heterocíclico 1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona (59).



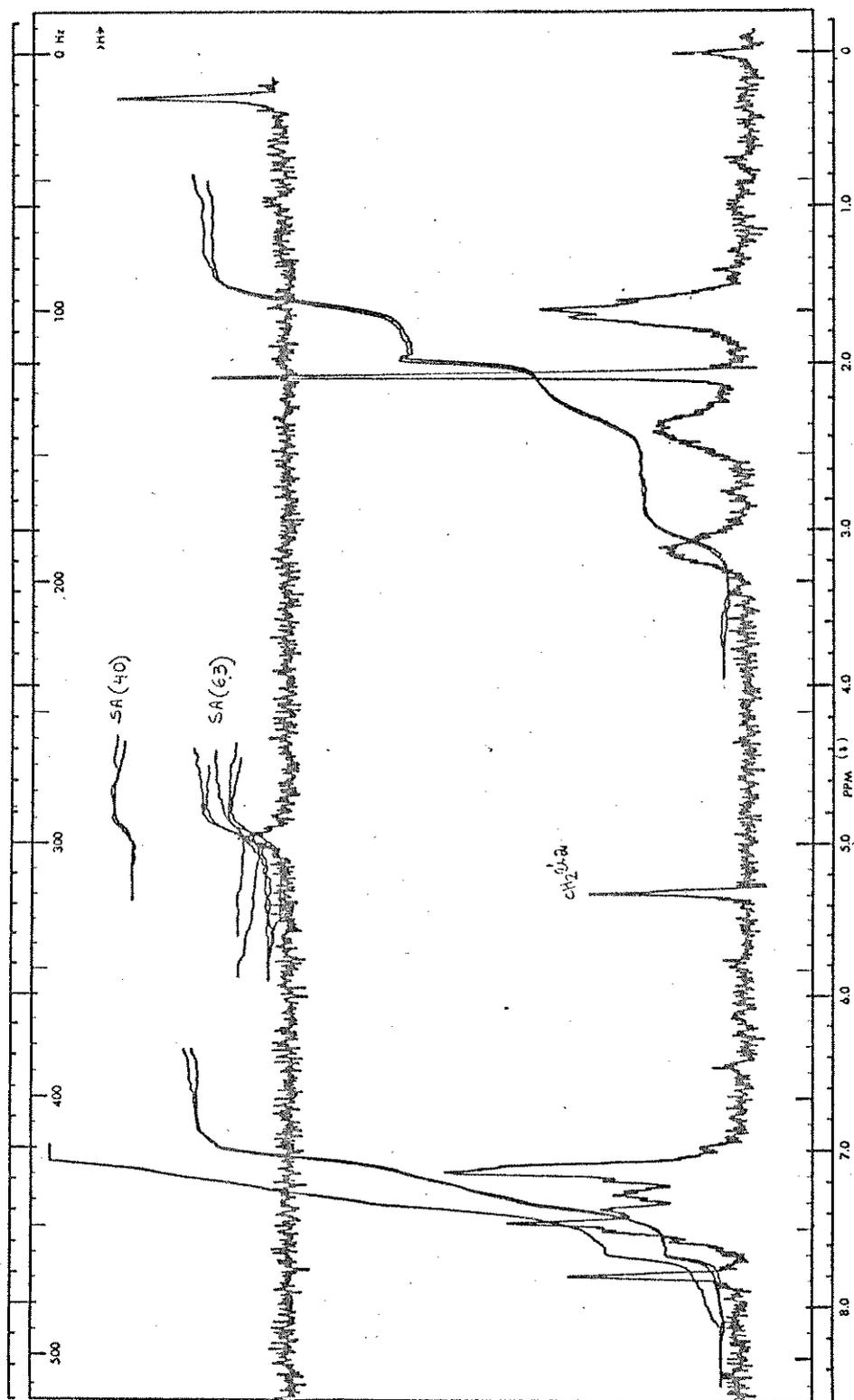
Espectro nº 7 - IV (KBr) do dímero da difenilciclopropanona (62).



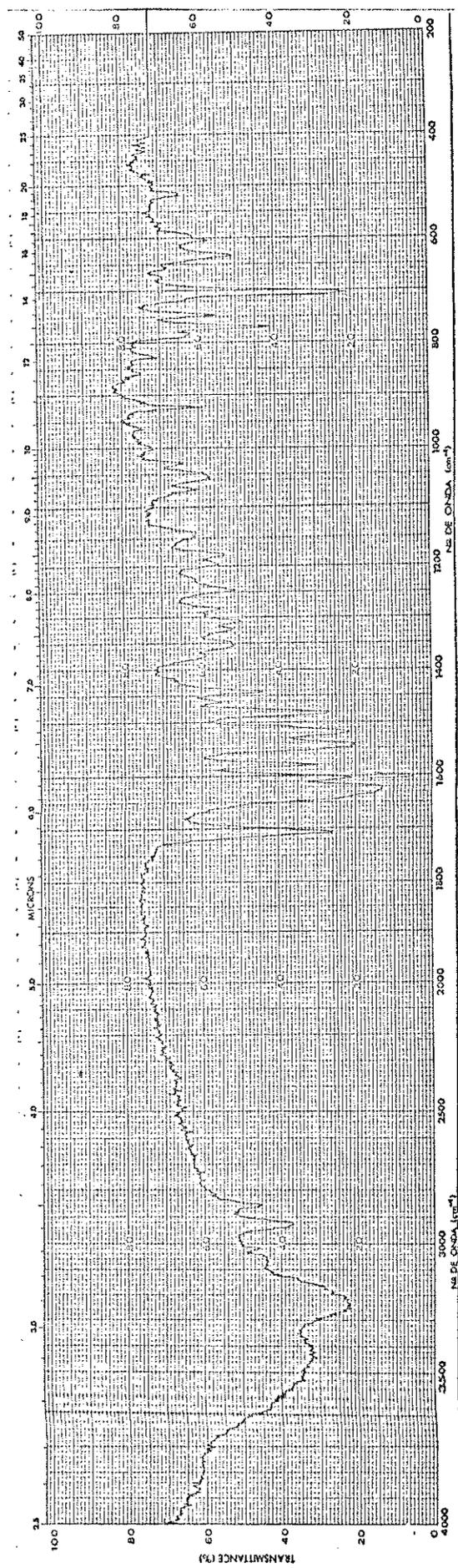
Espectro nº 7 - RMP ( $\text{CDCl}_3$ ) do dímero da difenilciclopropeno (62).



