UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SELENOFOSFORANAS E SELENOFOSFONATOS: PREPARAÇÃO E REATIVIDADE. SELENETOS VINÍLICOS

JOÃO VALDIR COMASSETO

TESE DE DOUTORAMENTO

Prof. NICOLA PETRAGNANI

ORIENTADOR

SÃO PAULO

1978

Os intransigentes e simplórios
Não suportam, é claro, nossas dúvidas.
O mundo é superfície, explicam simplesmente,
E um disparate a lenda dos abismos.

HERMANN HESSE

Ao Professor NICOLA, meu reconhecimento pela confiança e pela liberdade com que me permitiu desenvolver este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. PAUL BAKER e seus colaboradores, pela gentileza com que nos receberam, registrando os espectros de rmp a 100 MHz apresentados neste trabalho.

Ao Sr. JOSÉ INÁCIO BERTANHA, do Laboratório de Meios Auxiliares da Universidade Federal de São Carlos, pela execução dos desenhos.

À CAPES, BNDE e à NAS, pela ajuda financeira.

ABREVIAÇÕES

rmp	ressonância magnética protônica
iv	infravermelho
cgl	cromatografia gás-líquido
pf	ponto de fusão
pe	ponto de ebulição
LDA	diisopropil amideto de lítio
HMPA	hexametilfosforamida
DME	dimetoxietano
DMF	dimetilformamida
THF	tetrahidro-furano
LAH	hidreto de lítio e alumínio
n-BuLi	butil lítio normal

Para indicar a configuração das olefinas usaremos os símbolos Z (zusammen) e E (entgegen) conforme normas da IUPAC - [22, 47].

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho reúne os resultados experimentais obtidos durante nossa permanência no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, no período compreendido entre agosto de 1973 a agosto de 1977.

Na primeira parte desta tese fazemos um resumo de nossa dissertação de mestrado, apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo em março de 1975. O objetivo dessa dissertação foi o estudo de espécies pentacoordenadas do telúrio(IV), pouco descritas na literatura. Nesse trabalho foram preparados compostos de fórmula geral $\left[Y^{+}\right]\left[ArTeX_4^{-}\right]$, tendo sido estudadas suas propriedades químicas e espectrais, interessantes no sentido da elucidação da estereoquímica dos elementos de não transição.

Na segunda parte da tese apresentamos estudos sistemáticos que visam a obtenção de selenetos vinílicos. Quando iniciamos este estudo apenas um método de preparação de selenetos vinílicos era encontrado na literatura. Neste trabalho desenvolvemos três métodos de preparação desta classe de compostos e iniciamos o estudo para sua aplicação sintética.

Com relação à aplicação de compostos orgânicos do selênio em síntese orgânica, cumpre-nos salientar que, no início de nossos estudos (1973), este ramo da química orgânica era considerado por

muitos como mera curiosidade química ou mesmo um "exercício fútil". No entanto, em poucos anos, os compostos orgânicos do selênio se transformaram em valiosos intermediários sintéticos, aparecendo constantemente na literatura química novas aplicações desses compostos como "synthons", tanto que já se faz necessária uma revisão bibliográfica sobre esse particular.

Por outro lado, descobriu-se ser o selênio um elemento vital do metabolismo animal, existindo inúmeros estudos sobre a atividade biológica de compostos orgânicos e inorgânicos do selênio [56].

Portanto, qualquer esforço visando a introdução do selênio em uma molécula orgânica é plenamente justificado, e aquilo que era considerado um "exercício fútil" passou a ser a experiência valiosa que serviu de base para o desenvolvimento atual deste ramo da química.

ÍNDICE

pg.

- Resumo 01
- Abstract 03

PRIMEIRA PARTE

Tetrahalogenoarilteluratos (IV)

- Sobre a preparação de complexos penta coordenados do telúrio (IV) 06
- Sobre a estrutura dos ânions complexos do telúrio (IV). 09
- Figura 1 13
- Figura 2 14
- Bibliografia 15

SEGUNDA PARTE

Selenetos Vinílicos

CAPÍTULO I

- Introdução 19

CAPÍTULO II

- Reações de Wittig

A - Fosforanas 23

pg.

B - Reação entre fosforanas e compostos carbonílicos - Reação de Wittig 25

C - Transilidação 30

CAPÍTULO III

- Reação de Wittig entre selenofosforanas e compostos - carbonílicos 33

CAPÍTULO IV

- Resultados e discussão

A - Reação de (fenilseleno)fosforanas com cetonas ... 38

1. Reação do enolato da ciclohexanona com sal de (fenilseleno)fosfônio 40
2. Reação da α-(fenilseleno)ciclohexanona com metilenotrifenilfosforana 40
3. Tratamento da mistura de reação entre (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana e 3-pentanona - com iodeto de metila 41

B - Reação de (fenilseleno)fosforanas com esteres e compostos β-dicarbonílicos 46

C - Reação de Horner-Emmons entre (fenilseleno)fosfonatos e compostos carbonílicos 51

pg.

D - Selenetos vinílicos a partir de acetilenos.

1. Adição de selenofenol a acetilenos: Selenetos vinílicos Z 60

2. Redução de (fenilseleno)acetilenos: Selenetos vinílicos E 67

E - Hidrólise de selenetos vinílicos: Cetonas 71

F - Determinação da configuração dos selenetos vinílicos

1. rmp de selenetos vinílicos dissubstituídos de - configuração E 72

2. rmp de selenetos vinílicos dissubstituídos de - configuração Z 76

3. Selenetos vinílicos trissubstituído 81

CAPÍTULO V

- Estereoquímica da Reação de Wittig e Horner-Emmons 86

A - Fosforanas estabilizadas 91

1. Em solvente apolar e na ausência de sais de lítio: predominância do isômero E 91

2. Em solvente apolar e na presença de sais de lítio ou em solvente polar prótico: aumenta a percentagem de isômero Z 98

3. Em solvente polar aprótico: baixa seletividade, mas predominantemente E 102

pg.

B -Fosforanas não estabilizadas 103

C -Estereoquímica da reação de Wittig modificada (reação de Horner-Emmons)..... 109

CAPÍTULO VI

- Estereoquímica da reação de Wittig e Horner-Emmons entre (fenilseleno)fosforanas e aldeídos 115

A - Reação de Wittig 115

1. Reação na ausência de sais de lítio em solvente apolar

a. Aldeídos alifáticos: maior quantidade de olefina E 117

b. Aldeídos aromáticos: maior quantidade de olefina Z, mas com baixa seletividade 118

2. Reação na presença de sais de lítio 119

a. Aldeídos alifáticos: ausência de estereoseletividade 119

b. Aldeídos aromáticos: maior quantidade de isômero E, mas com baixa seletividade 120

3. Reação de benzaldeído em HMPA na presença de - sais de lítio: elevada seletividade com relação ao isômero Z 121

pg.

D - Reação de Horner-Emmons 122

PARTE EXPERIMENTAL

- 1. Introdução 125
- 2. Matérias primas (geral) 128

I - Reação de Wittig entre (fenilseno)fosforanas e compostos carbonílicos .

A - Preparação das matérias primas.

1. Fenil(bromometil)seleneto .

a. A partir de selenofenóxido de sódio e dibromometano 129

b. A partir de brometo de fenilselenenila e diazometano 130

2. Fenil(1-bromoetil)seleneto

a. Tentativas de obtenção a partir de 1,1--dihalogenoetano e selenofenóxido de sódio 131

b. A partir de brometo de fenilselenenila e diazoetano 131

3. Brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio 132

4. Brometo de (fenilseleno)etiltrifenilfosfô-

pg.

nio 132

B - Reação de (fenilseleno)fosforanas com aldeídos: selenetos vinílicos.

1. Via transilidação 133

2. A partir de sais de (fenilseleno)fosfônio 134

3. Preparação de butil-fenilseleneto 135

C - Reação de (fenilseleno)fosforanas com cetonas: α-(fenilseleno)cetonas .

1. Via transilidação 136

2. A partir do sal de (fenilseleno)fosfônio 137

3. Provas do mecanismo.

a. Reação do enolato da acetofenona com brometo de metiltrifenilfosfônio: 2-fenilpropeno 137

b. α(fenilseleno)ciclohexanona a partir de ciclohexanona 138

c. Reação do enolato da ciclohexanona com brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio 139

d. Tratamento da mistura de reação entre (fenilseleno)metiltrifenilfosforana e dietilcetona com CH_3I: formação de 2-metil-3-(fenilseleno)-3-pentanona 140

pg.

D - Reação de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana - com acetato de etila 141

E - Reação de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana - com compostos β-dicarbonílicos .

1. Reação efetuada em THF 142

2. Reação efetuada em HMPA 142

3. Preparação de amostras autênticas de α-fenilseleno derivados de compostos β-dicarbonílicos .. 143

II - Reação de Horner-Emmons entre (fenilseleno) fosfonatos e compostos carbonílicos.

A - Preparação das matérias primas.

1. (fenilseleno)metildietilfosfonato 145

2. Alquilação do (fenilseleno)metildietilfosfonato 146

3. (fenilseleno)difenilbenzilfosfinóxido 147

4. Seleneto de bis-(dietilfosfometila) 147

B - Reação de (fenilseleno)fosfonatos com compostos carbonílicos: selenetos vinílicos.

1. Usando hidreto de sódio como base 148

2. Usando butil lítio como base 149

pg.

3. Seleneto de bis-(β-estirila) 149

4. Tentativa de reação entre (fenilseleno) benzildifenilfosfinóxido e benzaldeído 150

C - Hidrólise de 1-fenil-2-(fenilseleno)1-buteno: 1-fenil-3-pentanona.

1. hidrólise efetuada com ácido trifluoroacético . 151

2. hidrólise efetuada com cloreto de mercúrio 151

III - Selenetos vinílicos a partir de acetilenos.

A - Preparação de acetilenos dissubstituídos 153

B - Adição de selenofenol a acetilenos

1. (fenilseleno)estireno Z 154

2. Adição de selenofenol a acetilenos mono- e dissubstituídos 154

C - Preparação de (fenilseleno)acetilenos 155

D - Redução de (fenilseleno)acetilenos: Selenetos vinílicos E 156

ESPECTROS DE rmp E iv 157

BIBLIOGRAFIA 190

ESQUEMAS

esquema 1 89

esquema 2 93

pg.

esquema 3 99

esquema 4 109

FIGURAS

Figura 1-24
Figura 2-73
Figura 3-75
Figura 4-77
Figura 5-78
Figura 5-80
figura 7-83
figura 8-84
figura 9-85
figura 10-87
figura 11-92
figura 12-94
figura 13-95
figura 14-103
figura 15-104
figura 16-105
figura 17-105
figura 18-106
figura 19-107
figura 20-110
figura 21-113
figura 22-118
figura 23-120
figura 24-123
figura 25-123

TABELAS pg.

TABELA I 36

TABELA II 43

	pg.
TABELA III	50
TABELA IV	54
TABELA V	56
TABELA VI	64
TABELA VII	65
TABELA VIII	69
TABELA IX	70
TABELA X	100
TABELA XI	101
TABELA XII	111
TABELA XIII	112
TABELA XIV	116
TABELA XV	122

RESUMO

Tetrahalogenoarilteluratos (IV) foram preparados e suas propriedades químicas e espectrais estudadas. Com base nos espectros Raman e infravermelho foi sugerida a estrutura piramidal quadrada para o ânion complexo.

A reação de Wittig entre (fenilseleno)fosforanas e compostos carbonílicos foi investigada. A reação com cetonas, β-dicetonas e β-ceto-ésteres, ao invés do produto normal de uma reação de Wittig, forneceu compostos carbonílicos α-fenilseleno substituidos. O mecanismo desta reação foi estudado.

$$\phi_3P{=}CRSe\phi + -\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2R' \xrightarrow{LiBr} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)R' + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2R\right] Br^-$$

(Fenilseleno)fosfonatos substituidos foram preparados - por alquilação do (fenilseleno)metildietilfosfonato, obtido pela reação entre selenofenóxido de sódio e iodometildietilfosfonato.

$$(EtO)_2P(O)CH_2I \xrightarrow{\phi SeNa} (EtO)_2P(O)CH_2Se\phi \xrightarrow[2)\ RX]{1)\ BuLi/-78^o} (EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R$$

Reação do carbânion (fenilseleno)fosfonato com compostos carbonílicos forneceu os selenetos vinílicos esperados com bons rendimentos.

$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R \xrightarrow[2)\ R'R''CO]{1)\ base} R'R''C{=}C(Se\phi)R$$

Estudou-se a influência do solvente e da presença de sais de lítio no decurso estérico das reações de (fenilseleno)fosforanas e fosfonatos com aldeídos. Foi realizado um estudo crítico dos modelos propostos na literatura para explicar o decurso estérico das reações de Wittig e Horner Emmons.

Investigou-se a adição de selenofenol a acetilenos. À temperatura ambiente formou-se exclusivamente o isômero Z, à temperatura elevada (130°) formou-se uma mistura de estereoisômeros.

$$R'C{\equiv}CR \xrightarrow{\phi SeH} R'CH{=}C(Se\phi)R$$

Redução de (fenilseleno)acetilenos, preparados a partir dos acetiletos de lítio correspondentes e brometo de fenilselenenila, forneceu selenetos vinílicos de configuração E.

$$R'C{\equiv}CH \xrightarrow[2)\ \phi SeBr]{1)\ n\text{-}BuLi} R'C{\equiv}CSe\phi \xrightarrow{LAH} R'CH{=}CHSe\phi$$

Selenetos vinílicos nos quais $R \neq H$ são hidrolisados facilmente, usando-se ácido trifluoroacético ou cloreto de mercúrio em acetonitrila e água, fornecendo as cetonas correspondentes com bons rendimentos.

$$R'R''C{=}C(Se\phi)R \xrightarrow[HgCl_2/CH_3CN/H_2O]{CF_3COOH\ \text{ou}} R'R''CHCOR$$

ABSTRACT

Tetrahalogenoariltelurates (IV) were prepared and their chemical and spectral properties studied. On the basis of Raman and infrared spectral data, the square pyramidal structure was suggested for the complex anion.

The Wittig reaction between (phenylseleno)phosphoranes and carbonyl compounds was investigated. The reaction with ketones, β-diketones and β-ketoesters furnished the α-phenylseleno substituted carbonyl compound instead of the normal Wittig product. The mechanism of this reaction was studied.

$$\phi_3P{=}C(Se\phi)R + -\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2R' \xrightarrow{LiBr} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)R' + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2R\right] \quad Br^-$$

Substituted (phenylseleno)phosphonates were prepared by alkylation of (phenylseleno)methyldiethylphosphonate, the latter obtained by reaction of sodium selenophenoxide with iodomethyldiethylphosphonate.

$$(EtO)_2P(O)CH_2I \xrightarrow{\phi SeNa} (EtO)_2P(O)CH_2Se\phi \xrightarrow[2)\ RX]{1)\ BuLi/-78^{o}}$$

$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R$$

Reaction of the (phenylseleno)phosphonate carbanion with carbonyl compounds furnished the expected vinylic selenides in good

yield.

$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R \xrightarrow[2)R'R''CO]{1)base} R'R''C{=}C(Se\phi)R$$

The influence of the solvent and the presence of lithium salts on the steric course of the reaction of (phenylseleno)-phosphoranes and phosphonates with aldehydes was investigated. The results were analysed in accord with the models proposed in the literature to explain the steric course of the Wittig and Horner-Emmons reactions.

The addition of selenophenol to acetylenes was investigated. At room temperature there was exclusive formation of the Z isomer; at high temperatures (130°) a mixture of stereoisomers was formed.

$$R'C{\equiv}CR \xrightarrow{\phi SeH} R'CH{=}C(Se\phi)R$$

Reduction of (phenylseleno)acetylenes, prepared from the corresponding lithium acetylides and phenylselenenyl bromide, furnished vinylic selenides with the E configuration.

$$R'C{\equiv}CH \xrightarrow[2)\phi SeBr]{1)BuLi} R'C{\equiv}CSe\phi \xrightarrow{LAH} R'CH{=}CHSe\phi$$

Vinylic selenides with R≠H are easily hydrolised using trifluoroacetic acid or mercuric chloride in aqueous acetonitrile, furnishing the corresponding ketones in good yields.

$$R'R''C{=}C(Se\phi)R \xrightarrow[HgCl_2/CH_3CN/H_2O]{CF_3COOH \text{ or}} R'R''CHCOR$$

PRIMEIRA PARTE

TETRAHALOGENOARILTELURATOS (IV)

SOBRE A PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS PENTACOORDENADOS DO TELÚRIO (IV)

Complexos pentacoordenados do telúrio, ao contrário das espécies hexacoordenadas [21], são muito pouco conhecidos. Os pentafluoroteluratos (IV), são conhecidos desde o início do século [21], sendo os mais estáveis [18]. Complexos aniônicos, contendo cloro, bromo ou iodo como ligantes foram preparados apenas recentemente [10], [17, 25, 26, 27]. Embora Aynsley e col. tenham relatado sua preparação e caracterização em 1957 [2,3], em trabalho posterior [4] os autores ratificam seus resultados, afirmando que as espécies por eles obtidas eram hexa- e não pentacoordenadas.

Ao contrário das espécies pentacoordenadas contendo apenas halogênio, complexos aniônicos contendo um radical orgânico como ligante são estáveis. O primeiro exemplo dessa classe a ser preparado foi o tetraiodometiltelurato de trimetiltelurônio [31], identificado como tal em 1927 [11]. Em 1967 sua estrutura total foi determinada por difração de raios X [13].

Os estudos dessas espécies aniônicas ficou sem prosseguimento até recentemente, quando, em trabalhos sistemáticos realizados em nosso laboratório, foram preparados complexos derivados de trihaletos de ariltelúrio [9, 28, 29, 30].

Os trihaletos de ariltelúrio, ao contrário de seus análogos alifáticos, são relativamente estáveis. Isso despertou interesse no sentido da preparação de complexos aniônicos pentacoordenados deriva

dos desses haletos, de fácil obtenção e de interesse estrutural considerável.

Nesses trabalhos foram preparados vários tetrahalogenoaril-teluratos (IV) de fórmula geral

$$[Y^+][ArTeX_4^-]$$

Ar-	X	Y^+	Ref.
C_6H_5-	Cl Br	ϕ_3P^+R, ϕ_3Te^+,	[29, 30]
p-$EtOC_6H_4$-	I	ϕ_3Se^+, ϕ_3S^+, R_4N^+ ϕ_2I^+, ϕ_4As^+	[9, 28]

Os complexos podem ser preparados de várias maneiras:

a) Em solvente orgânico

$$ArTeX_3 + Y^+ X^- \xrightarrow{\text{solvente}} [Y^+][ArTeX_4^-] \quad ;$$

b) Em solução aquosa do ácido halogenídrico correspondente

$$ArTeX_3 + HX \longrightarrow [H^+][ArTeX_4^-] \xrightarrow{Y^+ \quad X^-} [Y^+][ArTeX_4^-] + HX$$

c) Por reação de troca iônica

$$[Y^+][ArTeX_4^-] \xrightarrow{HX'} [Y^+][ArTeX_4^{\bar{I}}] \quad + HX.$$

Provas do caráter iônico dos tetrahalogenoarilteluratos (IV) foram obtidas através de medidas de condutância molar (64,5-91,9 - $ohm^{-1}cm^{2}mol^{-1}$). Os valores se encontram dentro da faixa esperada para eletrólitos 1:1 [14]. Outra maneira de demonstrar o caráter iônico dessas substâncias foi pelo tratamento com resinas de troca iônica, conforme podemos observar no esquema abaixo.

$$[Y^{+}][ArTeX_4^{-}] + [Res^{+}]\ Cl^{-} \xrightarrow{\text{solvente}} [Res^{+}]\ [ArTeX_4^{-}] + Y^{+}\ Cl^{-}$$

$$\downarrow [Y'^{+}]\ X^{-}/\text{solvente}$$

$$[Y'^{+}][ArTeCl_4^{-}] + [Res^{+}]\ X^{-}$$

Por eluição da resina com uma solução do tetrahalogenoariltelurato (IV) obtivemos o sal de -ônio correspondente ao cátion do complexo, ficando o ânion telurato retido na resina. Tratamento da mesma com grande excesso de um sal de -ônio deslocou o ânion sob a forma do tetrahalogenoariltelurato (IV) correspondente.

SOBRE A ESTRUTURA DOS ÂNIONS COMPLEXOS DO TELÚRIO (IV)

Os elementos da família VI b apresentam caráter essencialmente covalente e não metálico, com exceção do polônio e, em menor extensão, do telúrio. A medida em que avançamos na série S, Se, Te, Po, verificamos um aumento na tendência em formar complexos aniônicos. O número de coordenação característico do telúrio é seis. A estrutura dos complexos aniônicos do telúrio com esse número de coordenação desperta grande interesse, visto constituirem, juntamente com o ânion SeX_6^{2-} [8] e $SbBr_6^{2-}$ [1,20], exceção à teoria das repulsões entre os pares de elétrons da camada de valência.

De acordo com essa teoria, a forma de uma molécula ou íon depende basicamente do número de pares de elétrons ligantes ou não ligantes da camada de valência do átomo central, não sendo influenciada consideravelmente pela natureza dos ligantes [15,16].

Desse modo, deveríamos esperar para o íon TeX_6^{2-} uma estrutura octaédrica distorcida, com um par de elétrons num dos vértices [16].

No entanto, todos os estudos sobre o ânion TeX_6^{2-} (X=Cl, Br, I), contrariamente ao esperado, sugerem para o mesmo uma estrura octaédrica regular [1,5,6,8,19,24].

A explicação dada por Gillespie [15] é que, quando temos um número de coordenação elevado e ligantes volumosos, a influência da repulsão entre os mesmos na estereoquímica da molécula se torna pronun

ciada. Os átomos de bromo se encontram muito próximos uns dos outros, forçando desse modo o par de elétrons não ligantes a se acomodar numa camada mais interna. Com isso os ligantes podem se dispor num arranjo regular em torno do átomo de telúrio.

O ânion TeX_5^- com seis pares de elétrons (cinco ligantes e um não ligante) em torno do átomo de telúrio deve possuir um arranjo octaédrico, com o par de elétrons não ligantes num vértice e os ligantes dispostos de modo a formar uma pirâmide de base quadrada.

Apenas recentemente apareceram na literatura dados sobre a estrutura dessas espécies. Espectros vibracionais dos ânions - TeF_5^- [18] , $Te(OH)F_4^-$ [23] , $TeCl_5^-$ [26], [10] , $TeBr_5^-$ [26] , $TeCl_2Br_3^-$ [10, 26] , $TeClBr_4^-$, $TeCl_3Br_2^-$ [26] e $CH_3TeCl_4^-$ [7] são relatados,- mas foi possível atribuir a estrutura piramidal quadrada apenas ao ânion TeF_5^- . Nas outras investigações os resultados não são conclusivos.

Estudos de difração de raios X levaram à conclusão de que os íons $CH_3TeI_4^-$ [13] , e TeF_5^- [12] possuem a forma de pirâmide de base quadrada.

Espera-se que o ânion $ArTeX_4^-$ também apresente essa estrutura, com os halogênios na base e o grupo arila no ápice, resultando uma simetria C_{4v}.

12 modos normais de vibração são esperados para o ânion -

$ArTeX_4^-$ exibindo essa simetria [9]. No entanto, os modos correspondentes ao estiramento ν_1(Te-C)(A_1) e à deformação ν_8(C-Te-X)(E) não foram identificados, devido, talvez, ao fato destas vibrações em frequências baixas originarem absorções ou espalhamentos de fraca intensidade. Dessa maneira, 9 modos normais são esperados. Todos são ativos no Raman, ao passo que apenas 6 são ativos no infravermelho.

Comentaremos os espectros Raman e infravermelho dos tetracloroarilteluratos (IV), dos quais possuimos maior número de dados.

No espectro Raman do composto em solução observamos uma banda fortemente polarizada na região de 286 cm^{-1}. No espectro dos compostos em estado sólido, esta banda aparece na mesma região com intensidade forte, enquanto que no espectro infravermelho ela aparece como um ombro ou como uma banda fraca, podendo ser atribuída ao estiramento simétrico ν_2(Te-Cl)(A_1). Nos ânions com ligante Ar = p-$EtOC_6H_4$- este modo aparece em frequências mais baixas, por volta de 278 cm^{-1}. Salientamos que bandas na região de 283-256 cm^{-1} foram observadas no espectros Raman e infravermelho do ânion $CH_3TeCl_4^-$, sendo a banda em 283 cm^{-1}, do espectro Raman em solução igualmente polarizada [7]. O estiramento antissimétrico ν_7(Te-Cl)(E) é observado no espectro infravermelho na região de -

265 cm^{-1} como uma banda de intensidade média ou forte. No espectro Raman este modo se apresenta como uma banda de intensidade média ou como um ombro e, em alguns casos, não aparece. A banda em 250 cm^{-1} no espectro Raman poderia ser atribuida ao estiramento ν_4 (Te-Cl)(B_1), uma vez que não observamos banda correspondente no espectro infravermelho. O ombro observado em alguns casos no espectro infravermelho poderia ser explicada pela pequena distorção da simetria C_{4v}, causada pelo grupamento aromático axial [23].

Examinando as figuras 1 e 2 notamos a existência de três bandas em frequências baixas, na região de 150 cm^{-1}, 130 cm^{-1} e 95 cm^{-1}. Atribuímos tentativamente estas bandas à deformação Cl-Te-Cl, respectivamente ν_5, ν_6 e ν_3. Estas atribuições foram feitas por analogia às efetuadas para as deformações de ângulo correspondentes no ânion $TeCl_6^{2-}$ [5, 10, 19] e $TeCl_5^-$ [26].

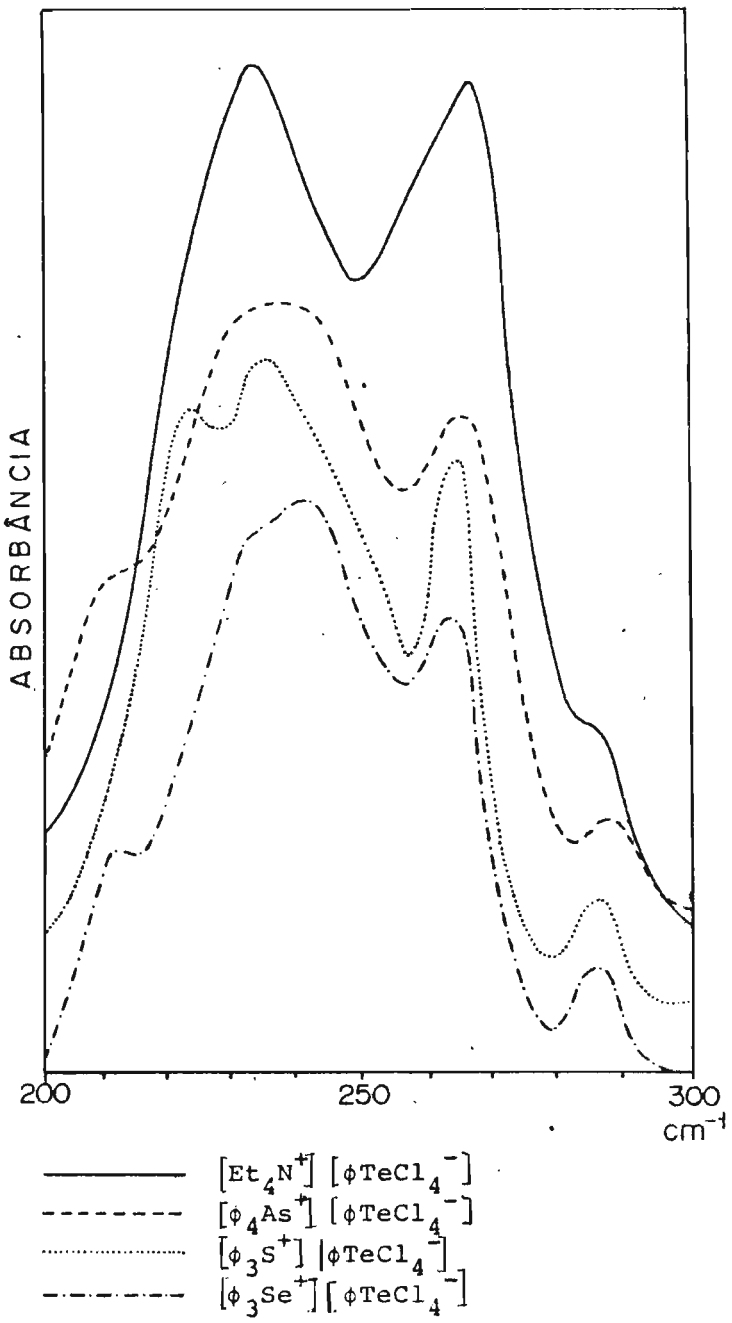


FIGURA 1.

Espectros no infravermelho afastado dos tetracloroaril-teluratos (IV) em estado sólido (ver p 125).

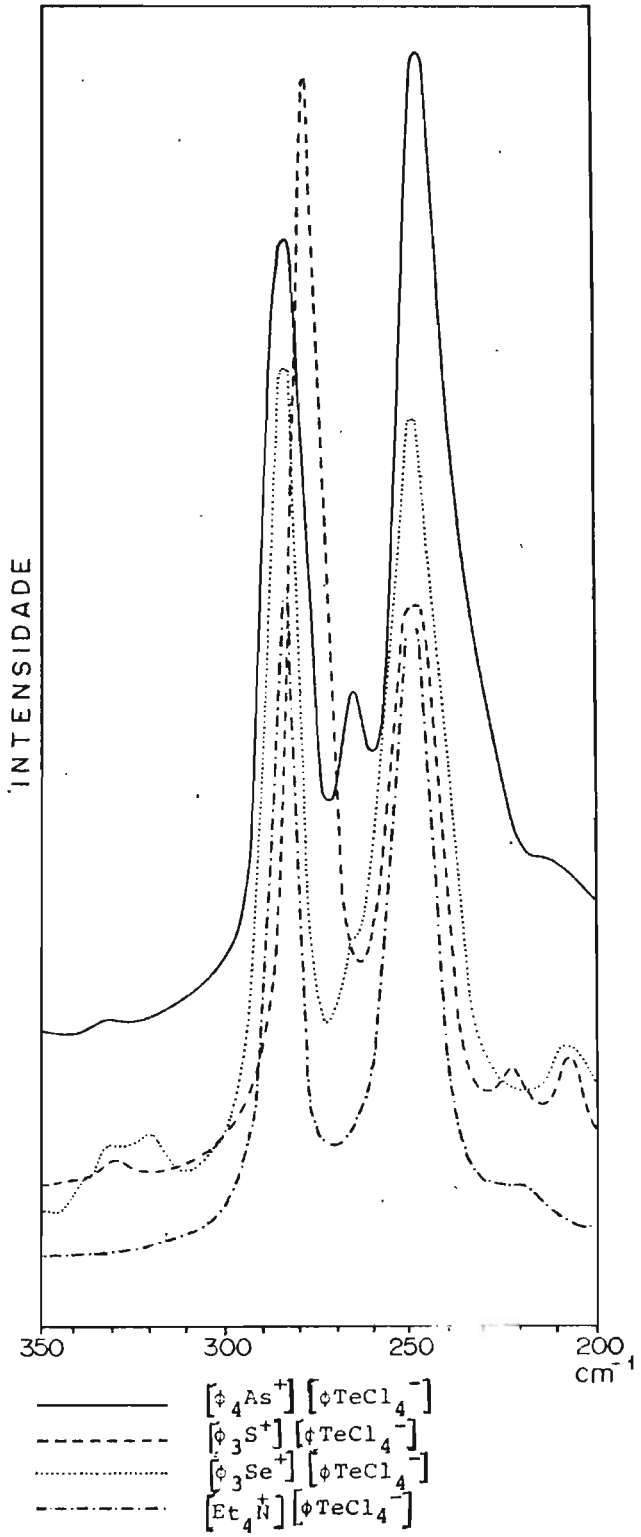


FIGURA 2.

Espectros Raman dos tetracloroarilteluratos (IV) em estado sólido (ver p 125).

BIBLIOGRAFIA

1. Adams, C.J. e Dawns, A.J., Chem. Comm., 1699 (1970).

2. Aynsley, E.E. e Campbell, W.A., J. Chem. Soc., 832 (1957).

3. Aynsley e Hazell, A.C., Chem. and Ind., 611 (1963).

4. Aynsley e Hazell, A.C., Chem. and Ind., 1842 (1963).

5. Barrowcliffe, T., Beattie, I.R., Day, P. e Livingston, K., J. Chem. Soc., (A), 1810 (1967).

6. Beattie, I.R. e Chudszynska, J. Chem. Soc. (A), 984 (1967).

7. Beattie, I.R., Stokes, F.C. e Alexander, E.E., J. Chem. Soc. (Dalton), 465 (1973).

8. Brown, I.D., Canad. J. Chem., 42, 2758 (1964).

9. Comasseto, J.V., "Novas Espécies Aniônicas do Telúrio (IV)", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo, 1975.

10. Creighton, J.A. e Green, J.H., S., J. Chem. Soc. (A), 808 (1968).

11. Drew, H.D.K., J. Chem. Soc., 560 (1929).

12. Edwards, A.J. e Mouty, M.A., J. Chem. Soc. (A), 703 (1969).

13. Einstein, F., Trotter, J. e Williston, C., J. Chem. Soc. (A), 2018 (1967).

14. Geary, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).

15. Gillespie, R.J., J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).

16. Gillespie, R.J., Nyholm, R.S., Quart. Rev., 11, 338 (1957).

17. Goyal, K., Paul, R.C., e Sandhu, S.S., J. Chem. Soc., 323 (1959).

18. Greenwood, N.N., Sarma, A.C., Straughan, B.P., J. Chem. Soc. (A), 1561 (1968).

19. Hendra, P.J. e Jovic, Z., J. Chem. Soc. (A), 600 (1968).

20. Lowton, S.L., Jacobston, R.A., Inorg. Chem., 5, 743 (1966).

21. Mellor, J.W., "A Compreensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. XI, Longmans, London, 1948, p 98 .

22. Milne, J.B. e Moffett, D., Inorg. Chem., 12, 2240 (1973).

23. Milne, J.B. e Moffett, D., Inorg. Chem., 13, 2750 (1974).

24. Nakamura, D., Ito, K. e Kubo, M., J. Ame. Chem. Soc., 84, 163 (1962).

25. Ozin, G.A. e Vander Voet, A., Canad. J. Chem., 49, 704 (1971).

26. Ozin, G.A. e Vander Voet, A., J. Mol. Structure, 13, 435 (1972).

27. Paul, R.C., Chander, K. e Singh, G., J. Indian. Chem. Soc., 35, 869 (1958). C.A. 53, 17746 (1959).

28. Petragnani, N., Comasseto, J.V. e Kawano, Y., J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 607 (1976).

29. Petragnani, N., Torres Castellanos, L., Wynne, K.J. e Maxwell, W., J. Organometal. Chem., 55, 295 (1973).

30. Torres Castellanos, L., "Novas Espécies Aniônicas do Telúrio (IV)", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de - Química da Universidade de São Paulo - São Paulo, 1972.

31. Vernon, R.H., J. Chem. Soc., 86 (1920).

SEGUNDA PARTE

SELENETOS VINÍLICOS

CAPÍTULO I

Introdução

A síntese e as aplicações de selenetos vinílicos foram até agora objeto de poucos estudos.

O primeiro método desenvolvido para a obtenção de selenetos vinílicos foi a adição de selenóis a acetilenos, desenvolvido por Chierici e Montanari em 1956 [27,39].

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{RSeH} RCH{=}C(SeR)R'$$

A seguir outros autores, principalmente os russos, efetuaram um estudo mais completo da reação [4,8,39,40,52,53,118]. Todos os trabalhos relatam a formação preferencial do isômero Z.

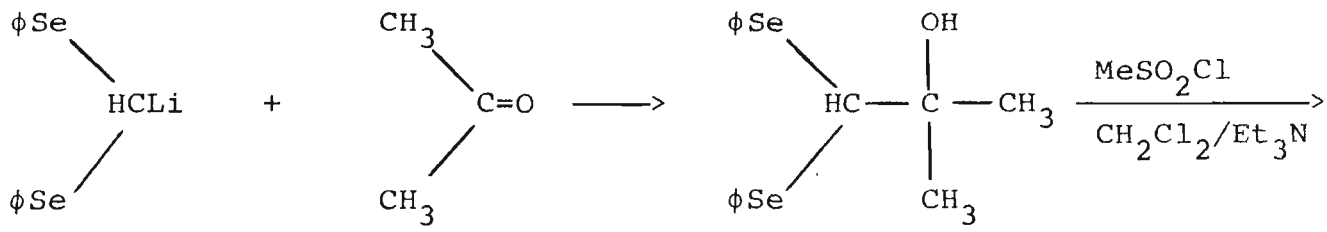
Recentemente quatro novos métodos de preparação de selenetos vinílicos foram descritos.

Alil fenil seleneto, quando aquecido com etóxido de sódio em etanol, rearranja fornecendo 1-propenil fenilseleneto [2,102]. Esta reação era conhecida para sulfetos alílicos [110], tendo sido adaptada para selenetos por Krief e col.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Se\phi \xrightarrow{EtONa/EtOH} CH_3{-}CH{=}CHSe\phi$$

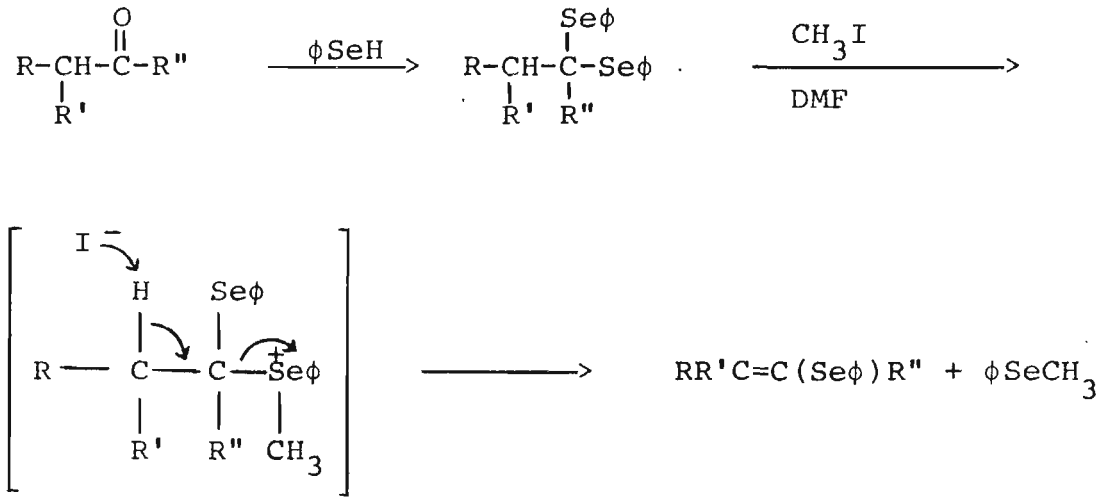
Reich e Chow [81] efetuaram a adição de α-lítio selenetos

a compostos carbonílicos, obtendo α-hidroxiselenetos, os quais são convertidos por eliminação em selenetos vinílicos,

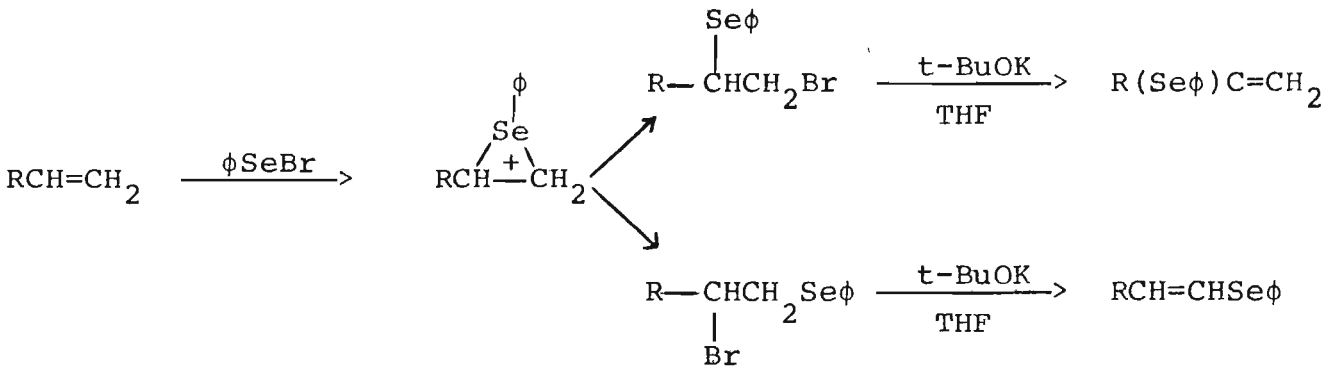


$\phi SeCH{=}C(CH_3)_2$

Um método semelhante foi desenvolvido por Krief e col. [102]. Adição de selenofenol a compostos carbonílicos fornece selenocetais que, ao reagir com iodeto de metila em DMF, formam o seleneto vinílico correspondente.



Um quarto método, desenvolvido por Raucher [78] , consiste na adição de brometo de fenilselenenila a olefinas, seguida de eliminação. Esse método, no entanto, não é regioespecífico, podendo,- em alguns casos, fornecer misturas de olefinas isômeras.



Neste trabalho apresentamos a síntese de selenetos vinílicos através das reações de Wittig e Horner-Emmons.

$$\phi_3P{=}C(Se\phi)R \;+\; R'R''CO \longrightarrow R'R''C{=}C(Se\phi)R \;+\; \phi_3PO$$

$$(EtO)_2P(O)C(Se\phi)R \;+\; R'R''CO \longrightarrow R'R''C{=}C(Se\phi)R \;+\; (EtO)_2PO_2^-$$

Além desses métodos, desenvolvemos um estudo sistemático - sobre a adição de selenofenol a acetilenos, estendendo e ratificando resultados já existentes.

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{\phi SeH} RCH{=}C(Se\phi)R'$$

Um quarto método de preparação de selenetos vinílicos, a

redução de selenetos acetilênicos, também forneceu bons resultados.

$$RC{\equiv}CSe\phi \xrightarrow[THF]{LAH} RCH{=}CHSe\phi$$

Como a parte principal de nosso trabalho trata da obtenção de selenetos vinílicos por intermédio das reações de Wittig e Horner-Emmons, apresentaremos a seguir um apanhado geral sobre as mesmas, dando um enfoque especial ao problema da estereoquímica.

CAPÍTULO II

REAÇÕES DE WITTIG

A. Fosforanas

Reação entre uma fosfina terciária (geralmente trifenilfosfina) e um haleto de alquila, fornece um sal de fosfônio.

$$R_3P + R'CH_2X \longrightarrow [R_3\overset{+}{P}CH_2R']\ X^-$$

Os sais de fosfônio são suficientemente ácidos para serem desprotonados por uma base conveniente, formando uma fosforana*, a qual pode ser representada como um híbrido de ressonância entre duas estruturas canônicas [58] .

$$[R_3\overset{+}{P}CH_2R']\ X^- \xrightarrow{B} R_3\overset{+}{P} - \overset{-}{C}HR' \longleftrightarrow R_3P{=}CHR'$$

A força da base necessária para efetuar a desprotonação depende fundamentalmente da natureza de R'. Qualquer substituinte capaz de deslocalizar carga negativa do carbono facilitará a remoção do próton. Assim, carbonato de sódio é base suficientemente forte

* O termo ilida também é utilizado. Neste texto utilizaremos apenas o termo fosforana.

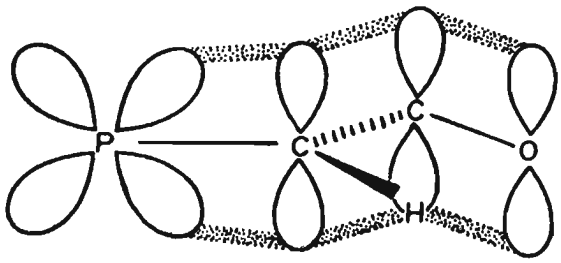
para transformar o sal de bisfosfônio na fosforana correspondente [112].

$$\left[(\phi_3\overset{+}{P})_2CH_2\right] Br^- \xrightarrow{Na_2CO_3} (\phi_3\overset{+}{P})_2\overset{-}{C}H$$

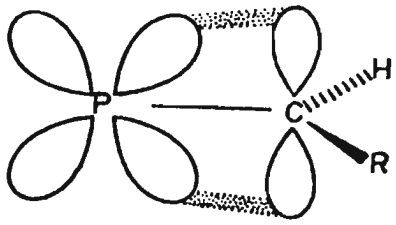
Já os sais de carboximetiltrifenilfosfônio requerem tratamento - com hidróxido de potássio para se transformar em fosforanas[112].

$$\left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2COOCH_3\right] Br^- \xrightarrow{KOH} \phi_3P{=}CHCOOCH_3$$

Essas fosforanas são estabilizadas não só pela sobreposição do orbital p do carbono com os orbitais 3d do fósforo, mas também pela conjugação com o agrupamento R', podendo ser isoladas e armazenadas para uso posterior.



Fosforana estabilizada



Fosforana não estabilizada

Figura 1

Na ausência de grupos capazes de estabilizar cargas negativas, apenas uma base muito forte, geralmente alquil ou fenil lítio, pode efetuar a desprotonação.*

$$[\phi_3\overset{+}{P}CH_3]\ Br^- \xrightarrow{BuLi} \phi_3P{=}CH_2 + LiBr$$

Dessa falta de estabilidade resultam propriedades importantes, que serão discutidas mais tarde: as fosforanas não estabilizadas são muito reativas e, embora já tenham sido isoladas em estado sólido [92,95,96,99], são geralmente utilizadas "in situ" para reações posteriores. Como consequência teremos sais de lítio - na mistura de reação (originados na reação ácido-base), o que irá influir na estereoquímica do produto.