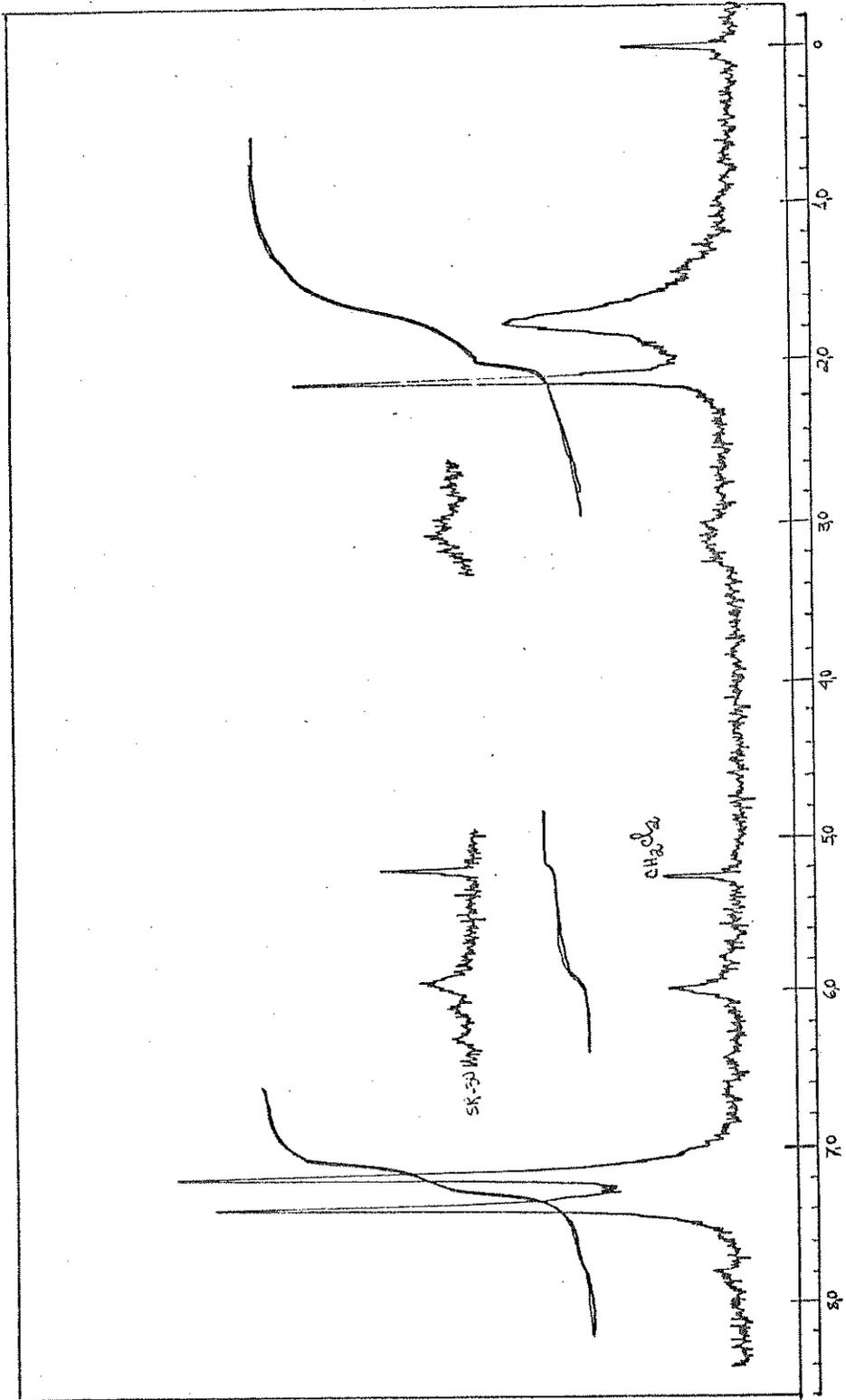
Espectro nº 8 - IV (KBr) da N-2-acetilciclohexen-1-,  
2,3-difenilacrilamida (67).



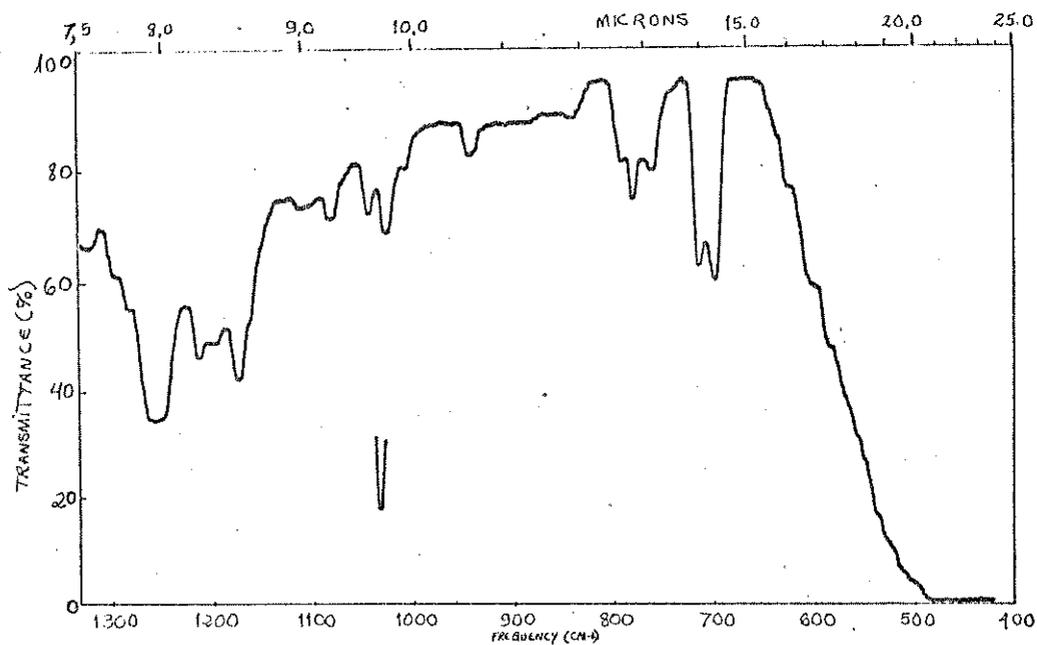
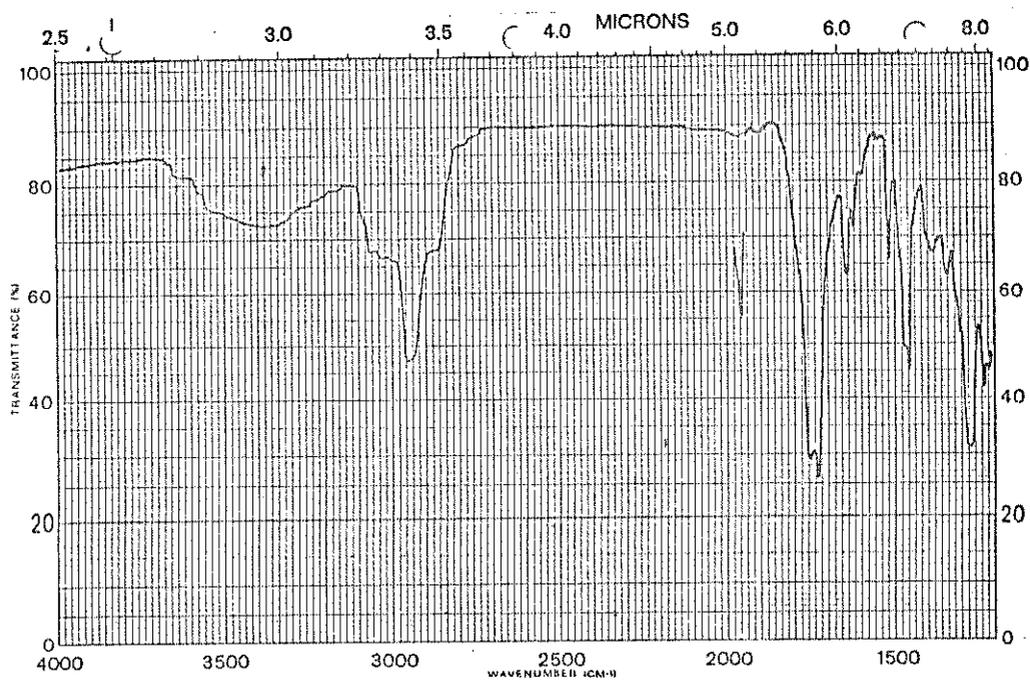
Espectro nº 8 - RMP (CDCl<sub>3</sub>) da N-2-acetilciclohexen-1-, 2,3-difenilacrilamida (67).



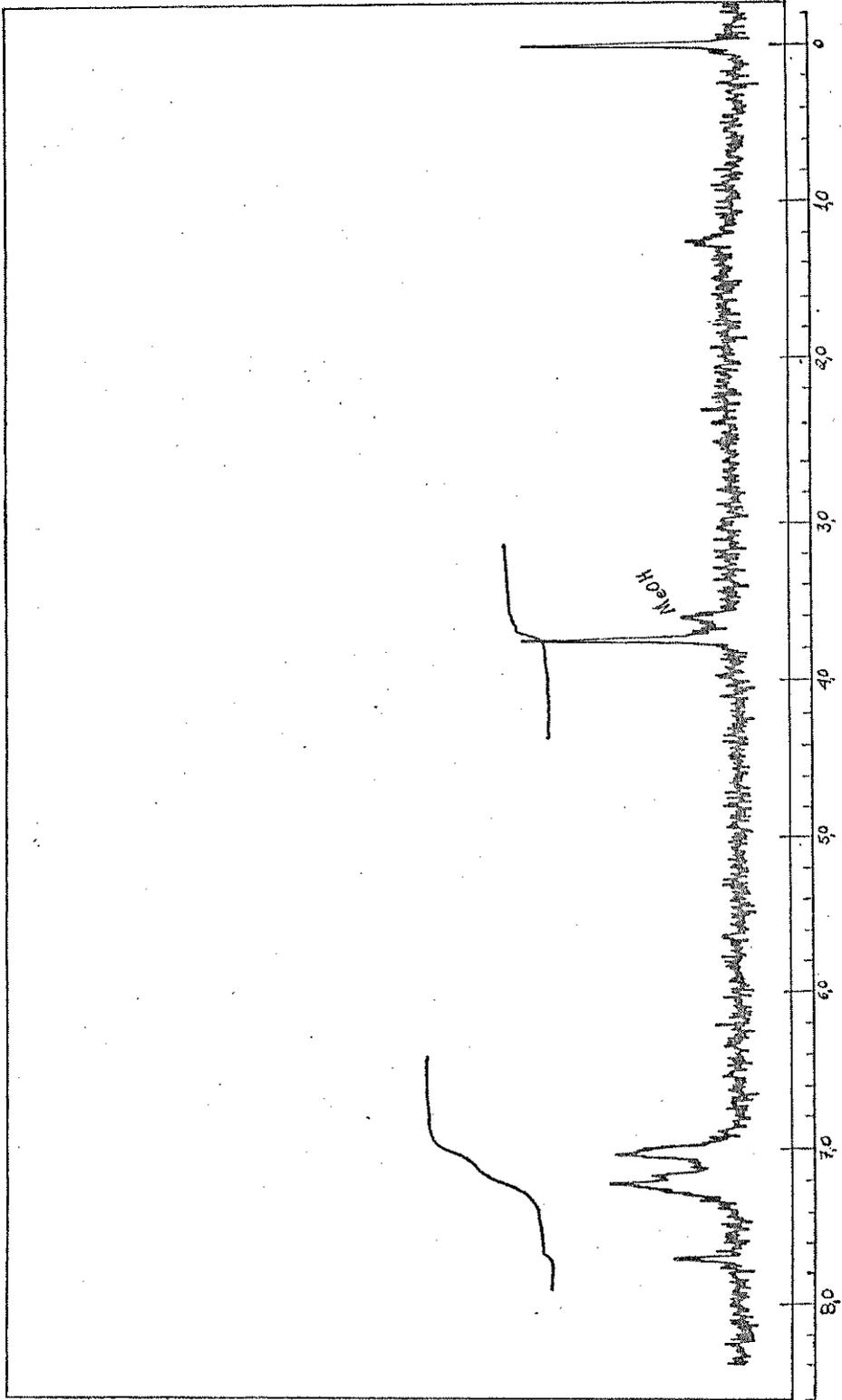
Espectro nº 9 - IV (KBr) do heterocíclico 1,5-dihidro-4H-pirrol-4-ona (68).



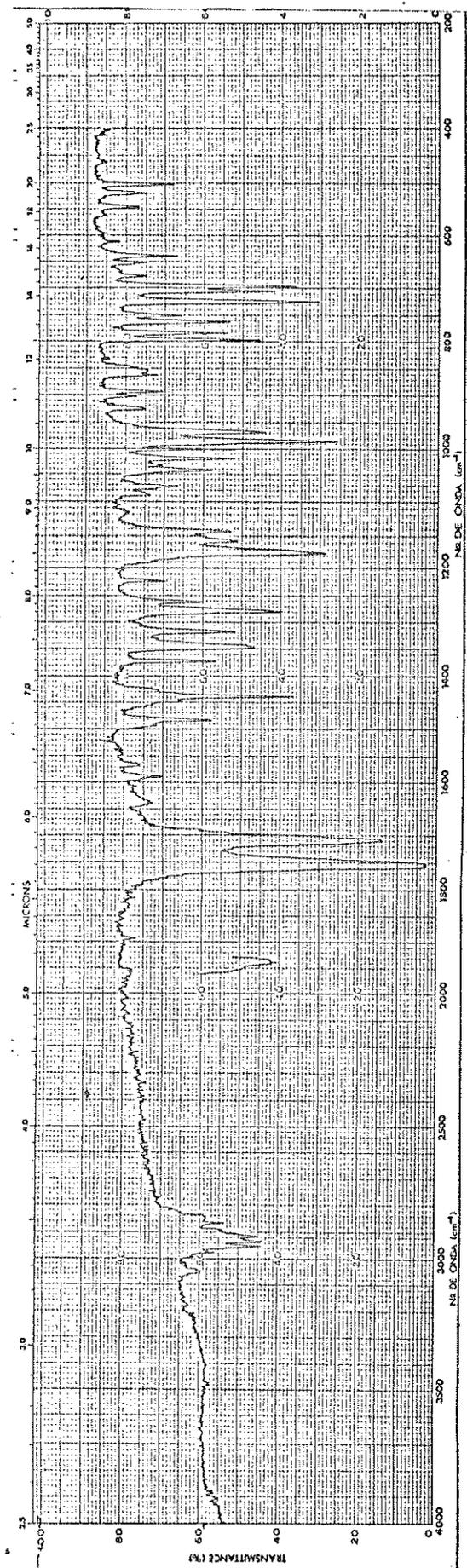
Espectro nº 9 - RMP (CDCl<sub>3</sub>) do heterocíclico 1,5-dihidro-4H-pirrol-4-ona (68).