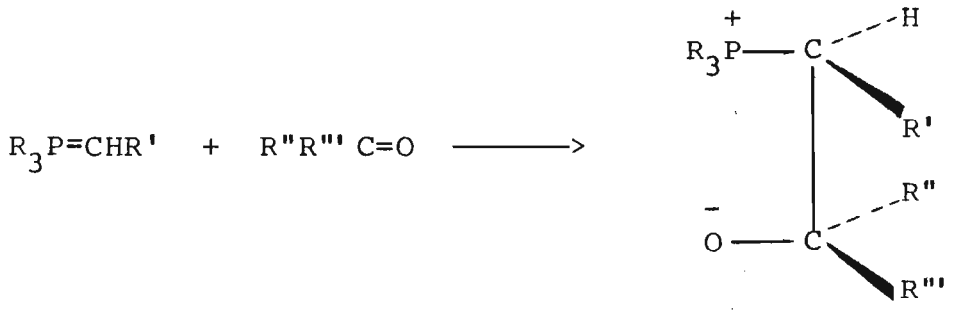
B. Reação entre Fosforanas e Compostos Carbonílicos - Reação de - Wittig

Embora conhecidas desde 1894 [62], as fosforanas só despertaram interesse após 1953, quando Wittig as introduziu como reagentes para obtenção de olefinas a partir de compostos carboníli-

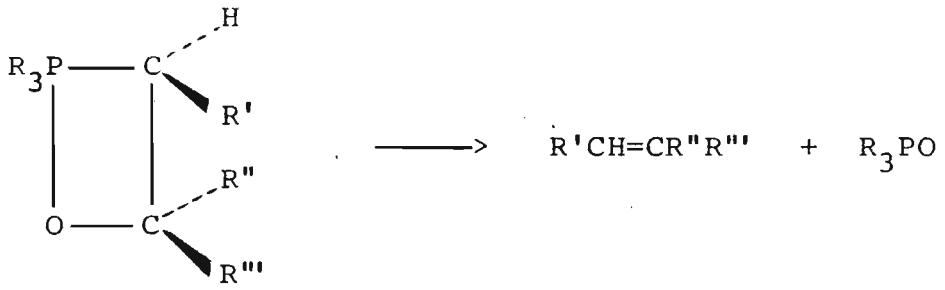
* Desprotonação, usando hidróxido de sódio em sistemas bifásicos, tem sido efetuada com sucesso [30,115].

cos [120].

A reação de Wittig pode ser considerada como um ataque da fosforana à carbonila, formando um intermediário denominado betaina



A betaina decompõem-se, supostamente através de um estado de transição cíclico de quatro membros, formando uma olefina e o fosfinóxido correspondente.



Como podemos ver pela sequência reacional acima, a posição da dupla ligação carbono-carbono é inequívoca, o que não ocorre no método antigo de transformar compostos carbonílicos em olefinas - (reação de Grignard seguida de desidratação), o qual, usualmente, -

fornece misturas de isômeros.

Outra grande vantagem desta reação é ser efetuada em meio básico e em condições suaves, constituindo, portanto, um excelente método de síntese de olefinas sensíveis.*

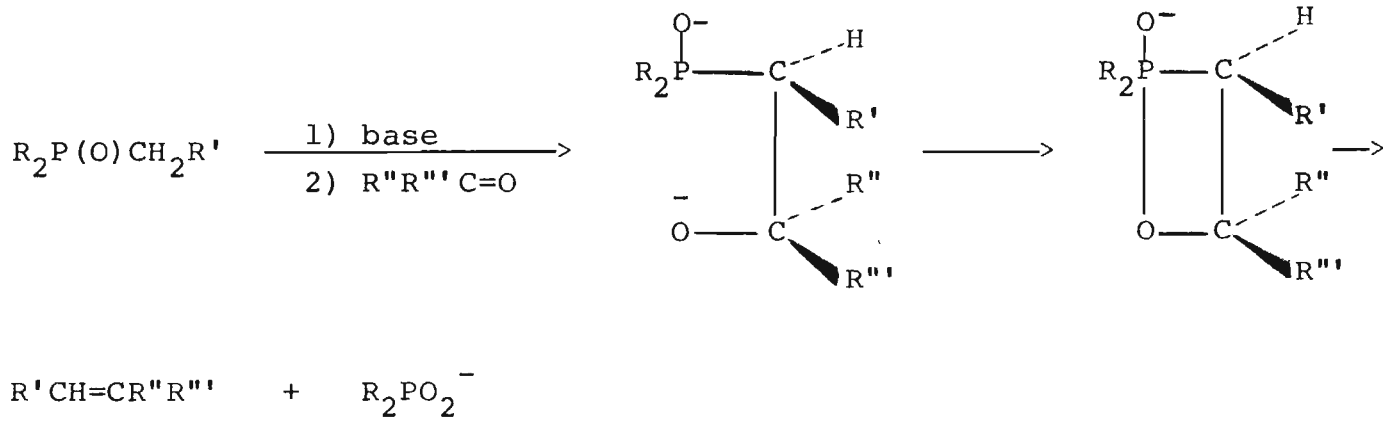
Apesar da especificidade estrutural, a reação de Wittig - pode fornecer mais de um isômero, caso o produto exiba isomeria - cis-trans. No início dos estudos sobre a reação acreditava-se que a mesma não fosse estereoseletiva, mas atualmente, como veremos no capítulo V, existem maneiras de controlar seu decurso estérico.

Apesar de sua grande versatilidade, existem limitações à reação de Wittig [24] , conforme descreveremos mais adiante. Essas limitações levaram ao desenvolvimento de formas modificadas da reação, as quais envolvem o uso de outros compostos de fósforo capazes de formar carbânions estabilizados, semelhantes às fosforanas. Os mais importantes desses reagentes são os fosfinóxidos e os fosfonatos, utilizados pela primeira vez na síntese de olefinas por Horner [43] e por Wadsworth e Emmons [119] .

É geralmente aceito [24] que a reação do carbânion fosfinóxido ou fosfonato com compostos carbonílicos ocorra de maneira -

* Para obter maiores detalhes sobre as condições, aplicações e limitações da reação de Wittig ver ref. [19,26,44,49,59,112,113].

análoga à reação de Wittig, levando à olefina por eliminação de fosfato.



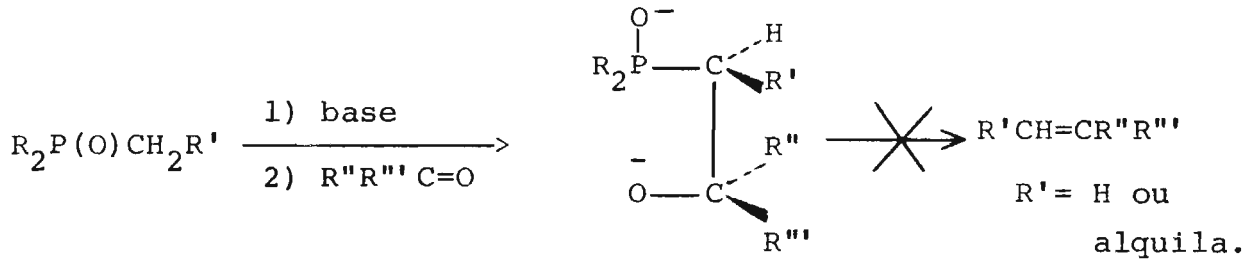
A força da base utilizada na formação do carbânion depende da natureza de R'. Quando R' é um agrupamento capaz de estabilizar cargas negativas, hidreto de sódio é geralmente utilizado. Quando R' é um grupo alquila ou um agrupamento fracamente estabilizante, já se faz necessária uma base mais forte, geralmente alquil ou fenil - lítio.*

A principal vantagem da reação de Horner-Emmons sobre a - reação de Wittig é a maior reatividade dos fosfinóxidos e fosfonatos comparada com a das fosforanas [24,49] como já foi dito, a estabilização do carbânion nas fosforanas se dá pela sobreposição do orbital p do carbono com os orbitais 3d do fósforo. Nos fosfinóxidos

* Sobre as condições experimentais para efetuar a reação de Horner--Emmons ver ref. [24] . Recentemente a desprotonação de fosfonatos fracamente ácidos foi efetuada com hidróxido de sódio, utilizando-se catalisadores de transferência de fase [10,30,63,64] .

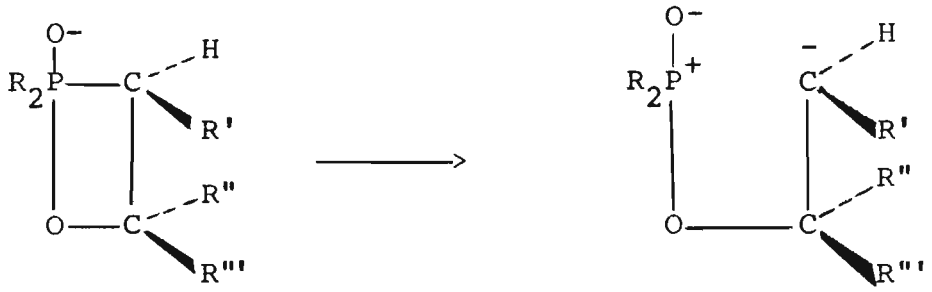
e fosfonatos esse entrosamento é menor, tendo em vista a ocorrência de "back donattion" do oxigênio ao fósforo [49] , resultando daí - uma menor estabilidade e, consequentemente, maior reatividade do - carbânion.

Fosfinóxidos e fosfonatos não fornecem olefina pela reação de Horner-Emmons se não possuirem, ligado ao carbono em α ao fósforo, um agrupamento capaz de estabilizar carga negativa. Neste caso forma-se apenas um intermediário semelhante à betaina, o qual, no entanto, é estável, isto é, não origina a olefina por eliminação de fosfato.



Uma explicação para esse fato é que ocorre uma elevada concentração de carga negativa no carbono em α ao fósforo no estado de transição, dificultando a eliminação [24] .

Cálculos teóricos [111] sugerem que a ligação fósforo-carbono é rompida antes da ligação carbono-oxigênio, o que leva a uma espécie com caráter de carbânion. Isso explicaria porque um grupo atraente de elétrons facilita a decomposição do intermediário em - olefina e no fosfato correspondente.



C. Transilidação

Sais de fosfônio, como já vimos, funcionam como ácidos de Brönsted, sendo as fosforanas suas bases conjugadas.

$$[R_3\overset{+}{P}CH_2R']\ X^- \underset{+HX}{\overset{-HX}{\rightleftharpoons}} R_3P{=}CHR'$$

A força ácido-base dos sais de fosfônio e das fosforanas correspondentes depende principalmente do substituinte R'. Grupos atraentes de elétrons aumentam a acidez do sal de fosfônio e diminuem a basicidade da fosforana.

Em vista dessa relação ácido-base entre sal de fosfônio e fosforana, podemos escrever o seguinte equilíbrio

$$R_3P{=}CHR' + [R_3\overset{+}{P}CH_2R'']\ X^- \rightleftharpoons [R_3\overset{+}{P}CH_2R']\ X^- + R_3P{=}CHR''$$

A posição de equilíbrio será determinada pela natureza -

dos grupos R' e R". Se a diferença de acidez entre o primeiro e o segundo sal de fosfônio, ou a diferença de basicidade entre a primeira e a segunda fosforana, for muito pronunciada, o equilíbrio - sempre favorecerá a formação da fosforana menos básica e do sal de fosfônio menos ácido.

ex.:

$$\phi_3P{=}CH_2 + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2CO\phi\right] Br^- \rightleftharpoons \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_3\right] Br^- + \phi_3P{=}CHCO\phi$$

Este processo é denominado reação de transilidação.

A nucleofilicidade das fosforanas revela-se não apenas - nas reações com compostos carbonílicos como também com outros reagentes eletrofílicos, formando sais de fosfônio. Quando o sal de fosfônio apresentar grupos atraentes de elétrons, uma reação de - transilidação com a fosforana inicial pode ocorrer, originando-se uma fosforana substituída.

$$R_3P{=}CHR' + EX \longrightarrow \left[R_3\overset{+}{P}CHR'E\right] X^- \xrightarrow{R_3P=CHR'}$$

$$\left[R_3\overset{+}{P}CH_2R'\right] X^- + R_3P{=}CR'E$$

Ex.: $2\phi_3P{=}CH_2 + \phi COCl \longrightarrow \phi_3P{=}CHCO\phi + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_3\right] Cl^-$

Haletos organometálicos ou não metálicos, ou simplesmente haletos metálicos ou não metálicos, podem atuar como agentes ele-

trofílicos na presença de fosforanas, dando origem a sais de fosfônio.

$$R_3P{=}CHR' \quad + \quad MX \longrightarrow \left[R_3\overset{+}{P}CHR'M\right] X^-$$

Alguns desses sais de fosfônio podem participar de reações de transilidação, outros se transformam nas respectivas fosforanas apenas após tratamento com bases convenientes.

$$\left[R_3\overset{+}{P}CHR'M\right] X^- + R_3P{=}CR' \longrightarrow \left[R_3PCH_2R'\right] X^- + R_3P{=}CR'M$$

Reações desse tipo foram efetuadas com Si [38,94,98,103,107]; P [45,46,50,97,103,104]; Sn [54,103,105]; Ge [105]; Sb [94,97]; As [94,97]; Hg [93,103,107]; B [103,106]; S [63,66,114,121,122].*

* A seguir iniciaremos a apresentação dos resultados das reações de Wittig e Horner-Emmons de selenofosforanas e fosfonatos com compostos carbonílicos. Para uma visão geral da reação, antes de se ler a apresentação dos resultados, pode-se continuar a leitura na página 86, onde prosseguimos o estudo das reações de Wittig e Horner-Emmons, discutindo sua estereoquímica.

CAPÍTULO III

REAÇÃO DE WITTIG ENTRE SELENOFOSFORANAS E COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Há alguns anos foram efetuadas em nosso laboratório reações de transilidação entre carbetoxitrifenilfosforanas e brometos de arilselenenila [74] .

$$2\ \phi_3P{=}CHCOOEt + ArSeBr \longrightarrow \phi_3P{=}C(SeAr)COOEt + [\phi_3\overset{+}{P}CH_2COOEt]\,Br^-$$

Entretanto, as (arilseleno)fosforanas obtidas se revelaram estáveis frente a compostos carbonílicos, não fornecendo a - olefina esperada.

$$\phi_3P{=}C(SeAr)COOEt + RCOR' \longrightarrow RR'C{=}C(SeAr)COOEt + \phi_3PO$$

O insucesso da última reação pode ser explicado como consequência da baixa nucleofilicidade da fosforana, altamente estabilizada. Neste caso o carbânion é estabilizado não só pela conjugação com o agrupamento carbetoxi mas também pelo orbitais 4 d do selênio [76]*.

* A estabilização de carbânion em α a átomos de enxôfre tem sido atribuido não à sobreposição com os orbitais d, mas à polarizabilidade do átomo de enxôfre [18,42,109] . Um fenômeno análogo poderia ser responsável pela estabilização pelo selênio.

Numa investigação seguinte [84] foram estudadas as reações entre fosforanas não estabilizadas e brometo de fenilselenenila, e sua reação "in situ" com compostos carbonílicos. Esta reação, ao - contrário da anterior, foi bem sucedida, fornecendo, com aldeídos - aromáticos e alifáticos, os selenetos vinílicos esperados.

$$\underset{(1)}{2\ \phi_3P{=}CHR} + \phi SeBr \xrightarrow[t.a.]{THF} \phi_3P{=}C(Se\phi)R + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2R\right]\ Br^-$$

$$\phi_3P{=}C(Se\phi)R \xrightarrow[R'CHO/THF,\ t.a.]{(2)} \underset{(3)}{R'CH{=}C(Se\phi)R} + \phi_3PO$$

Z + E

Outra maneira de preparar a (fenilseleno)fosforana consiste em tratar uma suspensão do sal de (fenilseleno)fosfônio correspondente,em THF ou éter etílico,com n-BuLi à temperatura ambiente.

$$\underset{(4)}{\left[\phi_3\overset{+}{P}CH(Se\phi)R\right]\ Br^-} \xrightarrow[t.a.]{n\text{-}BuLi/THF} \phi_3P{=}C(Se\phi)R$$

Os sais de (fenilseleno)fosfônio utilizados na preparação das (fenilseleno)fosforanas foram obtidos, com ótimos rendimentos, pela quaternização de trifenilfosfina com bromoalquilfenilselenetos.

$$\phi_3P + \phi SeCHRBr \longrightarrow [\phi_3\overset{+}{P}CH(Se\phi)R]\ Br^-$$

(4a) R=H

(4b) R=CH_3

Dois métodos foram desenvolvidos para obter os bromoalquil fenilselenetos:

1º) Reação entre selenofenóxido de sódio e dibromometano

$$\phi SeNa + CH_2Br_2 \longrightarrow \phi SeCH_2Br$$

2º) Reação entre brometo de fenilselenenila e diazoalcanos

$$\phi SeBr + CHRN_2 \longrightarrow \phi SeCHRBr$$

(5) R=H

(6) R=CH_3

No presente trabalho estas reações foram repetidas para obtenção de matérias primas usadas nas investigações seguintes.

Ao se repetir a preparação de (fenilseleno)fosforanas a partir do sal de (fenilseleno)fosfônio em benzeno, observamos a formação de butilfenilseleneto como produto secundário (30%) [76]. Esse resultado pode ser explicado como consequência de um ataque nucleofílico do n-BuLi ao átomo de selênio, o qual se encontra menos solvatado em benzeno do que em THF, facilitando o ataque.

$$n\text{-}BuLi + \phi Se - CHR - \overset{+}{P}\phi_3 \longrightarrow BuSe\phi + CHR{=}P\phi_3$$

(7)

TABELA I

Selenetos vinílicos preparados pela reação de Wittig entre seleno-fosforanas e aldeídos. $\phi_3P{=}C(Se\phi)R + R'CHO \longrightarrow R'CH{=}C(Se\phi)R$

	R	R'	Metodo	Rendimento (%)	p.e. p.f. (^oC) (^oC/mmHg)
3.a	H	ϕ	a	98	100-105/0.05
3.b	H	p-$CH_3\phi$	b a	99 95	122/0.01[b]
3.c	H	p-$NO_2\phi$	a b	87 90	70-100
3.d	H	CH_3CH_2	a	66	60-65/1
3.e	H	$CH_3(CH_2)_5$	a	65	81-85/0.01[b]
3.f	CH_3	ϕ	a	99	110-115/0.005
3.g	CH_3	p-$CH_3\phi$	a	95	127/0.05[b]
3.h	CH_3	p-$NO_2\phi$	a	91 90	54-84
3.i	CH_3	CH_3CH_2	a	65	75-80/5
3.j	CH_3	$CH_3(CH_2)_5$	a	63	65-70/0.25

a. transilidação; b. sal de (fenilseleno)fosfônio + n-BuLi.

Reação entre (fenilseleno)fosforanas e cetonas, ao contrário da reação com aldeídos, não forneceu os selenetos vinílicos esperados, mas surpreendentemente α-(fenilseleno)cetona e o sal de fosfônio livre de selênio [84].

$$\phi_3P{=}C(Se\phi)R \;+\; \text{—}COCH_2R' \xrightarrow[t.a.]{THF} \text{—}COCH(Se\phi)R' + \left[\phi_3\overset{+}{P}CH_2R\right] Br^- \quad (8)$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Reação de (fenilseleno)fosforanas com cetonas [73]

No presente trabalho desenvolvemos um estudo sistemático da reação entre (fenilseleno)fosforanas e cetonas, completando - também a investigação de seu mecanismo.

O resultado desta reação foi interpretado da seguinte - forma: Em vista da menor nucleofilicidade das cetonas em relação aos aldeídos, a (fenilseleno)fosforana, ao invés de se adicionar à carbonila, abstrai um próton da cetona, formando o enolato correspondente e o sal de (fenilseleno)fosfônio:

$$\phi_3P{=}C(Se\phi)R \;+\; {-}COCH_2R' \xrightarrow[\text{t.a.}]{\text{THF, LiBr}} \left[\phi_3\overset{+}{P}CH(Se\phi)R\right] Br^- + {-}\overset{OLi}{\overset{|}{C}}{=}CHR'$$

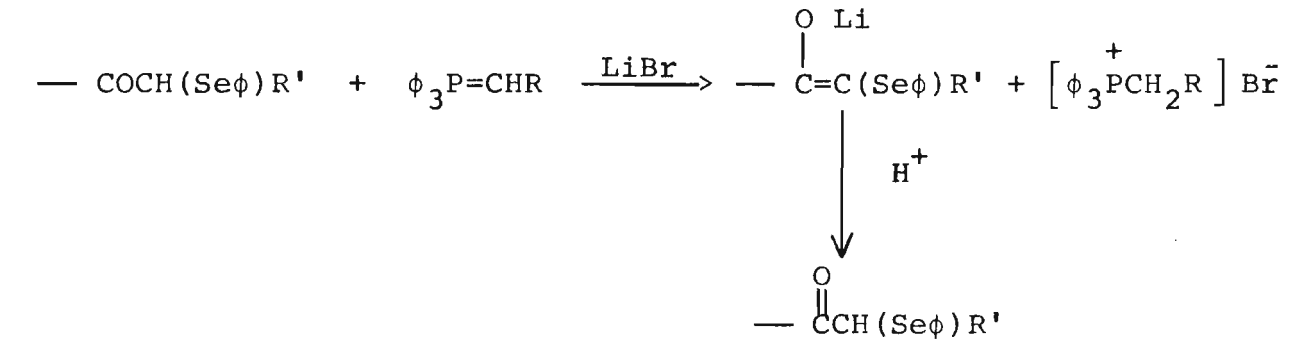
R= H, CH_3

A seguir o enolato ataca o selênio do sal de (fenilseleno)fosfônio, expulsando a fosforana livre de selênio (que funciona como - "leaving group"):

$$-\overset{O^-}{\overset{|}{C}}{=}CHR' \;+\; \phi Se - CHR - \overset{+}{P}\phi_3 \longrightarrow \phi_3P{=}CHR \;+\; {-}COCH(Se\phi)R'$$

O fato do enolato preferir atacar o selênio, ao invés de participar de uma condensação aldólica, pode ser explicado pela reatividade do selênio frente a reações de substituição nucleofílica, bem como à pequena energia da ligação carbono-selênio (58 - Kcal/mol [39]).

Na etapa seguinte a fosforana livre de selênio abstrai - um próton do carbono em α à carbonila ao qual o grupo fenilseleno está ligado, dando origem a um sal de fosfônio e ao enolato da - α-(fenilseleno)cetona. Uma protonação final completa a sequência:

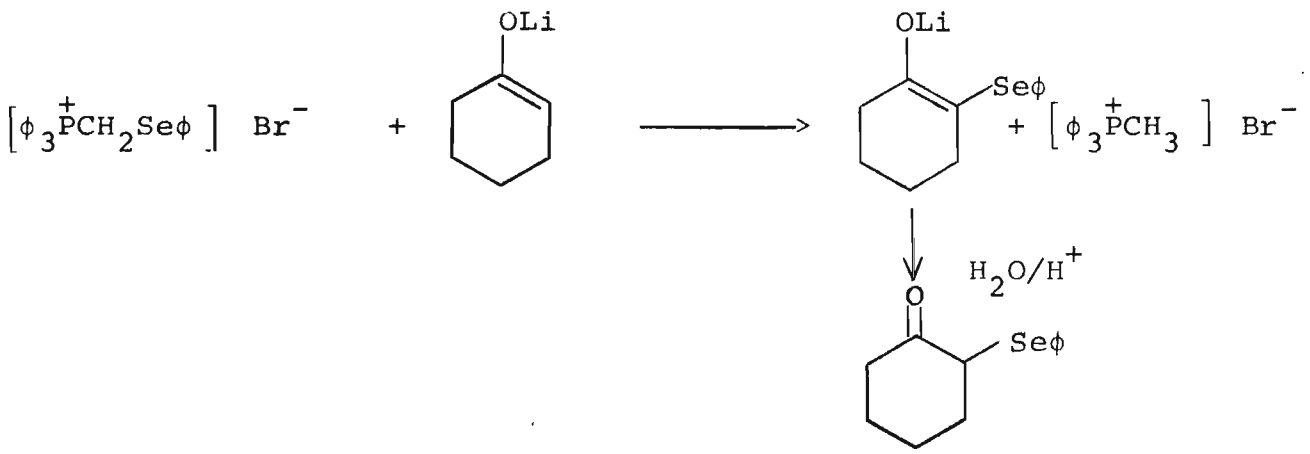


Este equilíbrio se encontra deslocado para a direita devido à estabilização do enolato da α-(fenilseleno)cetona pelos orbitais 4d do selênio, bem como à insolubilidade do sal de fosfônio livre de selênio.

Todas as etapas acima foram comprovadas investigando-as separadamente, conforme descrito a seguir.

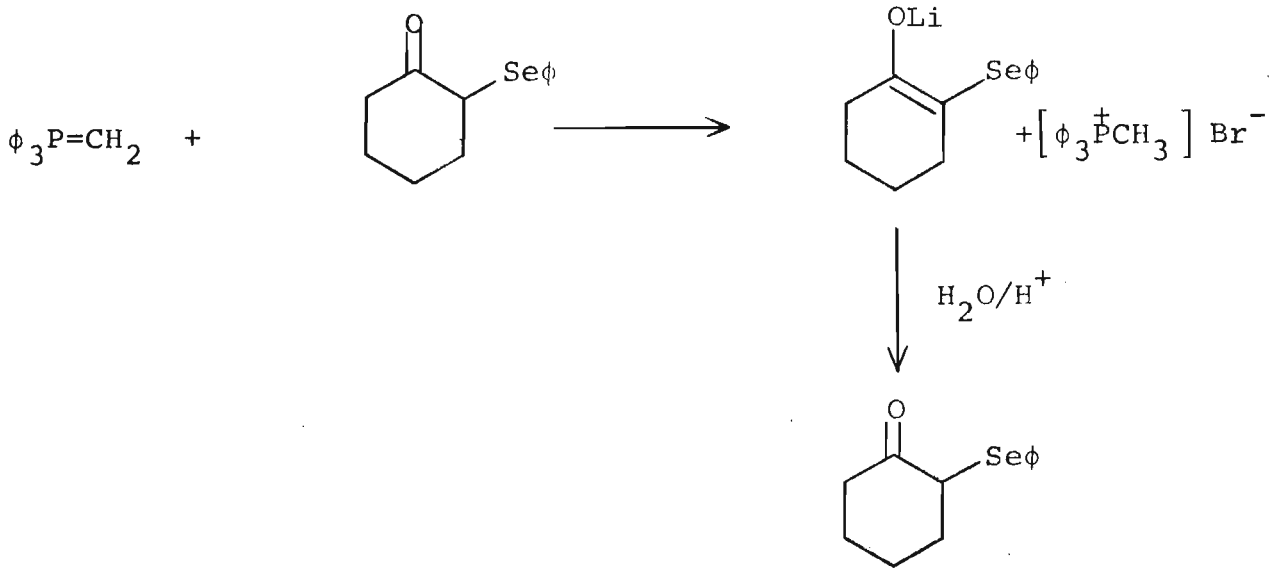
1) Reação do enolato da ciclohexanona com sal de (fenilseleno)fosfônio [84].

Pela reação do enolato da ciclohexanona com brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio, seguida de tratamento com água, obteve-se a α-(fenilseleno)ciclohexanona e o brometo de metiltrifenilfosfônio.



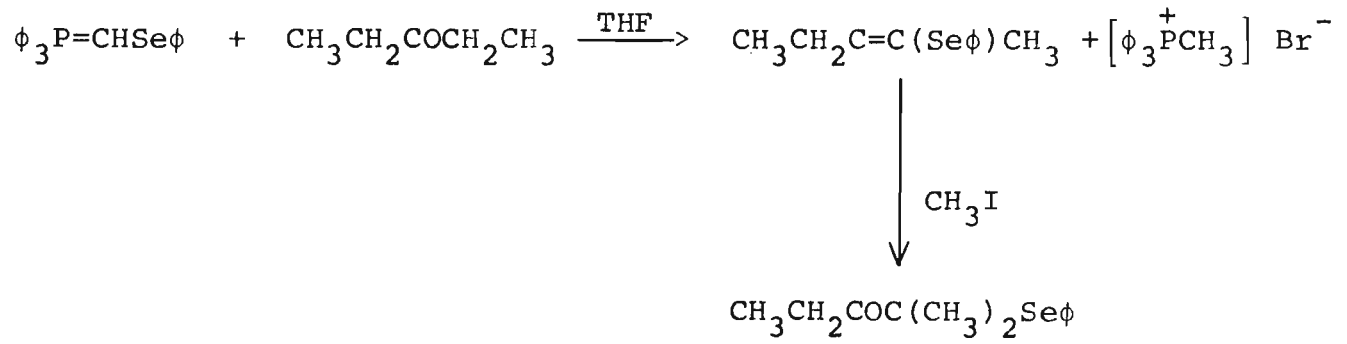
2) Reação da α-(fenilseleno)ciclohexanona com metilenotrifenilfosforana [84].

Reação entre α-(fenilseleno)ciclohexanona e metiltrifenilfosforana forneceu brometo de metiltrifenilfosfônio. Após tratamento com água a α-(fenilseleno)ciclohexanona foi regenerada.



3) <u>Tratamento da mistura de reação entre (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana e 3-pentanona com iodeto de metila</u>.

Após o tratamento da mistura de reação entre (fenilseleno) metiltrifenilenofosforana e 3-pentanona com iodeto de metila, isolou-se brometo de metiltrifenilfosfônio e 2-metil-2-(fenilseleno)-3-pentanona.

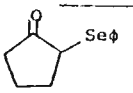
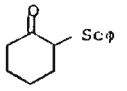
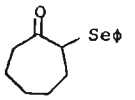
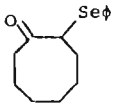
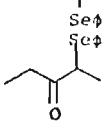
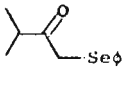


(8i)

Com a finalidade de verificar seu caráter geral, a reação foi efetuada com 7 cetonas diferentes e, em todos os casos, obtivemos como produto principal a α-(fenilseleno)cetona, mesmo quando a reação foi efetuada entre acetofenona ou ciclopentanona, as quais apresentam grande tendência a sofrer autocondensação. Os resultados obtidos encontram-se na tabela II.

TABELA II

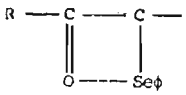
$$\phi_3P{=}CHSe\phi + -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2R \longrightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(Se\phi)R$$

	RENDIMENTO (%)	pe (°C/mmHg)	ANÁLISE encontrado (calculado) C%	H%	rmp (δ) (δ em ppm, J em Hz, ref. interna TMS)	ir (filme) (cm^{-1})*** ν C=O
	63[b]	110/0.01	55.00 (55.26)	5.22 (5.01)	1.75 - 2.60 (m,6H) 3.53 - 3.80 (m,1H) 7.10 - 7.70 (m,5H)	1719
	80[a] 80[b]	100/0.001	57.04 (56.95)	5.77 (5.53)	1.40 - 3.20 (m,8H) 3.65 - 3.90 (m,1H) 7.00 - 7.60 (m,5H)	1700
	59[a] 59[b]	120/0.005	58.16 (58.45)	5.89 (5.99)	0.96 - 2.96 (m,10H) 3.69 (dd,J=10,1H) 7.10 - 7.63 (m,5H)	1682
	57[a]	125/0.001	60.20 (59.81)	6.73 (6.40)	0.90 - 3.03 (m,12H) 3.60 (dd,J=7,7,1H) 7.03 - 7.60 (m,5H)	1704
	73[b]	140-5/0.001	61.17 (61.12)	4.45 (4.36)	4.05 (s,2H) 7.08 - 7.96	1656
	40[a]	60-5/0.05	50.76 (50.73)	4.95 (4.69)	2.20 (s,3H) 3.50 (s,2H) 7.20 - 7.60 (m,5H)	1700
	47[a] 52[b]	105/0.005	54.82 (54.80)	5.56 (5.80)	1.13 (t,J=7,3H)** 1.51 (d,J=7,3H) 2.49 (dq,J=7,17,1H) 2.76 (dq,J=7,17,1H) 3.76 (q,J=7,1H) 7.13 - 7.63 (m,5H)	1690
	63[a,c]	105/0.005	54.97 (54.80)	6.08 (5.80)	1.06 (d,J=7,6H) 2.86 (sp,J=7,1H) 3.55 (s,2H) 7.06 - 7.58 (m,5H)	1685

* a. transilidação
b. sal de (fenilseleno)fosfônio
c. reação efetuada a 10°

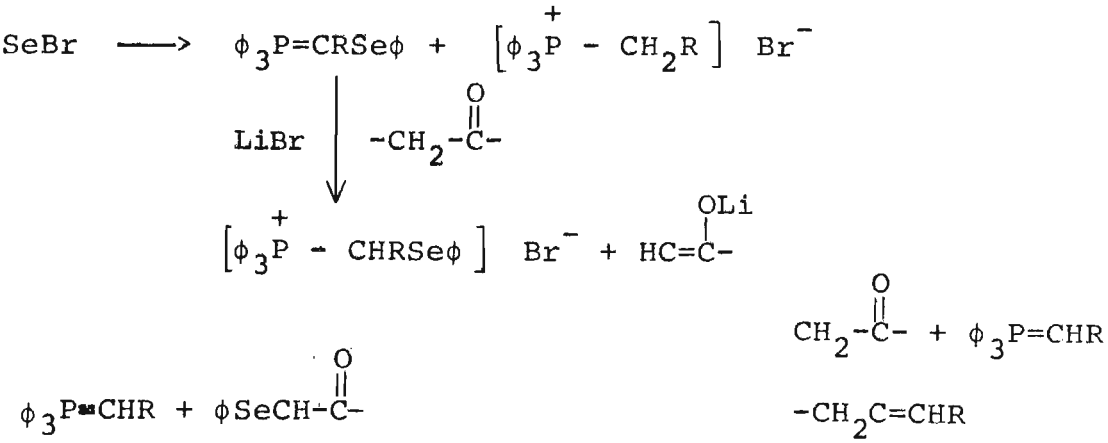
** O espectro de rmp do produto indicou que os hidrogênios metilênicos são quimicamente não equivalentes (sistema A BX_3).

*** O estiramento da carbonila nas α-(fenilseleno)cetonas encontra-se deslocado para frequências mais baixas em relação à cetona não substituída. Isso sugere uma coordenação da carbonila com o átomo de selênio.



2-metil-3-butanona apresentou uma preferência marcante pelo enolato cinético (~9:1 a 10°C), fornecendo a α-(fenilseleno)cetona substituída no grupo metila. Elevando-se a temperatura, aumentou a proporção do produto termodinâmico.

Quando a (fenilseleno)fosforana foi preparada por transilidação observamos, em algumas reações, que a permanência dos sais de fosfônio isentos de selênio no meio reacional determinava uma diminuição no rendimento final. Este fato, juntamente com a formação de pequena quantidade de 2-fenilpropeno na reação com acetofenona, levou-nos a sugerir que o enolato da acetofenona, além de agir como nucleófilo, atacando o selênio, agiria como base, abstraindo um próton do sal de fosfônio livre de selênio (esquema abaixo) . A seguir a fosforana assim formada reagiria com a acetofenona, dando origem ao 2-fenilpropeno. A possibilidade de uma troca protônica entre o enolato da acetofenona e o sal de fosfônio, gerando uma fosforana e a cetona de origem, foi confirmada experimentalmente ao se fazer reagir o enolato da acetofenona com brometo de metiltrifenilfosfônio, em THF (formação de 2-fenilpropeno em 30% de rendimento).



(9)

No entanto, estas explicações devem ser interpretadas com cuidado, uma vez que 2-fenilpropeno foi identificado como produto secundário mesmo quando utilizamos uma fosforana preparada a partir de sal de (fenilseleno)fosfônio. Devemos lembrar, contudo,que com o progresso da reação passa a existir no meio reacional sal de fosfônio livre de selênio, o qual poderia competir com o sal de - (fenilseleno)fosfônio pelo enolato, chegando a resultados semelhantes aos do esquema acima.

B. Reação de (fenilseleno)fosforanas com ésteres e compostos β-dicarbonílicos.

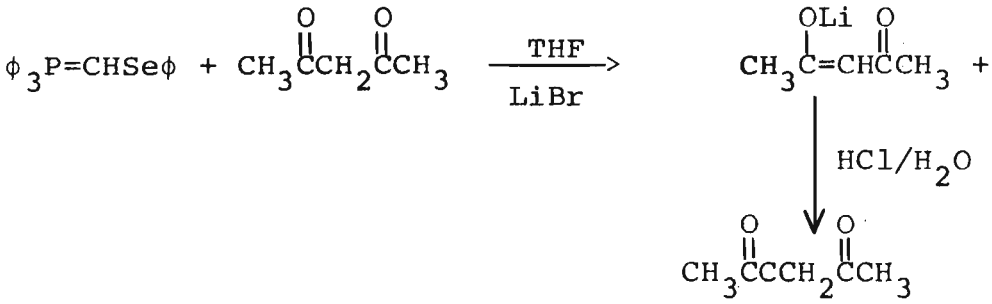
Com a finalidade de verificar se a reação que acabamos de descrever, entre (fenilseleno)fosforanas e compostos carbonílicos pouco eletrofílicos, é de caráter geral ou se é aplicável apenas a cetonas, efetuamos a reação de (fenilseleno)fosforanas com ésteres e compostos β-dicarbonílicos.

A reação entre (fenilseleno)metiltrifenilfosforana e acetato de etila foi muito lenta. Apenas após prolongado aquecimento observou-se precipitação de sal de fosfônio, indício de que a reação estava se processando. Isso é compreensível, em vista da menor acidez dos ésteres (pKa 25) em relação às cetonas (pKa 20).

Já com compostos β-dicarbonílicos a troca protônica entre a (fenilseleno)fosforana e o composto carbonílico foi imediata. No entanto, quando a reação foi efetuada em THF, as etapas subsequentes ou não ocorreram ou foram muito lentas. Isso se deve, em parte, à baixa nucleofilicidade do enolato do composto β-dicarbonílico e, em parte, à sua insolubilidade em THF.

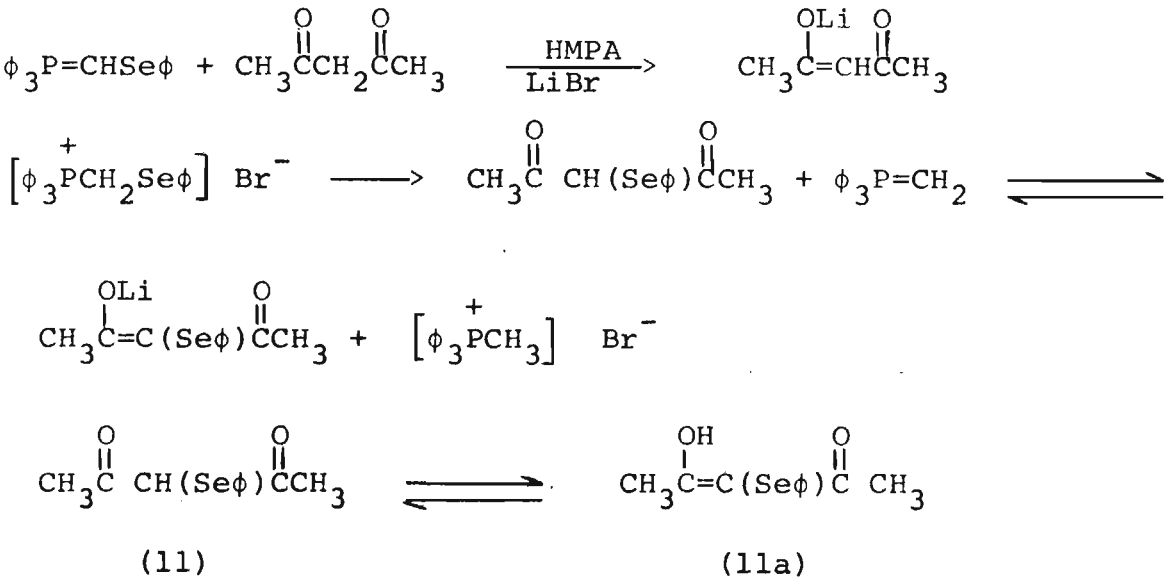
Na reação com a 2,4-pentanodiona, o enolato do composto β-dicarbonílico e o sal de (fenilseleno)fosfônio foram isola

dos e identificados, constituindo prova adicional do mecanismo proposto.



(10)

Quando efetuada em HMPA a reação seguiu seu curso normal, conforme descrito para cetonas, resultado este compatível com o aumento da nucleofilicidade do enolato pelo uso de solvente polar - aprótico.

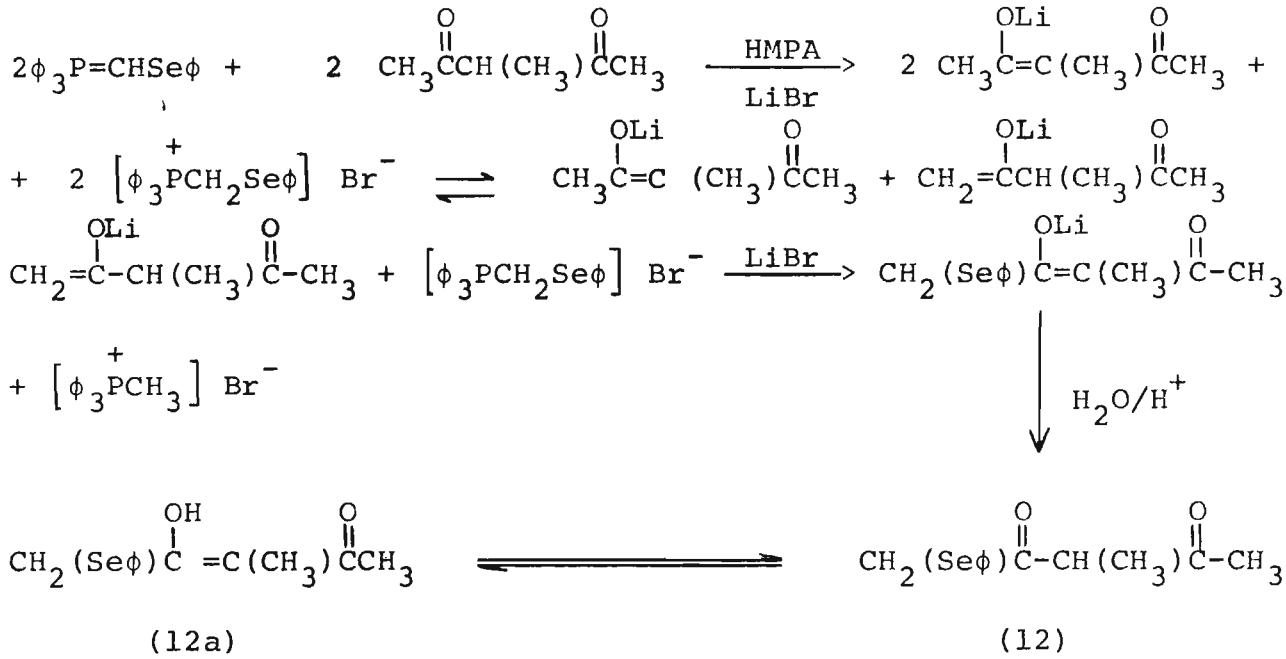


(11) (11a)

O produto final se apresentou totalmente na forma enólica

(verificado por rmp).

Nas condições empregadas, 3-metil-2,4-pentanodiona forneceu o produto de substituição no carbono 1, ao invés do carbono 3, certamente devido a razões estéricas.



30% do produto final se encontra na forma enólica (por rmp).

As reações de (fenilseleno)metiltrifenilfosforanas com acetoacetato de metila e malonato de dietila forneceram misturas de produtos de composição indefinida, embora se tenha isolado da mistura de reação brometo de metiltrifenilfosfônio. Comparação dos espectros de rmp dos produtos com os de uma amostra autêntica

indicou não se tratar dos α-(fenilseleno)derivados.

As amostras autênticas foram preparadas, para comparação, a partir do enolato do composto β-dicarbonílico e brometo de fenilselenenila [82].

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' \xrightarrow[2)\ \phi SeBr]{1)\ NaH/THF} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' \qquad (13)$$

TABELA III

$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(Se\phi)R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}R''$	Rend.%	p.e °C/mmHg	ANÁLISE encontrado (Calc.) C%	H%
11. $CH_3\overset{OH}{\overset{\|}{C}}=C(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	71 (a) 80 (b)	160/0,005	51,73 (51,78)	4,72 (4,74)
13.a $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(Se\phi)CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	80 (b)		53,45 (53,54)	5,02 (5,24)
12. $CH_2(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 12.a $CH_2(Se\phi)\overset{OH}{\overset{\|}{C}}=CH(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	55 (a)	165/0,005	52,80 (53,54)	5,32 (5,24)
13.b $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$ 13.c $CH_3\overset{OH}{\overset{\|}{C}}=C(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$	91 (b)	135/0,01		
13.d $(Se\phi)CH(COOCH_2CH_3)_2$	70 (b)	130/0,005		

(a) Via sal de selenofosfônio em HMPA (parte experimental I-E.1 e I-E.2)

(b) Via enolato/brometo de fenilselenila (parte experimental I-E.3)

C. Reação de Horner-Emmons entre(fenilseleno)fosfonatos e compostos carbonílicos [28,72].

Tendo em vista o fato de cetonas não reagirem com selenofosforanas e, portanto, selenetos vinílicos tetrasubstituídos não serem acessíveis por esse método, decidimos investigar a reação entre (fenilseleno)fosfonatos e compostos carbonílicos, já que fosfonatos são mais reativos do que fosforanas [24,49]. Além disso os fosfonatos, contrariamente às fosforanas, podem ser alquilados facilmente, permitindo a obtenção de uma variedade de fosfonatos substituídos [24].