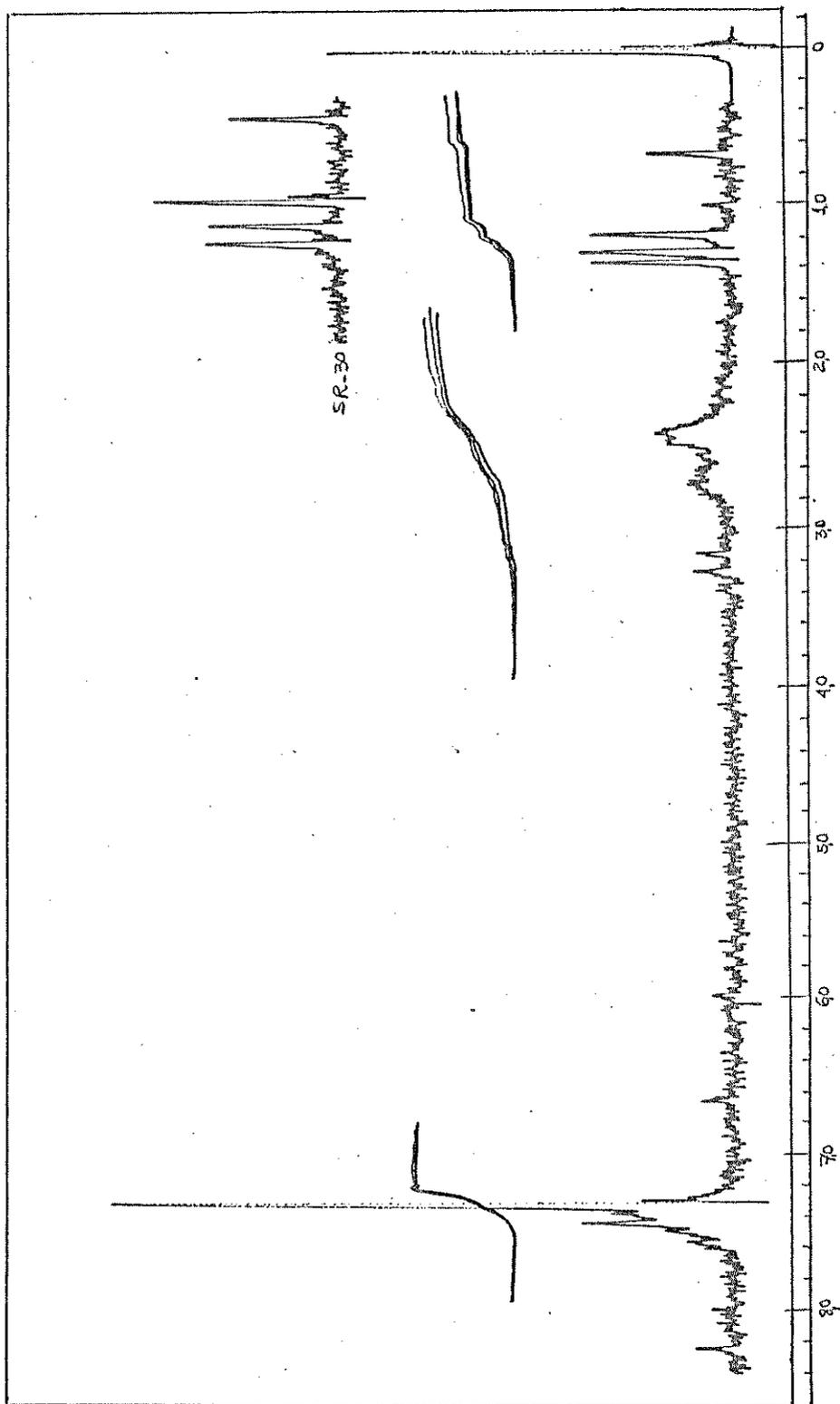
Espectro nº 10 - IV (filme) do éster metálico do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (70).



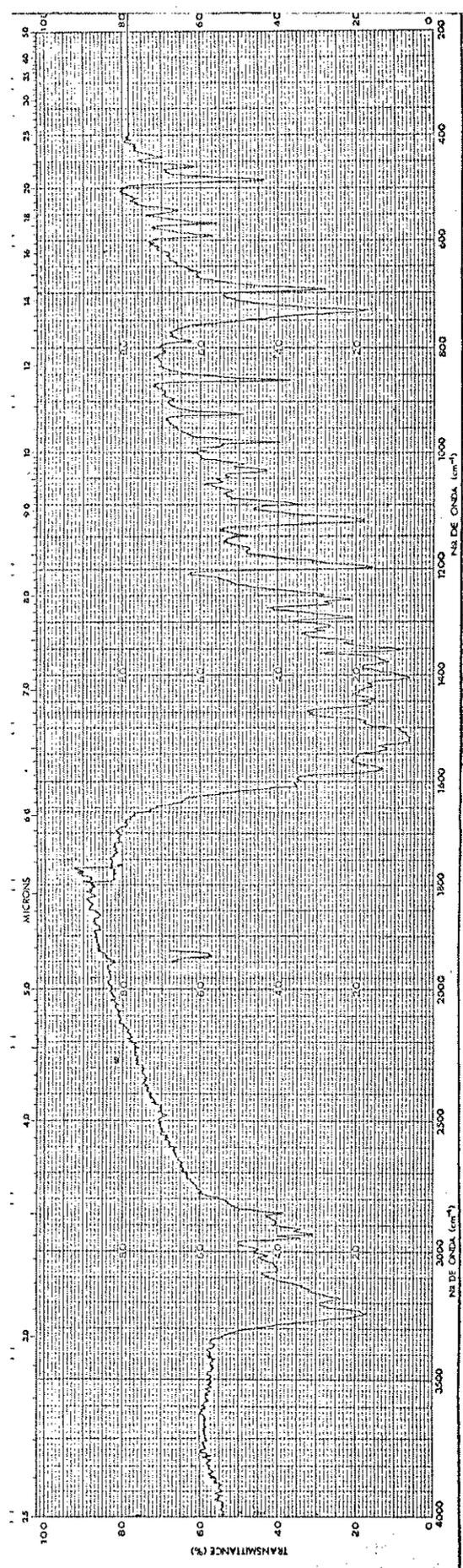
Espectro nº 10 - RMP (CCl<sub>4</sub>) do éster metílico do ácido  $\alpha$ -fenil-trans-cinâmico (70).



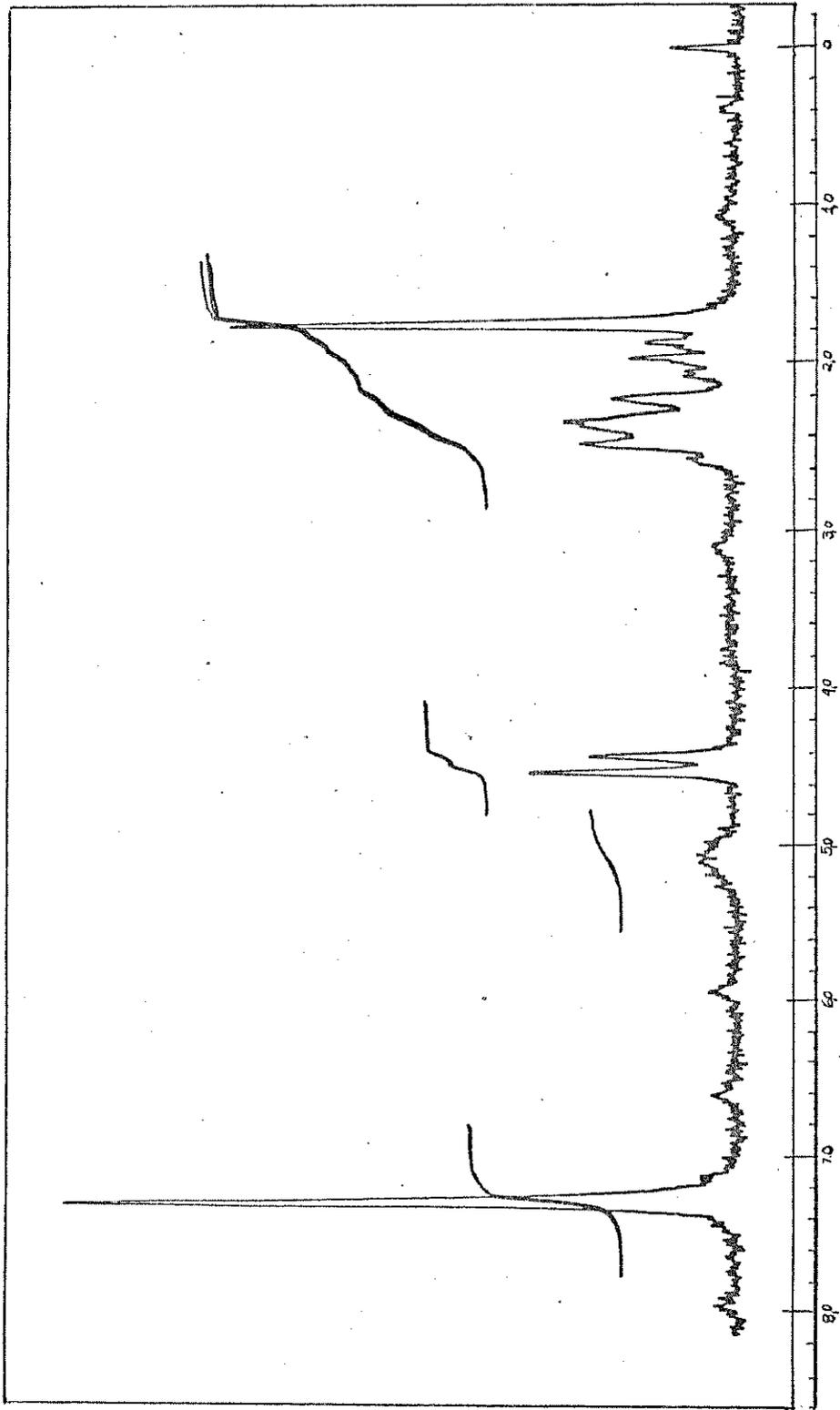
Espectro nº 11 - IV (KBr) da lactona (72).



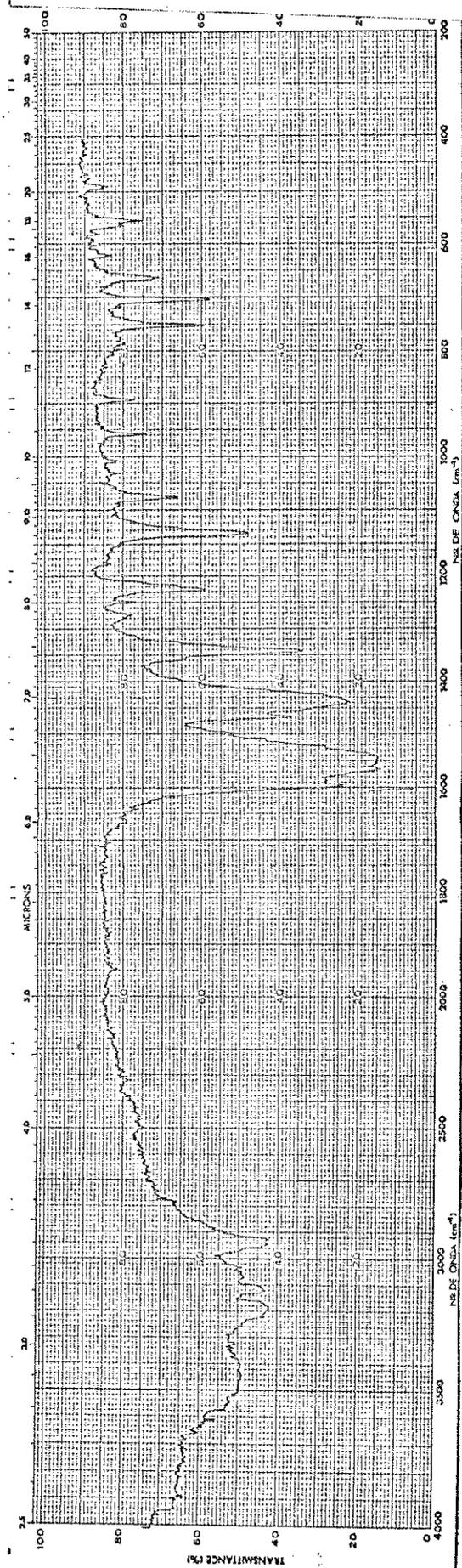
Espectro nº 11 - RMP (CF<sub>3</sub>COOH) da lactona (72).