(Fenilseleno)metildietilfosfonato é facilmente obtido através da reação de selenofenóxido de sódio e iodometildietilfosfonato (preparado por uma reação de Arbuzov entre trietilfosfito e diiodometano [25].

$$\underset{(14)}{(EtO)_2P(O)CH_2I} + \phi SeNa \xrightarrow[t.a.]{THF} \underset{(15)}{(EtO)_2P(O)CH_2Se\phi}$$

Sabe-se que, embora os fosfonatos estabilizados (os que contêm um grupo capaz de estabilizar cargas negativas na posição α ao fósforo) possam ser facilmente desprotonados à temperatura ambiente com hidreto de sódio, fornecendo o respectivo carbânion, fosfonatos não estabilizados não formam carbânion nas mesmas condições [24]. Há alguns anos, no entanto, Corey e Shulman [31],

efetuaram a desprotonação de tio-fosfonatos empregando n-BuLi (a -78°) como base.

Aplicação desse método ao (fenilseleno)metildietilfosfonato, permitiu obter os (fenilseleno)fosfonatos substituídos com rendimentos elevados [28,72].

$$(EtO)_2P(O)CH_2Se\phi \xrightarrow[2)\ RX]{1)\ n\text{-}BuLi/THF,-78^{o}} (EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R$$

(16)

Os selenofosfonatos constituem material de partida para a obtenção de selenetos vinílicos. O carbânion fosfonato - foi preparado conforme descrito anteriormente, tratando-se o - (fenilseleno)fosfonato com n-BuLi em THF a -78°. Reação subsequente (a -78°) com compostos carbonílicos, seguida de aquecimento, forneceu os selenetos vinílicos com bons rendimentos [28, 71,72,75].

$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R \xrightarrow[2)\ R'R''CO]{1)\ n\text{-}BuLi/THF,-78^{o}} R'R''C(Se\phi)R + (EtO)_2PO_2^{-}$$

(3) R'=H

(17) R'=alquila

Outro método de efetuar a reação consistiu em se aquecer uma mistura de (fenilseleno)fosfonato com hidreto de sódio em THF e HMPA, na presença do composto carbonílico.

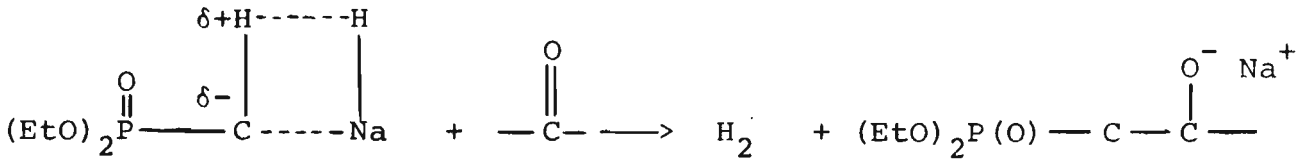
$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R + NaH + R'R''CO \xrightarrow[80^{o}]{THF/HMPA} R'R''C{=}C(Se\phi)R + (EtO)_2PO_2^-$$

(3) R'=H

(17) R'=alquila

Este procedimento foi aplicado por Green [41] na preparação de sulfetos vinílicos. Mais recentemente Lavielle e Sturtz [57] observaram que o uso de solventes básicos, como o HMPA, aumenta a velocidade da reação. Deve-se salientar que na ausência do composto carbonílico não ocorre formação do carbânion fosfonato [24,57]. Estes resultados foram confirmados no presente trabalho. Aquecimento de uma mistura de (fenilseleno)fosfonato e hidreto de sódio em THF e HMPA não causou despreendimento de hidrogênio.

Esse comportamento foi interpretado como sendo devido à formação inicial de um "complexo" entre o fosfonato e o hidreto de sódio, o qual seria destruído pela reação com o composto carbonílico [24].



É fácil perceber que este método não é aplicável a compostos carbonílicos que possuem hidrogênio em α, os quais podem sofrer facilmente reação de condensação aldólica.

Ambos os métodos forneceram preferencialmente os selene-

TABELA IV

		Rendimento%	p.e °C/mmHg	ANÁLISE encontrado C%	(calculado) H%	rmp, (δ em ppm, J em Hz, refer. interna TMS).
16.a	$(\overset{a}{CH_3}\overset{c}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{b}{CH_2}Se\overset{d}{\phi}$	79 89 a)	$135/5\times10^{-2}$	42,59 (43,03)	5,57 (5,54)	a) 1,26(6H,t,Jac=7) b) 2,90(2H,d,JPH=13) c) 4,03(4H,dq,JPH=8 Jca=7 d) 7,1-7,3(3H,m) 7,4-7,7(2H,m)
16.b	$(\overset{a}{CH_3}\overset{d}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{c}{CH}(Se\overset{e}{\phi})\overset{b}{CH_3}$	94 b)	$120/10^{-2}$	44,62 (44,90)	6,10 (5,92)	a) 1,30(6H,t,Jad=7) b) 1,60(3H,dd,JPH=16 Jbc~8 c) 3,22(1H,sex.,JPH=16 Jcb~8 d) 3,9-4,3(4H,m) c) e) 7,1-7,3(3H,m) 7,4-7,7(2H,m)
16.c	$(\overset{b}{CH_3}\overset{e}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{d}{CH}(Se\overset{f}{\phi})\overset{c}{CH_2}\overset{a}{CH_3}$	74	$125/2\times10^{-2}$	47,00 (46,60)	6,56 (6,26)	a) 1,13(3H,t,Jac=7) b) 1,33(6H,t,Jbe=7) c) 1,6-2,3(2H,m) d) 2,6-3,1(1H,m) e) 3,8-4,4(4H,m) f) 7,1-7,3(3H,m) 7,4-7,7(2H,m)
16.d	$(\overset{b}{CH_3}\overset{d}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{c}{CH}(Se\overset{e}{\phi})\overset{b}{CH_2CH_2CH_2}\overset{a}{CH_3}$	71	$133/3\times10^{-2}$	50,00 (49,62)	7,35 (6,88)	a) 0,88(3H,t,J=7) b) 1,1-2,2(12H,m) c) 2,8-3,2(1H,m) d) 3,9-4,4(4H,m) e) 7,1-7,3(3H,m) 7,4-7,7(2H,m)
16.e	$(\overset{a}{CH_3}\overset{c}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{b}{CH}(Se\overset{d}{\phi})\overset{a}{C_8H_{17}}$	74 b)	$150/10^{-2}$	54,00 (54,44)	7,89 (7,87)	a) 0,7-2,1(23H,m) b) 2,6-3,1(1H,m) c) 3,8-4,4(4H,m) d) 7,1-7,3(3H,m) 7,4-7,7(2H,m)
18.	$\overset{b}{\phi}_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{a}{CH}(Se\overset{b}{\phi})\overset{b}{\phi}$	70	197-199 d)	67,41 (67,14)	4,70 (4,70)	a)3,62(1H,d,JPH=14) c) b)7,0-7,8(20H,m)
19.	$(\overset{a}{CH_3}\overset{c}{CH_2}O)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}\overset{b}{CH_2}Se\overset{b}{CH_2}\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}(O\overset{c}{CH_2}\overset{a}{CH_3})_2$	70 b)	$145/5\times10^{-3}$	31,20 (31,52)	6,13 (6,30)	a) 1,33(12H,t,Jac=7) b) 2,91(4H,d,JPH=11) c) 4,10(8H,dq,JPH~8 Jca=7

a) Preparado pelo método b (ver parte experimental II-A.1.b). Rendimento após purificação por cromatografia em coluna.

b) Destilado em "Kugelrohr".

c) Espectro em $CDCl_3$ num espectrometro XL 100.

d) Recristalizado de etanol.

tos vinílicos de configuração E (ver capítulo VI).

Outro reagente potencial de selenoolefinação seria o (fenilseleno)benzildifenilfosfinóxido, preparado facilmente pelo tratamento sucessivo de benzildifenilfosfinóxido com n-BuLi e brometo de fenilselenenila.

$$\phi_2P(O)CH_2\phi \xrightarrow[\text{THF, t.a.}]{\text{n-BuLi}} \xrightarrow[\text{THF/-78}^{o}]{\phi\text{SeBr}} \phi_2P(O)CH(Se\phi)\phi \quad (18)$$

No entanto a reação de olefinação não se processou quando tratamos o (fenilseleno)fosfinóxido com NaH em presença de benzaldeído.

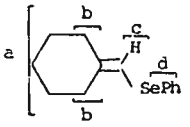
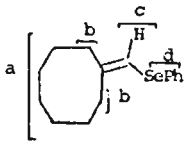
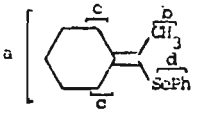
Com relação às reações de (fenilseleno)fosfonatos com compostos carbonílicos, salientamos que reações análogas envolvendo - tio-fosfonatos e fosfinóxidos se encontram descritas na literatura. No entanto, certas discrepâncias devem ser apontadas. Enquanto alguns autores descrevem a reação de olefinação ocorrendo com aldeídos e cetonas [31,39,41], outros restringem a reatividade apenas a aldeídos aromáticos [64,65]. Por outro lado, a falta de reatividade do (fenilseleno)benzildifenilfosfinóxido, em contraposição à - reatividade dos tiofosfinóxidos [23], pode ser atribuída à estabilização do carbânion pelo grupo fenila.

Uma extensão deste trabalho foi a preparação do seleneto de bis(dietilfosfometila), a partir de iodometildietilfosfonato e

TABELA V

	R'R"C=C(Seϕ)R	rendimento	p.e. °C/mmHg[c] ou p.f. °C	ANALISE encontrado(calculado) C%	H%	tempo de reação (h)	proporção Z/E	rmp (do produto principal P) (δ em ppm, J em Hz, ref. interna TMS)
3.a	$\overset{d}{\phi}\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H\overset{c}{Se}\phi$	80[a] 70[b]	100-105/ $5x10^{-2}$	11		1 1/2 16	6/94 16/84[e]	a) 6,70(1H,d,Jab=15) b) 7,12(1H,d,Jba=15) c) 7,0-7,6(10H,m)
3.b	$p\text{-}\overset{a}{C}H_3\overset{d}{\phi}\overset{b}{C}H=\overset{c}{C}H\overset{d}{Se}\phi$	72[a]	$122/10^{-2}$	11		1 1/2	8/92	a) 2,30(3H,s) b) 6,73(1H,d,J=16) c) 7,06(1H,d,J=16) d) 7,1-7,6(10H,m)
3.c	$p\text{-}NO_2\phi CH=CHSe\phi$	74[b]	67-76[f]	11		17 r.t.	4/96	a) 6,60(1H,d,J=16) b) 7,0-8,3(14H,m) g)
3.f	$\overset{c}{\phi}\overset{b}{C}H=\overset{c}{C}(\overset{a}{Se}\phi)\overset{a}{C}H_3$	86[a]	$110/5x10^{-3}$	11		6	13/87 47/53[e]	a) 2,20(3H,d,Jab=1,5) b) 6,76(1H,q,Jba=1,5) c) 7,1-7,6(10H,m)
3.g	$p\text{-}\overset{b}{C}H_3\overset{d}{\phi}\overset{c}{C}H=\overset{d}{C}(\overset{a}{Se}\phi)\overset{a}{C}H_3$	70[a]	$127/5x10^{-2}$	11		6	8/92	a) 2,18(3H,d,J=1,5) b) 2,30(3H,s) c) 6,80(1H,s largo) d) 7,0-7,7(9H,m)
3.l	$\overset{d}{\phi}\overset{c}{C}H=\overset{d}{C}(\overset{b}{Se}\phi)\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C}H_3$	70[a]	$120/10^{-2}$	11		6	8/92	a) 1,20(3H,t,Jab=7) b) 2,50(2H,q,Jba=7) c) 6,76(1H,s) d) 7,0-7,6(10H,m)
3.m	$p\text{-}\overset{b}{C}H_3\overset{e}{\phi}\overset{d}{C}H=\overset{e}{C}(\overset{c}{Se}\phi)\overset{c}{C}H_2\overset{a}{C}H_3$	51[a]	$140/10^{-2}$	67,50 (67,80)	5,71 (5,97)	6	18/82	a) 1,16(3H,t,J=7) b) 2,30(3H,s) c) 2,46(2H,q,J=7) d) 6,73(1H,s largo) e) 7,0-7,6(9H,m)
3.n	$\overset{d}{\phi}\overset{c}{C}H=\overset{d}{C}(\overset{b}{Se}\phi)\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C}H_2\overset{a}{C}H_2\overset{a}{C}H_3$	66[a]	$135/2x10^{-2}$	68,26 (68,59)	5,88 (6,34)	1 1/2	25/75	a) 0,6-1,8(7H,m) b) 2,45(2H,t,Jac=7) c) 6,73(1H,s) d) 7,0-7,7(10H,m)
3.i	$p\text{-}\overset{c}{C}H_3\overset{e}{\phi}\overset{d}{C}H=(\overset{e}{Se}\phi)\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C}H_2\overset{a}{C}H_2\overset{a}{C}H_3$	55[a]	$118/4x10^{-3}$	68,90 (69,32)	6,84 (6,68)	6	25/75	a) 0,6-1,9(7H,m) b) 2,1-2,7(2H,m) c) 2,30(2H,s largo) d) 6,73(1H, s largo) e) 6,9-7,7(9H,m)
3.p	$p\text{-}\overset{c}{C}H_3\overset{e}{\phi}\overset{d}{C}H=C(\overset{e}{Se}\phi)\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C_7H_{15}}$	52[a]	$145/4x10^{-3}$	71,52 (71,71)	7,37 (7,78)	6	23/77	a) 0,7-1,8(15H,m) b) 2,1-2,6(2H,m) c) 2,30(3H,s) d) 6,76(1H,s largo) e) 6,9-7,7(9H,m)

TABELA V

	R'R"C=C(Seϕ)R	rendimento	p.e. °C/mmHg[c] ou p.f. °C	ANÁLISE encontrado (calculado) C%	H%	tempo de reação (h)	proporção Z/E	rmp (do produto principal E) (δ em ppm, J em Hz, ref. interna TMS)
3.q	$\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}\overset{c}{CH_2}\overset{d}{CH}=\overset{e}{CH}\overset{f}{Se\phi}$	57[b]	90/6x10^{-2}	58,84 (58,70)	6,84 (6,22)	15	5/95	a) 0,88(3H,t,Jab~7) b) 1,1-1,7(2H,m) c) 2,10(2H,q,Jcb=Jcd~7) d) 5,91(1H,dt,Jde=14,Jdc~7) e) 6,41(1H,d,Jed=14) f) 7,0-7,5(5H,m)
20	$\overset{c}{\phi CH}=\overset{a}{CH}\overset{b}{Se}\overset{b}{CH}=\overset{a}{CH}\overset{c}{\phi}$ f)	77[a]	43-45	67,00 (67,39)	4,76 (4,91)	2	h	a) 6,78(2H,d,J=16) b) 7,13(2H,d,J=16) c) 7,2-7,4(10H,m) i)
3.l	$\overset{a}{CH_3(CH_2)_4}\overset{b}{CH_2}\overset{c}{CH}=\overset{d}{CH}\overset{e}{Se\phi}$	45[b]	95/5x10^{-3}	11		15	5/95	a) 0,4-1,7(11H,m) b) 1,9-2,4(2H,m) c) 6,00(1H,dt,Jcd=15 Jcb=7) d) 6,38(1H,d,Jdc=15) e) 7,0-7,6(5H,m)
17.a	$\overset{c}{\phi C}(\overset{a}{CH_3})=\overset{b}{CH}\overset{c}{Se\phi}$	<10[a] 50[b]	115/5x10^{-3}	65,45 (65,96)	5,26 (5,12)	20 15	j	a) 2,20(3H, s largo) b) 6,73(1H, s largo) c) 7,0-7,5(10H,m)
17.b	$(\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2})_2\overset{c}{C}=\overset{d}{CH}Se\phi$	<10[a] 70[b]	90/2x10^{+2}	59,86 (60,28)	6,59 (6,69)	20 15		a) 0,9-1,3(6H,m) b) 1,9-2,5(4H,m) c) 6,08(1H,t,Jcb~1) d) 7,0-7,5(5H,m)
17.c		52[a] 78[b]	112/10^{-2}	62,42 (62,19)	6,58 (6,37)	4 15	-	a) 1,3-1,8(6H,m) b) 2,0-2,5(4H,m) c) 6,06(1H,s, largo) d) 7,0-7,5(5H,m)
17.d		50[a]	120/10^{-2}	64,10 (64,56)	7,57 (7,16)	4	-	a) 1,3-2,0(10H,m) b) 2,1-2,5(4H,m) c) 6,16(1H,s, largo) d) 7,0-7,5(5H,m)
17.e		60[a]	125/2x10^{-2}	63,00 (63,42)	7,12 (6,78)	4	-	a) 1,4-1,8(6H,m) b) 2,10(3H,s, largo) c) 2,2-2,8(4H,m) d) 7,0-7,6(5H,m)
17.f	$\overset{b}{\phi_2}\overset{a}{C}=\overset{b}{CH}Se\phi$ f)	52[a]	81,5-82	71,70 (71,66)	4,87 (4,77)	4	-	a) 7,03(1H,s) b) 7,1-7,7(15H,m)

a) Método: THF/HMPA/NaH (parte experimental II-B.1)
b) Método: THF, -78° n-BuLi (parte experimental II-B.2)
c) Destilado em "Kugelröhr"
d) Espectro de rmp registrado num espectrometro XL 100.
e) Reação efetuada em HMPA puro.
f) Recristalizado de etanol.
g) espectro de rmp registrado em $CDCl_3$.
h) Dois picos, numa proporção de 71:29, na cgl.
i) dois picos de baixa intensidade aparecem respectivamente a 6,75 e 7,10δ).
j) um único pico na cgl.

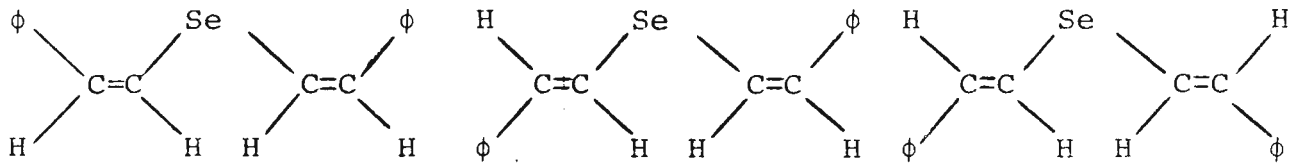
seleneto de sódio.

$$2(EtO)_2P(O)CH_2I + Na_2Se \xrightarrow[t.a.]{THF} \underset{(19)}{(EtO)_2P(O)CH_2SeCH_2(O)P(OEt)_2}$$

O seleneto de bis(dietilfosfometila) ao reagir com benzaldeído em presença de hidreto de sódio forneceu o seleneto de bis(β estirila).

$$(EtO)_2P(O)CH_2SeCH_2(O)P(OEt)_2 \xrightarrow[80^o]{NaH,\ \phi CHO,\ THF/HMPA} \underset{(20)}{\phi CH{=}CHSeCH{=}CH\phi}$$

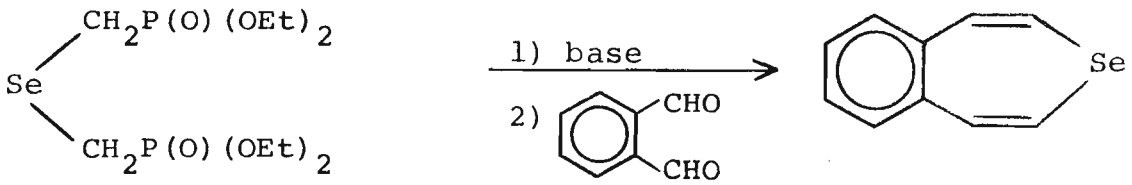
Embora sejam possíveis três isômeros deste composto, a análise por cgl indicou formação de apenas dois (proporção de isômeros: 71/29).



Podemos supor que o isômero mais abundante seja o terceiro, uma vez que no mesmo todos os grupos volumosos se encontram em trans(ver rmp).

O seleneto de bis(dietilfosfometila)poderia ser aplicado para preparar compostos cíclicos contendo selênio como heteroátomo, os quais são de grande interesse teórico no campo da quí-

mica de compostos aromáticos [117].



D. Selenetos vinílicos a partir de acetilenos [29]

1. Adição de selenofenol a acetilenos : Selenetos vinílicos Z

O primeiro método de preparação de selenetos vinílicos descrito na literatura foi a adição de selenóis a acetilenos [27,39,40, 118]. Posteriormente autores russos continuaram essas investigações utilizando principalmente acetilenos substituídos por grupos hidroxi-, alcoxi- e amino- [4-8]. No entanto, no presente trabalho, vai nos interessar a adição de selenofenol a acetilenos substituidos por agrupamentos alquila e fenila. O último trabalho sobre esse particular data de 1962 [52,53], no qual autores russos descrevem a adição de selenofenol a acetilenos monossubstituídos e ao difenilacetileno. A reação com fenilacetileno levou predominantemente ao isômero Z. Já na reação com 1-hexino a natureza dos produtos não foi claramente definida pelos autores.

Como era nosso objetivo obter selenetos vinílicos de configuração Z (ver seção 6 deste capítulo), decidimos reinvestigar a reação de adição de selenofenol a acetilenos, estendendo-a a acetilenos dissubstituídos.

Adição de selenofenol ao fenilacetileno, conforme descrito na literatura [52], ocorreu rapidamente, à temperatura ambiente, com desprendimento de calor, formando o seleneto vinílico de confi

guração Z. Adição de selenofenol a acetilenos aromáticos dissubstituídos ocorreu lentamente, à temperatura ambiente, levando também ao isômero de configuração Z. O mesmo resultado foi obtido com acetilenos alifáticos terminais. Salientamos que trabalhos anteriores [52] afirmam que esta reação não ocorre à temperatura ambiente.

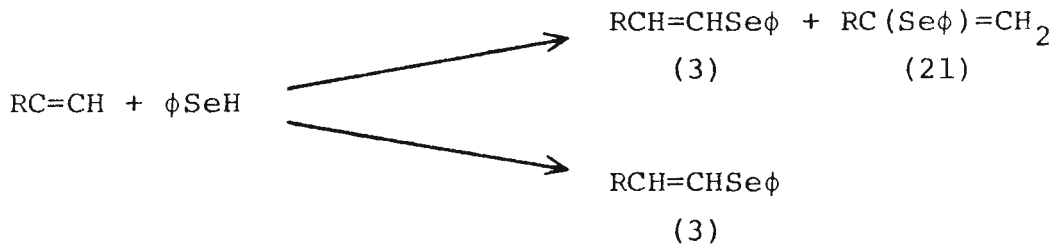
$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow[\text{t.a.}]{\phi SeH} \underset{Z}{RCH{=}C(Se\phi)R'} \qquad (3)$$

Efetuando-se a reação à temperatura mais elevada (ampola fechada, 130°C), a adição tornou-se mais rápida. No entanto a estereoseletividade diminuiu, formando-se grandes quantidades de olefina E (ver tabela VI).

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow[130^{\circ}]{\phi SeH} \underset{Z+E}{RCH{=}C(Se\phi)R'}$$

Como podemos observar na tabela VI à medida em que R' se torna mais volumoso o rendimento da reação diminui.

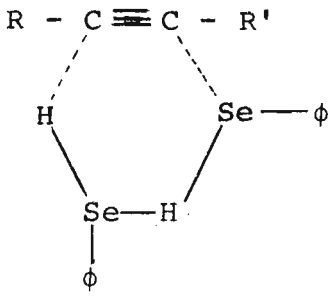
Na reação com acetilenos alifáticos terminais formou-se apenas o etileno 1,2-substituído (3), ao contrário do que afirmam autores russos [52], segundo os quais se formaria também o etileno 1,1-substituído (21).



Conforme sugestões precedentes [39,53], o seguinte mecanismo pode ser proposto para explicar a formação preferencial do isômero Z.

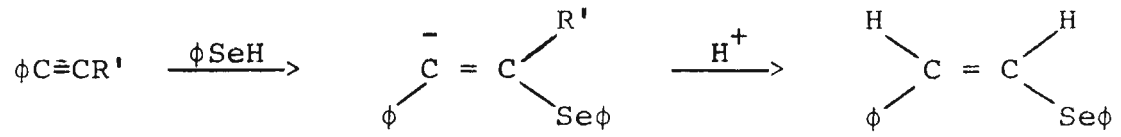
Uma molécula de selenofenol se adicionaria à ligação tripla, orientando a entrada do próton de outra molécula de selenofenol pelo lado oposto.

Por outro lado, a presença do isômero E na mistura de produtos, nas reações sob aquecimento, poderia ser explicada pelo mecanismo indicado no esquema abaixo, [53].

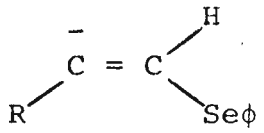


Este estado de transição, no entanto, teria um conteúdo energético maior do que o que leva ao isômero Z, o que determina a formação preferencial deste.

A regioespecificidade da adição a acetilenos aromáticos pode ser explicada facilmente, admitindo-se que os esquemas precedentes envolvem estados de transição com caráter de carbânion, o qual se formaria de preferência no carbono benzílico.



Já os acetilenos alifáticos não apresentariam essa estabilização. Pelo contrário, em vista do efeito indutivo +I do - agrupamento alquila, o carbânion incipiente, no carbono 2 da dupla em formação, seria desestabilizado.



A formação exclusiva de etilenos 1,2-substituídos vem, portanto, sugerir que fatores estéricos são preponderantes, determinando o ataque inicial no carbono menos impedido. Em apoio a esse argumento chamamos atenção sobre o fato de que um aumento no tamanho de R' diminui os rendimentos da adição de selenofenol

TABELA VI

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{\phi SeH} RCH{=}C(Se\phi)R'$$

RCH=CHSeφ	temperatura (°C)/tempo (h) de reação	120/1 1/2 rendimento%	120/1 1/2 Z/E%	120/3 rendimento%	120/3 Z/E%	120/48 rendimento%	120/48 Z/E%	t.a./240 rendimento%	t.a./240 Z/E%
3.a	φCH=CHSeφ [a]								
3.f	φCH=C(Seφ)CH_3	62	53/47	76	57/43	-	-	96	92/8
3.l	φCH=C(Seφ)CH_2CH_3	60	91/7	76	71/9	80	25/23	50	>95Z
22.a	φCH_2(Se:)C=CHCH_3		4/8		8/12		36/16	-	
3.n	φCH=C(Seφ)$CH_2CH_2CH_2CH_3$	<5	>90Z	25	>90Z	83	~1:1	<5	>90Z
22.b	φCH_2(Seφ)C=CH$CH_2CH_2CH_3$	-		-			~2:1	-	
3.q	$CH_3CH_2CH_2CH$=CHSeφ	58		71		78	54/46	35	>90Z
3.r	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH$=CHSeφ	79	59/41	64	69/31	81	54/46	60	>95Z
3.s	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH$=C(Seφ)$CH_2CH_2CH_2CH_3$	-		-		27	70/30	-	

a) reação imediata à t.a. rend.: 90% (parte experimental III-B.1).

TABELA VII

rmp do isômero Z (CCl_4, δ em ppm, J em Hz, ref. interna TMS)

		Z
3.a	$\overbrace{\phi}^{c}\overbrace{CH}^{a}=\overbrace{CH}^{b}\overbrace{Se\phi}^{c}$	a. 6,67 (1H,d,Jab= 10) b. 6,87 (1H,d,Jba= 10) c. 7,0-7,6 (10H,m)
3.f	$\overbrace{\phi}^{c}\overbrace{CH}^{b}=C(\overbrace{Se\phi}^{c})\overbrace{CH_3}^{a}$	a. 2,03 (3H,d,Jab= 1,5) b. 6,73 (1H,q,Jab= 1,5) c. 7,0-7,6 (10H,m)
3.l	$\overbrace{\phi}^{d}\overbrace{CH}^{c}=C(\overbrace{Se\phi}^{d})\overbrace{CH_2}^{b}\overbrace{CH_3}^{a}$	a. 1,16 (3H,t,Jab=7) b. 2,30 (2H,dq,Jab= 7) Jcb≃ 1) c. 6,80 (1H,t,Jcb≃ 1) d. 7,1-7,6 (10H,m)
3.m	$\overbrace{\phi}^{d}\overbrace{CH}^{c}=C(\overbrace{Se\phi}^{d})\overbrace{CH_2}^{b}\overbrace{CH_2CH_2CH_3}^{a}$	a. 0,6-1,8 (7H,m) b. 2,43 (2H,t,Jbc≃ 7) c. 6,78 (1H,s) d. 7,0-7,6 (10H,m)
3.n	$\overbrace{CH_3}^{a}\overbrace{CH_2}^{b}\overbrace{CH_2}^{c}\overbrace{CH}^{d}=\overbrace{CH}^{e}\overbrace{Se\phi}^{f}$	a. 0,8-1,1 (3H,m) b. 1,2-1,6 (2H,m) c. 1,9-2,3 (2H,m) d. 6,00 (1H,dt,Jde=9,Jdc=7) e. 6,40 (1H,dt,Jed=9,Jec=1) f. 7,0-7,6 (5H,m)
3.o	$\overbrace{CH_3CH_2}^{a}\overbrace{CH_2}^{b}\overbrace{CH_2}^{c}\overbrace{CH_2}^{d}\overbrace{CH}^{e}=\overbrace{CH}^{f}Se\phi$	a. 0,7-1,1 (5H,m) b. 1,2-1,6 (4H,m) c. 1,9-2,4 (2H,m) d. 6,01 (1H,dt,Jdc≃ 7) Jde= 9) e. 6,41 (1H,dt,Jed= 9) Jec≃ 1) f. 7,0-7,6 (5H,m)
3.p	$\overbrace{CH_3CH_2CH_2CH_2}^{a}\overbrace{CH}^{b}\overbrace{=C}^{c}(\overbrace{Se\phi}^{d})\overbrace{CH_2}^{b}\overbrace{CH_2CH_2CH_3}^{a}$	a. 0,6-1,7 (14H,m) b. 1,9-2,5 (4H,m) c. 5,80 (1H,t,Jcb=7) d. 7,0-7,6 (5H,m)

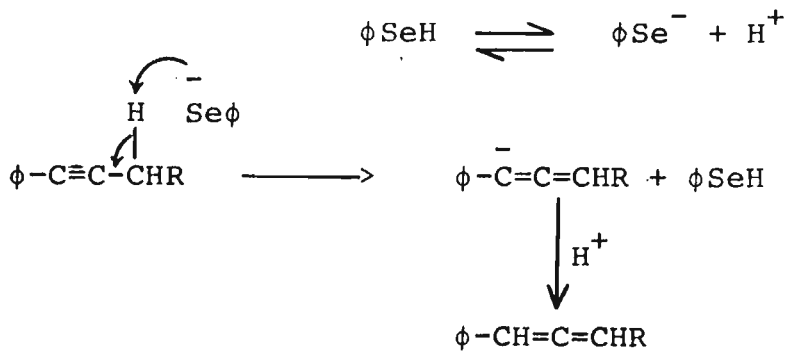
a acetilenos aromáticos dissubstituídos.

Um resultado inesperado foi obtido na reação entre acetilenos aromáticos dissubstituídos (R' > CH_3) e selenofenol, quando a reação foi efetuada a 130°. Além do produto normal de adição (3)- houve a formação de 2-alquil-1-benzil-1-fenilseleno etilenos (22).

$$\phi C{\equiv}CR' \xrightarrow[130^{o}]{\phi SeH} \underset{(22)}{\phi CH_2C(Se\phi){=}CHR'} + \underset{(3)}{\phi CH{=}C(Se\phi)\ R'}$$

Sabendo-se que acetilenos podem sofrer rearranjo em presença de bases, fornecendo alenos [85], esse resultado pode ser interpretado da seguinte forma:

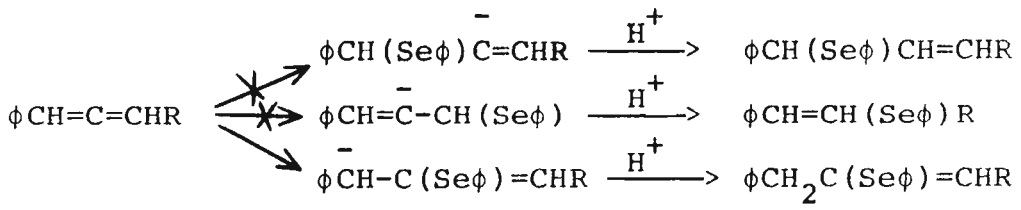
O íon selenofenóxido, agindo como base, promove a conversão do acetileno em aleno, o qual sofre ataque de uma segunda molécula de selenofenol.



(23)

A orientação da adição seria determinada pela estabiliza-

ção do carbânion intermediário.



2. <u>Redução de (fenilseleno)acetilenos</u>: <u>Selenetos vinílicos E</u>

Redução de acetilenos com hidreto de lítio e alumínio fornece olefinas de configuração E [60,108]. É de se esperar que selenetos acetilênicos (24) possam ser reduzidos da mesma forma, produzindo selenetos vinílicos de configuração E.

$$\underset{(24)}{RC{\equiv}CSe\phi} \xrightarrow[THF]{LAH} \underset{E}{RCH{=}CH(Se\phi)}$$

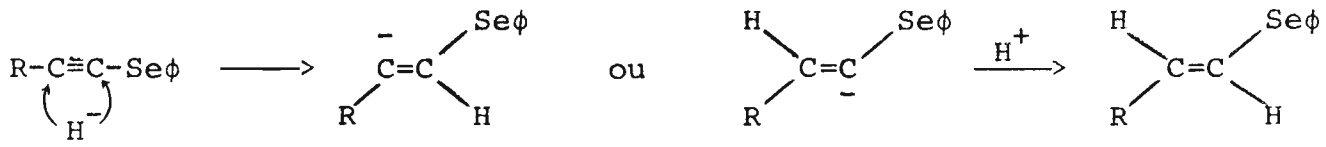
Selenetos acetilênicos (24) são facilmente preparados, com elevado rendimento, tratando-se os respectivos acetiletos de lítio com brometo de fenilselenenila.

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow[2)\ \phi SeBr]{1)\ n\text{-}BuLi/THF,\ 0^{o}} \underset{(24)}{RC{\equiv}CSe\phi}$$

A redução dos (fenilseleno)acetilenos ocorreu conforme o esperado, levando aos selenetos vinílicos de configuração E. Pequenas quantidades de isômero Z foram detectadas por cgl. No entanto,

é possível que nas condições da reação (refluxo em THF por duas horas) tenha ocorrido isomerização.

Com relação ao mecanismo da redução podemos considerar um ataque do íon hidreto à ligação tripla, levando a um intermediário no qual osagrupamentos volumosos se encontram o mais afastado possível.



Na redução de (fenilseleno)acetilenos alifáticos, além do produto esperado, formou-se difenildisseleneto. Certamente ocorreu ruptura da ligação carbono-selênio (ataque de íon hidreto ao selênio), com formação de selenofenol seguida de oxidação durante o isolamento do produto.

$$\underset{(24)}{RC{\equiv}CSe\phi} \xrightarrow[THF]{LAH} RC{\equiv}C^{-} + \phi SeH \longrightarrow \phi SeSe\phi + RC{\equiv}CH$$

TABELA VIII

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow[2)\ \phi SeBr]{1)\ BuLi} \underset{(24)}{RC{\equiv}CSe\phi}$$

RC≡CSeϕ		rendimento%	p.e. °C/mmHg	Análise, encont. (Calc.) C%	H%
24.a	ϕC≡CSeϕ	90	130-137/1,5x10^{-2}		
24.b	$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CSe\phi$	94	85/2,5x10^{-2}	59,45 (59,22)	5,38 (5,38)
24.c	$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CSe\phi$	93	107/7 x 10^{-2}	60,53 (60,79)	5,82 (5,91)

TABELA IX

$$\underset{(24)}{RC{\equiv}CSe\phi} \xrightarrow{LAH} \underset{(3)}{RCH{=}CHSe\phi}$$

RCH=CHSeϕ		rendimento%	p.e. °C/mmHg	Análise, encont. (Calc.) C%	H%
3.a	ϕCH=CHSeϕ	92	130-137/1,5x10^{-2}		
3.n	$C_3H_7CH{=}CHSe\phi$	60	75/10^{-2}	58.84 (58,70)	6,84 (6,22)
3.o	$C_4H_9CH{=}CHSe\phi$	48	95/5x10^{-2}	60.51 (60.28)	6,69 (6,69)

E. Hidrólise de selenetos vinílicos: cetonas

A conversão hidrolítica de sulfetos vinílicos a cetonas encontra-se descrita na literatura [42,31,23]. Como agentes hidrolisantes são utilizados ácido trifluoroacético [23] ou cloreto de mercúrio em acetonitrila e água [31].

Utilizando os mesmos reagentes efetuamos com sucesso a hidrólise de selenetos vinílicos

$$\underset{(3)}{\phi CH{=}C(Se\phi)CH_2CH_3} \xrightarrow[HgCl_2/H_2O/CH_3CN]{CF_3COOH \quad ou} \underset{(25)}{\phi CH_2COCH_2CH_3}$$

F. Determinação da Configuração dos Selenetos Vinílicos

Existem poucos estudos de rmp de compostos de selênio [56]. Até iniciarmos este trabalho nenhum dado de rmp de selenetos vinílicos existia na literatura. Portanto, determinar a configuração de selenetos vinílicos em misturas apenas por rmp seria uma tarefa arriscada. Por outro lado, esse conhecimento se fazia necessário a fim de determinarmos as proporções isoméricas nas misturas de produtos das reações de Wittig e Horner-Emmons de (fenilseleno)fosforanas e fosfonatos com compostos carbonílicos.

Em vista disso, fez-se necessário preparar selenetos vinílicos estereosseletivamente e, posteriormente, comparar os espectros dos compostos de uma mesma estrutura, mas de configurações opostas, preparados por métodos diferentes.

Passaremos a comentar separadamente os espectros de rmp dos compostos de configurações diferentes.*

1. rmp de selenetos vinílicos dissubstituídos de configuração E

No capítulo precedente relatamos que selenetos vinílicos de configuração E podem ser preparados por redução de selenetos acetilê

* Os deslocamentos químicos serão dados em unidades δ.

nicos com LAH. Por outro lado, é geralmente aceito que a reação de Horner-Emmons também conduz preferencialmente à olefina de configuração E [24].

A análise dos espectros de rmp levou à conclusão de que essas asserções são verdadeiras.

Todos os selenetos vinílicos alifáticos dissubstituídos, preparados tanto por redução dos respectivos selenetos acetilênicos como pela reação de Horner-Emmons, apresentaram espectros de rmp muito semelhantes na região olefínica. Analisaremos a região olefínica de um espectro típico, o do 1-(fenilseleno)-1-penteno (figura 2).

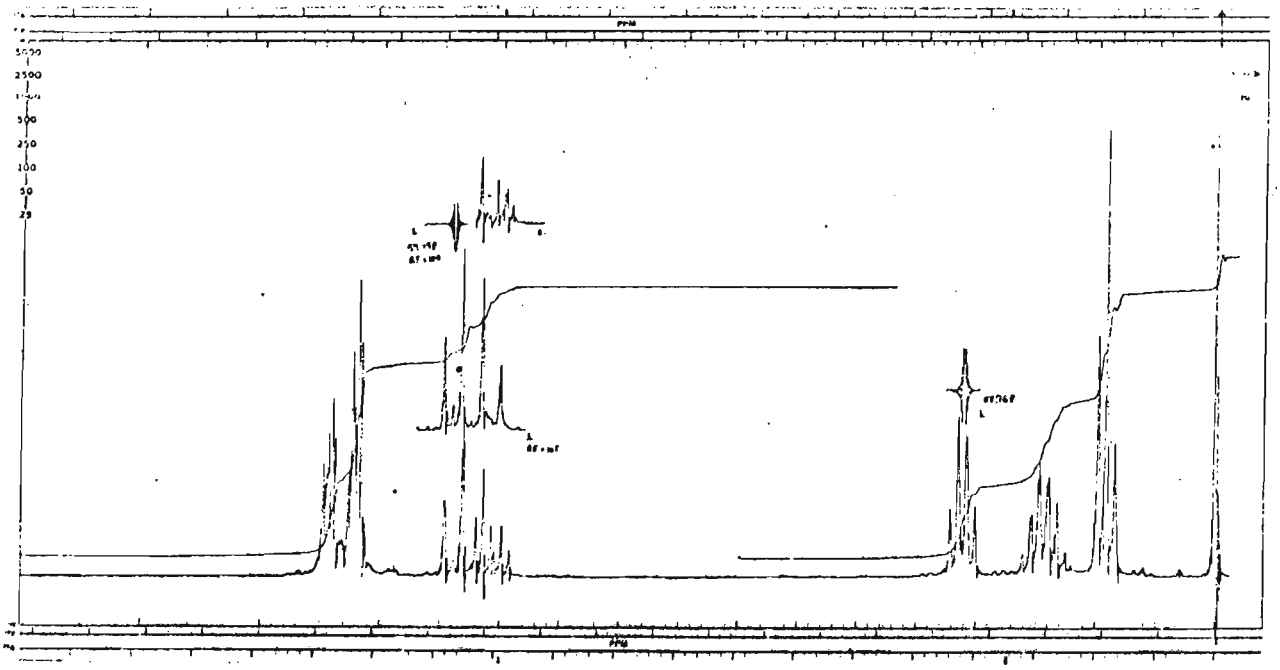
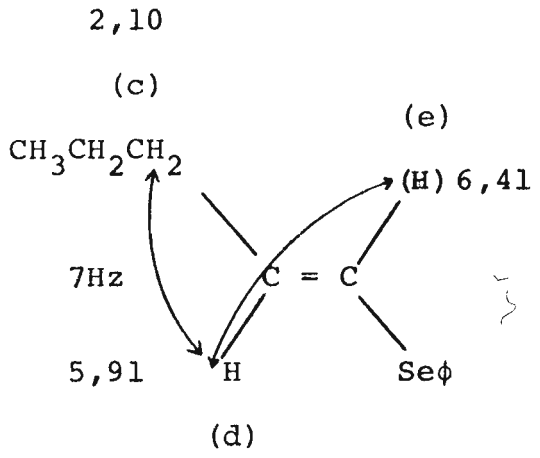


FIGURA 2

Espectro de rmp do 1-(fenilseleno)-1-penteno (isômero E) registrado a 100 MHz, usando como solvente $CDCl_3$.



Em campo mais elevado (5,91 δ) observamos um duplo triplete com constantes de acoplamento de 14 Hz e 7 Hz. Essa feição espectral só pode corresponder ao próton H_d (J_{dc}= 7, J_{da}= 14). Dupla irradiação do quarteto em 2,10δ (H_c) transformou o duplo triplete em 5,91δ num dublete com constante de acoplamento de 14Hz, característica de acoplamento trans [48]. Com isso fica demonstrado inequívocamente que o dublete com constante de acoplamento de 14 Hz em 6,41 δ corresponde ao próton H_e (geminal ao grupo fenilseleno). O grupo fenilseleno exerce, portanto, um efeito anisotrópico pronunciado.

Apesar da literatura indicar um valor médio de 1,5 Hz para o acoplamento alílico cisóide [9], não observamos acoplamento entre H_e e H_c.

Os selenetos vinílicos aromáticos, como seria de esperar,-

apresentam um espectro de rmp bem mais simples do que os alifáticos.

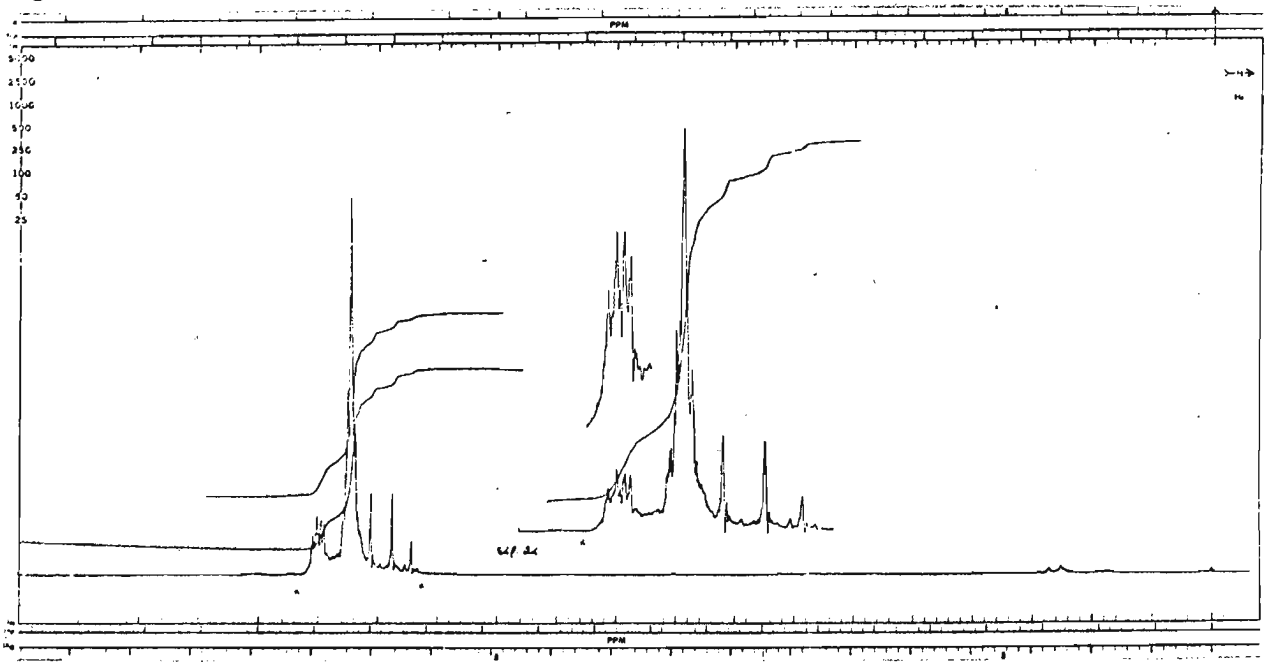
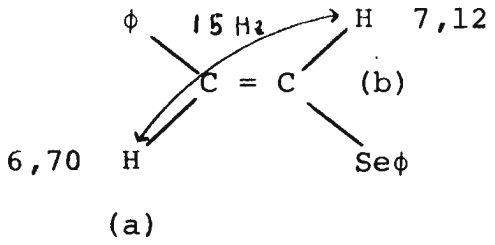


FIGURA 3

Espectro de rmp do 1-(fenilseleno)-2-fenileteno (isômero E) registrado a 100 MHz, usando como solvente $CDCl_3$.