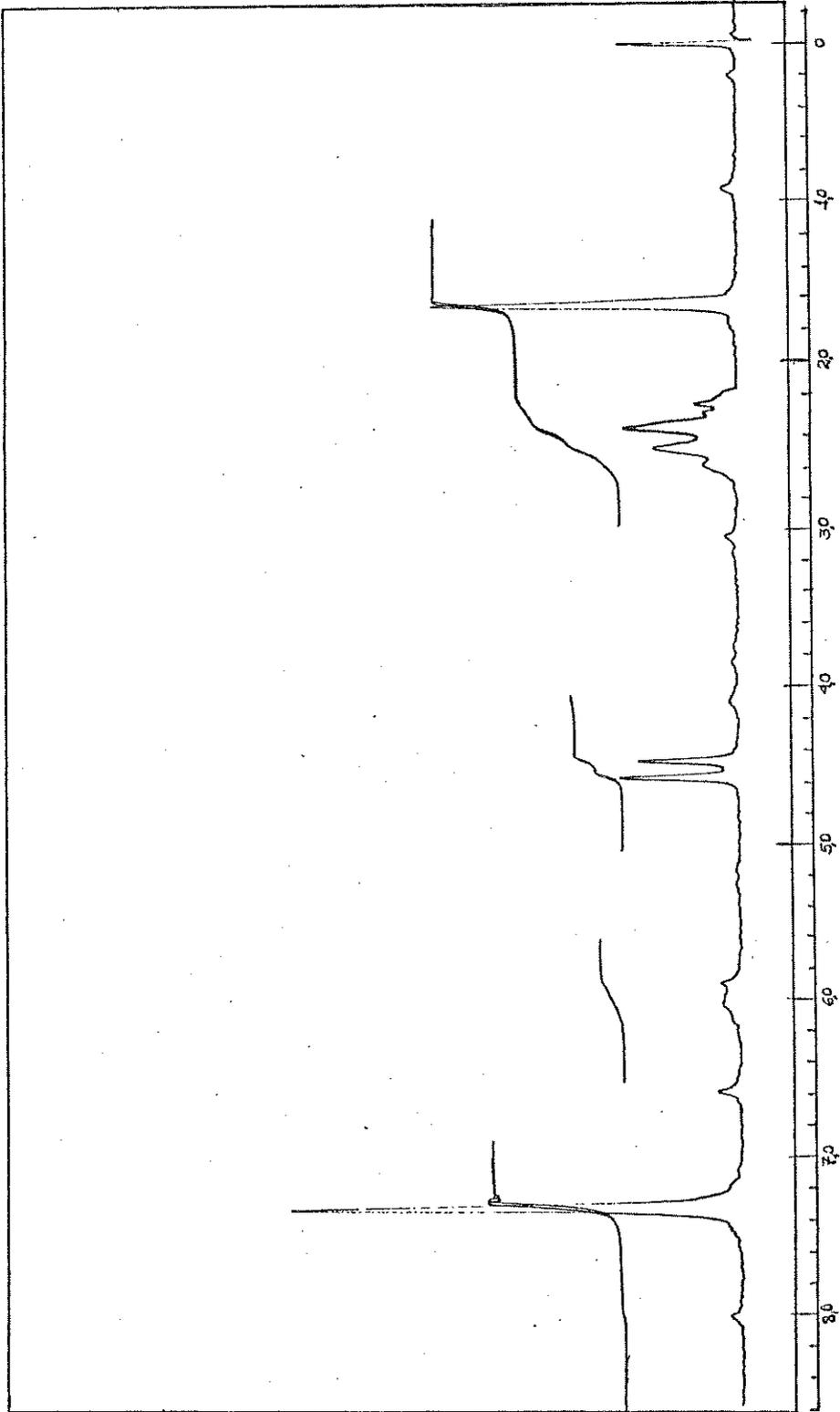
Espectro nº 12 - IV (KBr) da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73).



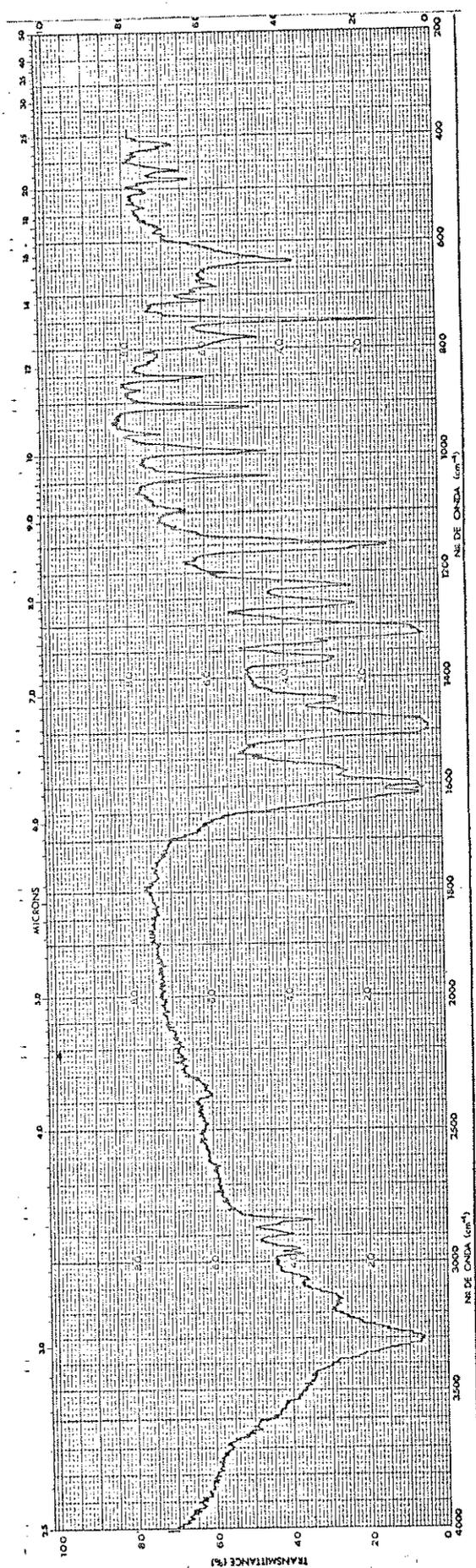
Espectro nº 12 - RMP (CDCl<sub>3</sub>) da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclohexen-1-ona (73).