O 1-(fenilseleno)-2-fenileteno, preparado tanto por redução do (fenilseleno)fenilacetileno como pela reação de Horner-Emmons, apresentou um duplo dublete centrado em 6,97δ, com uma constante de

acoplamento de 15Hz, característica de acoplamento trans [48]. O dublete em campo mais baixo (7,12 δ) foi atribuído ao próton H_b (devido à anisotropia do grupo fenilseleno, em analogia à análise feita para o 1-(fenilseleno)-1-penteno); o dublete em campo mais alto - (6,70 δ) corresponde ao próton H_a.

2. rmp de selenetos vinílicos dissubstituídos de configuração Z

A configuração dos selenetos vinílicos de configuração Z, preparados por adição de selenofenol a acetilenos, à temperatura - ambiente, foi atribuída pela análise dos espectros de rmp conforme se segue:

Adição de selenofenol ao 1-pentino ou ao 1-hexino, à temperatura ambiente, forneceu o seleneto vinílico cujo espectro de rmp se mostrou semelhante ao do mesmo composto de configuração E.

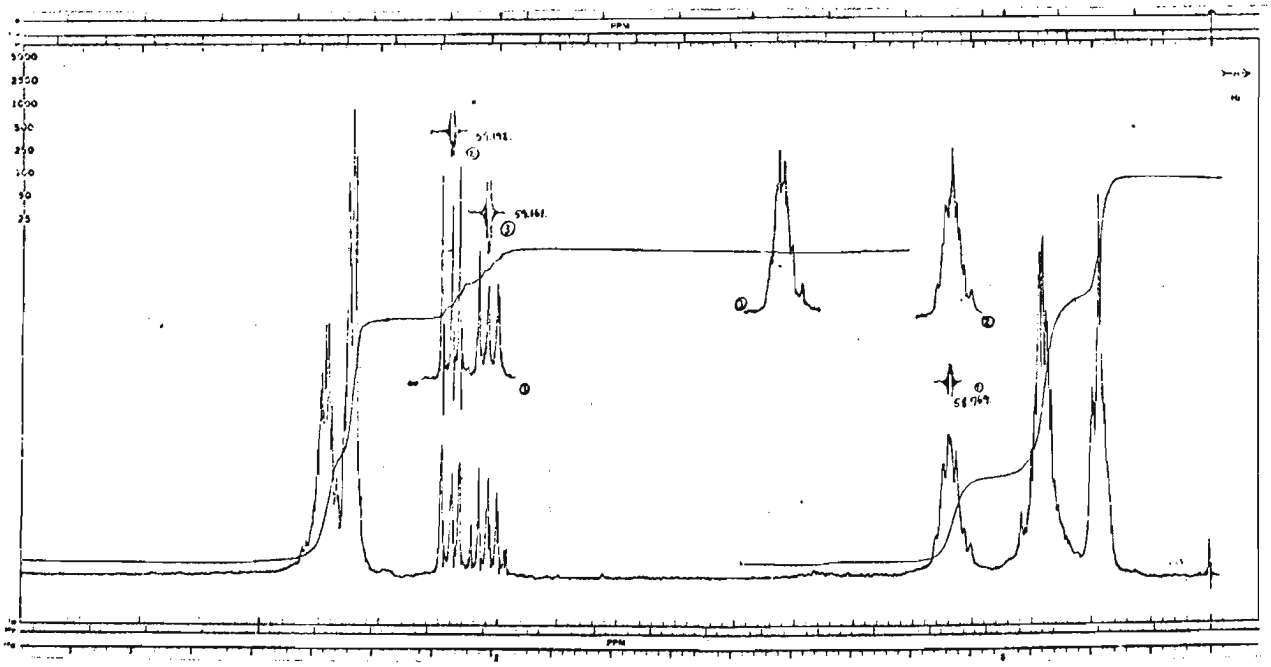


FIGURA 4

Espectro de rmp do 1-(fenilseleno)-1-hexeno (Z+E) registrado a 100 MHz, usando como solvente $CDCl_3$.

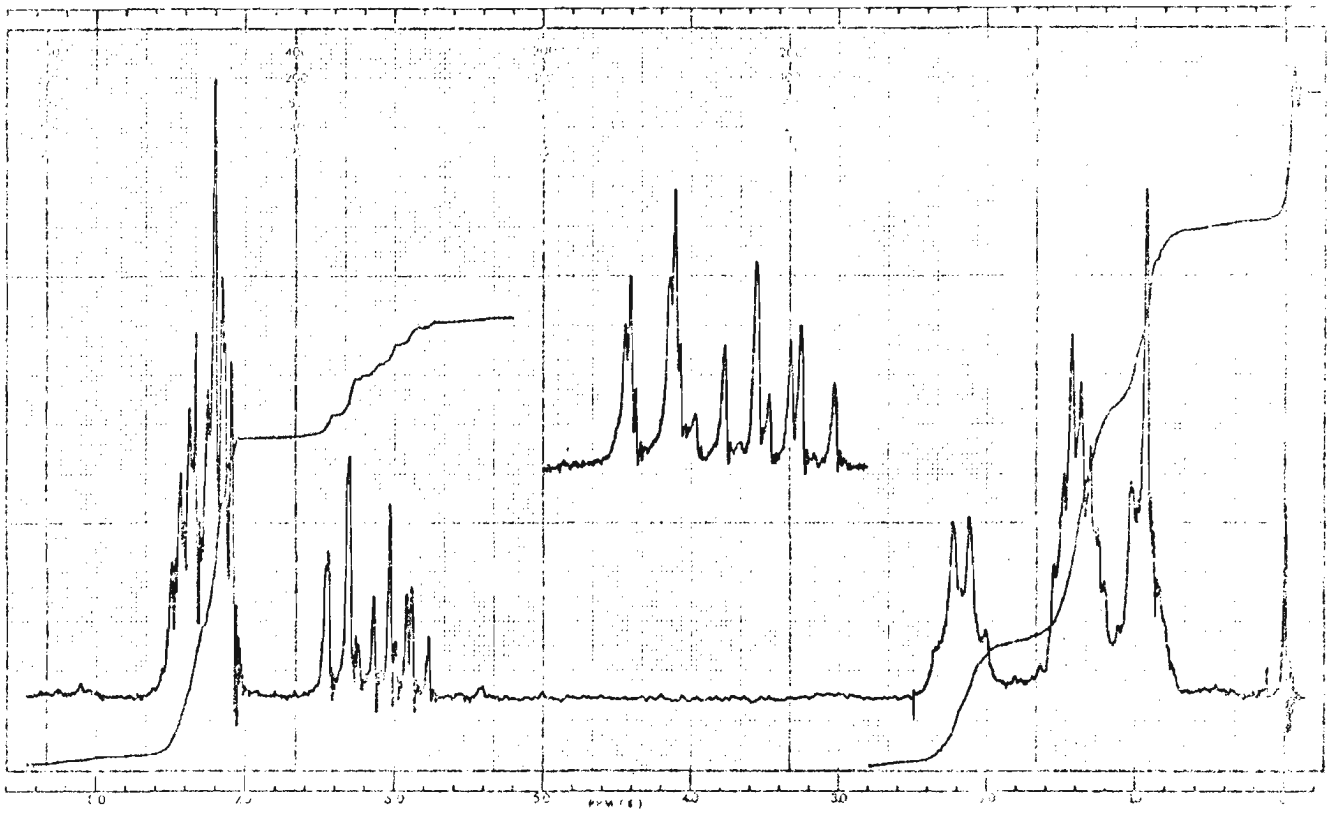
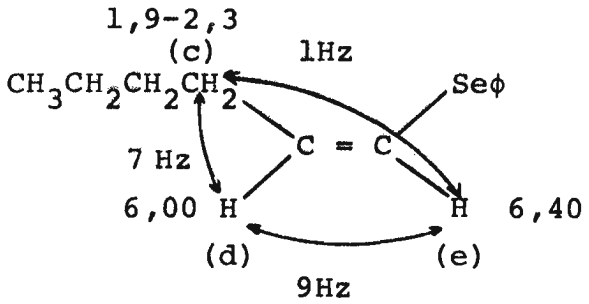


FIGURA 5

Espectro de rmp do 1-(fenilseleno)-1-hexeno (isômero Z) registrado a 60 MHz, usando como solvente CCl_4.



Em 6,00δ observamos um duplo triplete com constantes de acoplamento de 9 Hz e 7 Hz. Dupla irradiação do multiplete a 1,9-2,3 δ transformou o duplo triplete num dublete com constante de acoplamento de 9 Hz, típica de acoplamento cis [48].* Pelas mesmas razões que as consideradas para o composto de configuração E, esse sinal deve corresponder ao próton H_d. Em 6,40 δ aparece um duplo triplete com constantes de acoplamento de 9 Hz e ~1 Hz. Esse sinal foi atribuído ao próton H_e. Ao contrário do composto de configuração E, neste caso observamos um acoplamento alílico com uma constante de acoplamento transóide de ~1Hz entre H_e e H_c.

O espectro de rmp do produto da reação entre fenilacetileno e selenofenol também se mostrou semelhante (na região olefínica) ao espectro do produto de configuração E.

* A dupla irradiação foi efetuada com uma amostra constituída por uma mistura de selenetos vinílicos Z e E. As conclusões foram tiradas por comparação com um espectro do isômero E puro. O isômero Z isomeriza facilmente, fornecendo uma mistura de isômeros (50:50 por cgl), de modo que só foi possível obter o espectro do isômero Z puro a 60 MHz.

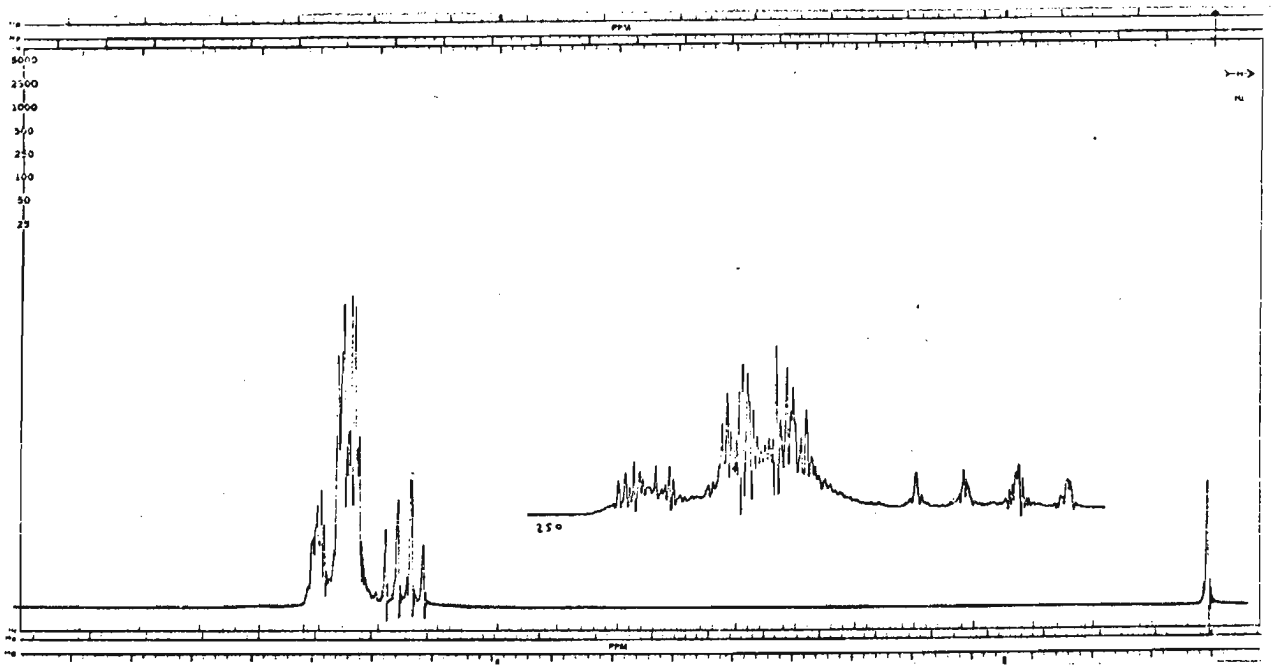
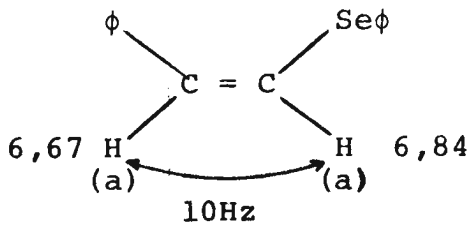


FIGURA 6

Espectro de rmp do 1-(fenilseleno)-2-fenileteno (isômero Z) registrado a 100 MHz usando CCl_4 como solvente



A região olefínica se constitui num duplo dublete com constante de acoplamento de 10 Hz centrado em 6,76 δ. O dublete em 6,67 δ deve corresponder ao próton H_a e o dublete em 6,84 δ ao

próton H_b, tendo em vista a anisotropia do grupo fenilseleno.

Em apoio ao que foi dito acima salientamos que os espectros de absorção no iv dos selenetos vinílicos dissubstituídos, preparados por redução de (fenilseleno)acetilenos, ou através da reação de Horner-Emmons, apresentaram uma banda forte em 945 cm^{-1} (dobramento fora do plano em olefina E dissubstituída [68]). Essa banda se encontra ausente nos produtos da reação de adição de selenofenol a acetilenos à temperatura ambiente (isômero Z).

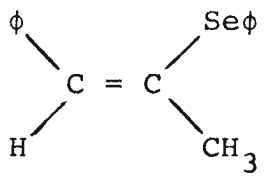
3. Selenetos Vinílicos Trissubstituídos

Não foi possível determinar a configuração de selenetos vinílicos trissubstituídos da mesma forma com que procedemos com os selenetos vinílicos dissubstituídos, pelo fato dos primeiros não apresentarem diferenças marcantes nas constantes de acoplamento entre os isômeros Z e E.

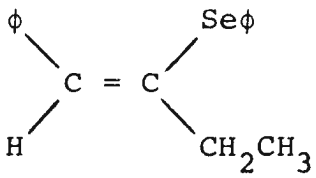
Portanto, preparamos selenetos vinílicos idênticos, mas de configurações opostas, pela adição de selenofenol a acetilenos dissubstituidos (Z) e pela reação de Horner-Emmons (E). Os deslocamentos químicos, tanto dos prótons vinílicos como dos prótons alílicos, mostraram-se diferentes nos compostos preparados por métodos diferentes. Supondo-se uma estereosseletividade constante (isto é, a adição de selenofenol a acetilenos fornecendo sempre a olefina de configuração Z e a reação de Horner-Emmons fornecendo sempre a olefina de configu

ração E), podemos fazer as atribuições que se seguem.

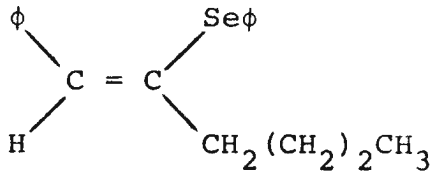
Produto da adição de selefenol a acetilenos.



6,73 2,03

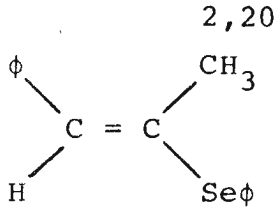


6,80 2,30

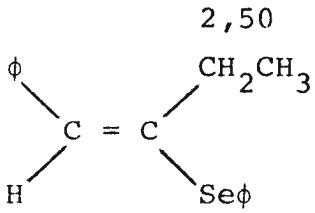


6,78 2,43

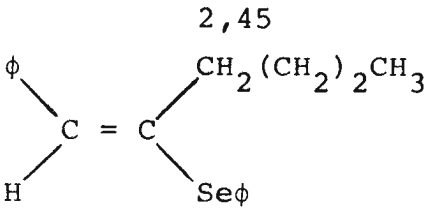
Produto da reação de Horner--Emmons.



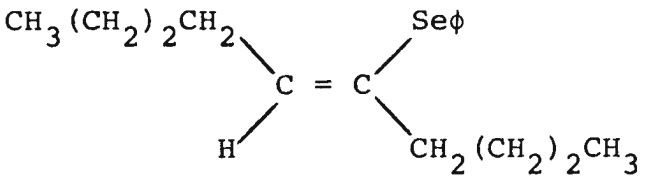
6,76



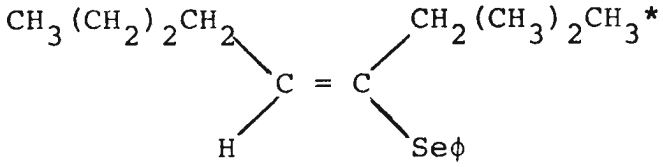
6,76



6,73



5,80



5,88

Como podemos observar,nos selenetos vinílicos aromáticos o próton vinílico do isômero Z é mais protegido do que o do isômero E, quando o substituinte alquila é CH_3. O próton vinílico sofre a influência da anisotropia do selênio, sendo menos protegido quando se encontra em cis ao grupo fenilseleno.

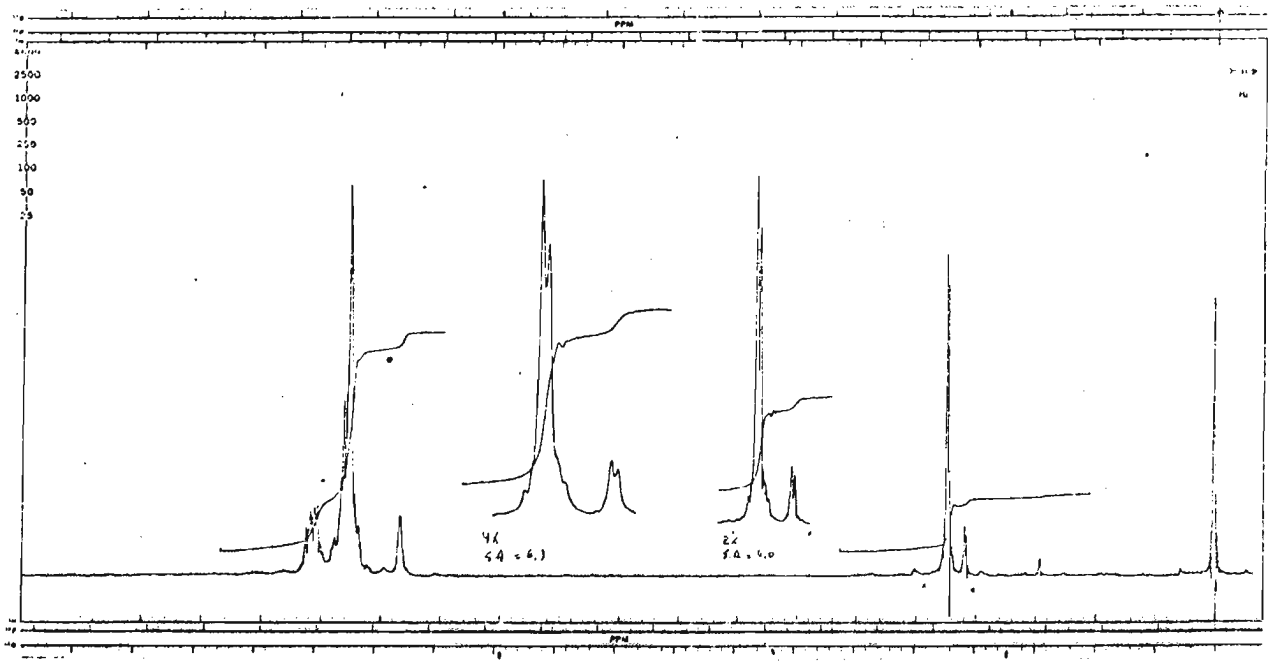


FIGURA 7

Espectro de rmp do 2-(fenilseleno)-3-fenil-2-propeno (isômero E) registrado a 100 MHz, usando como solvente $CDCl_3$.

* Isômero menos abundante da mistura de reação entre 5-decino e selenofenol.

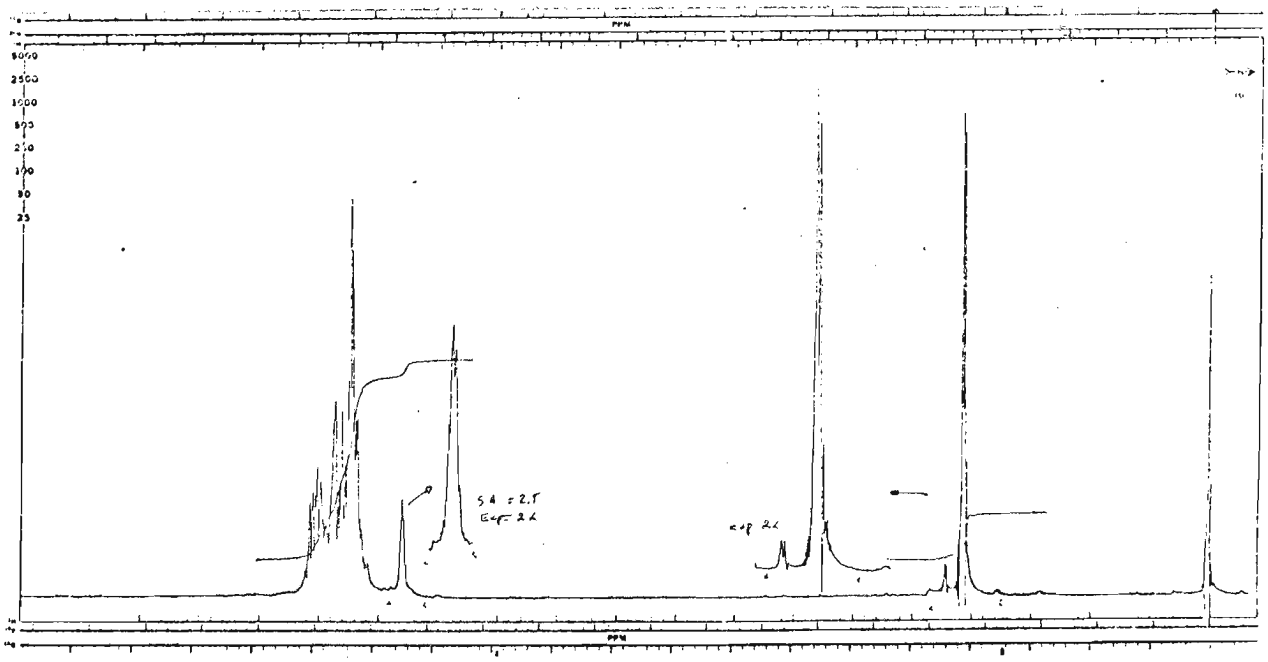


FIGURA 8

Espectro de rmp do 2-(fenilseleno)-3-fenil-2-propeno (isômero Z) registrado a 100 MHz, usando como solvente $CDCl_3$.

Quando o tamanho do substituinte alquila aumenta, essa ordem se inverte. Tal fato pode ser explicado pela existência de uma conformação onde o grupo fenila do agrupamento fenilseleno (no composto de configuração E) é forçado para baixo pelo grupo alquila - mais volumoso.

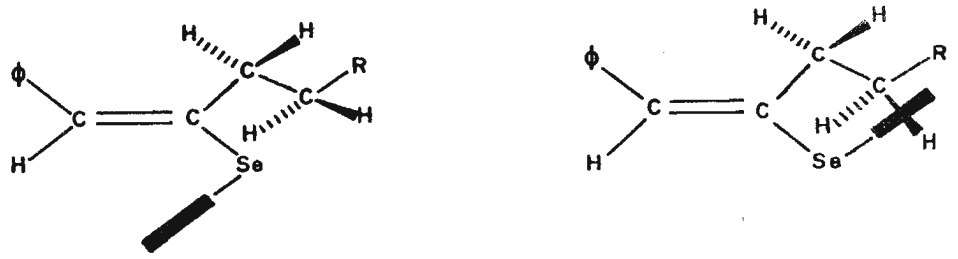


FIGURA 9

Isso faz com que o próton vinílico se localize na região de proteção do grupo fenila, provocando a inversão de sinais.

Exame dos modelos das duas conformações indicou que, realmente, existem sérias interações entre os grupos etila e butila e o grupo fenilseleno, interações essas inexistentes no composto - substituído por metila.

Por outro lado, cgl dos selenetos vinílicos que tiveram - suas configurações determinadas inequívocamente por rmp, apresentou sempre um tempo de retenção maior para o isômero E. Essa propriedade foi exibida também pelos selenetos vinílicos trissubstituídos. O isômero principal da reação de Horner-Emmons apresentou sempre - tempo de retenção maior do que o isômero principal produzido pela reação de adição de selenofenol a acetilenos.

CAPÍTULO V

Estereoquímica da Reação de Wittig e Horner-Emmons

A seguir discutiremos os fatores que determinam a estereosseletividade das reações de Wittig e Horner-Emmons. Este capítulo não pretende ser uma revisão bibliográfica, mas um estudo crítico dos pontos de vista sobre a estereoquímica dessas reações, baseado em revisões bibliográficas e em artigos originais recentes.

Apesar de terem se passado mais de duas décadas desde a introdução da reações de Wittig como método de olefinação a partir de compostos carbonílicos, seu mecanismo e, consequentemente, as explicações de seu decurso estérico, permanecem quase que exclusivamente em bases especulativas.

A literatura química apresenta várias interpretações, das quais algumas apoiam plenamente, outras apenas parcialmente, os dados experimentais. Schlosser, em revisão publicada em 1970 [90] e republicada em 1975 [61], utiliza o conceito de "perfis energéticos" da reação, sem contudo construir um modelo para o estado de transição. Parece-nos necessário, no entanto, sugerir modelos concretos que permitam visualizar o estado de transição, tornando mais fácil a previsão da estereoquímica dessas reações.

Afirmou-se acertadamente [61] que o problema da estereoquí-

mica da reação de Wittig é "mais uma arte do que uma ciência". Neste trabalho apresentaremos o problema sob esse ângulo, tentando correlacionar os modelos existentes na literatura sempre que os mesmos se mostrarem em concordância com os fatos experimentais [15,16,17,-44,49,83,90].

Inicialmente é necessário postular as espécies envolvidas no decorrer da reação, sem o que não poderemos discutir seu decurso estérico.

É ainda motivo de especulação se o sistema reacional (fosforana e composto carbonílico) fornece olefina e fosfinóxido passando por um "zwitterion" de cadeia aberta (betaina), por um intermediário cíclico (oxifosfetana) ou por ambos consecutivamente [36,111,-116]. A sequência apresentada a seguir não tem confirmação experimental.

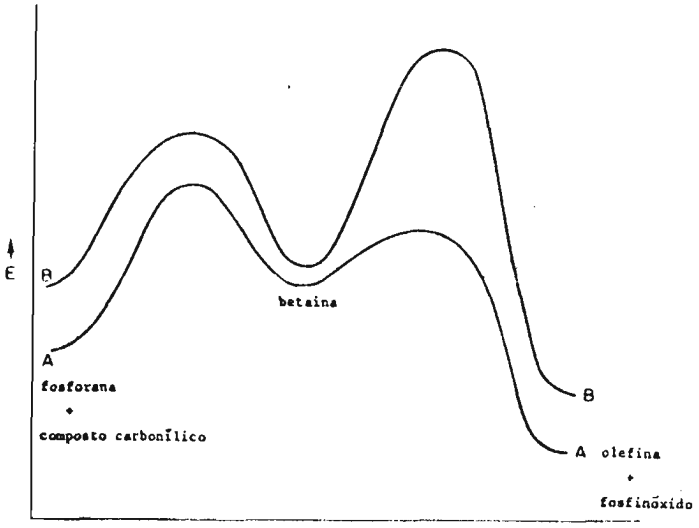


FIGURA 10

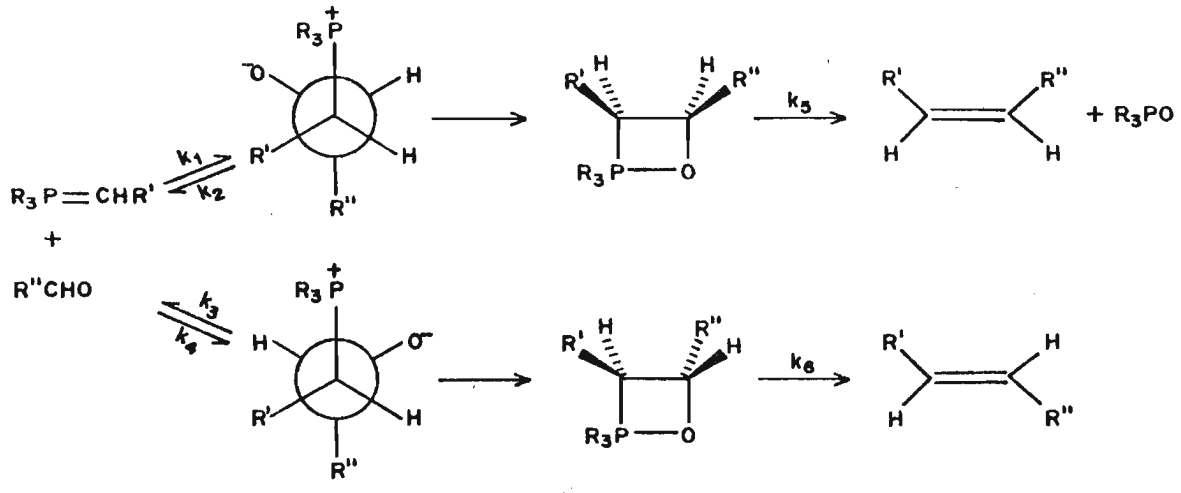
Conforme o esquema acima, o primeiro passo da reação consiste no ataque nucleofílico da fosforana à carbonila, levando à - betaina. Esse ataque será tanto mais rápido quanto: 1º) mais nucleófila (reativa) for a fosforana; 2º) mais eletrófila for a carbonila.

Dependendo da face da carbonila pela qual se dá o ataque, dois intermediários diferentes podem ser obtidos, um de configuração *eritro* e outro de configuração *treo*. Esses dois intermediários forneceriam, respectivamente, a olefina Z e a olefina E. Por motivos ainda não explicados a betaina *eritro* se forma preferencialmente.

Experimentalmente observa-se que a reação de uma fosforana estabilizada com um composto carbonílico fornece preferencialmente olefina E 90 . Com referência ao esquema abaixo, isso significa que as relações k_3/k_1, k_6/k_5 e k_6/k_3 são elevadas, ou seja, a betaina *treo* é favorecida e sua decomposição em olefina e fosfinóxido é mais rápida do que a da betaina *eritro*.

Por outro lado, fosforanas não estabilizadas, nas mesmas condições, fornecem preferencialmente a olefina Z. Nos termos do esquema abaixo isso significa que as relações k_1/k_3, k_5/k_6 e k_5/k_1 são elevadas, ou seja, a betaina *eritro* é favorecida e/ou sua decomposição em olefina e fosfinóxido deverá ser rápida [37].

ESQUEMA 1.



Um balanço envolvendo fatores eletrônicos e estéricos irá determinar as magnitudes relativas das constantes de equilíbrio, definindo a proporção Z/E no produto.

Evidências experimentais da validade do esquema acima, isto é, reversibilidade da reação fosforana-composto carbonílico, foram obtidas [91]. O deslocamento do equilíbrio dependerá de uma série de fatores, o mais importante dos quais, certamente, é a estabilidade relativa das betainas *eritro* e *treo*. Essa estabilidade, além dos fatores eletrônicos e estéricos, irá depender do meio em

que a reação é efetuada (solventes e sais de lítio).

Apresentaremos a seguir um resumo dos fatos experimentalmente observados, que atualmente parecem ser de aceitação geral - [44,83]. Usando argumentos baseados em fatores eletrônicos e estruturais, apresentaremos modelos condizentes com esses resultados gerais. No entanto, salientamos que o quadro abaixo é uma generalização e seria pouco racional pensarmos que incluindo determinada fosforana numa ou noutra categoria, a mesma fosse se comportar rigorosamente segundo essas generalizações. Cada reação é única, podendo, algumas vezes, uma fosforana estabilizada se comportar segundo os padrões estabelecidos para fosforanas não estabilizadas e vice-versa.

Seletividade na reação de Wittig [83].

condições	Fosforanas estabilizadas	Fosforanas não estabilizadas
solvente polar		
a) aprótico	baixa seletividade, mas principalmente E	baixa seletividade
b) prótico	seletividade aumentada com relação ao isômero Z.	seletividade aumentada com relação ao - isômero E.
solvente apolar		
a) Solução livre de sal de lítio	elevada seletividade com relação ao isômero E.	elevada seletividade com relação ao isômero Z.
b) Solução com sal de lítio	seletividade aumentada com relação ao isômero Z.	seletividade aumentada com relação ao - isômero E.

É um fato comprovado que o ataque da fosforana ao composto carbonílico leva preferencialmente à formação inicial da betaina menos estável *eritro*: "... No entanto, parece ser um princípio fundamental (embora obscuro) em química orgânica que a ligação carbono-carbono se faça de maneira a formar preferencialmente o isômero termodinâmicamente menos estável" [90].

O fato de ocorrer, em alguns casos, elevadas percentagens do isômero E, significa que um equilíbrio entre a forma *eritro* (cinética) e *treo* (termodinâmica) deve realmente existir; as razões da preferência por um ou outro isômero, em diferentes condições, serão discutidas a seguir.

A. Fosforanas estabilizadas

1. Em solvente apolar e na ausência de sais de lítio: predominância do isômero E.

Supondo-se que a primeira etapa da reação seja a formação lenta da ligação carbono-carbono, entre a fosforana e a carbonila, e a segunda etapa a decomposição rápida do intermediário em olefina e fosfinóxido [49], podemos escrever o seguinte perfil energético.

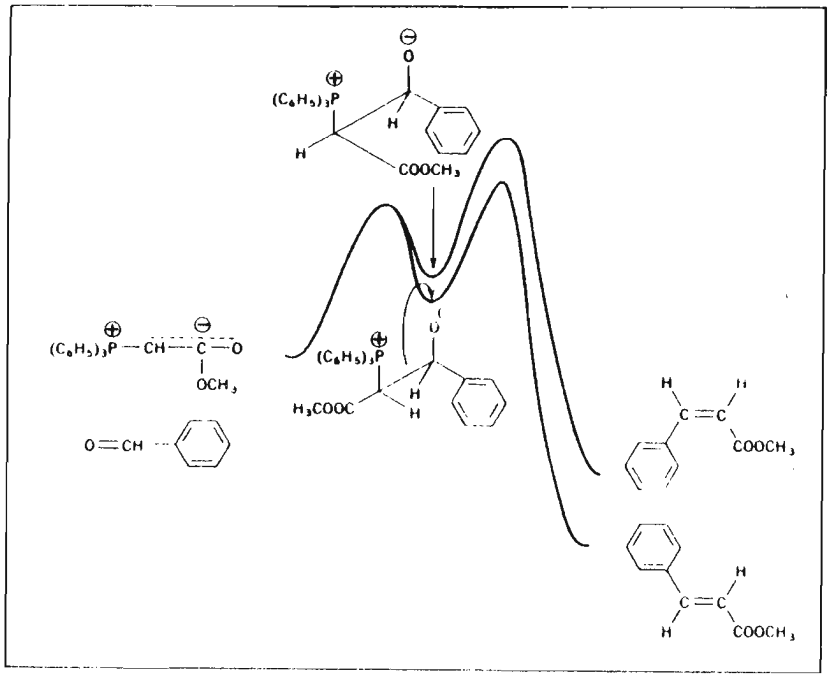
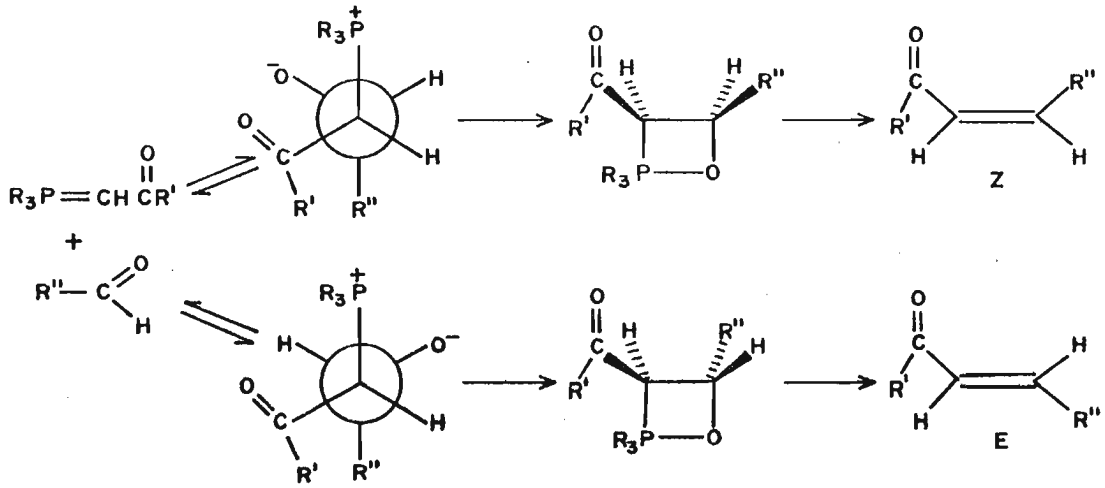


FIGURA 11

Podemos considerar a conformação escalonada como a mais estável para as betainas, ficando o átomo de oxigênio, portador da carga negativa, o mais próximo possível do átomo de fósforo positivo, já que a estabilização por solvatação não se faz presente (solvente apolar). Desse modo é fácil constatar que a forma *eritro*, além de ser estericamente desfavorecida, apresenta uma interação dipolo-dipolo - entre o oxigênio negativo do aldeído e o agrupamento rico em elétrons da fosforana. A forma *treo*, além de possuir menos interações estéricas do que a forma *eritro*, não apresenta interação desfavorável dipolo-dipolo [17].

ESQUEMA 2



Por outro lado, a decomposição da betaina *treo* em olefina E e fosfinóxido seria mais rápida do que a decomposição da betaina *eritro*. Isso se deve ao fato do estado de transição (oxifosfetana) da forma *treo* apresentar menos interações estéricas, permitindo maior sobreposição de orbitais e, portanto, maior estabilização da olefina incipiente. No estado de transição proveniente da forma *eritro* as interações estéricas provocariam um desvio da coplanaridade, diminuindo a estabilidade [44].

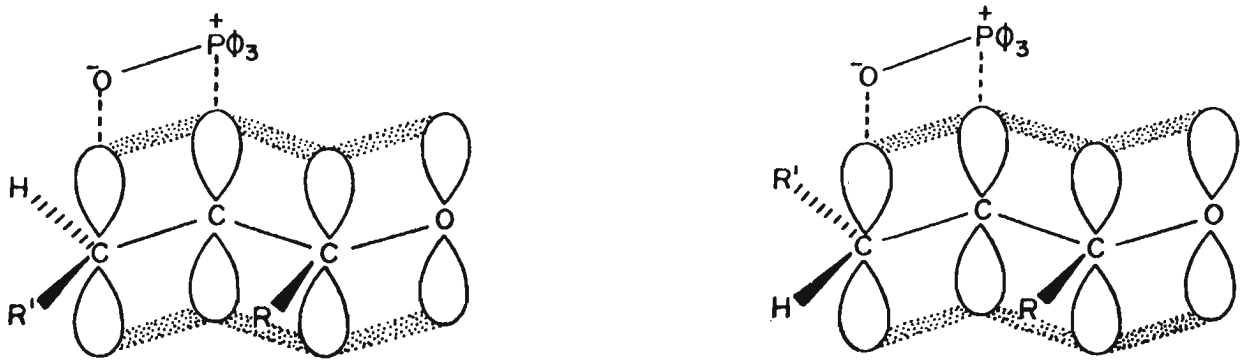


FIGURA 12

Os fatores discutidos acima seriam responsáveis pela predominância do isômero E na mistura de produtos.

As considerações anteriores partem do pressuposto de que as fosforanas reagem com compostos carbonílicos de modo a se formar inicialmente uma ligação carbono-carbono. No entanto, principalmente - quando estamos frente a fosforanas estabilizadas, é válido considerar uma segunda hipótese, em que o ataque inicial se dará por parte do oxigênio da carbonila ao fósforo positivo (formação inicial de ligação fósforo-oxigênio) [100].

Considerando que no intermediário o fósforo possui uma configuração de bipirâmide trigonal com o oxigênio carbonílico numa po-

sição axial e o carbono da fosforana numa posição equatorial (necessário para a formação posterior da ligação carbono-carbono), a conformação mais provável é a indicada na figura abaixo [100].

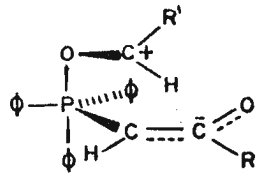
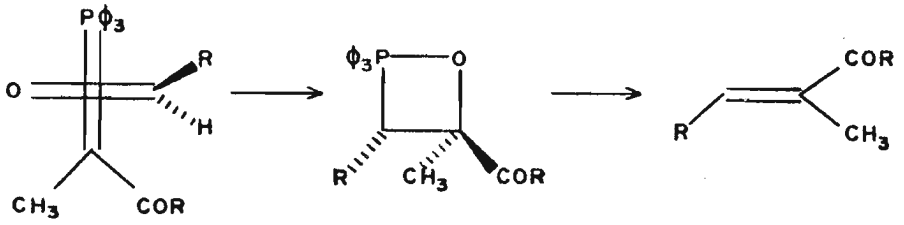


FIGURA 13

Apesar das interferências estéricas com o grupo carbetoxi, o resto aldeídico coordenado com o fósforo se localizará na trissecção entre um grupo fenila e o grupo carbetoxi, devido à considerável atração eletrostática entre o carbono positivo e o grupo carbetoxi, rico em elétrons. O grupo R" (volumoso) estará dirigido para cima e o H para baixo. Uma leve rotação no sentido anti-horário fará com que os grupos fiquem em posição favorável à formação do intermediário cíclico (oxifosfetana) que levará à olefina E. Esta rotação no sentido anti-horário, como podemos observar no modelo, não causará interações estéricas pronunciadas, as quais ocorreriam caso a rotação se desse no sentido horário, o que levaria à olefina Z.

Salientamos, no entanto, que este mecanismo só é válido quando a reação ocorre em solventes apolares e na ausência de sais de lítio, uma vez que estes poderiam coordenar com o oxigênio mais facilmente do que o fósforo, impedindo a formação inicial da ligação fósforo-oxigênio.

Um ponto de vista totalmente diverso dos precedentes foi expresso recentemente [116]. A oxifosfetana se formaria antes da betaina, através de uma cicloadição, o que se daria de modo a minimizar as interações oxigênio-oxigênio. Essa cicloadição levaria à olefina E.



No entanto, se considerarmos esta hipótese, teremos que proceder a uma total revisão da estereoquímica da reação de Wittig, principalmente no que diz respeito à influência do solvente e de sais de lítio.

Todos os raciocínios e modelos acima estão em perfeito acor

do com o fato experimentalmente comprovado: reação entre fosforanas estabilizadas e compostos carbonílicos leva preferencialmente à olefina E.

ex.:

$$CH_3CHO + \phi_3P{=}C(CH_3)COOCH_3 \underset{\text{refluxo}}{\overset{CH_2Cl_2}{\rightleftharpoons}} CH_3CH{=}C(COOCH_3)CH_3$$

Z: 3%

E: 97%

[44]

$$R_3P{=}CH \quad NO_2) \xrightarrow[C_6H_6]{\text{n-BuLi}} \xrightarrow[C_6H_6,\ 25^oC]{CH_3O\phi CHO} NO_2\phi CH{=}CH(p\text{-}CH_3O\phi)$$

R=n-C_4H_9 : 83% E

R=ϕ : 74% E

[44*]

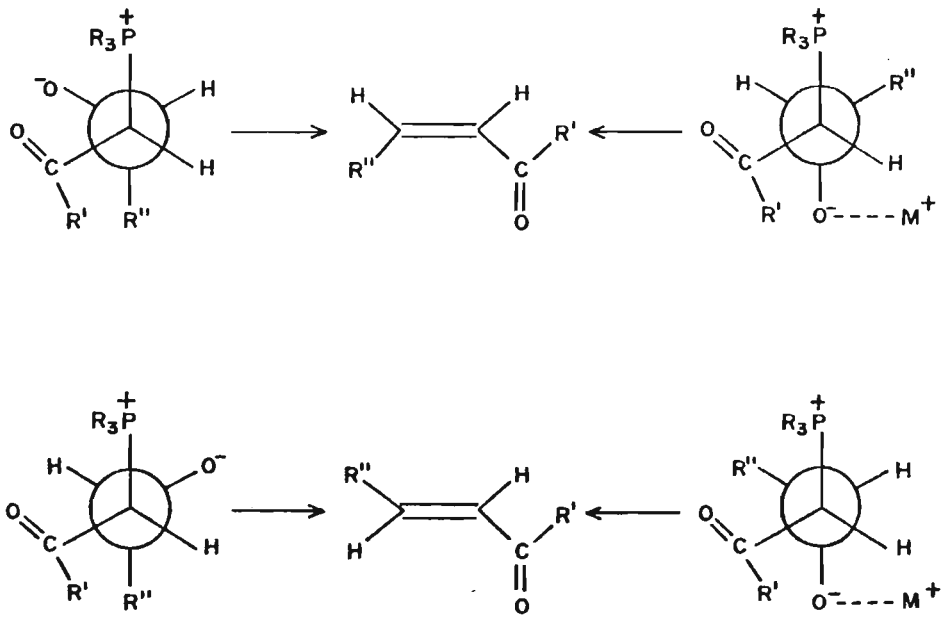
* A seletividade com relação ao isômero E aumenta quando substituimos os ligantes fenila por substituintes alquila [90].

2. <u>Em solvente apolar e na presença de sais de lítio ou em solvente polar prótico</u>: <u>Aumenta a percentagem de isômero Z</u>.

Quando a reação é efetuada em solventes polares próticos ou em solventes apolares em presença de sais de lítio, observamos um aumento na percentagem de olefina Z no produto final. Esse fato foi interpretado da seguinte forma:

Como vimos anteriormente, a betaina tende a adotar uma conformação sinclinal devido à estabilização conferida pela atração entre o oxigênio negativo e o fósforo positivo. Entretanto na betaina "complexada" os ácidos de Lewis (solvente polar prótico e cátions metálicos) estarão espalhando a carga negativa do oxigênio, diminuindo com isso a atração eletrostática entre este e o fósforo. A betaina irá agora preferir a conformação anti-periplanar, estericamente mais favorável, o que levará a um aumento (mas não preponderância) do isômero Z [83].

ESQUEMA 3



É fácil verificar pelo desenho que das duas formas complexadas a mais estável é a *eritro*, havendo, portanto, tendência em se formar uma porcentagem maior de olefina Z.

Com relação à influência do solvente na estereosseletividade, um ponto de vista diferente foi expresso por Schlosser [90]. Baseado no fato de que a substituição de DMF por etanol aumenta a velocidade da reação de um fator de 100 , o autor sugere que a 2ª barreira energética tenha diminuído, aumentando a velocidade de decomposição da oxifosfetana, o que levaria ao produto cinético (Z). No

entanto nos parece mais lógico que um solvente polar prótico exerça influência na 1ª etapa (formação da betaina, etapa lenta) diminuindo a 1ª barreira energética, uma vez que ocorre formação de cargas no estado de transição que leva à betaina [49].

Ex.:

TABELA X

$$CH_3CHO + \phi_3P{=}CHCO_2CH_3 \xrightarrow[25^oC]{} \underset{E\ +\ Z}{CH_3CH{=}CHCO_2CH_3} \quad [44]$$

meio reacional	% de produto E	% de produto Z
$(CH_3)_2NCHO$	97	3
$(CH_3)_2NCHO$, LiX ($X=Br$, Cl, CLO_4, NO_3)	78-82	18-22
CH_3OH	62	38

TABELA XI

$$CH_3CH_2CHO + \phi_3P{=}CH\phi^* \longrightarrow \underset{E\ +\ Z}{\phi CH{=}CHCH_2CH_3} \qquad [44]$$

meio reacional	% de produto E	% de produto Z
C_6H_5	73-82	18-27
C_6H_6 , LiBr	73-77	23-27
C_2H_5OH	48-53	47-52
$(CH_3)_2NCHO$	54-61	39-46
$(CH_3)_2NCHO$ + LiBr	54-59	41-46

* Benzilideno fosforanas são chamadas de fosforanas semi-estabilizadas. Sua estereosseletividade geralmente é baixa [90].

3. <u>Em solvente polar aprótico: baixa seletividade, mas predominantemente E</u>.

Os mesmos argumentos utilizados no ítem anterior seriam válidos aqui. No entanto, a "complexação" do solvente polar aprótico com a betaina deve ser menos eficiente, permitindo a eliminação - mais rápida de fosfinóxido e diminuindo assim o deslocamento do - equilíbrio no sentido do intermediário mais estável (*eritro* solvatado).

B. Fosforanas não estabilizadas

Como acabamos de ver, existem explicações satisfatórias para o decurso estérico da reação entre fosforanas estabilizadas e compostos carbonílicos. No entanto, se seguirmos a mesma linha de raciocínio para explicar o decurso estérico da reação com fosforanas - não estabilizadas, chegaremos a conclusões totalmente contrárias aos fatos experimentais. Desse modo, se considerarmos a reação ocorrendo em solvente apolar e na ausência de sais de lítio, esperaríamos - que a conformação mais estável para a betaina fosse a sinclinal, uma vez que não temos nenhum fator de estabilização, a não ser a atração entre o fósforo positivo e o oxigênio negativo.

FIGURA 14

Isso sendo verdadeiro (o que nos parece lógico) a forma - *treo* sinclinal seria mais estável do que a forma *eritro* sinclinal. Consequentemente deveríamos esperar uma baixa proporção Z/E, o que

não é observado na prática. Além disso, quanto mais volumoso é R", maior é a seletividade com relação ao isômero Z [83].*

Pelo que acabamos de expor, fica claro que o modelo acima não é adequado para explicar o decurso estérico da reação de Wittig com fosforanas não estabilizadas. O modelo mais condizente com os resultados experimentais é o formulado por Schneider [100], já apresentado para fosforanas estabilizadas, onde a ligação fósforo-oxigênio e não carbono-carbono é a que se forma inicialmente.

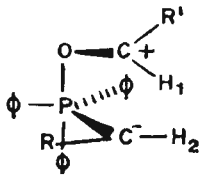


FIGURA 15

Este intermediário possui o grupo R" do aldeído (volumoso) dirigido para cima, em direção oposta à dos substituintes equatori-

* Soluções de fosforanas não estabilizadas livres de sais podem ser obtidas facilmente empregando-se $NaN(Si(Me)_3)_2$ como base. Após a preparação da fosforana a solução é filtrada, obtendo-se desse modo percentagens elevadas de olefina Z pela reação com o composto carbonílico [20].

ais, e o H do aldeído dirigido para baixo, no sentido da trissecção menos impedida do plano equatorial, entre um grupo fenila ligado ao fósforo e o hidrogênio do carbono da fosforana (H_2). A ligação carbono-carbono será estabelecida facilmente se fizermos uma ligeira - rotação no sentido anti-horário em torno do eixo da ligação carbono--oxigênio, o que levará ao intermediário *eritro*.

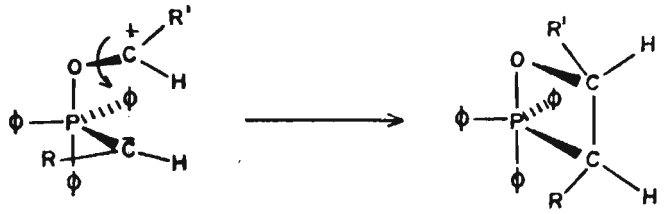


FIGURA 16

Para se chegar ao intermediário *treo*, seria necessária uma rotação maior no sentido horário, causando séria interação entre o - grupo R" e o grupo fenila equatorial (durante a rotação).

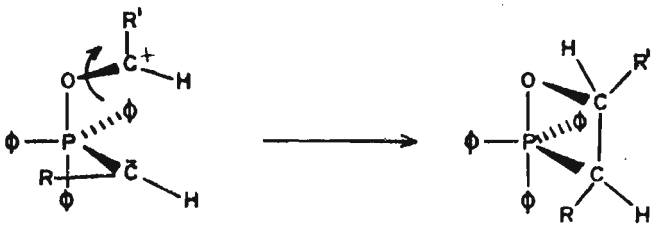


FIGURA 17

Este modelo explicaria a elevada proporção Z/E, além de responder pela maior seletividade em relação ao isômero Z com o aumento no tamanho de R".

Como no caso das fosforanas estabilizadas, este modelo não explicaria as consequências estereoquímicas da presença de ácidos de Lewis no meio reacional, que determina uma seletividade elevada com relação ao isômero E.

Para explicar esse fenômeno Schlosser [90] sugere um intermediário envolvendo um anel de seis membros numa conformação "barco torcida", da qual faria parte o sal de lítio.

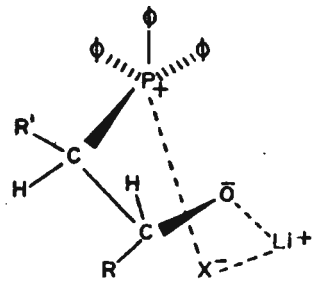


FIGURA 18

Na conformação "barco torcida" as ligações exocíclicas dos carbonos α e β estariam semieclipsadas, evitando assim uma interação mais desfavorável entre a ligação Cα - Cβ e um grupo fenila, permi-

tindo, além disso, uma perfeita interação dipolo-dipolo.

Como já vimos anteriormente, a presença de ácidos de Lewis retarda a decomposição da betaina em olefina e fosfinóxido. Se admitirmos a formação preferencial da betaina *eritro*, a presença de ácidos de Lewis retardaria a decomposição da mesma (2ª barreira - maior do que a 1ª), permitindo sua transformação na betaina *treo*, - mais estável (de acordo com o modelo acima), o que determina elevada seletividade com relação ao isômero E.

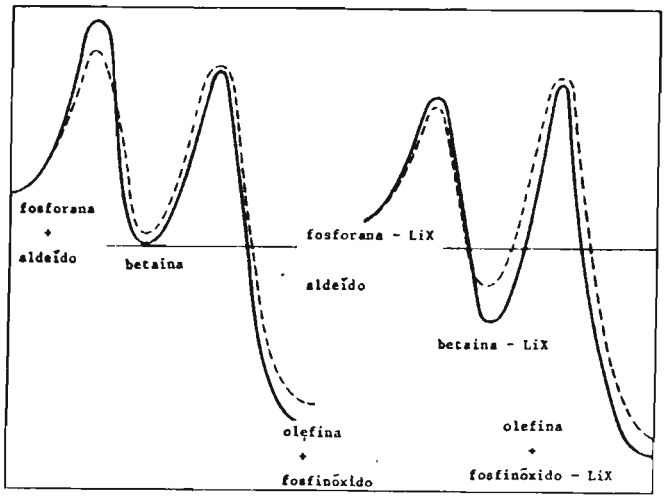
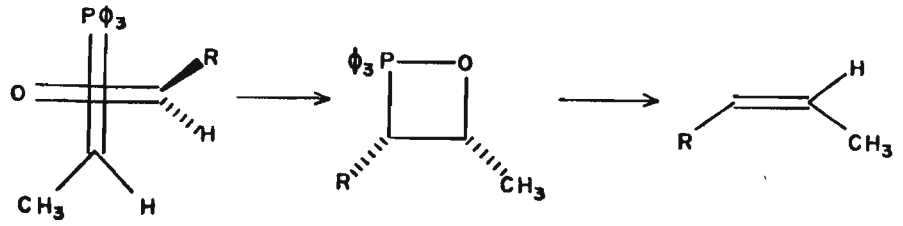


FIGURA 19

Um ponto de vista completamente diferente, semelhante ao - já exposto para fosforanas estabilizadas, foi expresso recentemente [116].

A espécie formada inicialmente não seria a betaina, mas a oxifosfetana, a qual se originaria através de uma reação de cicloadição.



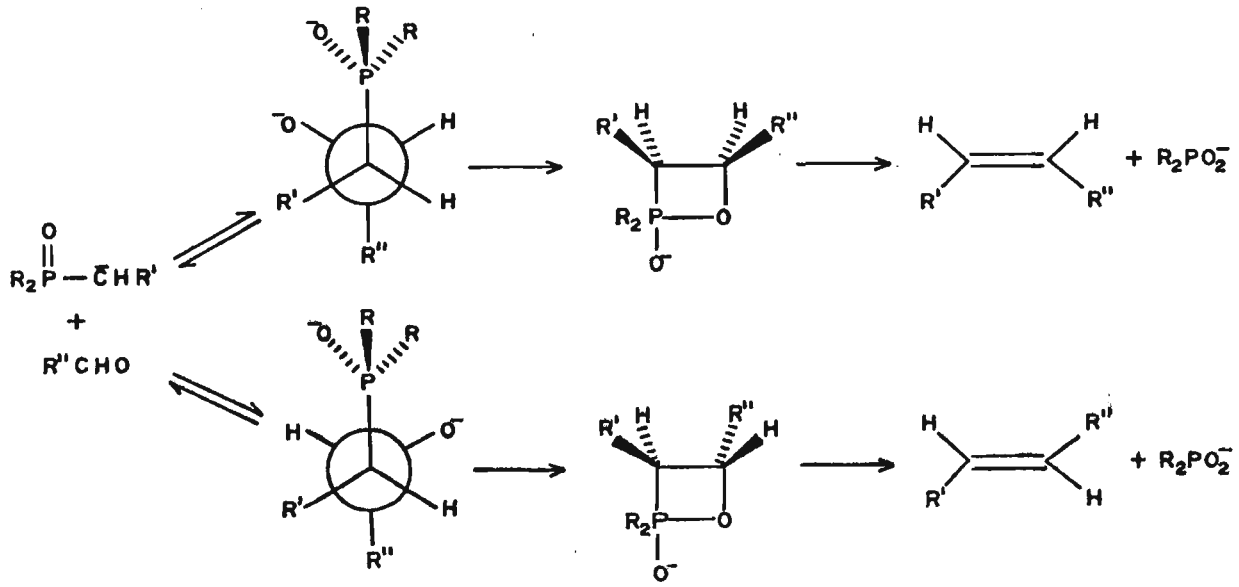
Esta abordagem explicaria o aumento na seletividade em relação à olefina Z à medida em que R" se torna mais volumoso. A aproximação ortogonal dos orbitais Π da fosforana e do composto carbonílico se daria segundo a orientação menos impedida, levando à oxifosfetana mais impedida (*eritro*) por uma cicloadição.

C. Estereoquímica da reação de Wittig modificada (reação de Horner-Emmons)

A reação de Wittig envolvendo fosfinóxidos e fosfonatos, comumente chamada reação de Horner-Emmons, fornece preferencialmente o isômero E.

Essa preferência pode ser explicada facilmente examinando-se modelos das betainas *eritro* e *treo*. A forma *eritro* em sua conformação mais estável apresenta, além das interações estéricas pronunciadas, uma interação desfavorável dipolo-dipolo entre o oxigênio ligado ao fósforo e o oxigênio do aldeído. Essas interações estão ausentes na forma *treo* [17].

ESQUEMA 4



Isso, juntamente com o fato de que a primeira etapa é rápida e a segunda lenta, permitindo que a eliminação ocorra em condições de equilíbrio, determinaria a elevada seletividade com relação ao - isômero E [49].

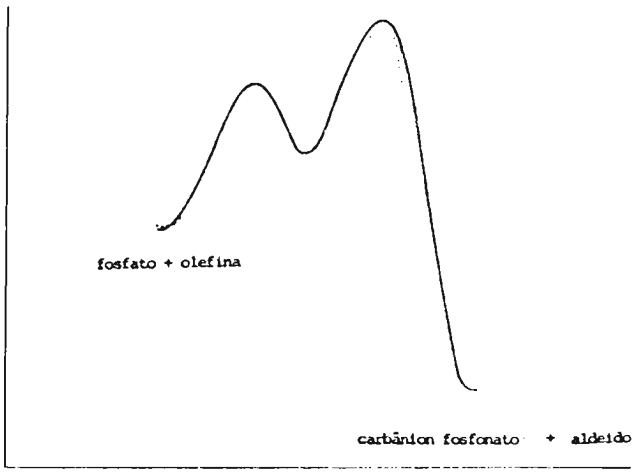


FIGURA 20

O fato de R' ser um grupamento dipolar, no entanto, não parece ter grande importância, uma vez que fosfonatos onde R' é um grupamento capaz de estabilizar cargas negativas, mas que não possui caráter dipolar, leva também a uma predominância do isômero E.

Ex.:

$$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CO_2CH_3 \xrightarrow[\text{DME}]{NaH} \xrightarrow[\text{DME, } 25^o]{CH_3CHO} CH_3CH{=}CHCO_2CH_3 \quad [44]$$

96% E
4% Z

$$(C_2H_5O)_2P(O)CH(CH_3)SCH_3 \xrightarrow[\text{THF}]{\text{n-BuLi}/-78^o} \xrightarrow{\phi CHO} \phi CH{=}CHSCH_3 \quad [31]$$

83% E
20% Z

Quando as interações estéricas no produto se tornam pronunciadas, observa-se a perda dessa seletividade [51]. Em alguns casos ocorre inclusive predominância do isômero Z.

TABELA XII

$$(C_2H_5O)_2P(O)\bar{C}(C_2H_5)CO_2C_2H_5 + RCHO \xrightarrow[15^o]{DME} \xrightarrow{H_2O} \underset{E + Z}{RCH{=}C(C_2H_5)CO_2C_2H_5} \quad [44]$$

R	E %	Z%
CH_3	82	18
C_2H_5	59	41
$CH(CH_3)_2$	10	84
$C(CH_3)_3$	45	55

Esse efeito é observado também quando R é mantido constante no composto carbonílico e varia-se o substituinte no fosfonato [55].

TABELA XIII

$$(C_2H_5O)_2P(O)CH(R)CO_2C_2H_5 + R'CHO \xrightarrow[DME]{NaH} R'CH{=}C(R)CO_2C_2H_5 \quad [55]$$

E + Z

R	R'	Z%
H	Pr^i	não detectado
CH_3	Pr^i	62
C_2H_5	Pr^i	84
H	Bu^t	não detectado
CH_3	Bu^t	50
C_2H_5	Bu^t	55

Até o presente não foi apresentada nenhuma explicação plausível para esse fato.

No entanto, em vista da semelhança estrutural entre fosfora

nas estabilizadas e fosfonatos ou fosfinóxidos (ambos possuem grupos capazes de conjugar no carbono em α ao fósforo), podemos propor para os últimos o mesmo estado de transição proposto para fosforanas estabilizadas (página 93), no qual a dupla ligação carbono-carbono em formação se encontra conjugada com o substituinte do carbono em α ao fósforo.

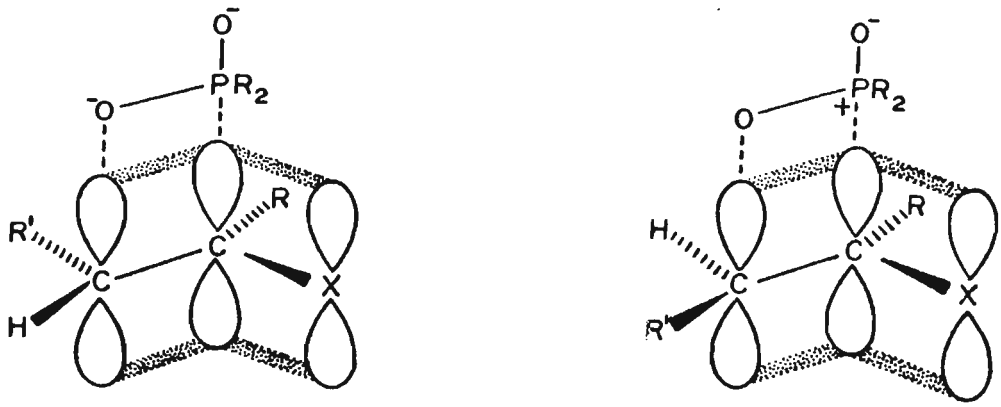


FIGURA 21

Se R e R' forem grupos volumosos, pode-se chegar a uma situação (pelo aumento progressivo no tamanho de um deles) em que os requisitos estéricos de ambos se tornam muito pronunciados, fazendo com que o intermediário não seja mais planar. Com isso a estabilidade da forma *treo* pode se tornar igual (proporção Z/E ~1) ou, em casos extremos, menor do que a da forma *eritro*, caso em que passaría-

mos a ter uma elevada percentagem de olefina Z (quando as interações entre R' e X forem menores do que as interações entre R' e R).

Influência dos cátions presentes e da polaridade do solvente

Existem poucos estudos sobre a influência do solvente e dos sais presentes no meio reacional sobre o decurso estérico da reação de fosfonatos e fosfinóxidos com compostos carbonílicos. Além disso as poucas informações existentes são contraditórias (ver ref. [17, - 24,33]. Em vista disso não discutiremos esse particular. Salientamos apenas que os resultados de Deschamps e col. [33] assemelham-se aos nossos (ver capítulo seguinte): uso de HMPA como solvente aumenta a percentagem de olefina Z.

Outro fato interessante a anotar é que a seletividade com - relação ao isômero Z aumenta à medida em que o cátion da base utilizada se torna mais volumoso [80] diminuindo o caráter covalente da - ligação com o oxigênio.

CAPÍTULO VI

Estereoquímica da Reação de Wittig e Horner-Emmons entre (fenilseleno)fosforanas e aldeídos.

A. Reação de Wittig

Esta reação, conforme foi visto no capítulo III, foi efetuada com aldeídos alifáticos e aromáticos, usando-se como solvente THF ou benzeno. No primeiro solvente a reação se processou na presença de brometo de lítio, formado pela reação entre o sal de fosfônio e n-BuLi. No segundo solvente o sal de lítio foi removido por filtração antes da adição do composto carbonílico. Os resultados obtidos encontram-se na tabela a seguir. As proporções Z/E foram determinadas por cgl e confirmadas por rmp.

TABELA XIV

$\phi_3P{=}C(Se\phi)R$ + $R'CHO$ ——> $R'CH{=}C(Se\phi)R$ + ϕ_3PO

R	R'	solvente	Z/E %	ref.
H	ϕ-	THF	39/61	84
H	ϕ-	C_6H_6	53/47	76
H	ϕ-	HMPA		
H	p-$CH_3\phi$-	THF	36/64	84
H	p-$NO_2\phi$-	THF	36/64	84
H	CH_3CH_2-	THF	50/50	84
H	CH_3CH_2-	C_6H_6	25/75	76
H	$CH_3(CH_2)_5$-	THF	50/50	84
H	$CH_3(CH_2)_5$-	C_6H_6	33/67	76
CH_3	ϕ-	THF	32/68	84
CH_3	$CH_3\phi$-	THF	38/62	84
CH_3	CH_3CH_2-	THF	50/50	84
CH_3	$CH_3(CH_2)_5$-	THF	50/50	84

A estereoquímica da reação de Wittig entre (fenilseleno)fosforanas mostrou-se complexa e difícil de interpretar. Quando a reação foi efetuada em THF e na presença de sais de lítio, as (fenilseleno)fosforanas se comportaram como fosforanas semi-estabilizadas, - fornecendo com aldeídos aromáticos maior percentagem de olefina E, - mas com baixa seletividade. Com aldeídos alifáticos, nas mesmas condições, a reação mostrou-se totalmente não estereosseletiva. Efetuando-se a reação em benzeno e na ausência de sais de lítio, obteve-se maior percentagem de olefina Z na reação com benzaldeído e maior percentagem de olefina E na reação com aldeídos alifáticos. Usando-se HMPA como solvente e benzaldeído como composto carbonílico, observamos uma elevada seletividade com relação à olefina Z.

Os resultados acima indicam que a estereoquímica da reação com selenofosforanas depende não só da estrutura da fosforana, mas também da natureza do composto carbonílico, sendo este um ponto pouco explorado na literatura. A quase totalidade dos autores ignora a influência da natureza do composto carbonílico no decurso estérico da reação de Wittig.

A seguir tentaremos interpretar os resultados da tabela utilizando os princípios desenvolvidos na capítulo anterior.

1. <u>Reação na ausência de sais de lítio em solvente apolar</u>

   a. <u>Aldeídos alifáticos: maior quantidade de olefina E.</u>

A primeira fase desta reação é rápida, tendo em vista o caráter fortemente eletrofílico do carbono carbonílico. A segunda fase deve ser lenta (estado de transição pouco estabilizado - por conjugação), permitindo que se estabeleça um equilíbrio entre a forma *eritro* e a *treo*.

Como vimos no capítulo anterior, na ausência de ácidos de Lewis a forma *treo* é a menos impedida estéricamente, donde - concluímos que nos casos em que a reversibilidade da 1ª etapa é facilitada a forma *treo* deve ser favorecida.

FIGURA 22

A predominância do intermediário *treo* determinaria a - maior percentagem de isômero E na mistura de produtos.

b. <u>Aldeídos aromáticos: maior quantidade de olefina Z, mas com baixa seletividade</u>.

A primeira fase desta reação deve ser mais lenta do que

a etapa correspondente com aldeídos alifáticos, tendo em vista a menor eletrofilicidade do composto carbonílico. A segunda fase deve ser rápida (estado de transição estabilizado por conjugação com o anel aromático). Uma vez que a forma *eritro* (produto cinético) é formada mais rapidamente do que a *treo* e o estabelecimento do equilíbrio é dificultado pela rápida eliminação de trifenilfosfinóxido, a forma *eritro* deve predominar, determinando a maior percentagem do isômero Z no produto final.

2. Reação na presença de sais de lítio

A presença de sais de lítio irá dificultar a eliminação de trifenilfosfinóxido, fazendo com que a reação se processe em condições de equilíbrio.

a. Aldeídos alifáticos: ausência de estereosseletividade

Já foi visto que na presença de ácidos de Lewis a forma mais estável é a *eritro*, devido à maior estabilidade da conformação antiperiplanar dos intermediários. Na ausência de outros fatores (estabilização do estado de transição por conjugação) os fatores estéricos devem prevalecer.

FIGURA 23

Em vista disso a forma *eritro* será favorecida no equilíbrio ocorrendo um aumento na percentagem do isômero Z.

b. <u>Aldeídos aromáticos: maior quantidade de isômero E, - mas com baixa seletividade</u>

A primeira fase da reação com aldeídos aromáticos é lenta, a segunda rápida. No entanto na presença de sais de lítio a segunda - fase passa a ser lenta, o que permitirá o estabelecimento de um equilíbrio entre as duas formas. Esse equilíbrio favorecerá o estado de transição mais estável, proveniente da forma *treo* (estabilizado por conjugação com o anel aromático), o que leva a uma percentagem maior do isômero E.

3. Reação de benzaldeido em HMPA na presença de sais de lítio: elevada seletividade com relação ao isômero Z.

Como já vimos, a primeira fase desta reação é lenta e a segunda rápida. Neste caso, apesar da presença de sais de lítio no meio reacional, os mesmos não irão interferir, pois se encontram fortemente solvatados pelo solvente polar aprótico [69], deixando o oxigênio livre. Além disso o solvente polar irá conferir uma estabilização extra ao estado de transição, que não ocorre quando a reação é efetuada em benzeno na ausência de sais de lítio.

Esses dois fatores farão com que o intermediário se decomponha em condições cinéticas, fornecendo elevada percentagem de olefina Z.

B. Reação de Horner-Emmons

De acordo com o que expusemos no capítulo V, os fosfonatos apresentam uma elevada seletividade com relação ao isômero E. Os selenofosfonatos comportam-se conforme o esperado, fornecendo uma percentagem elevada do isômero E, como pode ser visto na tabela XV.

TABELA XV

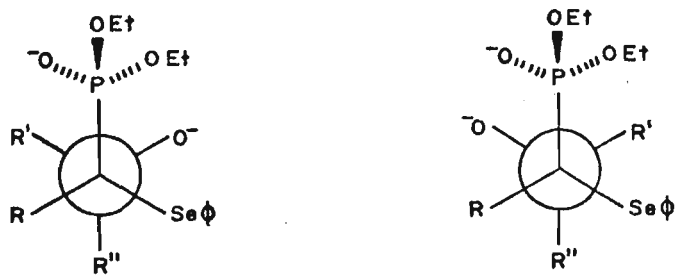
$$(EtO)_2P(O)CH(Se\phi)R \xrightarrow{base} \xrightarrow{R'R''CO} R'R''C{=}C(Se\phi)R$$

R	R"	R'	SOLVENTE	Z/E %
H	H	ϕ	THF	95 E
H	H	ϕ	THF/HMPA	6/94
H	H	ϕ	HMPA	16/84
H	H	p-$CH_3\phi$	THF/HMPA	4/96
H	H	$NO_2\phi$	THF	4/96
H	H	$CH_3(CH_2)_2$-	THF	5/95
H	H	$CH_3(CH_2)_5$-	THF	5/95
H	CH_3	ϕ	THF	só E
CH_3	H	ϕ	THF/HMPA	13/87
CH_3	H	ϕ	HMPA	47/53
CH_3	H	p-$CH_3\phi$	THF/HMPA	8/92
C_2H_5-	H	ϕ	THF/HMPA	8/92
C_2H_5-	H	p-$CH_3\phi$	THF/HMPA	18/82
C_4H_9	H	ϕ	THF/HMPA	25/75
C_4H_9	H	p-$CH_3\phi$	THF/HMPA	25/75
C_8H_{17}	H	p-$CH_3\phi$	THF/HMPA	23/77

a) proporção Z/E por cgl;

b) proporção Z/E por rmp.

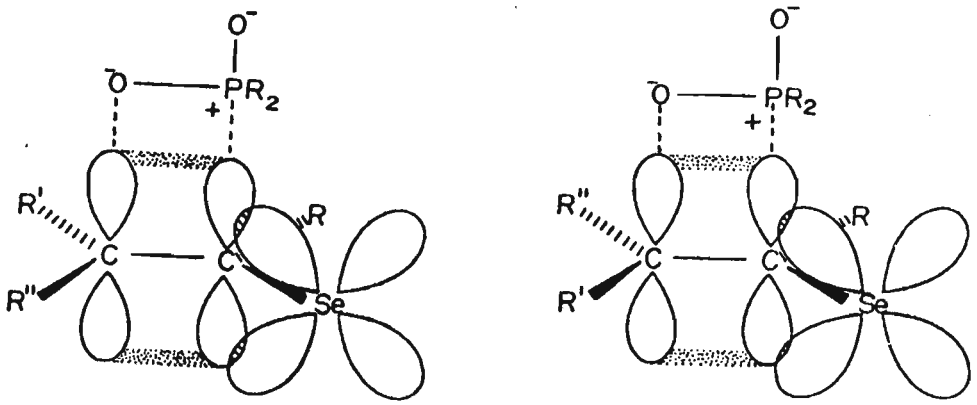
Esses resultados podem ser interpretados examinando-se os intermediários *eritro* e *treo*.



R' > R" > R

FIGURA 24

Pelas razões expostas (página 113) a forma mais estável - será a *treo*, o que determina uma maior percentagem do isômero E. O aumento na percentagem do isômero Z, à medida em que R se torna - mais volumoso, pode ser explicado pelas interferências estéricas - no estado de transição.



R' > R" > R

FIGURA 25

Conforme pode ser visto na tabela XV, mudança do solvente de THF:HMPA 10:1 para HMPA puro determina um aumento na percentagem do isômero Z. Esse aumento poderia ser explicado usando-se argumentos semelhantes aos utilizados para explicar o decurso estérico da reação entre selenofosforanas e benzaldeído em HMPA, uma vez que os intermediários *eritro* e *treo* se assemelham em ambos os casos. A menor seletividade neste caso seria devida à maior dificuldade de eliminação de fosfato com relação a fosfinóxido, o que favoreceria o equilíbrio.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Introdução

a. Os pontos de fusão (pf) foram determinados num bloco Kofler (Reichert) com um termômetro não aferido.

b. Os espectros de absorção no infravermelho (iv) foram registrados num espectrômetro Perkin-Elmer 457 A.

c. Os espectros de ressonância magnética protônica (rmp) foram registrados em espectrômetros Varian T-60 (no Instituto de Química da Universidade de São Paulo), Varian XL-100 (NPPN, Rio de Janeiro, sob a direção do Prof. Paul Baker) e Varian XL-100 (No Instituto de Química da Universidade de São Paulo). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em partes por milhão em relação do tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno, colocando entre parênteses a multiplicidade (s-singlete, d-dublete, t-quarteto e m-multiplete), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

d. Os espectros Raman foram registrados num espectrômetro Raman laser, duplo cromador, Jarrel-Ash, modelo 25-300, utilizando-se como fonte de excitação laser do íon argônio (488.0 e 514.5 nm). As amostras sólidas foram colocadas em tubo de vidro de 2 mm

de diâmetro interno e as amostras em solução numa cela de 1 ml e 3 cm de comprimento.

e. Os espectros de absorção no infravermelho afastado (180-500 cm^{-1}) foram registrados num espectrofotômetro Perkin-Elmer IR-180. Todos os espectros foram registrados em estado sólido, usando-se uma suspensão em nujol entre placas de polietileno.

f. As análises elementares foram efetuadas no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob a direção da Dra. Riva Moscovici, e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo.

g. As cromatografias em camada delgada analíticas (0,25 mm) e preparativas (1,50 mm) foram realizadas utilizando-se sílica gel G, segundo Stahl, da Merck A.G.

h. As cromatografias gás-líquido (cgl) foram efetuadas num cromatógrafo Varian 2800, utilizando-se detector de ionização de chama a 250°, com o injetor a 250°. Utilizaram-se colunas de 3% SE 30 e 10% FFAP em Chromossorb W (60/80) (dimensões 5' X 1/8").

i. Para as destilações empregou-se, quando não especificado, um aparelho de destilação horizontal (Kugelröhr) Büchi. As temperaturas registradas referem-se à temperatura da estufa.

j. Para concentrar as soluções orgânicas foi utilizado um evaporador rotatório Büchi, operando a pressão reduzida (~20 mm).

l. Os solventes foram purificados e secados antes do uso, conforme normas usuais. Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados [70]. O tetrahidrofurano (THF) e o éter etílico foram destilados sobre $LiAlH_4$ imediatamente antes do uso. O éter de petróleo utilizado foi o de faixa de ebulição de 30-50°.

2. Matérias primas (geral)

As seguintes matérias primas foram preparadas por métodos descritos na literatura:

Selenofenol [35], disseleneto de difenila [21], brometo de fenilselenenila [21], brometo de trifenilmetilfosfônio [123], brometo de trifeniletilfosfônio [124], iodometildietilfosfonato [25], benzildifenilfosfinóxido [34].

I - Reação de Wittig entre (fenilseleno)fosforanas e compostos carbonílicos

A. Preparação das matérias primas

1. Fenil(bromometil)seleneto (5)

a. A partir de selenofenóxido de sódio e dibromometano

A uma suspensão de NaH (1,10 g, 45 mmol, de uma dispersão - a 57% em óleo), previamente lavada com hexano, em 10 ml de THF (temp. ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionada gota a gota uma solução de selenofenol (6,20 g, 40 mmol) em 10 ml de THF., tendo-se observado desprendimento de H_2.

Após 15 minutos de agitação a suspensão resultante foi adicionada lentamente a uma solução de CH_2Br_2 (20 ml) em 20 ml de THF.

Após uma hora de agitação à temperatura ambiente a mistura - foi filtrada e o solvente e o excesso de CH_2Br_2 evaporados . Destilação do resíduo ("short path") forneceu duas frações:

$C_6H_5SeCH_2Br$ p.e. 79-99° (25mm)

Rendimento: 5,0 g (50%)

rmp: δ (CCl_4) 4,65 (s,2H,-CH_2); 7,2-7,7 (m,5H,aromático).

$(C_6H_5Se)_2CH_2$ p.e. 165° (0,2mm)

Rendimento: 2,9g (45%)

rmp: $\delta(CCl_4)$ 4,06(s,2H,$-CH_2-$); 7,0-7,7(m,10H,aromático)

iv: de acordo com a literatura [77].

Resultados semelhantes foram obtidos aquecendo a mistura de reação a refluxo por 1,5 horas.

b. A partir de brometo de fenilselenenila e diazometano

A uma solução etérea de diazometano (preparado a partir de Diazald*, 80 ml, 0,3 M e KOH [11] for adicionada gota a gota uma solução de brometo de fenilselenenila (5,0g, 21 mmol) em 100 ml de éter etílico (0°C, agitação magnética). Observou-se desprendimento de nitrogênio.

Após 30 minutos de agitação a temperatura ambiente a solução foi evaporada e o resíduo destilado ("short path") fornecendo fenil(bromometil)seleneto (2,50g, 50%) e 1,1-bis(fenilseleno)etano (1,6 g, 50%).

rmp: idênticos aos produtos da reação anterior

A mesma reação efetuada a -78°C, partindo de 2,36 g (10 mmol) de brometo de fenilselenenila e uma quantidade equimolar de CH_2N_2 forneceu 1,90g (80%) do composto (5).

* (N-Metil-N-nitroso-p-toluenosulfonamida. Procedência: Aldrich).

2. Fenil(1-bromoetil)seleneto (6)

a. Tentativas de obtenção a partir de 1,1 dihalogenoetano e selenofenóxido de sódio

Tentativas de preparação de (6) a partir de 1,1-dibromo- ou 1,1-dicloroetano e selenofenóxido de sódio (seguindo o procedimento descrito em I-A.a a temperatura ambiente ou a temperatura de refluxo) forneceu apenas 1,1-bis(fenilseleno)etano

p.e.: 110-112^{o}(0,0025 mm)

rmp: $\delta(CCl_4)$ 1,8 (d,3H,J=7, -CH-$\underline{CH}_3$); 4,45 (q,1H,J=7,-$\underline{CH}$-CH_3); 7,1-7,7 (m,10H,aromático).

b. A partir de brometo de fenilselenenila e diazoetano

Uma solução etérea de diazoetano foi preparada tratando N--nitroso-etilaminoisobutil-metil cetona com ciclohexanoato de sódio 79 . A solução foi titulada pela reação com ácido benzóico seguida de neutralização com NaOH 3 .

A solução acima preparada (230 ml de solução 0,175 M, 4 mmol) foi adicionada gota a gota a uma solução de brometo de fenilselenenila (9,44g, 4 mmol) em 50 ml de éter (0°, agitação magnética). Observou-se desprendimento de nitrogênio.

O solvente foi evaporado num evaporador rotatório, fornecen

do 10g (95%) do produto bruto. Tentativas de destilação levaram a decomposição.

rmp: $\delta(CCl_4)$2,10(d,3H,J=7, -CH-$\underline{CH_3}$); 5,30(q,1H,J=7,-$\underline{CH}$-CH_3); 7,7 (m,5H,aromático).

3. Brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio (4a)

Uma solução de trifenilfosfina (11,5g, 43 mmol) e fenil(bromometil) seleneto (9,0g, 36 mmol) em 35 ml de benzeno foi aquecida a temperatura de refluxo por 16 horas. O produto cristalino foi recolhido por filtração e recristalizado de diclorometano/acetato de etila.

Rendimento: 16,5g (90%); p.f. 218-223°

rmp: $\delta(CDCl_3)$5,21(d,2H,J_{PH}=7,-CH_2-); 6,96-8,1(m,20H,aromático).

4. Brometo de 1-(fenilseleno)etiltrifenilfosfônio (4b)

Foi preparado seguindo-se o procedimento descrito no ítem - anterior a partir de trifenilfosfina (11,5 g, 43mmol) e fenil(1-bromoetil)seleneto (9,5g, 36 mmol).

Rendimento: 15,5g (80%); p.f. 184-186°

rmp: $\delta(CDCl_3)$ 1,75(q,3H,J_{HH}=7,J_{PH}=20,-CH-$\underline{CH_3}$); 6,50 (quinteto, 1H, J_{HH}=7,-$\underline{CH}$-CH_3); 7,0-8,2 (m,20H, aromático).

B. Reação de (fenilseleno)fosforanas com aldeídos: selenetos vinílicos (3)

1. Via transilidação

A uma solução da alquilidenotrifenilfosforana (coloração vermelha), preparada a partir do brometo de alquiltrifenilfosfônio correspondente (5 mmol) e n-BuLi (em hexano, 5 mmol), em 5 ml de THF (atmosfera de nitrogênio, temperatura ambiente e agitação magnética), foi adicionada gota a gota uma solução de brometo de fenilselenenila (0,59g, 2,5 mmol) em 3 ml de THF. Formou-se um precipitado cristalino e a coloração da solução mudou para alaranjado.

Após 30 minutos de agitação, adicionou-se o aldeido (puro quando líquido, dissolvido em 3ml de THF quando sólido). A mistura foi refluxada por 1 hora e filtrada.

O precipitado cristalino foi identificado (pf e rmp) por comparação com os brometos de alquiltrifenilfosfônio autênticos.

O filtrado foi diluido com éter de petróleo (30 ml), lavado sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secado com $MgSO_4$ e o solvente evaporado num evaporador rotatório. O resíduo foi dissolvido em 2 ml de THF e a solução tratada gota a gota com éter de petróleo. O trifenilfosfinóxido precipitado foi removido por filtração.*

* O trifenilfosfinóxido pode ser removido filtrando-se o resíduo através de uma coluna (silica gel 60-Merck, 7g), usando como eluente éter de petróleo.

Evaporação do filtrado forneceu o produto bruto. Os produtos líquidos foram destilados e os sólidos recristalizados.

Amostras analíticamente puras foram obtidas por cromatografia preparativa em camada delgada.

Em experiências separadas os sais de fosfônio foram removidos, filtrando-se a solução da fosforana para um segundo balão, por meio de um tubo conector de 75° contendo lã de vidro no interior, antes da adição do aldeido. Não foram observadas diferenças nos resultados com relação a mistura de reação não filtrada.

2. A partir de sais de (fenilseleno)fosfônio

n-BuLi (em hexano, 2,5 mmol) foi adicionado gota a gota a uma suspensão do sal de selenofosfônio em 5 ml de THF (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética), obtendo-se uma solução alaranjada.

O aldeido (2,5 mmol) foi adicionado à solução e após 1 hora sob refluxo ou a temperatura ambiente (ver tabela 1) a mistura foi tratada como em I-B.1.

Duas reações (para preparar os compostos 3a e 3e) foram efetuadas em benzeno, removendo-se por filtração os sais precipitados antes da adição do aldeido.

Destilação do produto bruto forneceu butil-fenilseleneto co

mo produto secundário (30%, por rmp). Uma amostra de butilfenil-seleneto foi preparada para comparação, conforme o procedimento - abaixo.

3. Preparação de butil-fenilseleneto (7)

A uma suspensão de ϕSeNa (10 mmol) em 15 ml de THF preparada como em 1.a, foi adicionado bromobutano (1,37g , 10 mmol) em 5 ml de THF.

A mistura foi aquecida a refluxo por 1 hora e filtrada.O solvente foi evaporado e o resíduo destilado a pressão reduzida.

Rendimento: 1,5g(72%); p.e. 55^{o}(0,15 mm)

rmp: $\delta(CCl_4)$ 0,63-1,96(m,7H); 2,50(t,3H,J=7); 6,9-7,6(m,5H).

C. Reação de (fenilseleno)fosforanas com cetonas: α-(fenilseleno)cetonas (8)

1. Via transilidação

A uma solução de alquilidenotrifenilfosforana, preparada como em I-B.1, a partir de brometo de alquiltrifenilfosfônio (5 mmol) e n-BuLi (5 mmol), foi adicionada gota a gota uma solução de brometo de fenilselenenila (0,59 g, 2,5 mmol) em 3 ml de THF.

A selenofosforana resultante foi filtrada (pressão de nitrogênio) para um segundo balão através de um tubo conector de 75°, contendo lã de vidro no interior.

A cetona foi adicionada gota a gota, ocorrendo formação imediata de um precipitado cristalino. A mistura de reação foi agitada por 1 hora a temperatura ambiente. O precipitado cristalino foi filtrado e lavado com éter de petróleo. O filtrado foi lavado sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secado com $MgSO_4$ e o solvente evaporado.

A mistura de reação pode, também, ser diluida com éter de petróleo, o solvente decantado, repetindo-se o processo várias vezes. A solução orgânica, lavada, secada e evaporada forneceu o produto com rendimentos semelhantes aos obtidos pelo processo anterior, mas com maior facilidade de extração e destilação.

O resíduo foi destilado a pressão reduzida, fornecendo as

α-selenocetona (características físicas e rendimentos - tabela II). Amostras analíticas foram obtidas por cromatografia preparativa em camada delgada.

Os precipitados cristalinos foram identificados como sendo brometos de alquiltrifenilfosfônio (pf e rmp idênticos aos das amostras autênticas).

Na reação com acetofenona o produto bruto apresentou traços de 2-fenilpropeno, conforme indicou o espectro de rmp (por comparação com o espectro de uma amostra autêntica).

2. A partir do sal de (fenilseleno)fosfônio

A selenofosforana foi preparada como em I-B.2, a partir do sal de selenofosfônio (2,5 mmol) e n-BuLi (2,5 mmol).

Adicionou-se a cetona e procedeu-se como no ítem anterior.

3. Provas do Mecanismo

a. Reação do enolato da acetofenona com brometo de metiltrifenilfosfônio: 2-fenilpropeno (9)

Diisopropilamideto de lítio foi preparado adicionando-se - n-BuLi (1 mmol) à diisopropilamina (1,01 g, 1 mmol) em 10 ml de THF (0°, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética).

Após 15 minutos a 0° a solução foi resfriada a -78° e a -

acetofenona (0,12 g, 1 mmol) foi adicionada gota a gota.

Ao enolato acima foi adicionado (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) brometo de metiltrifenilfosfônio (0,36 g, 1 mmol).

Após 24 horas de agitação a temperatura ambiente a mistura foi filtrada e o filtrado diluido com 30 ml de éter etílico, lavado sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secado com $MgSO_4$ e o solvente evaporado.

A existência de 2-fenilpropeno foi indicada no produto bruto pelos seguintes picos na rmp: $\delta(CCl_4)$ 2,10; 5,01 e 5,31.

A reação foi repetida, mantendo-se a mistura sob refluxo por 2 horas. Após tratamento normal purificou-se o produto por cromatografia preparativa em camada delgada, obtendo-se 80 mg (30%) de 2-fenilpropeno puro.

rmp: $\delta(CCl_4)$ 2,10(s,3H); 5,01(m,1H); 5,31(m,1H); 7,1-7,5(m,5H). De acordo com a literatura [87].

b. <u>α-(Fenilseleno)ciclohexanona a partir de ciclohexanona [84]</u>

Diisopropilamideto de lítio (10 mmol) foi preparado como no caso anterior.

À solução de diisopropilamideto de lítio, resfriada a -78°, foi adicionada ciclohexanona (0,98 g, 10 mmol) e após 15 minutos bro

meto de fenilselenenila (2,36 g, 10 mmol) em 5 ml de THF.

Após 30 minutos a -78° a solução foi diluída com éter de petróleo (30 ml), lavada com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com $MgSO_4$ e a mistura de solventes evaporada. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.