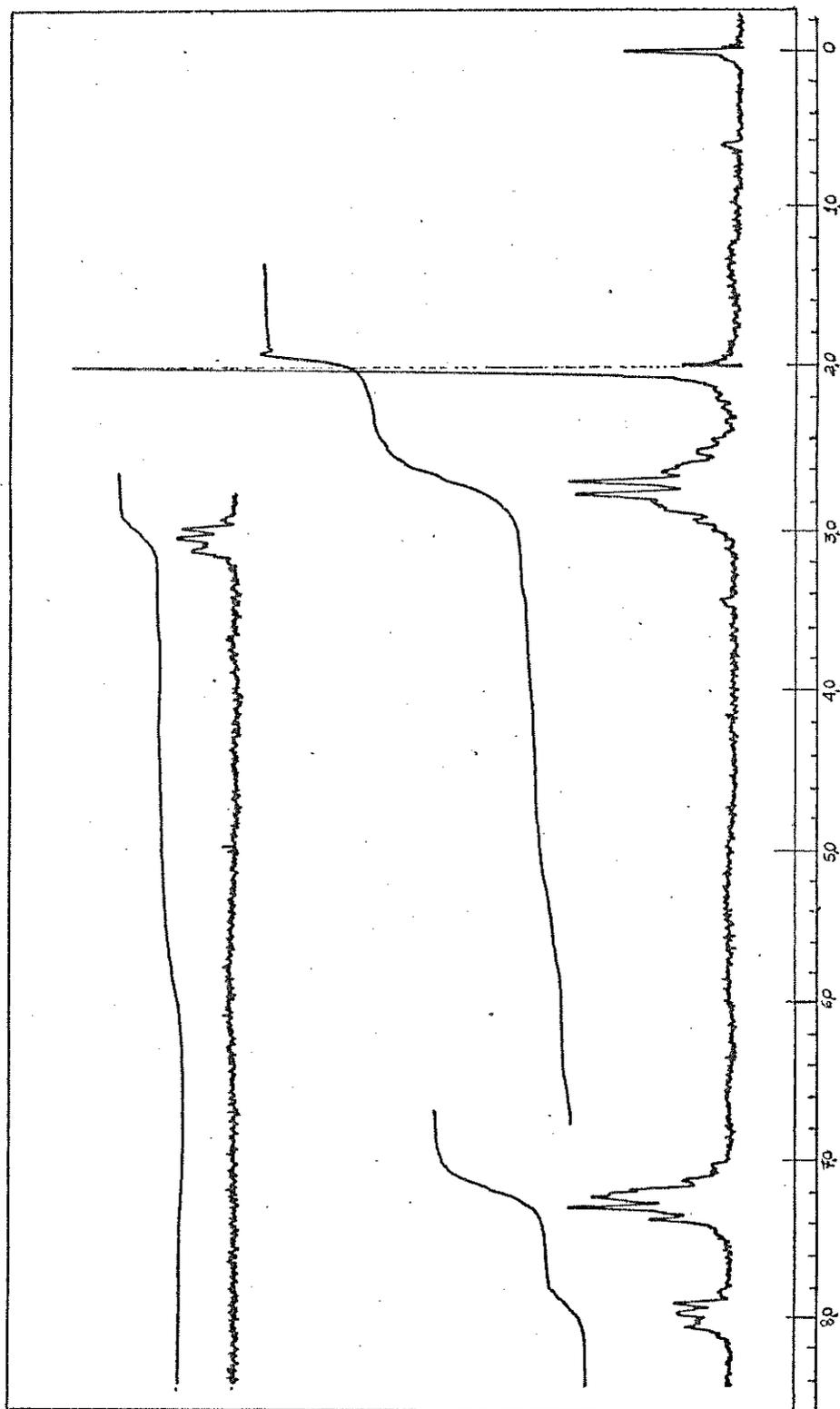
Espectro nº 13 - IV (KBr) da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74).



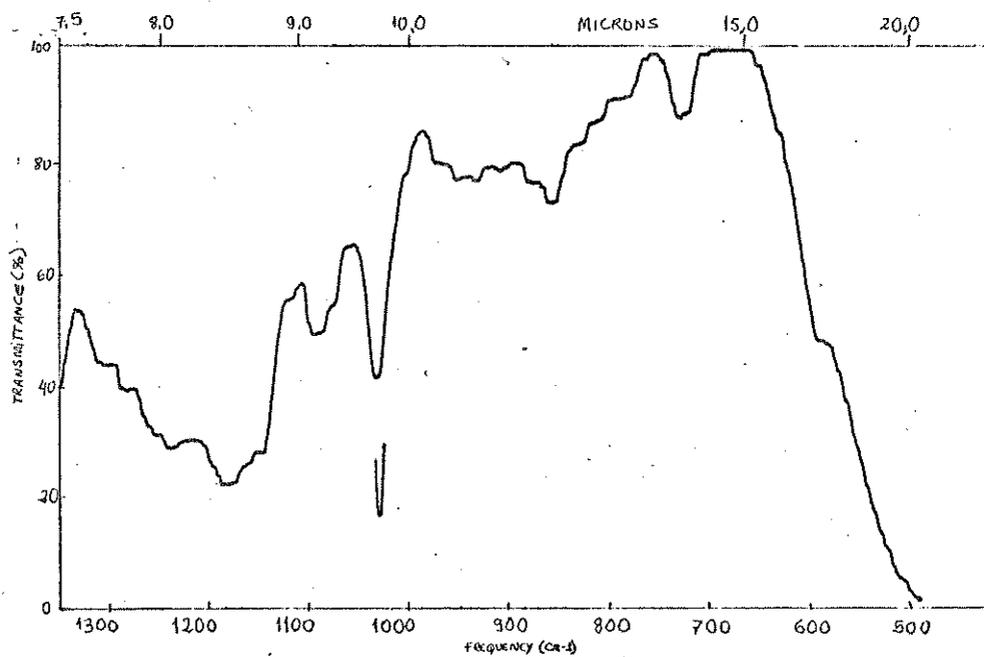
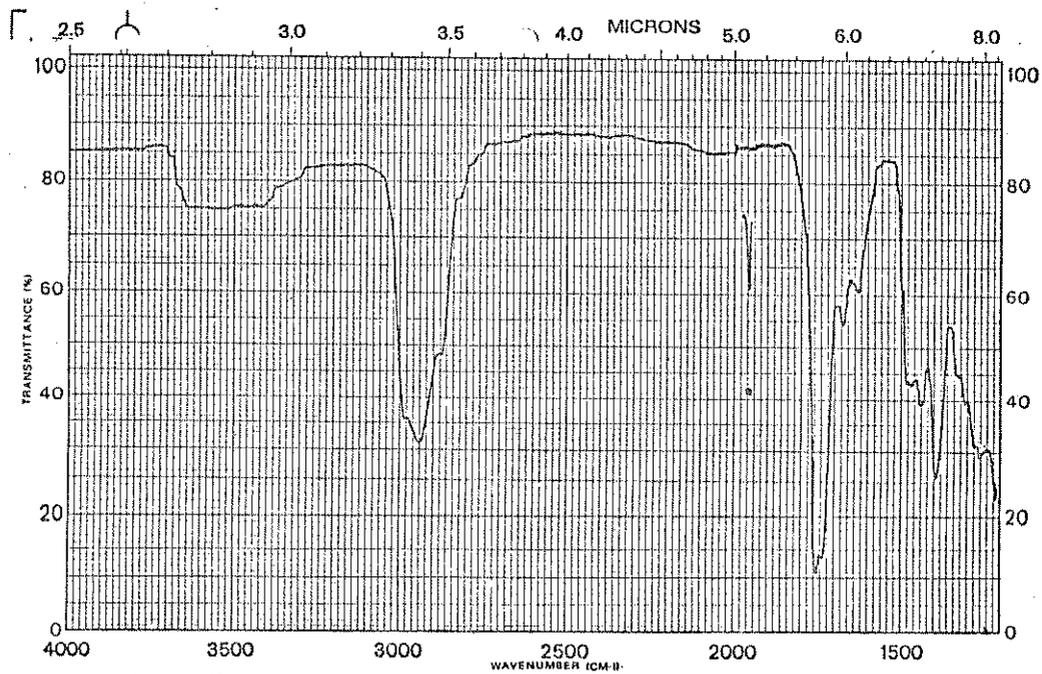
Espectro nº 13 - RMP ( $\text{CDCl}_3$ ) da 3-benzilamino, 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (74).