Rendimento: 2,0 g (80%); p.e. 132° (0,005 mm)

ir e rmp: idênticos aos do produto obtido pela reação entre (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana e ciclohexanona (V. tabela II).

c. Reação do enolato da ciclohexanona com brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio [84]

O enolato da ciclohexanona foi preparado como na experiência anterior.

À solução do enolato (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio (0,512 g, 1 mmol).

Após 1 hora de agitação a temperatura ambiente, o precipitado foi removido por filtração (rend.: 0,35 g, 100%) e identificado como brometo de metiltrifenilfosfônio (pf e rmp idênticos aos de uma amostra autêntica). Tratamento do filtrado como na experiência anterior forneceu α-(fenilseleno)ciclohexanona.

rendimento: 0,40 g (80%)

iv e rmp: idênticos aos do produto da reação anterior.

d. Tratamento da mistura de reação entre (fenilseleno)metiltrifenilfosforana e dietilcetona com CH_3I: formação de 2-metil-2-(fenilseleno)-3-pentanona (8i)

À uma solução de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana preparada como em I-B.2, a partir de brometo de (fenilselno)metiltrifenilfosfônio (1,28 g, 2,5 mmol) e n-BuLi (2,5 mmol), foi adicionada gota a gota dietilcetona (0,22 g, 2,5 mmol).

Após 1 hora de agitação à temperatura ambiente adicionou-se um excesso de CH_3I, agitando-se a mistura por um período adicional de 1/2 hora. O precipitado cristalino foi separado por filtração e o filtrado lavado sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e tiossulfato de sódio, secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado num evaporador rotatório. O resíduo foi purificado por cromatografia preparativa em camada delgada.

Rendimento: 0,18g, 30%

rmp: $\delta(CCl_4)$ 1(t,3H,J=7); 1,43(s,6H); 2,73(q,2H,J=7)
7,0-7,5 (m, 5H)

D. Reação de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana com acetato de etila

A uma solução de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana (2,5 mmol) preparada como em I-B.2, adicionou-se acetato de etila (0,22g, 2,5 mmol).

Não foi observada precipitação imediata. Apenas após aquecimento observou-se turvação da solução.

Após 24 horas de aquecimento a refluxo o precipitado cristalino foi separado por filtração, sendo identificado como brometo de metiltrifenilfosfônio. O filtrado após tratamento normal e purificação por cromatografia preparativa em camada delgada forneceu o α-(fenilseleno)acetato de etila.

Rendimento: 25%

rmp: $\delta(CCl_4)$ 1,21(t,3H,J=7); 3,50(s,2H); 4,10(q,2H,J=7); 7,1-7,7(m,5H).

E. Reação de (fenilseleno)metiltrifenilfosforana com compostos β-dicarbonílicos

1. Reação efetuada em THF

A uma solução de (fenilseleno)metilenotrifenilfosforana (2,5 mmol) preparada como em I-B.2 foi adicionado o composto β-dicarbonílico (2,5 mmol).

Observou-se descoloração da solução com formação imediata de um precipitado incolor.

Após uma hora de agitação à temperatura ambiente o precipitado foi separado por filtração. O filtrado foi tratado de maneira usual. Por evaporação do solvente observou-se que não ocorreu formação do produto esperado.

Parte do precipitado se apresentou solúvel em diclorometano. Por adição de acetato de etila à solução em CH_2Cl_2 precipitou brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio. (pf e rmp idênticos aos de uma amostra autêntica). A parte insolúvel em diclorometano foi tratada com solução de HCl (0,1 N) e éter etílico. A solução orgânica foi seca com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O resíduo foi identificado como sendo o composto β-dicarbonílico original (por rmp).

2. Reação efetuada em HMPA

A uma suspensão de brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfos-

fônio (1,28g, 2,5 mmol) em 5ml de HMPA, foi adicionado gota a gota n-BuLi (em hexano, 2,5 mmol).

Ocorreu reação imediata com formação de uma solução de coloração violeta escura.

Por adição do composto β-dicarbonílico não ocorreu mudança imediata na solução. Após aproximadamente 5 minutos a solução ficou mais clara, observando-se a formação lenta de um precipitado cristalino.

Após 1 hora de agitação à temperatura ambiente a solução foi diluida com éter de petróleo (30 ml). O precipitado cristalino foi separado por filtração e identificado como brometo de metil trifenilfosfônio (pf e rmp idênticos aos de uma amostra autêntica). O filtrado foi tratado com poucos ml de HCl 0,1 N. A parte orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado num evaporador rotatório. O resíduo foi filtrado através de uma coluna (silica gel - 60-Merck, 7 g), usando-se como eluente éter etílico.

3. Preparação de amostras autênticas de α-fenilseleno derivados de compostos β-dicarbonílicos

A uma suspensão de NaH (0,32g, 7,5 mmol, de uma dispersão a 57% em óleo, previamente lavada com hexano) em 10 ml de THF foi adicionado o composto β-dicarbonílico (5 mmol). Ocorreu desprendimento de hidrogênio.

Após 15 minutos de agitação a solução foi resfriada a 0° e uma solução de brometo de fenilselenenila (1,2g, 5mmol) em 5 ml de THF foi adicionada rapidamente. A solução foi vertida lentamente sobre uma mistura de eter etílico/pentano 1:1(30 ml), solução saturada de $NaHCO_3$(15 ml) e gêlo e em seguida agitada. O extrato orgânico foi lavado com solução saturada de NaCl, secado com $MgSO_4$ e a mistura de solventes evaporada. O resíduo foi destilado à pressão reduzida, fornecendo os α-fenilseleno derivados (rendimentos indicados na tabela III).

II. Reação de Horner-Emmons entre (fenilseleno)fosfonatos e compostos carbonílicos

A - Preparação das matérias primas

1. (Fenilseleno)metildietilfosfonato (15)

a. A uma solução de iodometildietilfosfonato (13,2 g, 47 mmol) em 20 ml de THF foi adicionada uma suspensão de ϕSeNa, preparada como em I-A.1.a a partir de NaH (2,10 g, 50 mmol) em 20 ml de THF e selenofenol, (13,2 g, 47 mmol) em 20 ml de THF.

Após uma hora de agitação à temperatura ambiente, a mistura resultante foi lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl, NaCl, secada com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.

(análise, propriedades físicas e espectrais: ver tabela IV).

b. A uma solução de difenildisseleneto (1,60g, 5,1 mmol) em 10 ml de THF foi adicionado ácido hipofosforoso (H_3PO_2, 4,2 ml) [88].

A mistura foi aquecida a refluxo por 20 minutos. Após resfriamento a solução foi extraida com benzeno (25 ml). A solução benzênica foi tratada com hidróxido de sódio 50% (0,7 ml), formando-se uma suspensão de selenofenóxido de sódio.

A essa suspensão adicionou-se o iodometildietilfosfonato

(2,78g, 10 mmol).

A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 3 horas, lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com Na_2SO_4 e evaporada. O produto bruto foi purificado por filtração através de uma coluna (silica gel 60-Merck, 25g). O excesso de difenildisseleneto foi eluido com éter de petróleo e o (fenilseleno)metildietilfosfonato com éter etílico.

rmp e iv: idênticos aos do produto preparado pelo procedimento anterior.

2. Alquilação do (fenilseleno)metildietilfosfonato

Ao (fenilseleno)metildietilfosfonato (4,63g, 15 mmol) em 50 ml de THF (-78°, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado gota a gota n-BuLi (em hexano, 16 mmol).

Após 4 horas de agitação a -78°, adicionou-se uma solução do haleto de alquila (25 mmol) em 20 ml de THF.

A solução foi agitada por uma hora a -78° seguindo-se 5 horas de agitação à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o resíduo diluido com éter etílico. A solução foi lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.

(análise, propriedades físicas e espectrais: ver tabela IV).

3. (Fenilseleno)difenilbenzilfosfinóxido (18)

Benzildifenilfosfinóxido (2,92g, 10 mmol) em 40 ml de éter etílico (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação - magnética) foi tratado com n-BuLi (em hexano, 10 mmol).

Após 20 minutos a solução foi resfriada a -78° e uma solução de brometo de fenilselenenila (2,12g, 9 mmol) em 20 ml de THF - foi adicionada gota a gota. Um precipitado cristalino se formou - imediatamente.

Após 2 horas a -78° deixou-se a mistura alcançar a temperatura ambiente, removendo-se o produto sólido por filtração.

(análise, propriedades físicas e espectrais: ver tabela IV).

4. Seleneto de bis-(dietilfosfometila) (19)

Iodometildietilfosfonato (13,9g, 50 mmol) em 20 ml de THF foi adicionado a uma suspensão de Na_2Se (procedência Alfa Ventron)- (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) em 30 ml de THF.

A solução resultante foi agitada à temperatura ambiente - por 2 horas, lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.

(análise, propriedades físicas e espectrais: ver tabela IV).

B. Reação de (fenilseleno)fosfonatos com compostos carbonílicos: selenetos vinílicos

1. Usando hidreto de sódio como base

A uma mistura de NaH (0,1g, 2,4 mmol, de uma dispersão a 57% em óleo previamente lavada com hexano) e fenilselenofosfonato (2 mmol) em 10 ml de THF e HMPA 10:1, a 80° (temperatura do banho), sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, foi adicionado o composto carbonílico (2,2 mmol) puro quando líquido, dissolvido em 3 ml de THF quando sólido. Observou-se desprendimento de hidrogênio.

A solução foi aquecida (tempo e temperatura de aquecimento indicados na tabela V). A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e diluida com 30 ml de éter de petróleo, lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com Na_2SO_4 e a mistura de solventes evaporada.

O resíduo foi filtrado através de uma coluna (silica gel 60-Merck, 7g), usando-se como eluente éter de petróleo. Pela evaporação do solvente obtiveram-se os selenetos vinílicos puros. No entanto, as análises elementares e os espectros foram efetuados com amostras purificadas por cromatografia preparativa em camada delgada.

Algumas reações foram efetuadas empregando-se o mesmo procedimento acima, mas usando-se como solvente HMPA puro (temperatura

do banho 80°) ou uma mistura de HMPA e THF 1:1 (ver tabela V).

2. Usando butil lítio como base

A uma solução de (fenilseleno)fosfonato (2,4 mmol) em 10 ml de THF (-78° , atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) adicionou-se gota a gota n-BuLi (em hexano, 2 mmol).

A mistura foi agitada por 4 horas a -78° . A seguir adicionou-se gota a gota o composto carbonílico (2 mmol) puro quando líquido, dissolvido em 3 ml de THF quando sólido. Continuou-se a agitação a -78° por mais uma hora.

Deixou-se a solução atingir a temperatura ambiente e então aqueceu-se (tempo e temperatura de aquecimento indicados na tabela - V).

Tratou-se a mistura de reação como no ítem anterior.

3. Seleneto de bis-(β-estirila) (20)

Uma mistura de seleneto de bis-(dietilfosfometila) (0,77g,- 2 mmol), NaH (0,2g, 4,8 mmol de uma dispersão a 57% em óleo, previamente lavada com hexano) e benzaldeido (0,42 g, 4 mmol) em 10 ml de THF e HMPA 10:1 (atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi aquecida a refluxo por 2 horas.

A mistura de reação foi tratada como nos ítens anteriores,- fornecendo um óleo que cristalizou por adição de etanol.(Ver tabela

V).

4. Tentativa de reação entre (fenilseleno)benzildifenilfosfinóxido e benzaldeido

Aqueceu-se a refluxo uma mistura de (fenilseleno)benzildifenilfosfinóxido (0,58g, 2 mmol), NaH (0,1g, 2 mmol de uma dispersão a 57% em óleo, previamente lavada com hexano) e benzaldeido - (0,21g, 2 mmol) em 10 ml de THF e HMPA 10:1 (atmosfera de nitrogênio e agitação magnética).

Após alguns minutos sob refluxo o sólido em suspensão se dissolveu, ficando a solução apenas turva. Com o prolongamento - do aquecimento observou-se o reaparecimento do sólido, o qual foi separado por filtração e identificado como sendo o fosfinóxido - inicial. O filtrado foi evaporado, recuperando-se o benzaldeido.

C. Hidrólise de 1-fenil-2-(fenilseleno)-1-buteno: 1-fenil--3-pentanona (25)

1. Hidrólise efetuada com ácido trifluoroacético

1-fenil-2-(fenilseleno)-1-buteno (0,29g, 1 mmol) foi dissolvido em F_3CCOOH (1 ml), à temperatura ambiente. Observou-se imediata formação de difenildisseleneto.

Após duas horas de agitação à temperatura ambiente a mistura foi diluida com água, extraida com éter etílico e a fase orgânica lavada várias vezes com água, secada com Na_2SO_4 e evaporada.

O resíduo foi filtrado através de uma coluna (silica gel - 60-Merck, 7g). O difenildisseleneto foi eluido com éter de petróleo e a cetona com éter etílico.

Rendimento: 0,12 g (80%)

iv: max 1720 cm^{-1}

rmp: $\delta(CCl_4)$ 0,93(t,3H,J=7); 2,34(q,2H,J=7); 3,53(s,2H); 7,17 (s, largo, 5H)

de acordo com a literatura [87].

2. Hidrólise efetuada com cloreto de mercúrio

A uma solução de 1-fenil-2-(fenilseleno)-1-buteno (0,29g, - 1 mmol) em 8 ml de CH_3CN e H_2O (3:1) foi adicionado $HgCl_2$ (0,55g, 2 mmol) em 8 ml da mesma mistura de solventes. A mistura foi aquecida

a 80° (temperatura do banho) por 70 horas. Observou-se formação de um precipitado cristalino.

O precipitado foi separado por filtração e lavado com - eter etílico. O filtrado foi diluído com éter etílico e lavado - sucessivamente com solução saturada de $NaHCO_3$ e NaCl, secado com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.

Rendimento:1,42g(95%) pe $109-113^{o}$ /15mm

iv e rmp: idênticos aos do produto da reação anterior.

III - Selenetos vinílicos a partir de acetilenos

A. Preparação de acetilenos dissubstituídos [89,101]

A uma solução do acetileno terminal (22 mmol) em 20 ml de THF (0° , atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado o n-BuLi (em hexano, 24 mmol). Após 15 minutos adicionou-se o haleto de alquila (24 mmol) em 30 ml de HMPA.

A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Após esse tempo verteu-se a solução sobre 500 ml de água gelada. Extraiu-se com éter de petróleo. A fase orgânica foi lavada várias vezes com água, secada com $MgSO_4$ e o solvente - evaporado. O resíduo foi destilado à pressão reduzida.

	ref.	rend. %
$C_6H_5C{\equiv}C-CH_3$	[11]	95
$C_6H_5-C{\equiv}C-C_2H_5$	[12]	89
$C_6H_5-C{\equiv}C-C_4H_9$	[13]	92
$CH_3(CH_2)_3-C{\equiv}C-(CH_2)_3CH_3$	[14]	60

B. Adição de selenofenol a acetilenos

1. (fenilseleno)estireno Z

Fenilacetileno (0,5g, 5 mmol) foi adicionado ao selenofenol (0,78g, 5 mmol). Ocorreu reação imediata com desprendimento de calor. Após 1 hora à temperatura ambiente foram adicionados alguns mililitros de etanol, causando cristalização do produto. O produto foi recolhido por filtração e recristalizado de etanol.

Rendimento: 1,10g (90%) pf 45-47° (de acordo com a literatura [52]).

rmp: ver tabela VII.

2. Adição de selenofenol a acetilenos mono- e dissubstituídos

Quantidades equimolares de selenofenol e do acetileno foram mantidas em ampolas fechadas, à temperatura ambiente ou a 130° (ver tempo de reação na tabela VI).

Após o tempo indicado na tabela VI as ampolas foram abertas e o conteúdo diluído com éter de petróleo. A solução foi lavada sucessivamente com solução 0,1 N de hidróxido de sódio e água, secada com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida fornecendo os selenetos vinílicos com os rendimentos indicados na tabela VI. (rmp tabela VII).

C. Preparação de (fenilseleno)acetilenos (24)

A uma solução do acetileno (10 mmol) em 10 ml de THF (0°, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado n-BuLi (em hexano, 10 mmol).

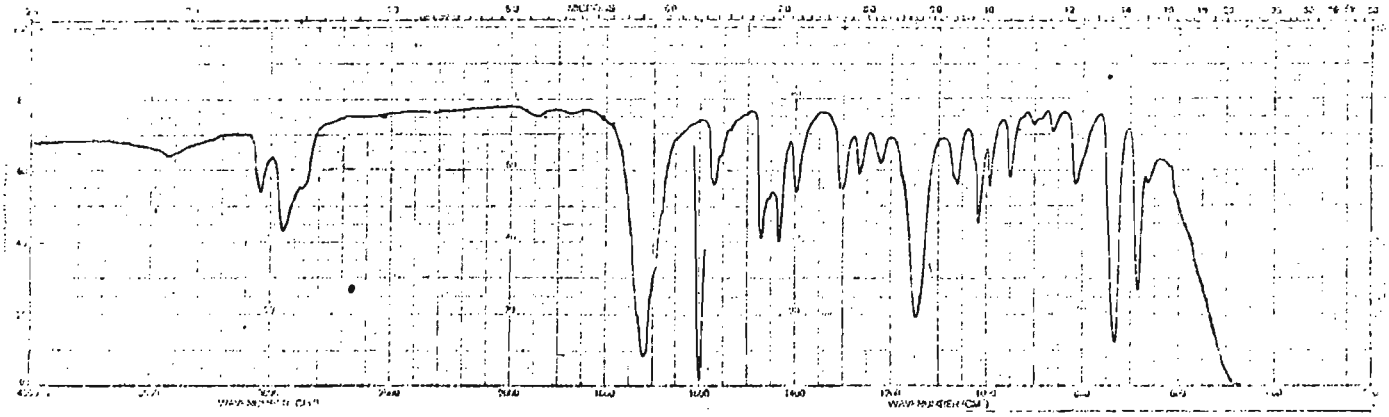
Após 15 minutos de agitação a 0°, foi adicionada gota a gota uma solução de brometo de fenilselenenila em 5 ml de THF. A solução resultante foi mantida em agitação por 1 hora à temperatura ambiente e então tratada com solução saturada de NH_4Cl. Adicionou-se éter de petróleo (30 ml). A parte orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e secada com $MgSO_4$. A mistura de solventes foi evaporada e o resíduo destilado a pressão reduzida, fornecendo os selenetos acetilênicos com os rendimentos indicados na tabela VIII.

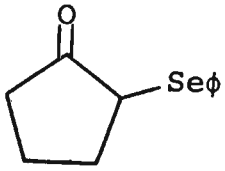
D. Redução de (fenilseleno)acetilenos: Selenetos vinílicos E

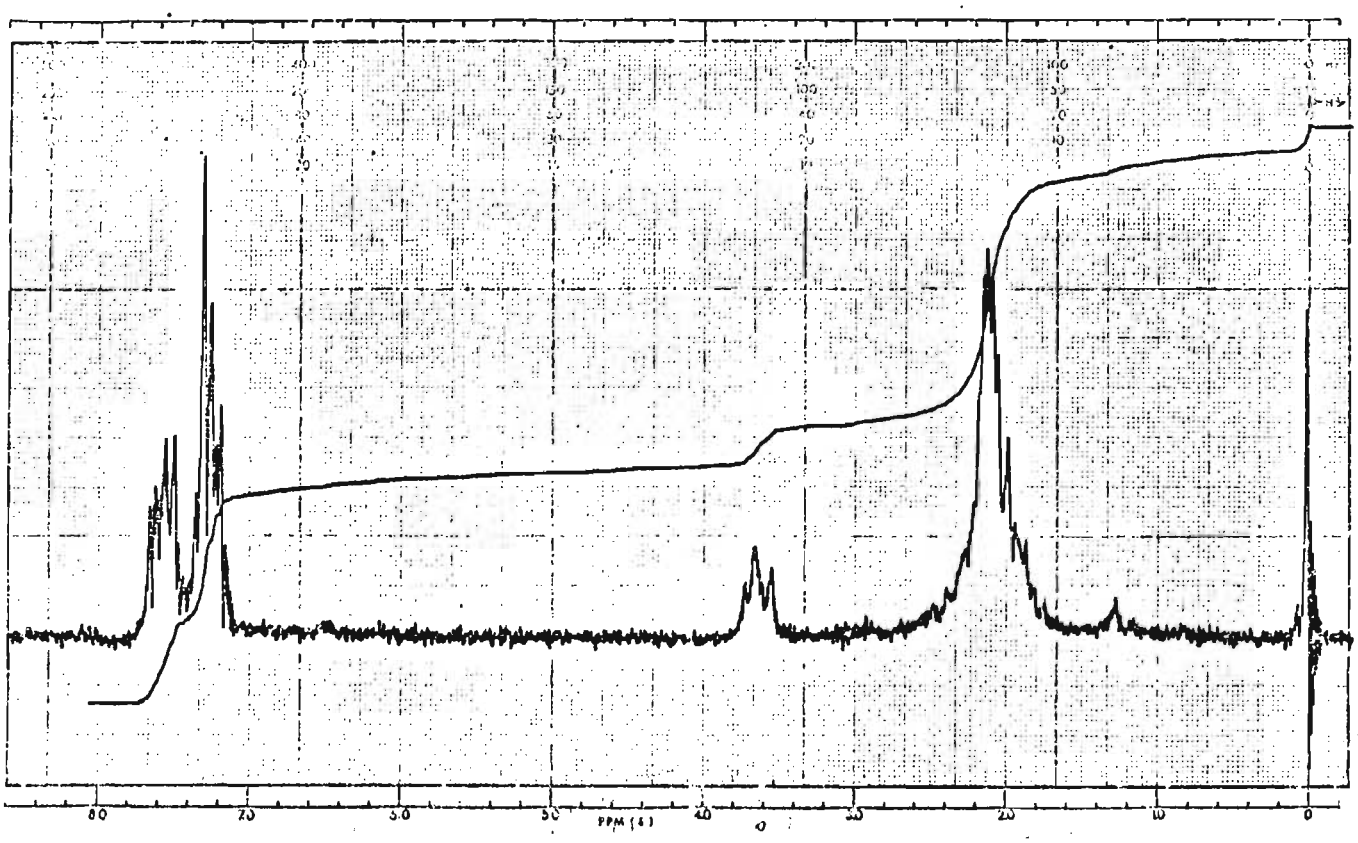
A uma suspensão de LAH (0,3g, 8 mmol) em 10 ml de THF (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado o (fenilseleno)acetileno (4 mmol) em 20 ml de THF.

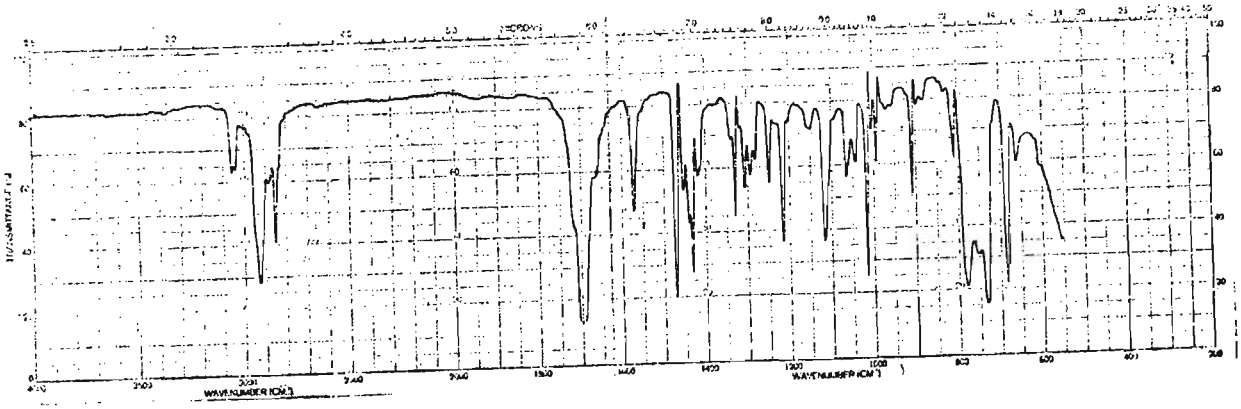
Após duas horas de aquecimento a refluxo, a mistura da reação foi resfriada e tratada sucessivamente com H_2O (0,3 ml), NaOH 15% (0,3 ml) e H_2O (0,9 ml). Formou-se um precipitado cristalino, o qual foi removido por filtração e lavado com éter de petróleo. O filtrado foi secado com Na_2SO_4 e a mistura de solventes evaporada. O resíduo foi destilado fornecendo os selenetos vinílicos com os rendimentos indicados na tabela IX.

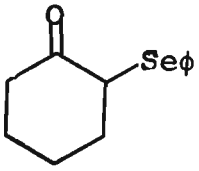
Espectros de rmp e iv. Quando não mencionado os espectros de rmp foram registrados num espectrometro Varian T-60, usando-se CCl_4 como solvente e os espectros de iv num espectrofotômetro Perkin Elmer, 457 A, usando-se filme líquido entre placas de NaCl.

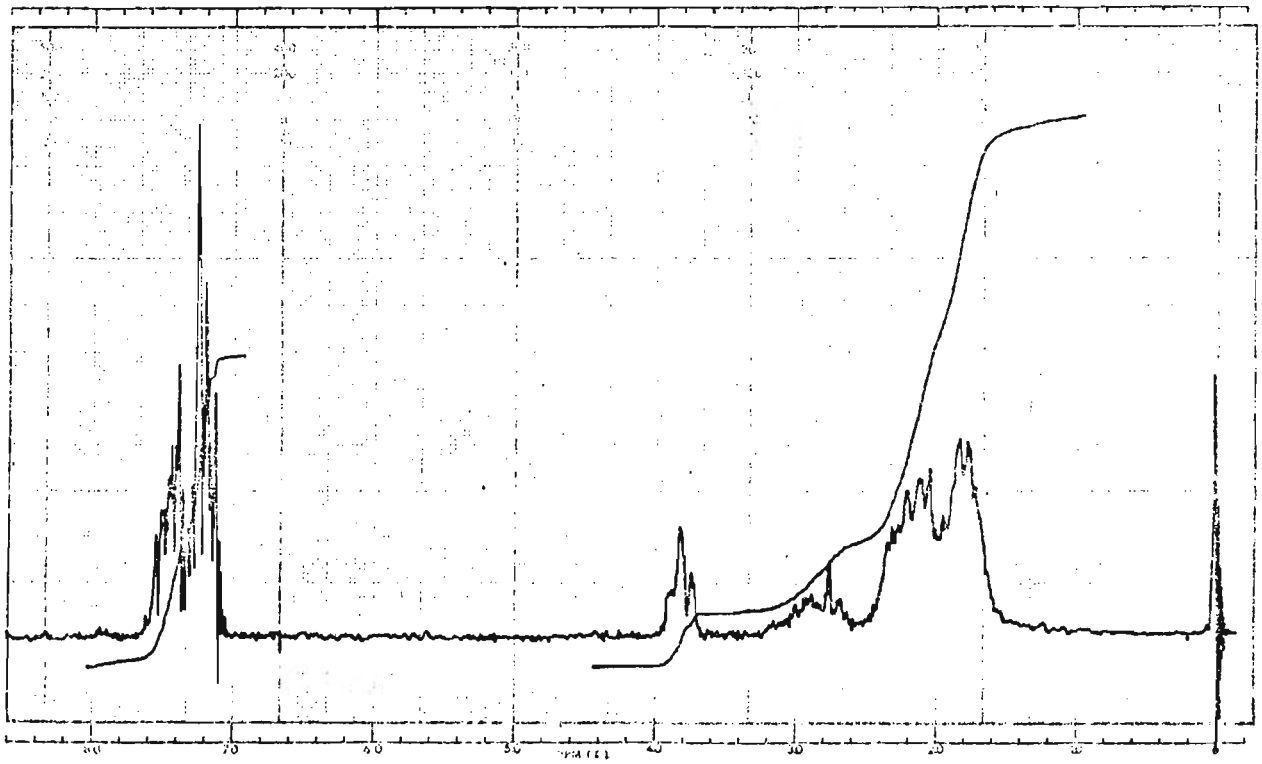


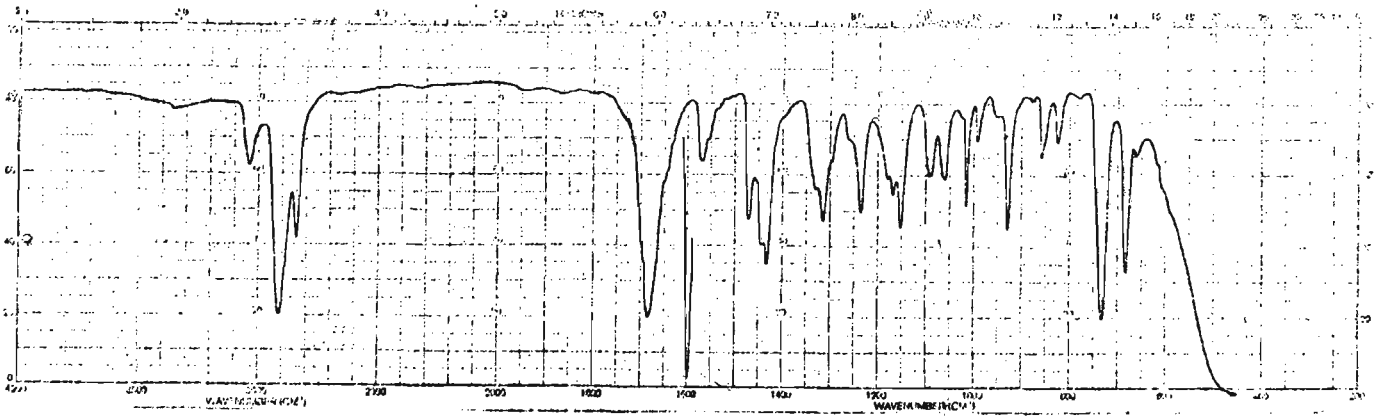

O
Seϕ

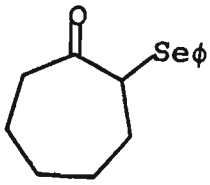

PPM (δ)

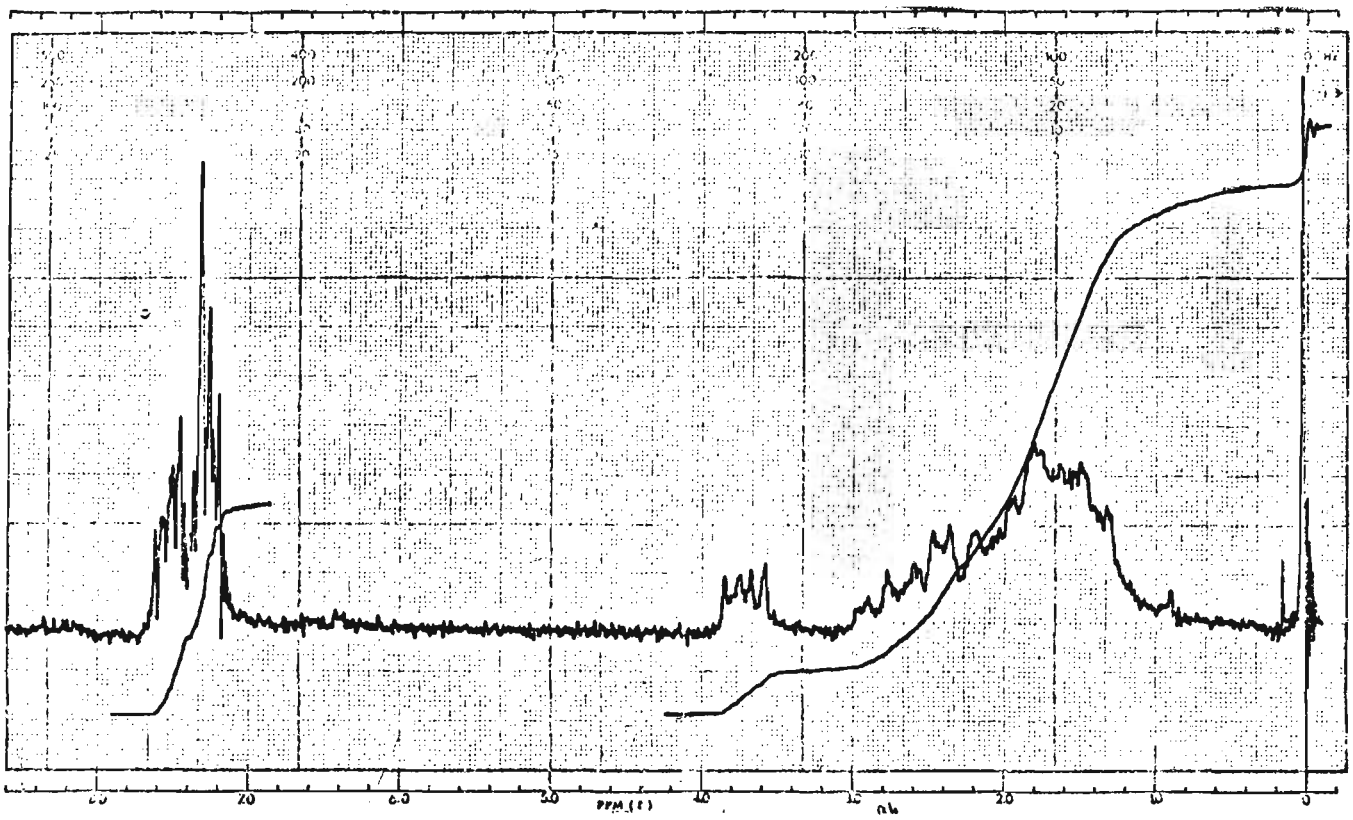


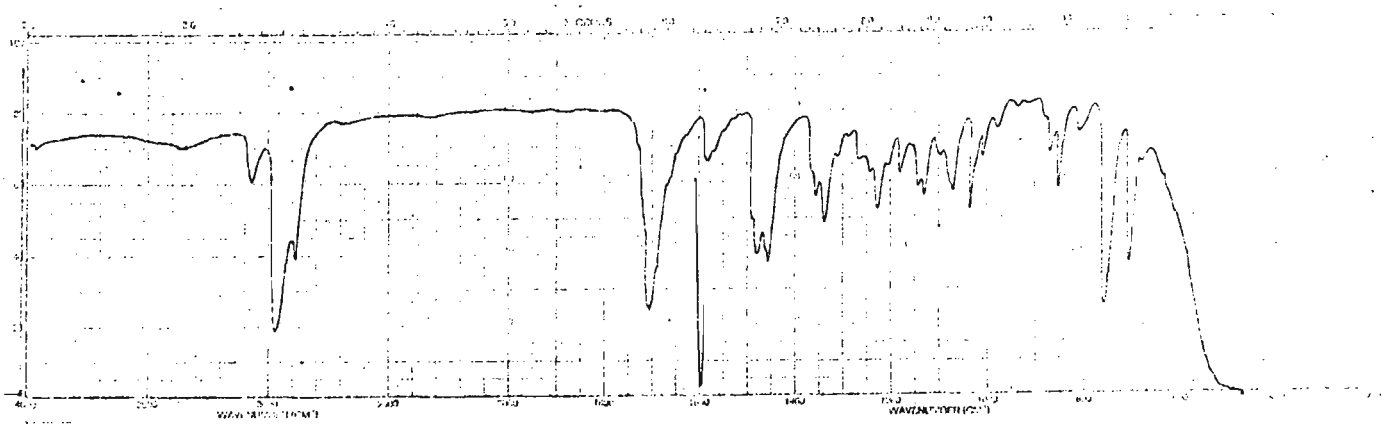

Seϕ

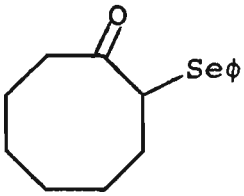


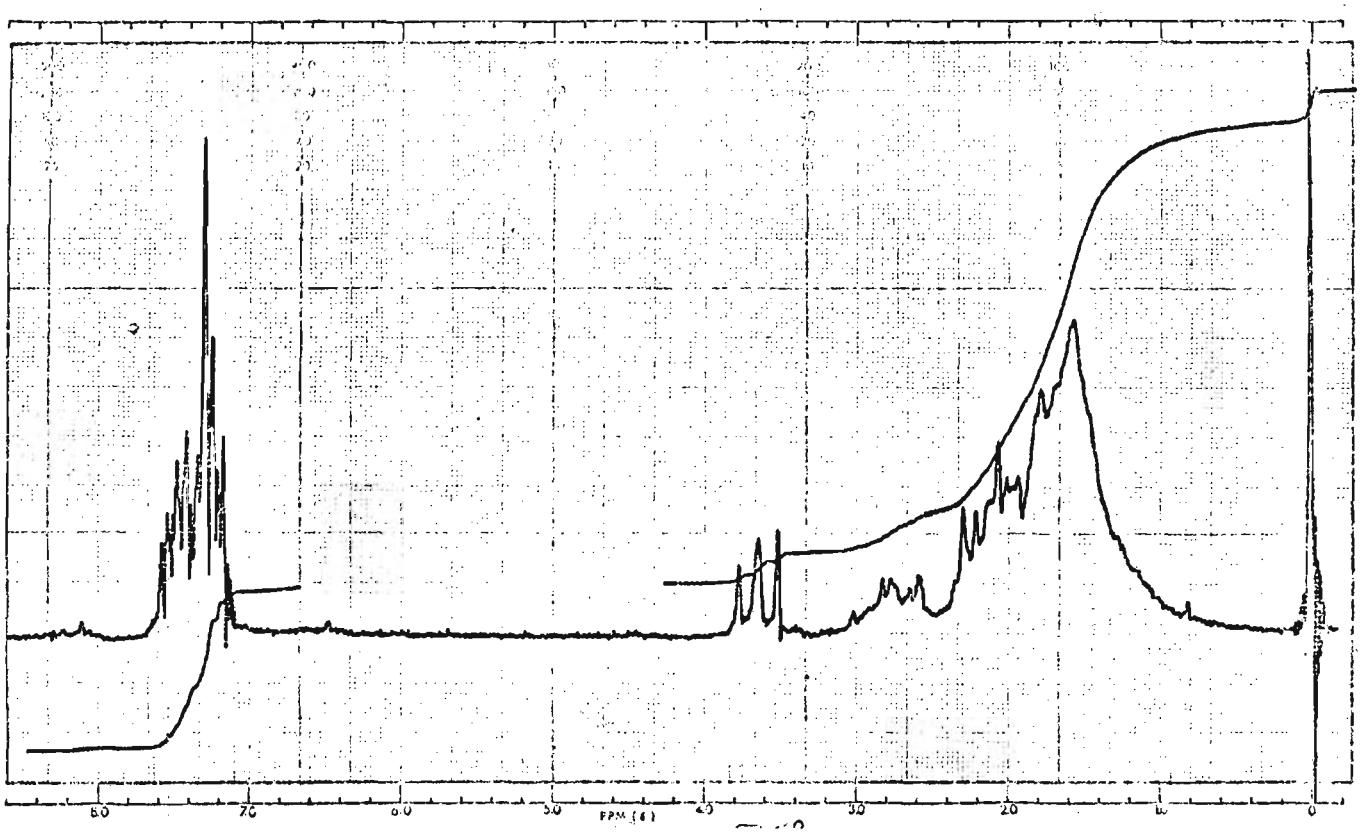


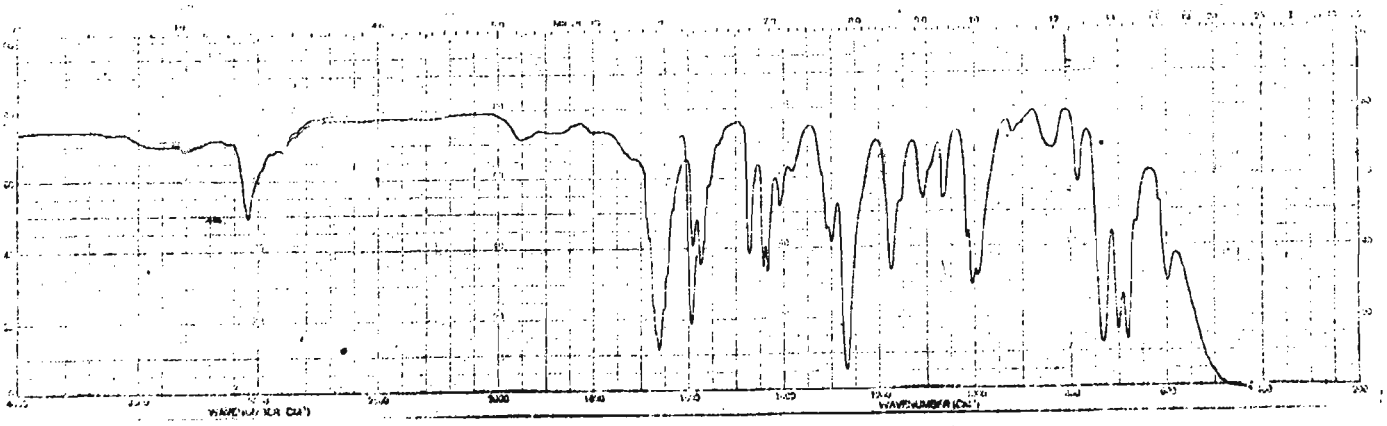

Seϕ



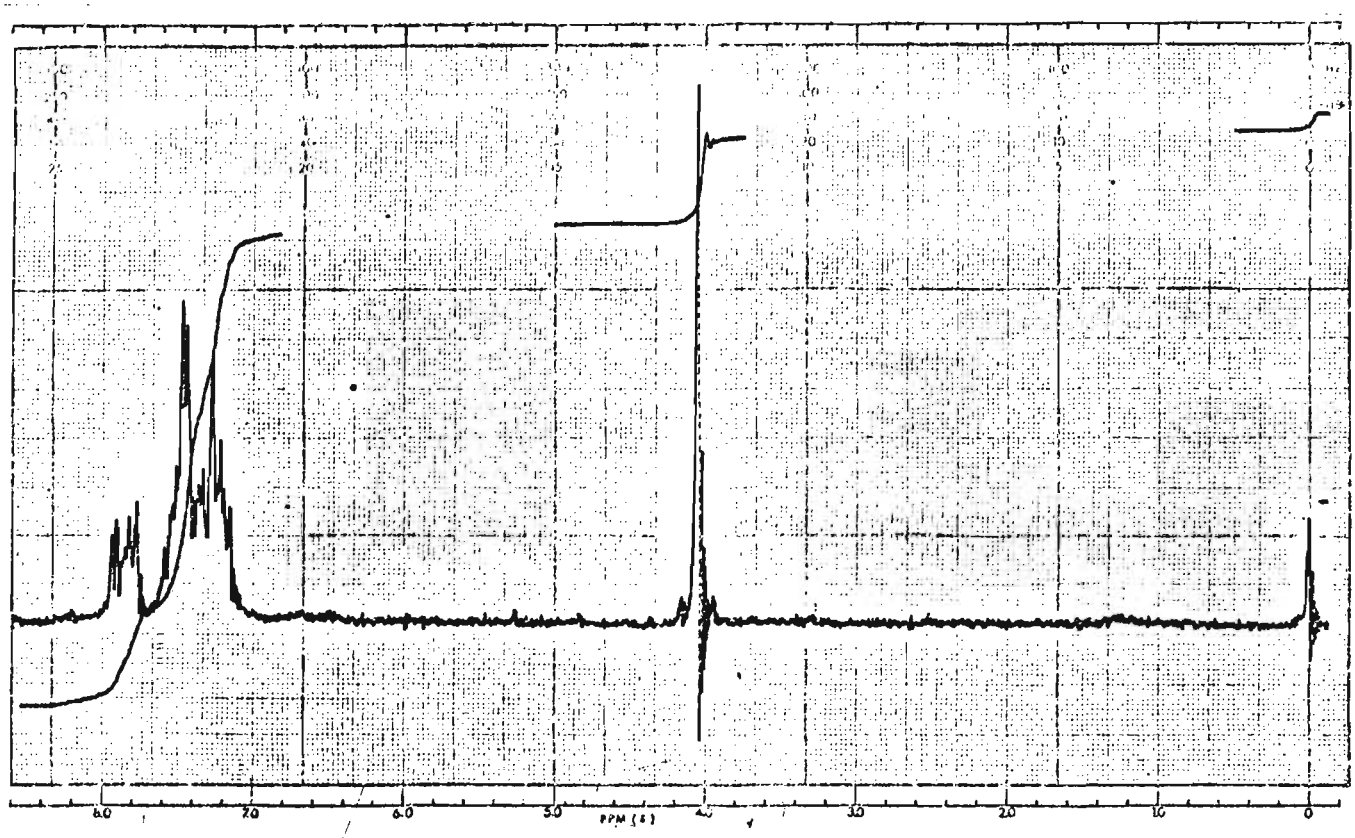


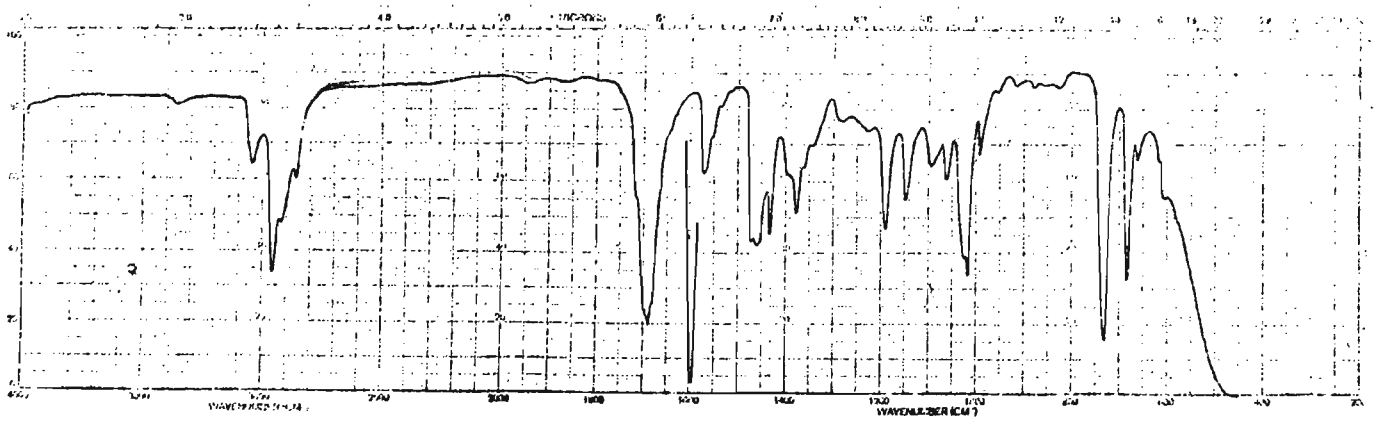

O
Seϕ


80
70
60
50
40
30
20
10
0

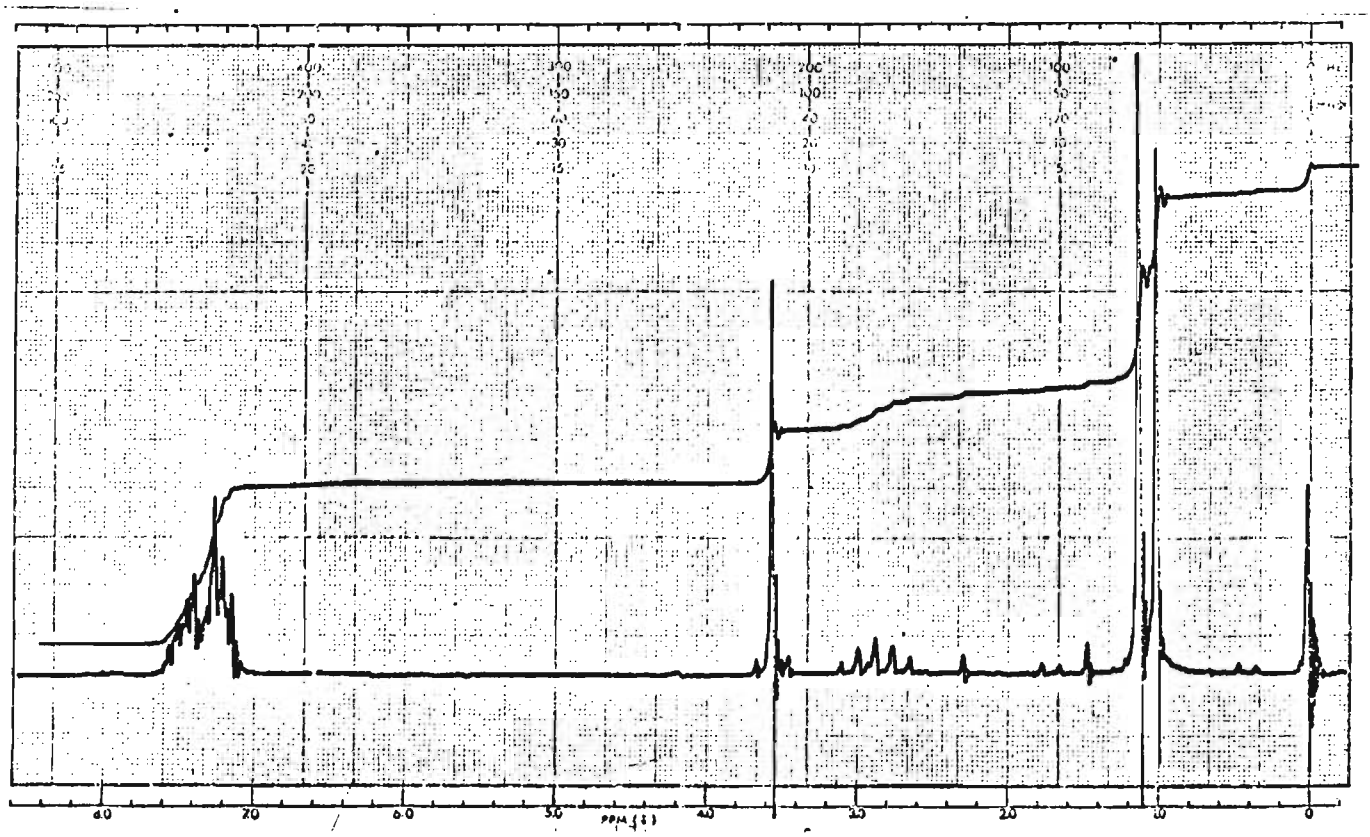


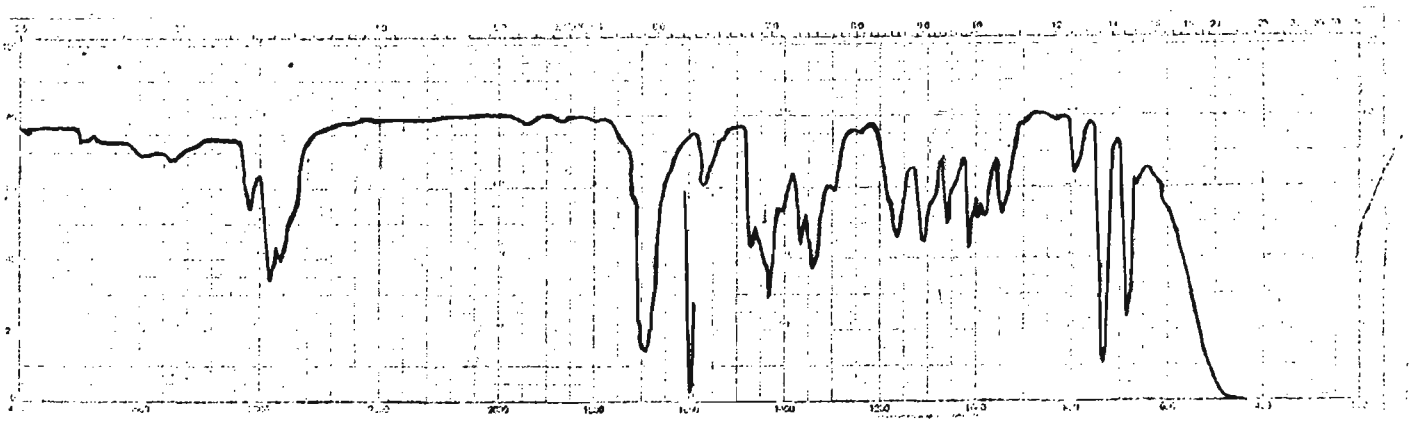
$$\phi - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2Se\phi$$



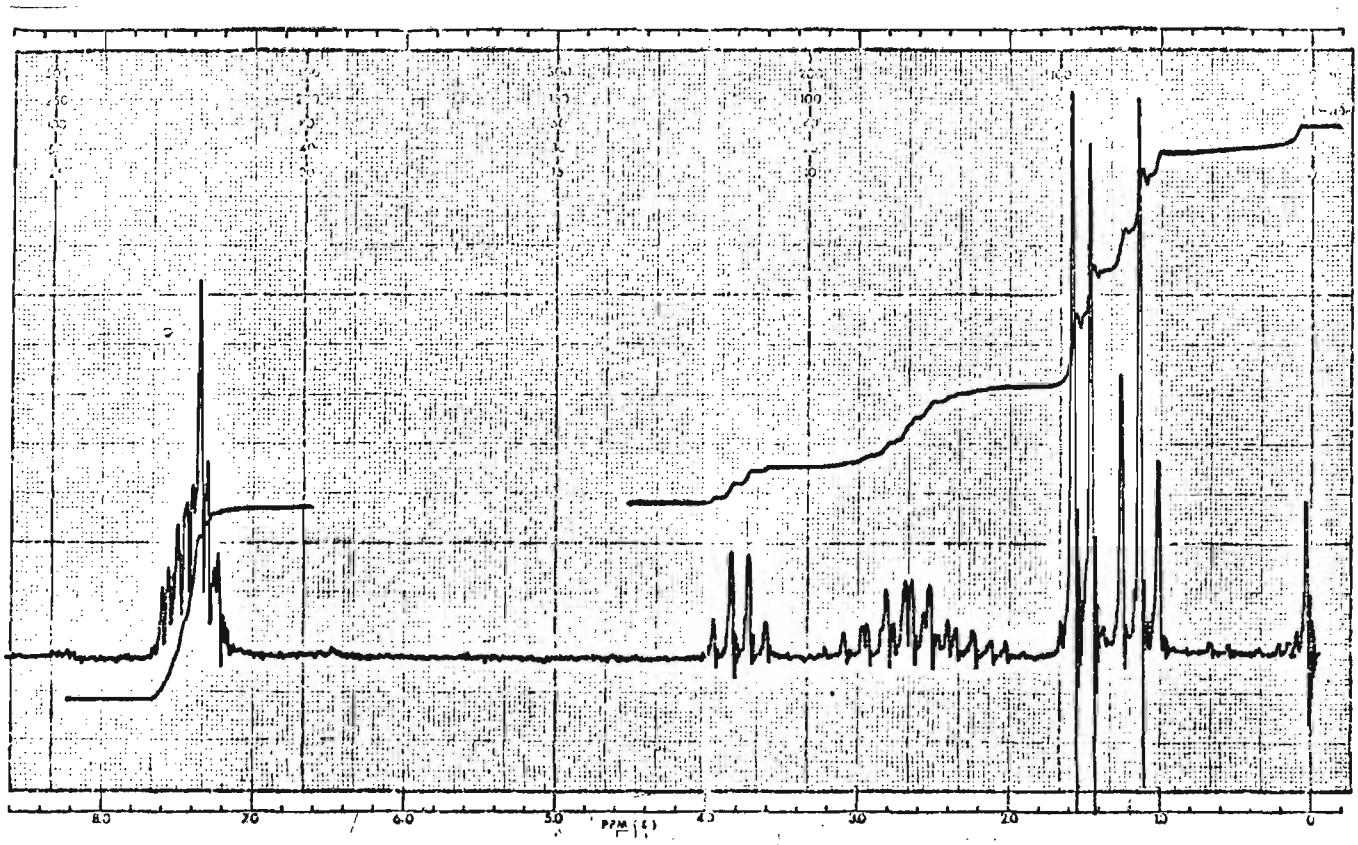


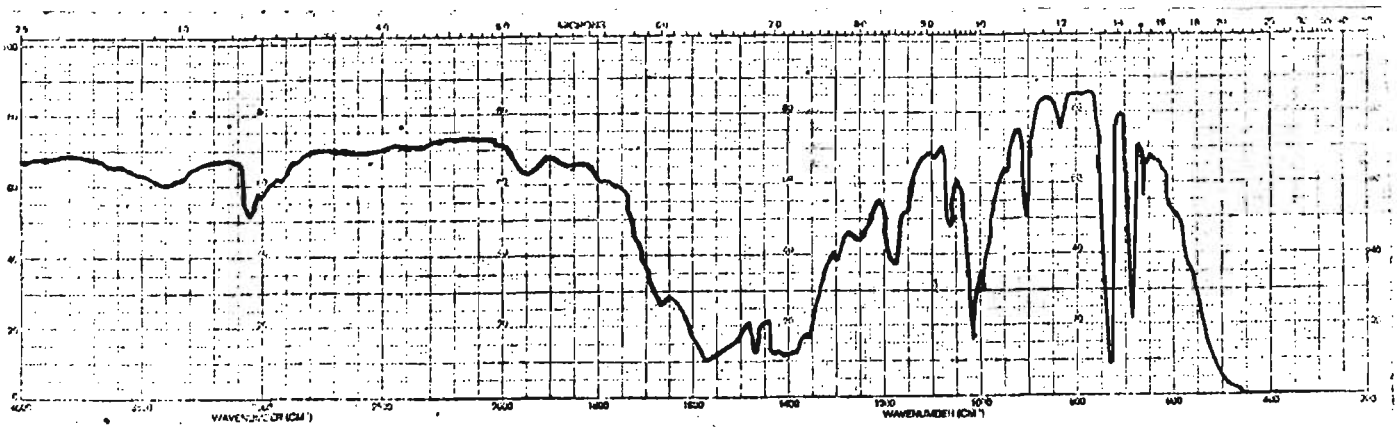
$$(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Se\phi$$



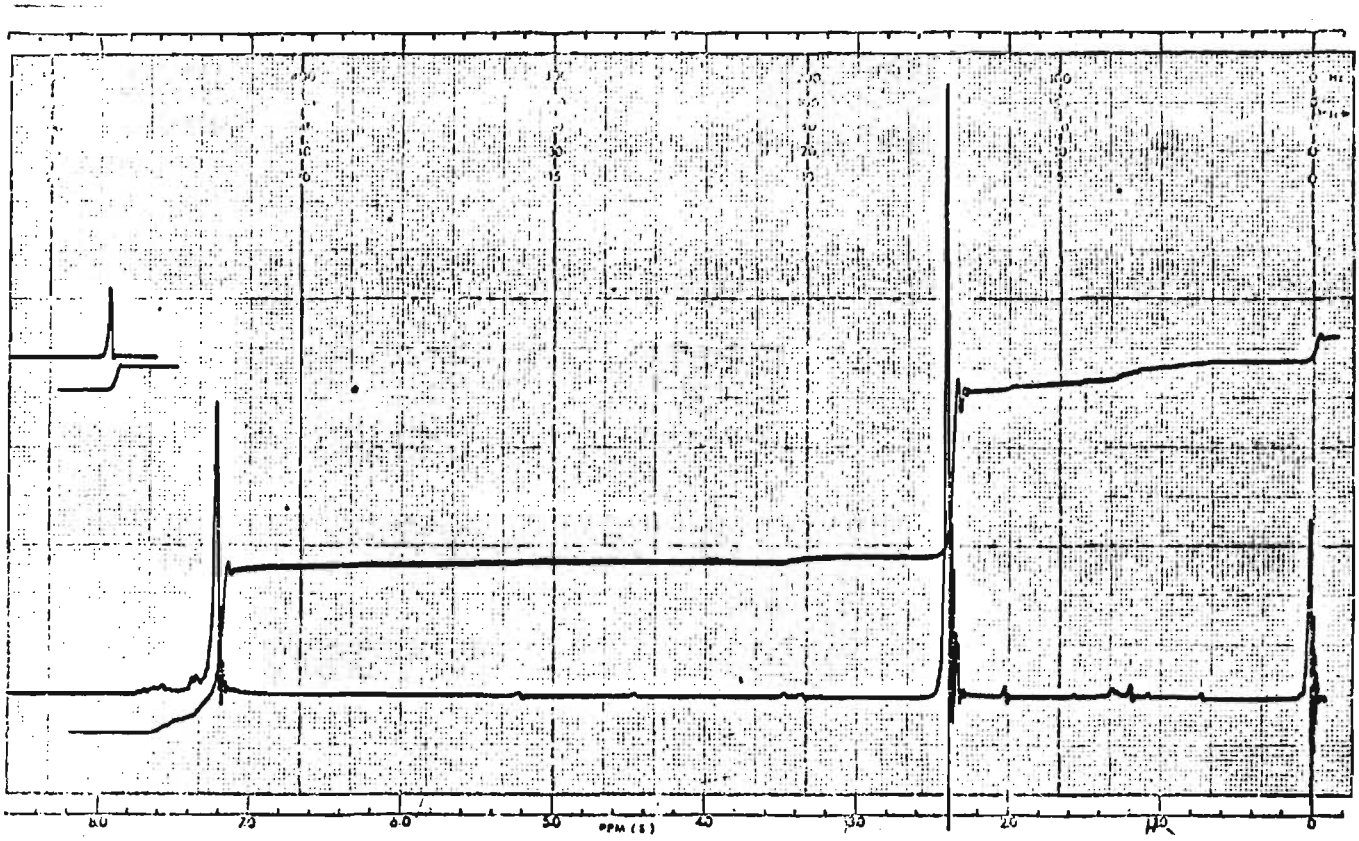


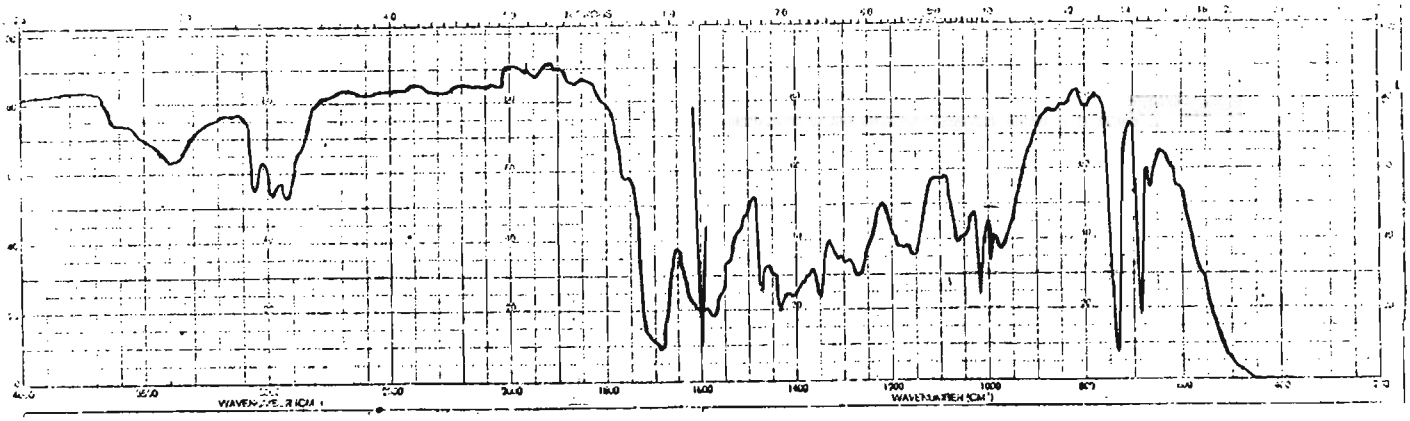
$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)CH_3$$



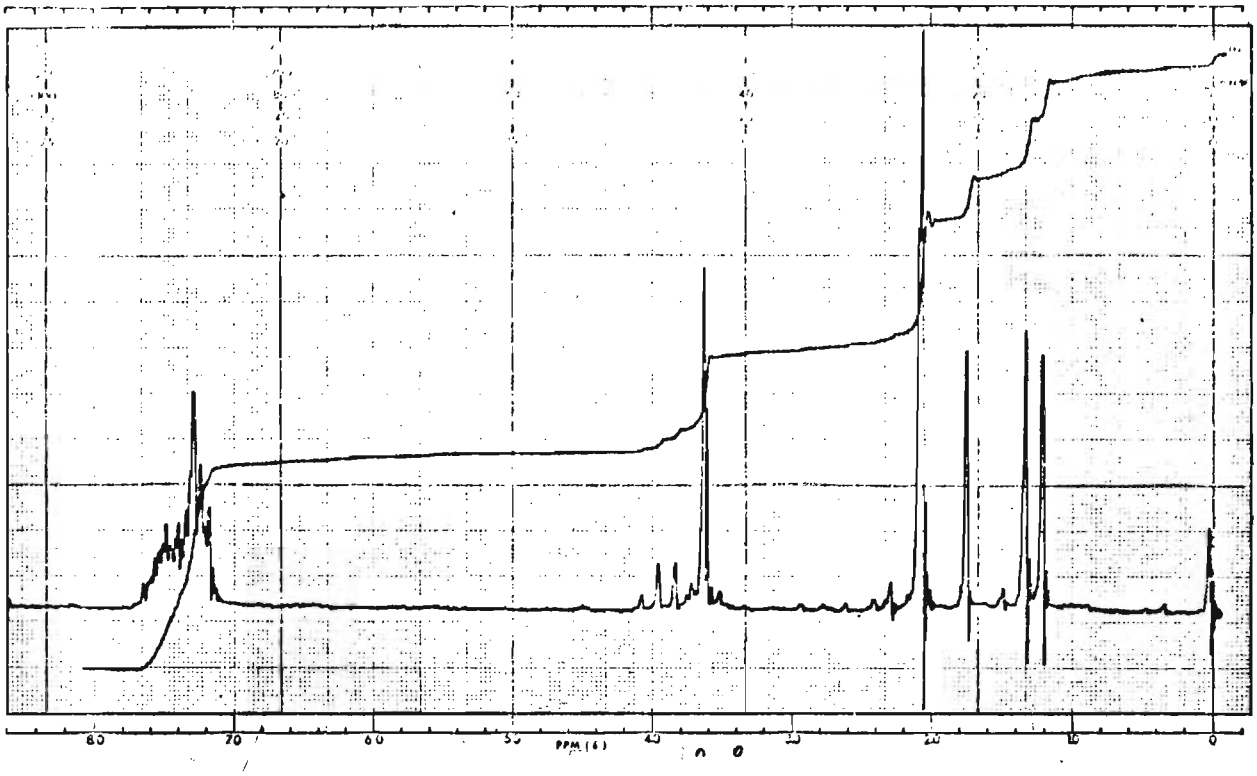


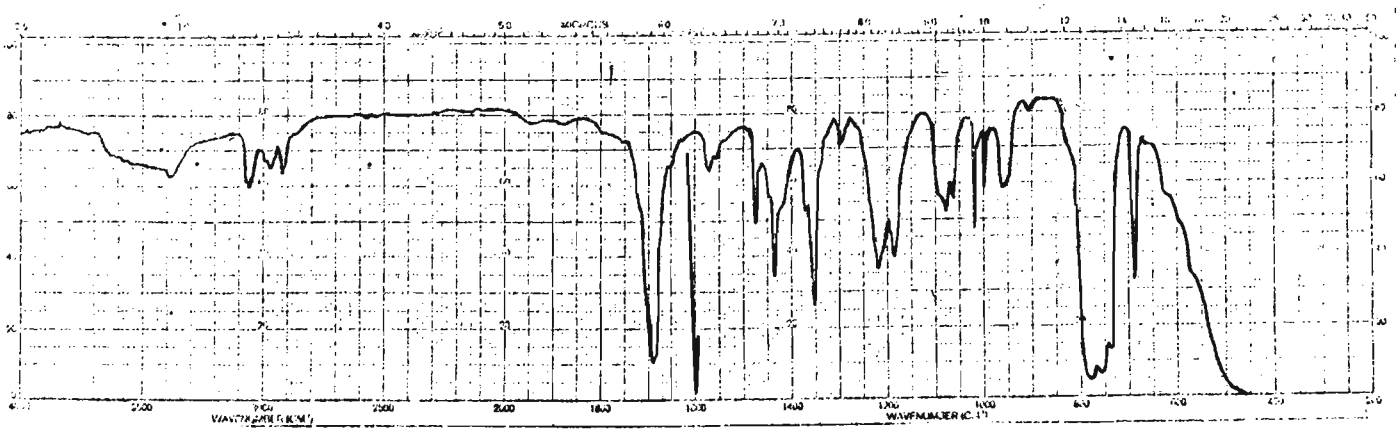
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(Se\phi)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$



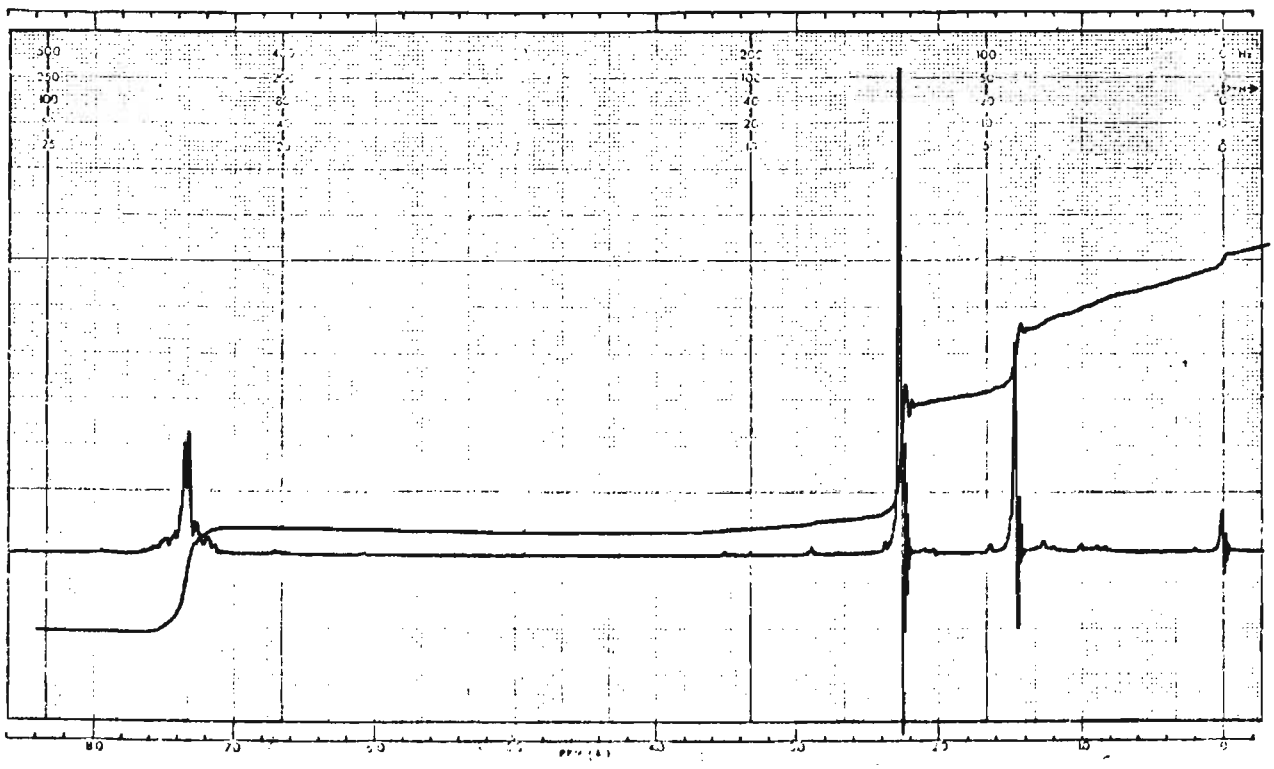


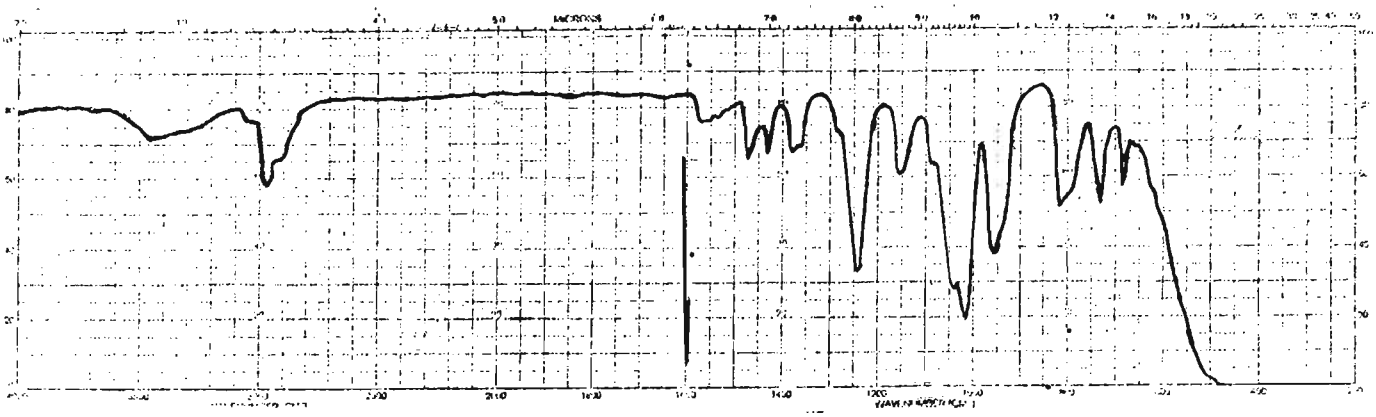
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Se\phi$$



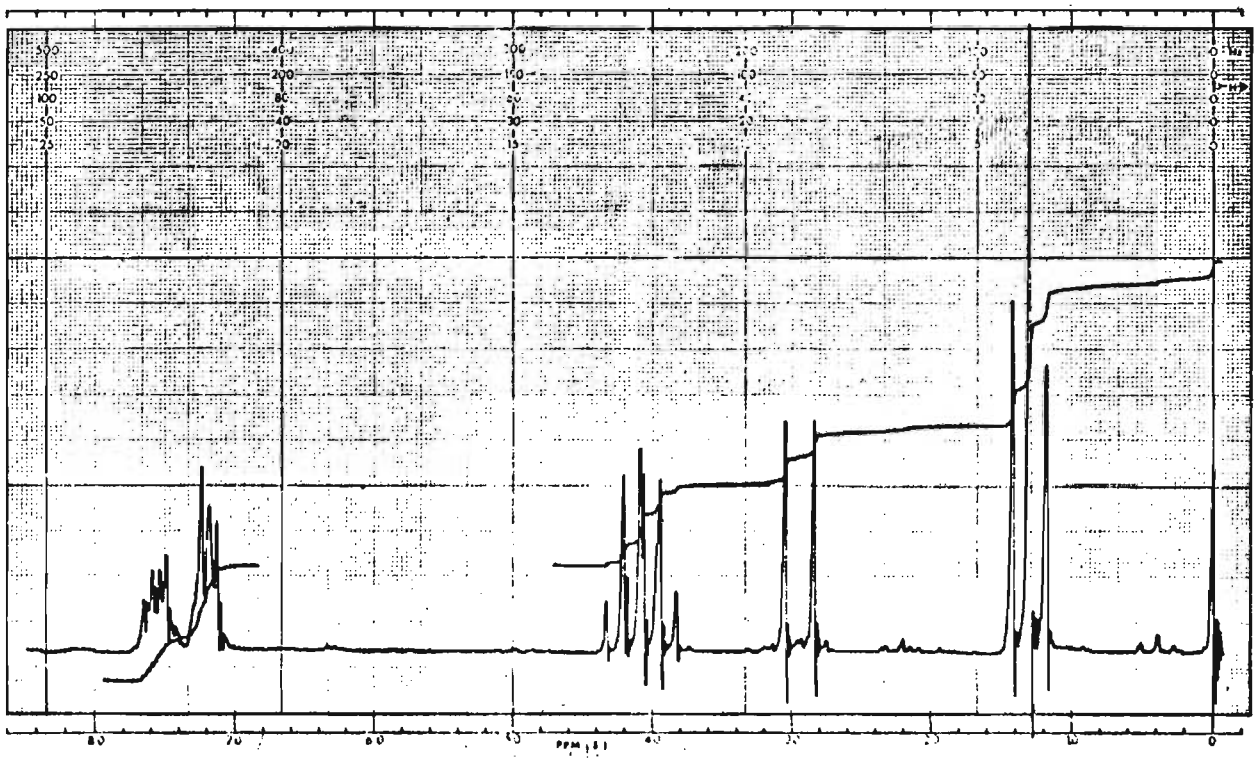


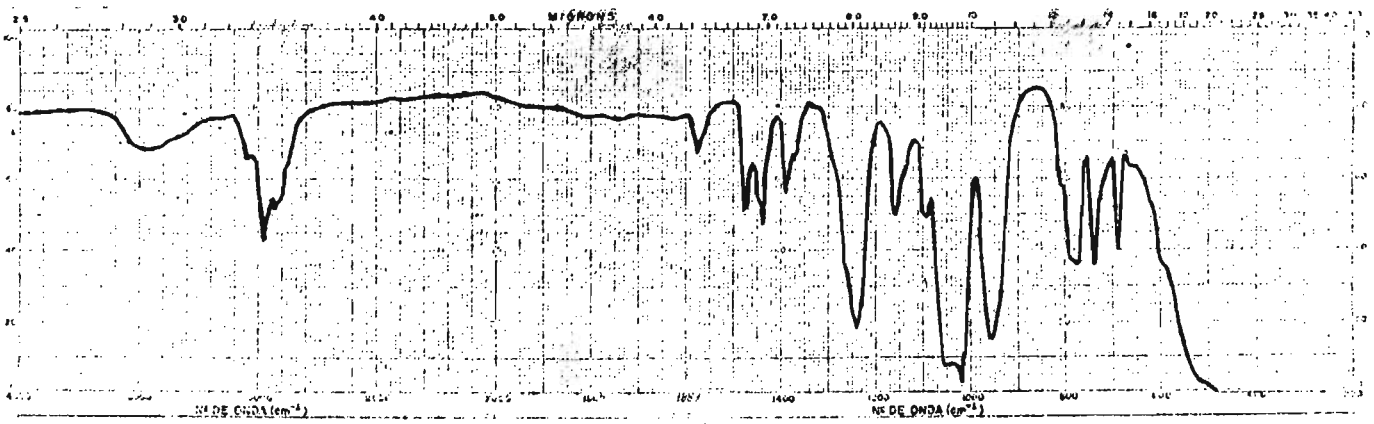
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(Se\phi)CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$



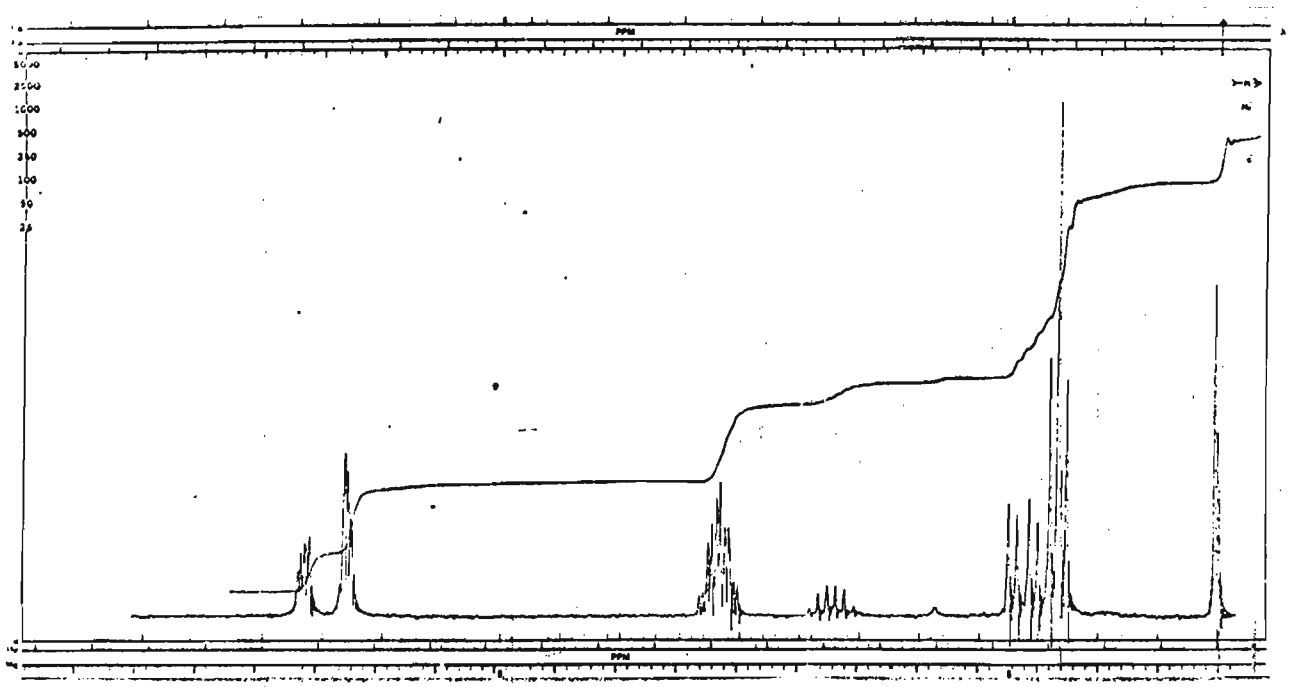


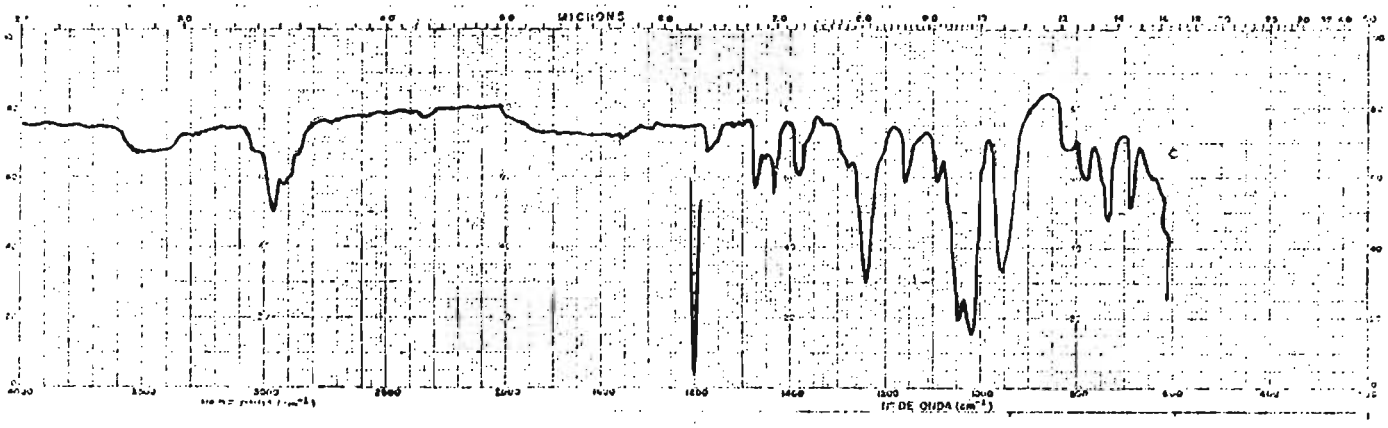
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH_2Se\phi$



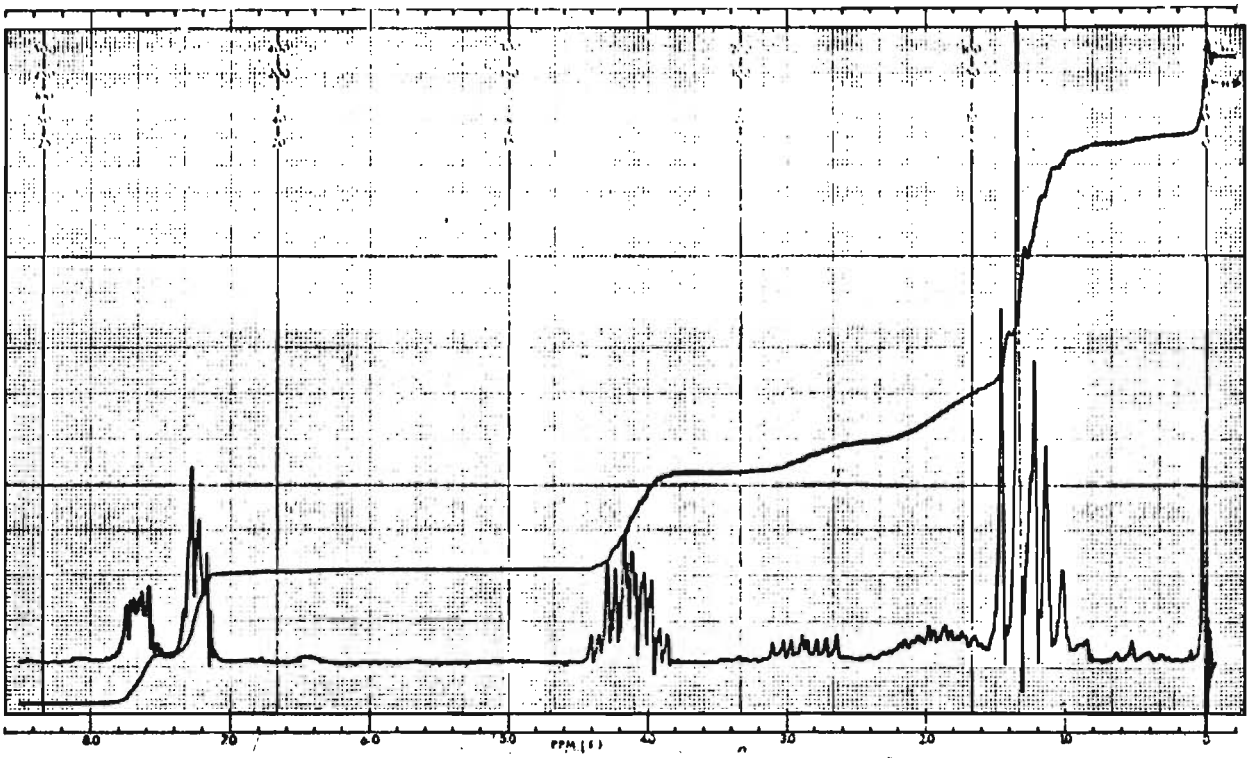


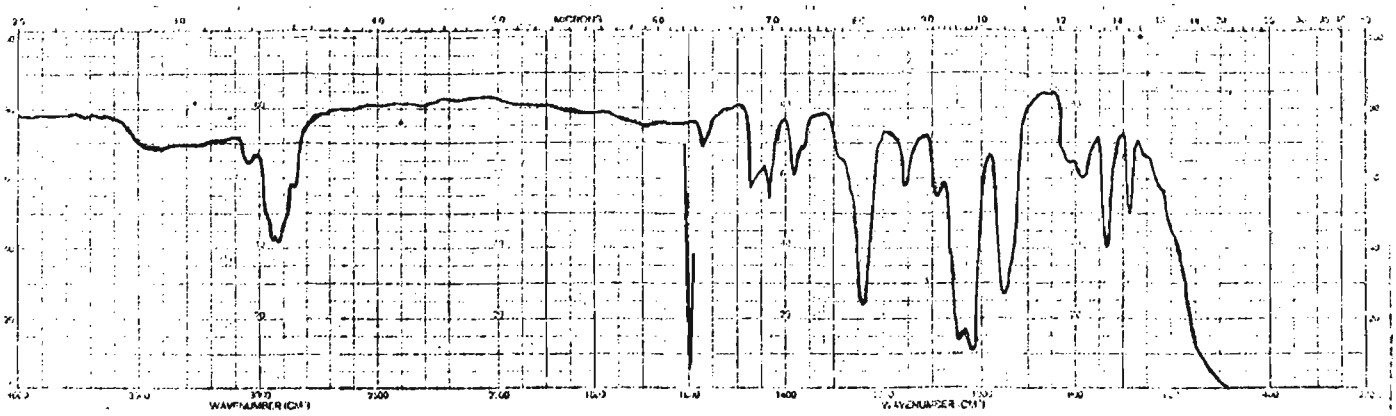
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH(Se\phi)CH_3$



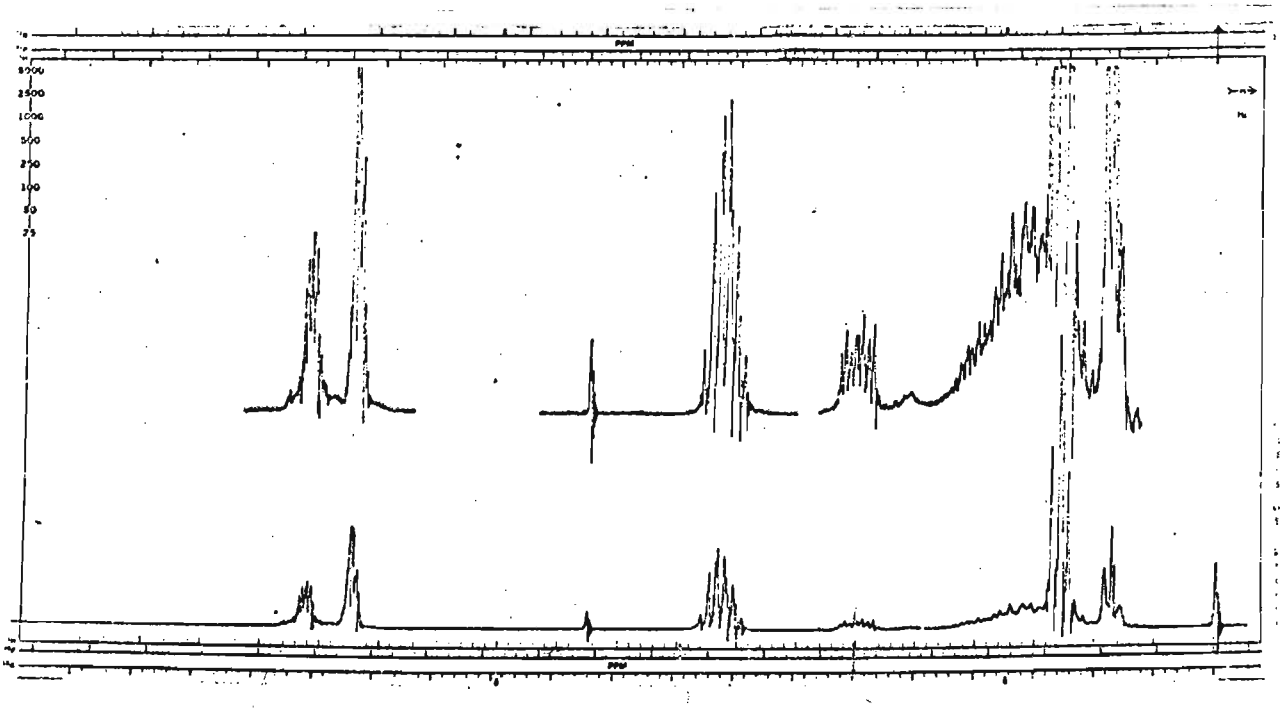


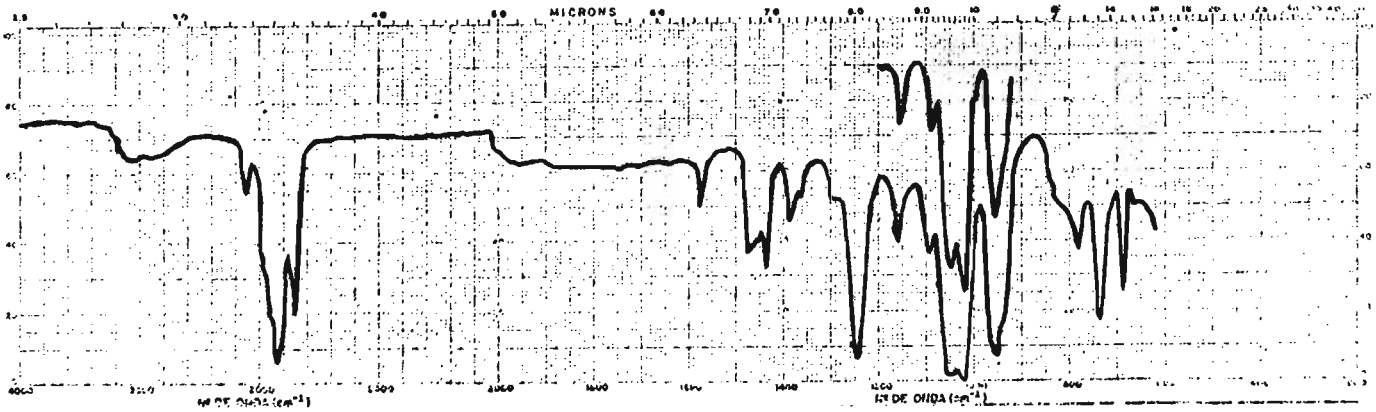
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH(Se\phi)C_2H_5$