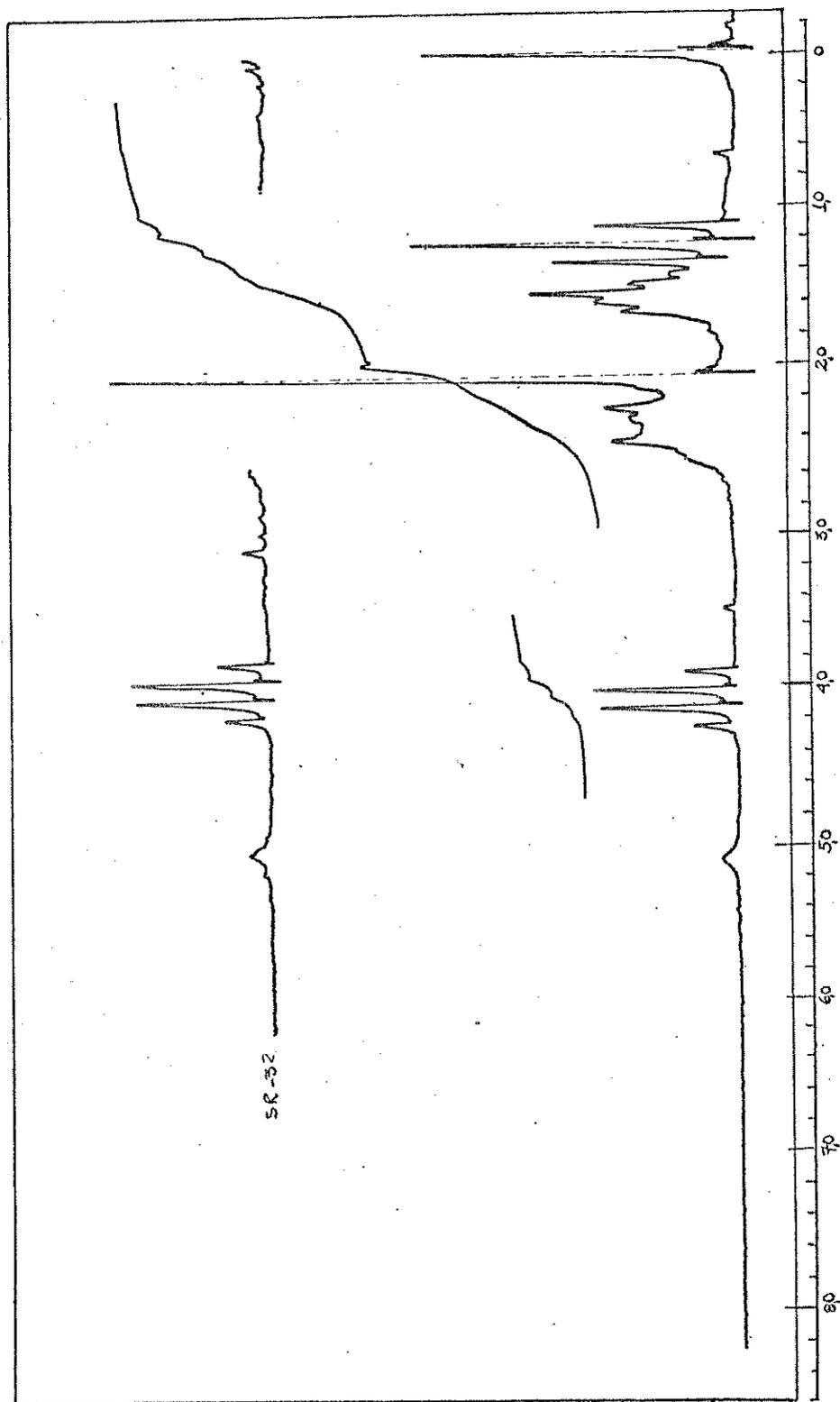
Espectro nº 14 - IV (KBr) da 3,4-diidro-1(2H)-naphthalenona, 2-(1-aminoetilideno) (75).



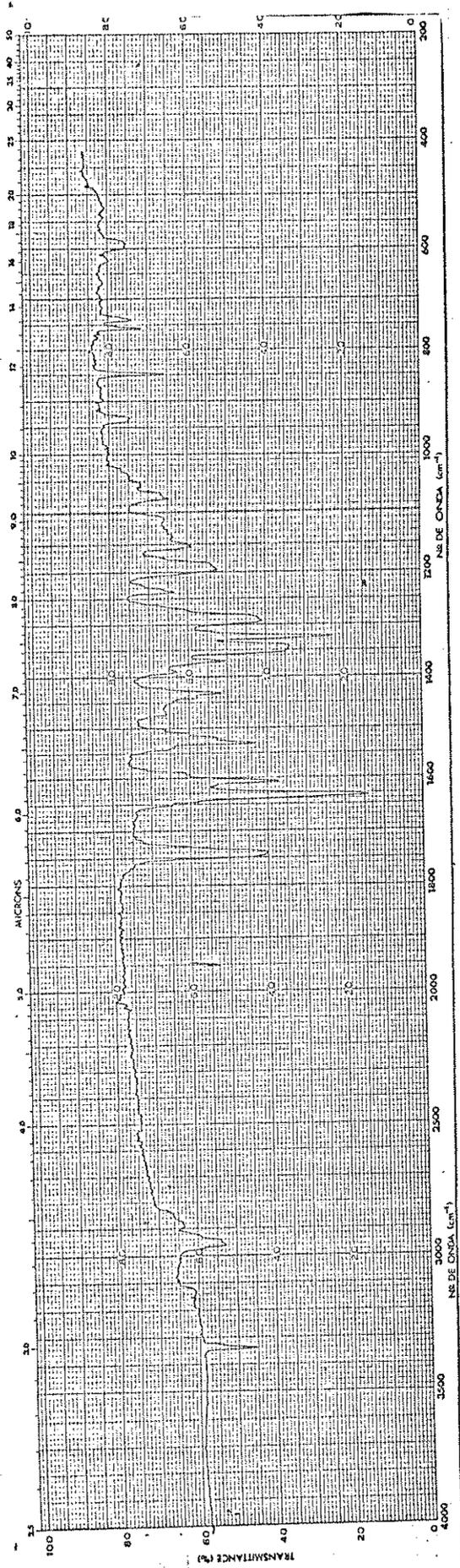
Espectro nº 14 - RMP ( $\text{CDCl}_3$ ) da 3,4-dihidro-1(2H)-naphthalenona, 2-(1-aminoetilideno) (75).



Espectro nº 15 - IV (filme) do 5-acetil, pentanoato de etila (77).



Espectro nº 15 - RMP ( $\text{CCl}_4$ ) do 5-acetil, pentanoato de etila (77).



Espectro nº 16 - IV (KBr) da hidrazona (78).