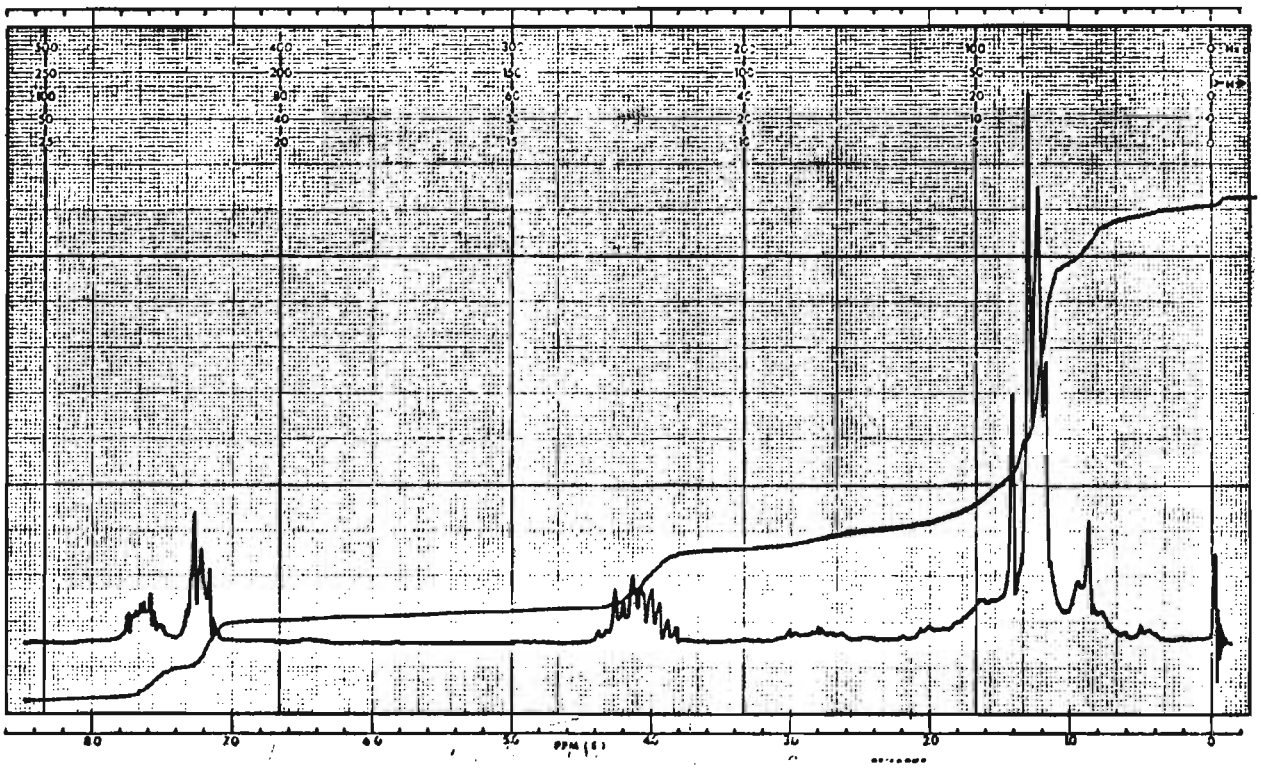


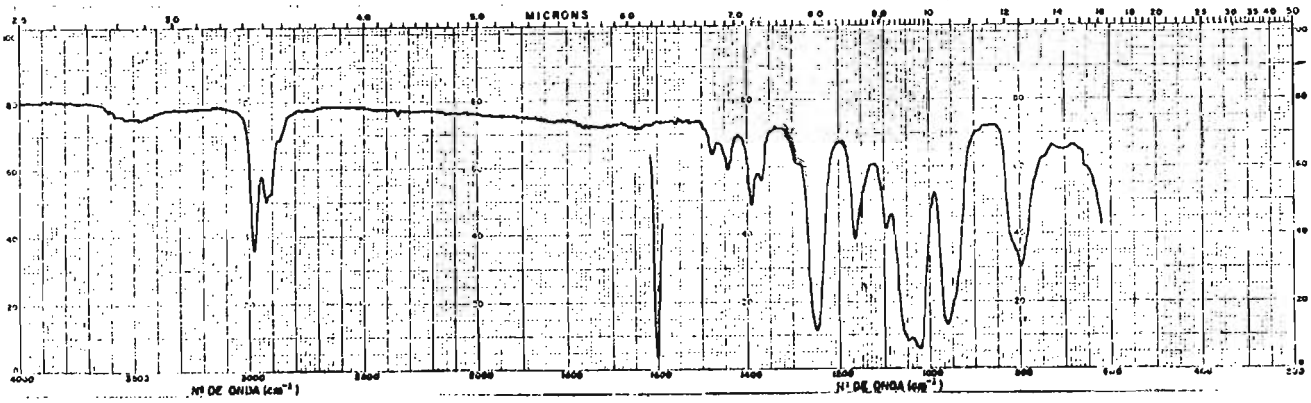
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH(Se\phi)C_4H_9$



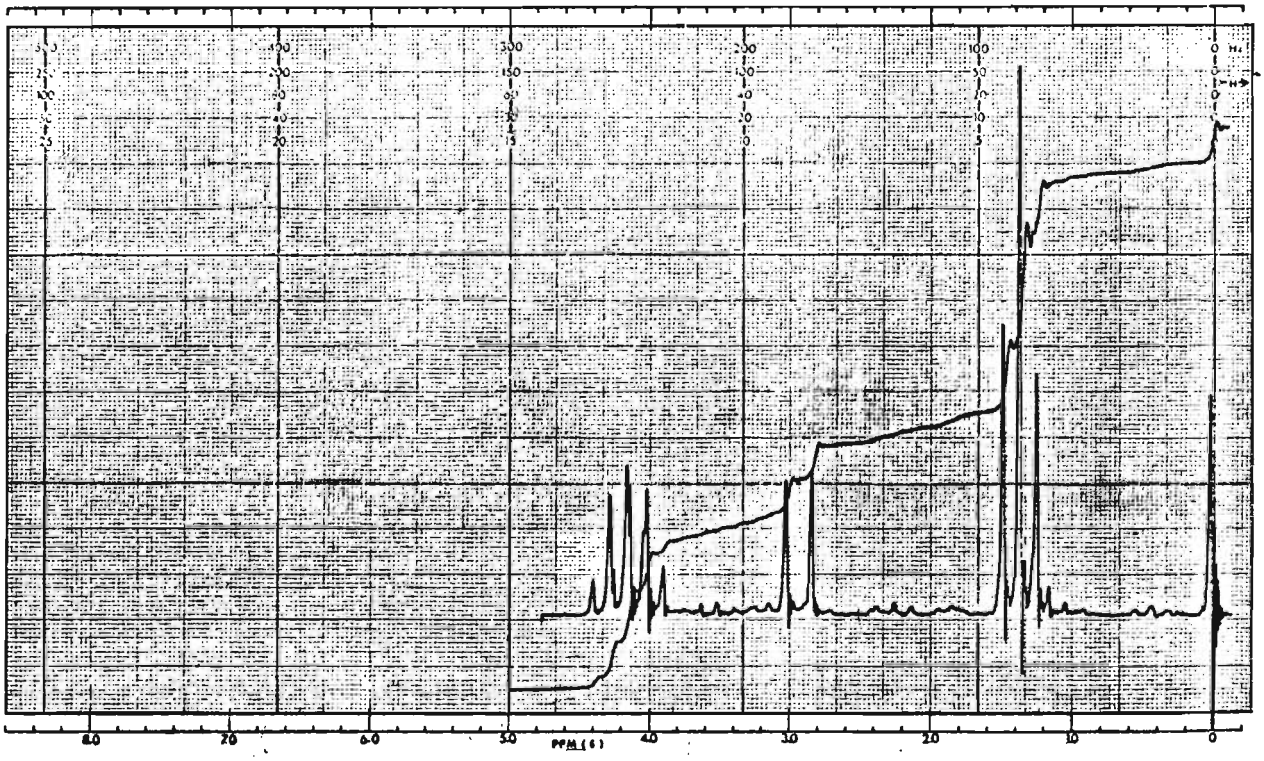


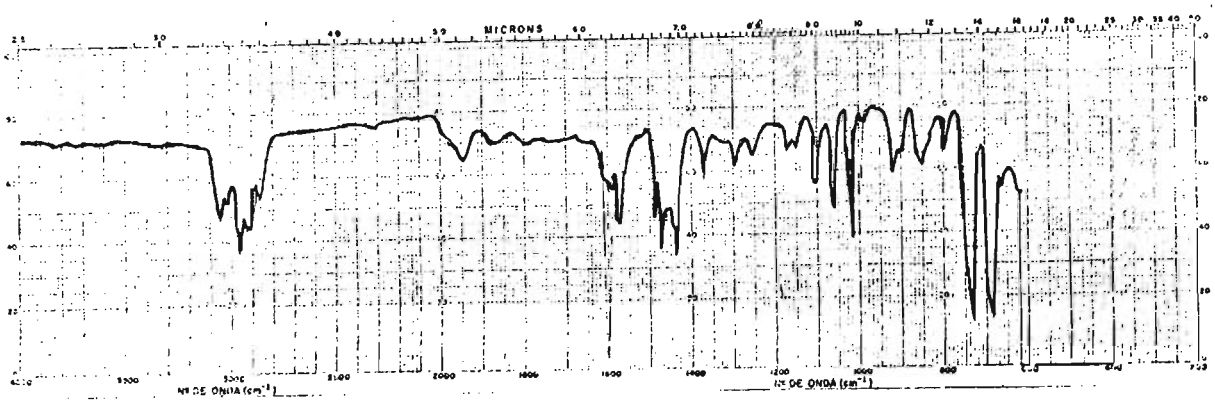
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH(Se\phi)C_8H_{17}$



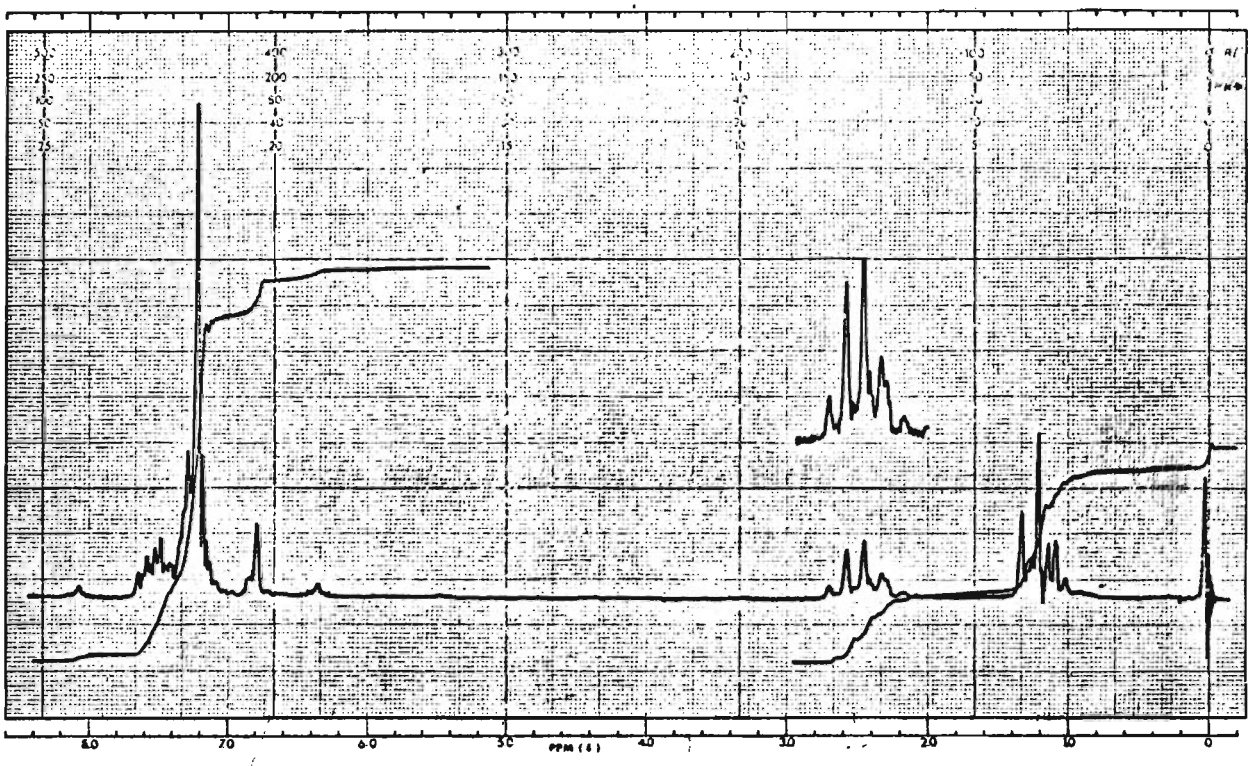


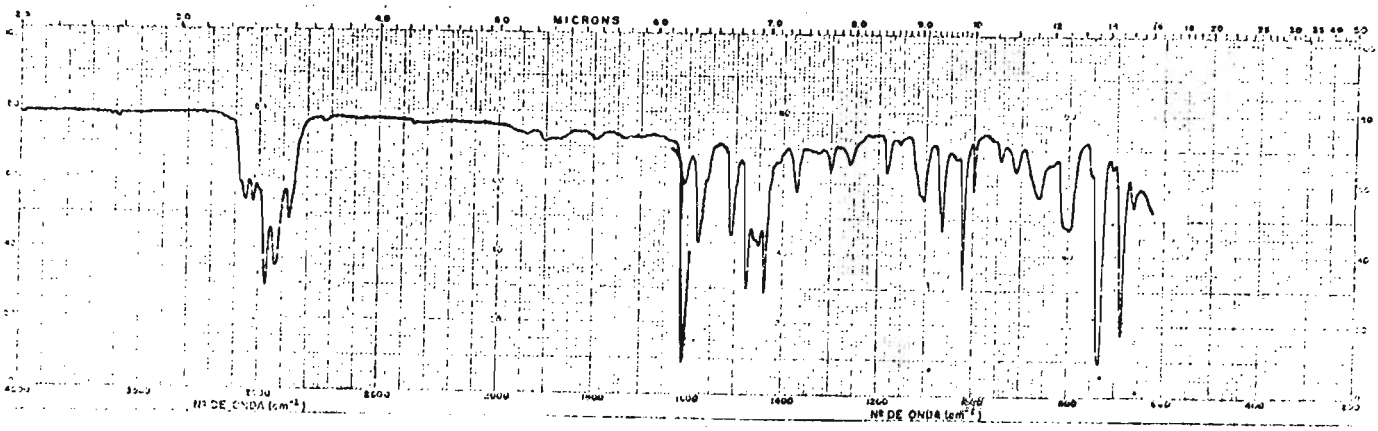
$(CH_3CH_2O)_2P(O)CH_2SeCH_2P(O)(OCH_2CH_3)_2$



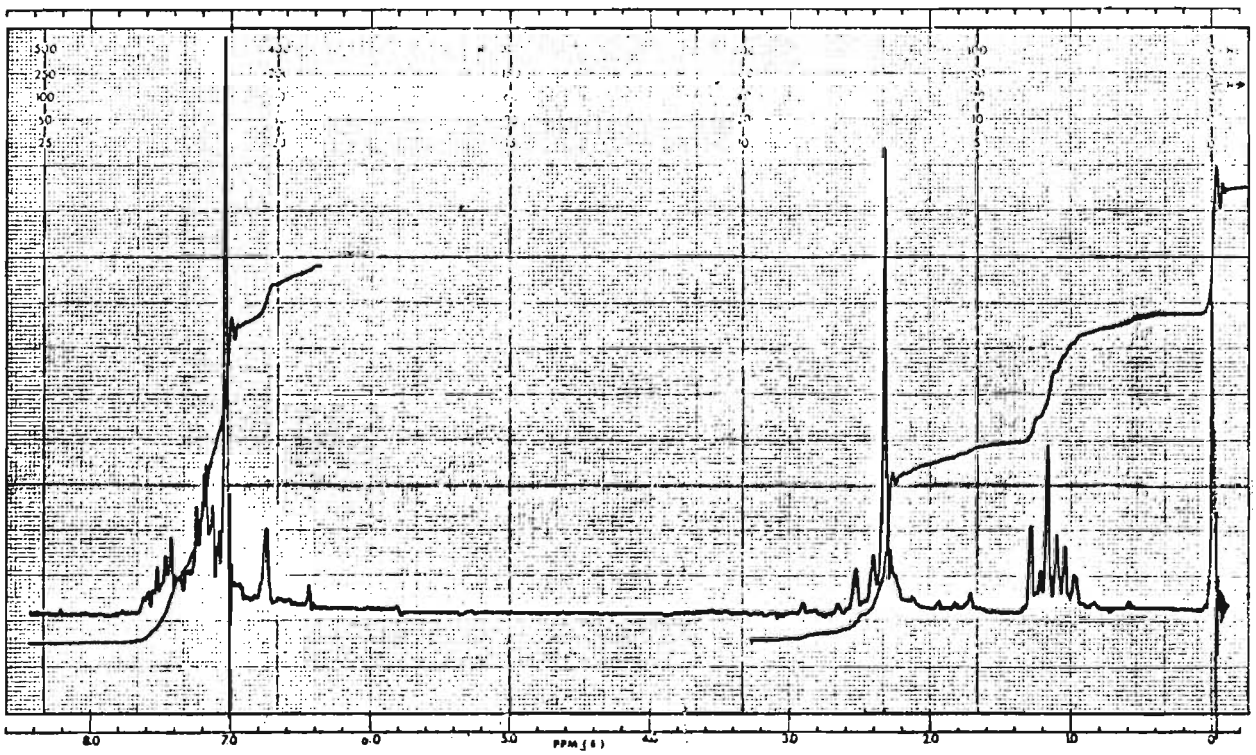


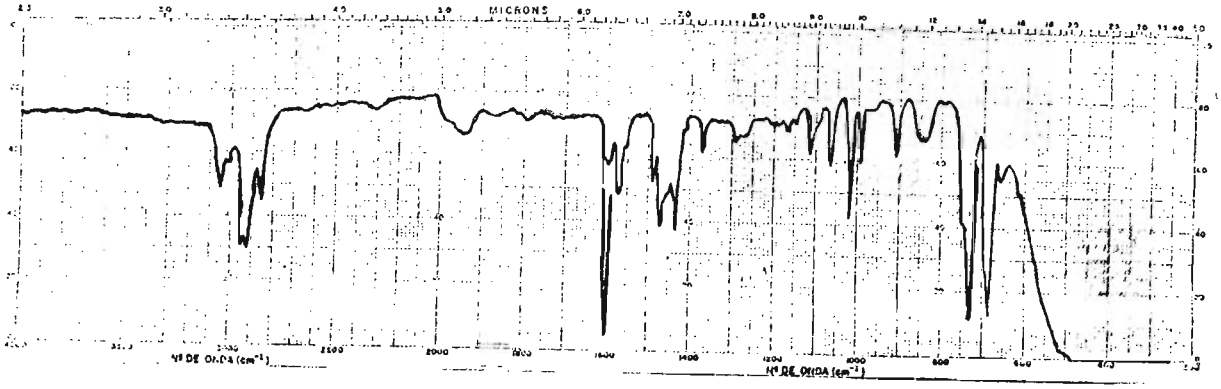
$\phi CH{=}C(Se\phi)C_2H_5$



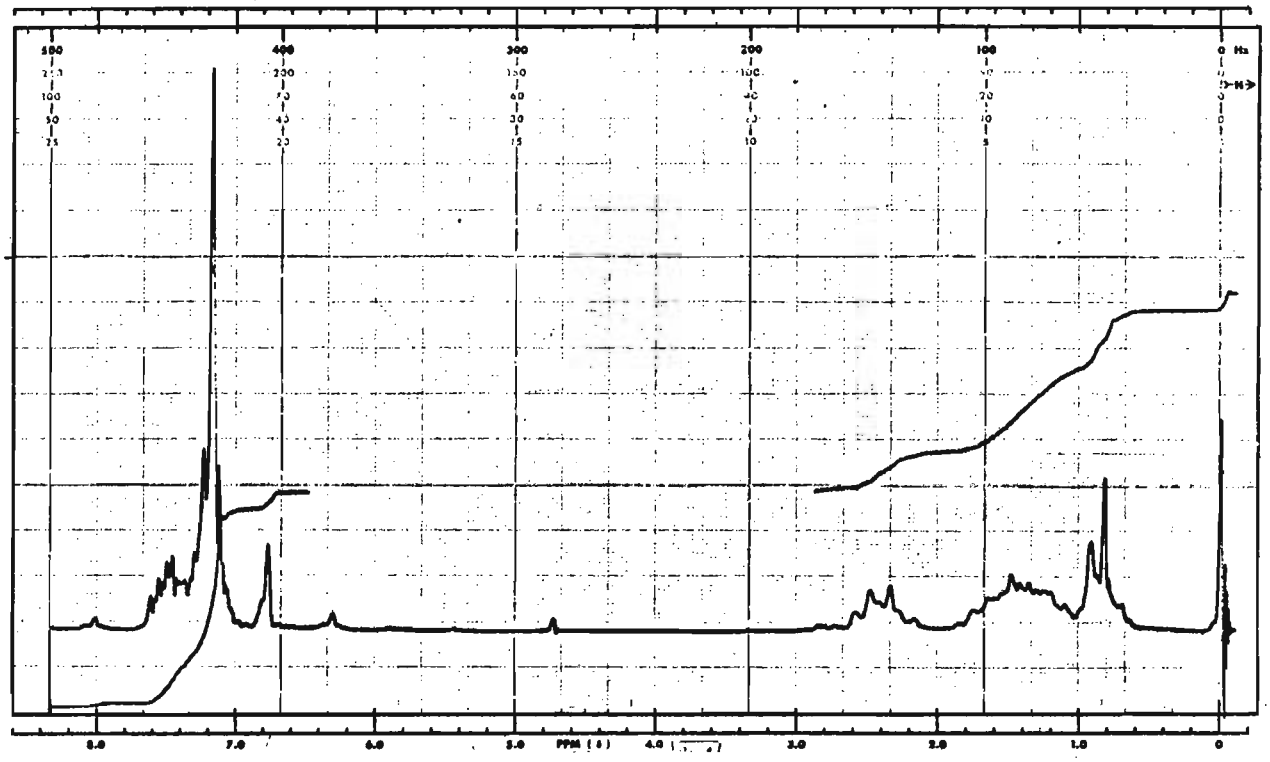


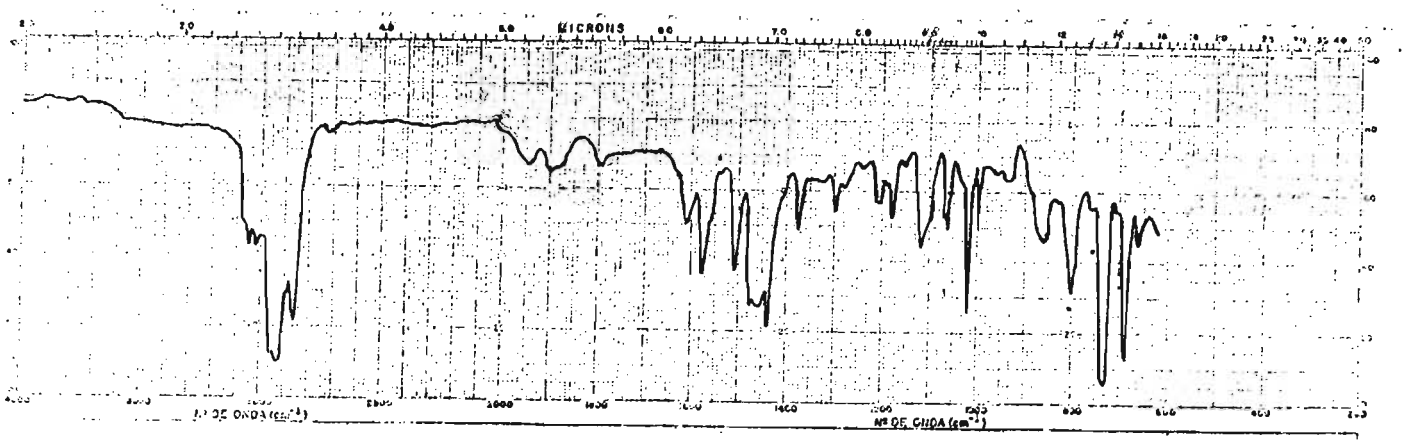
$pCH_3\phi CH{=}C(Se\phi)C_2H_5$



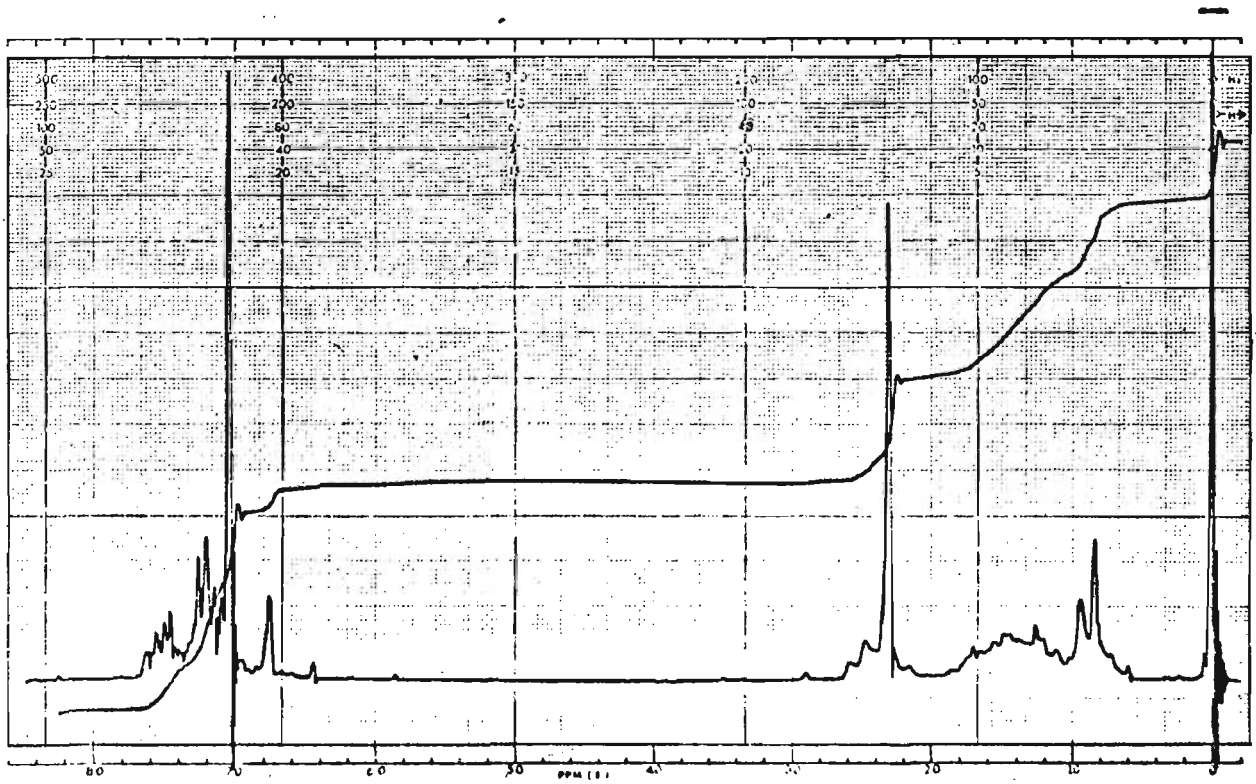


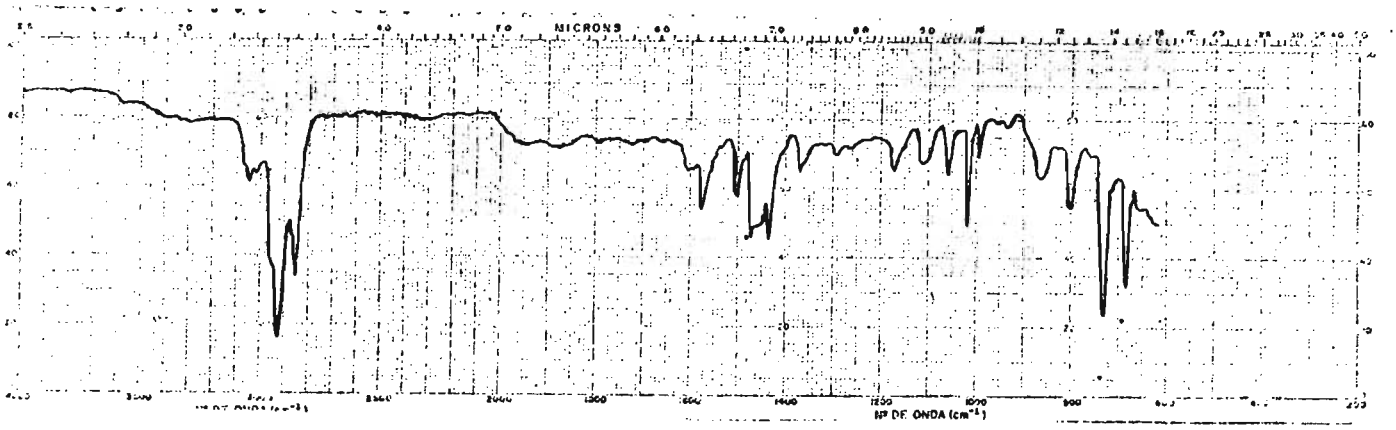
$\phi CH{=}C(Se\phi)C_4H_9$



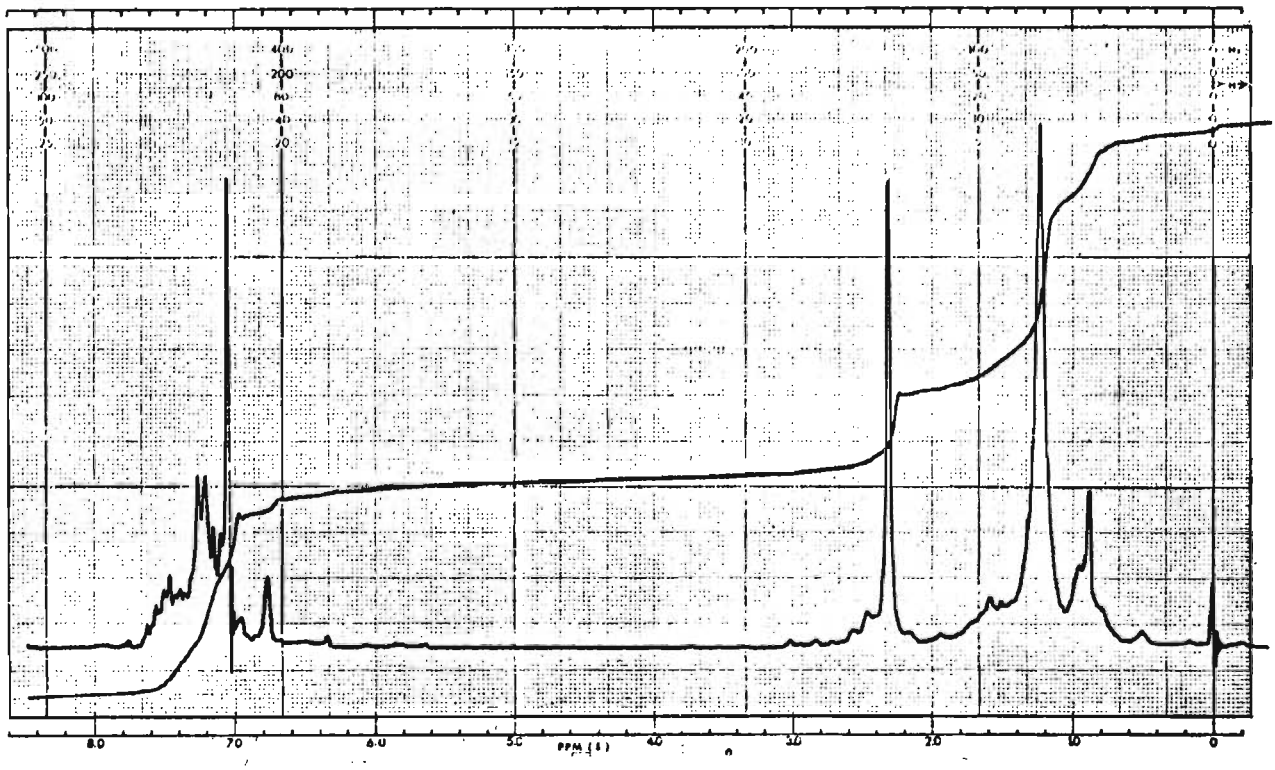


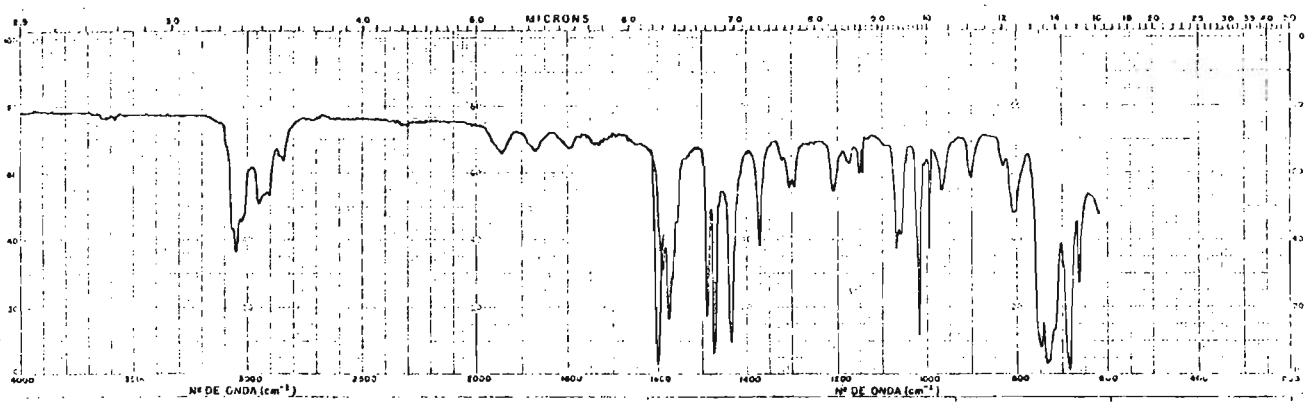
$pCH_3\phi CH{=}C(Se\phi)C_4H_9$



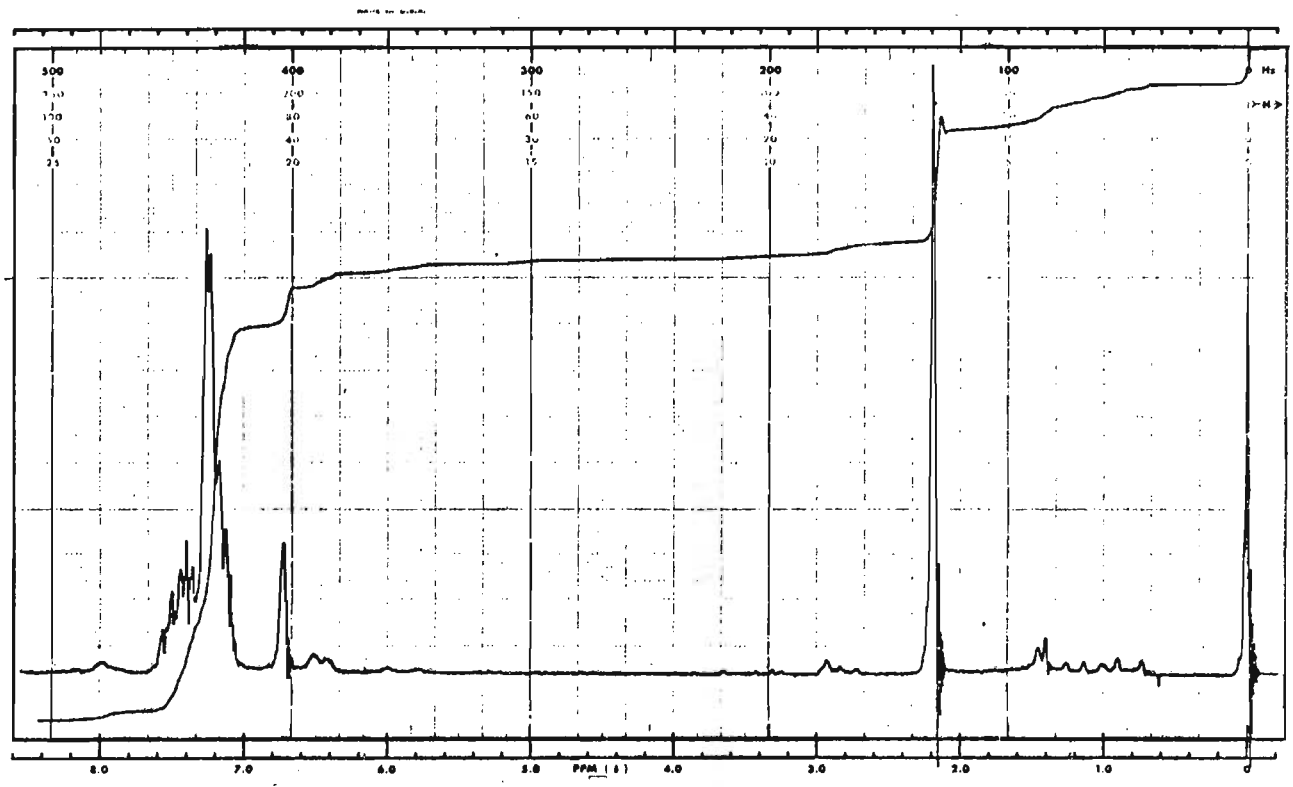


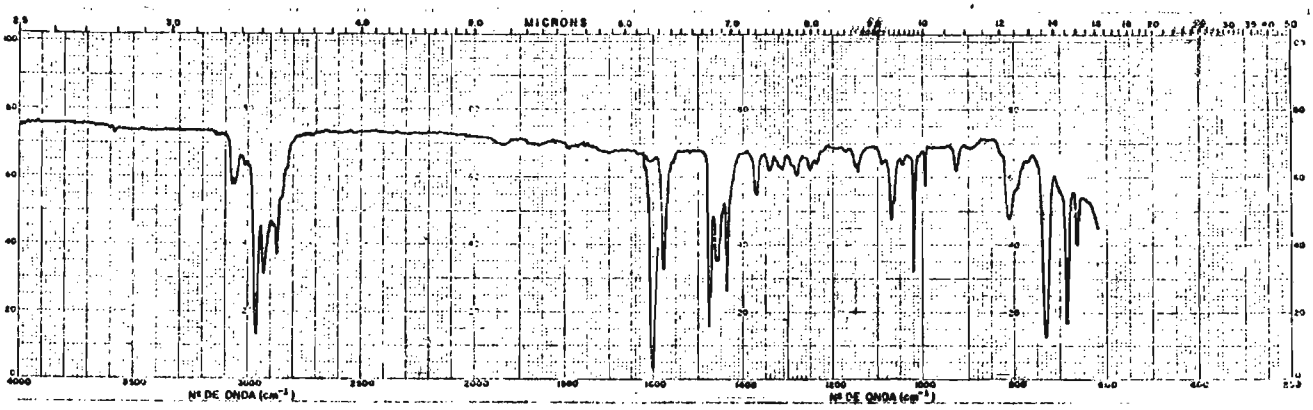
$pCH_3\phi CH{=}C(Se\phi)C_8H_{17}$



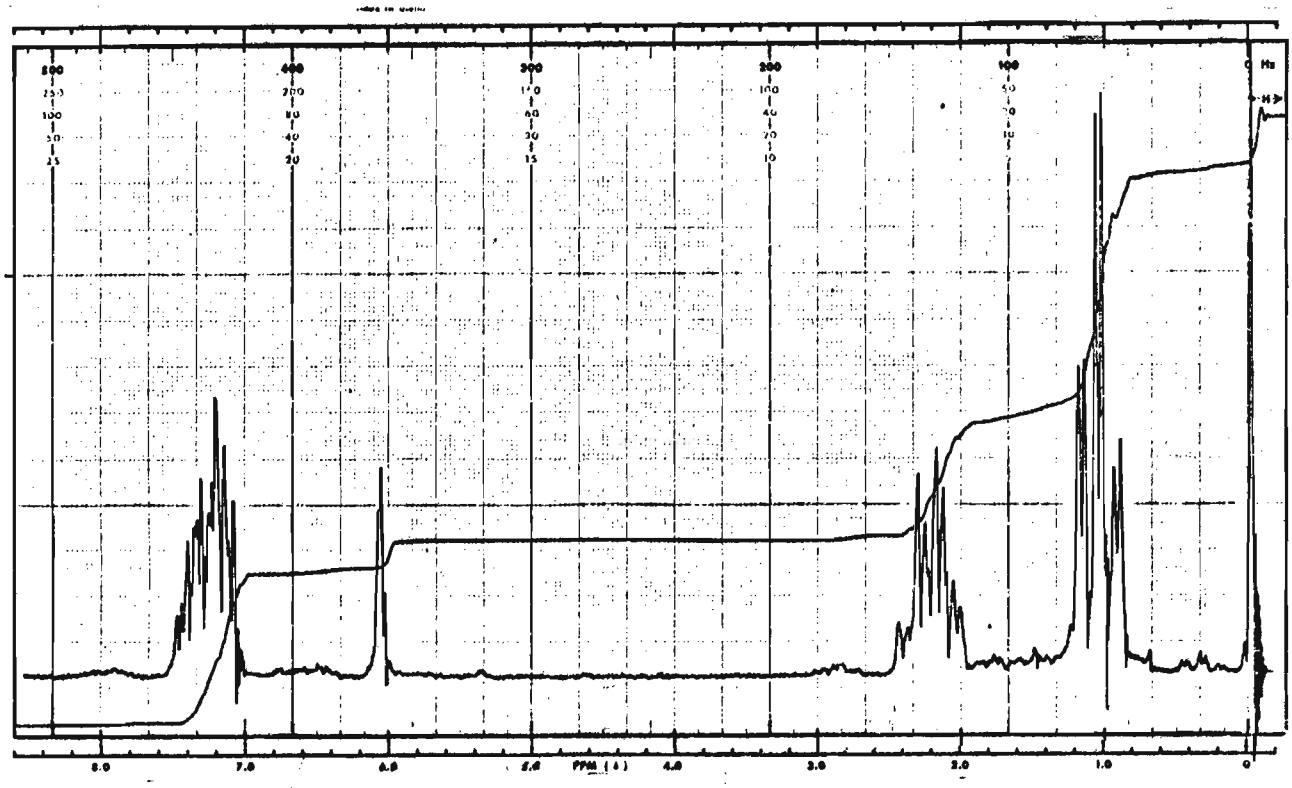


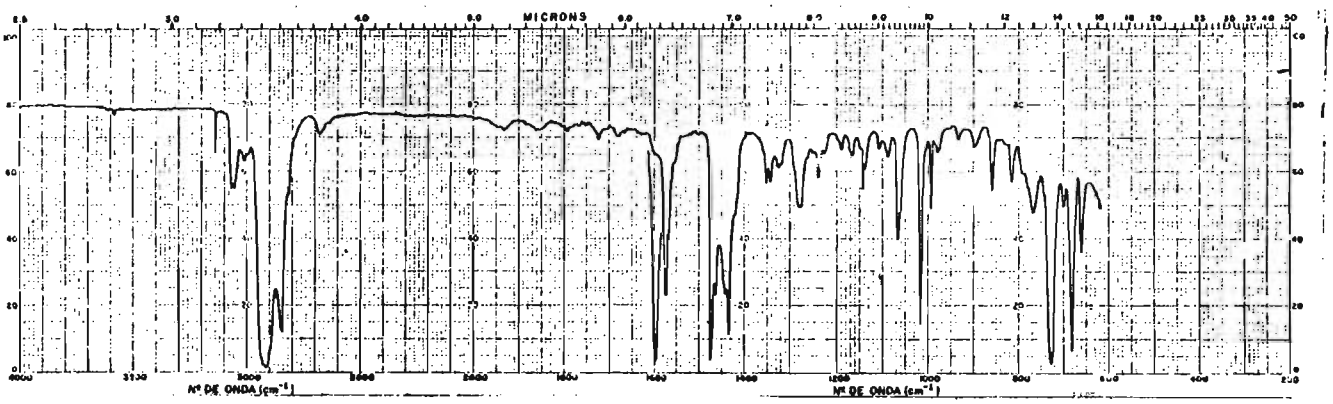
$\phi C(CH_3)=CHSe\phi$

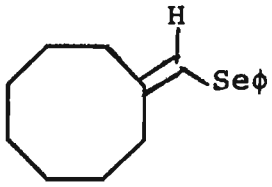


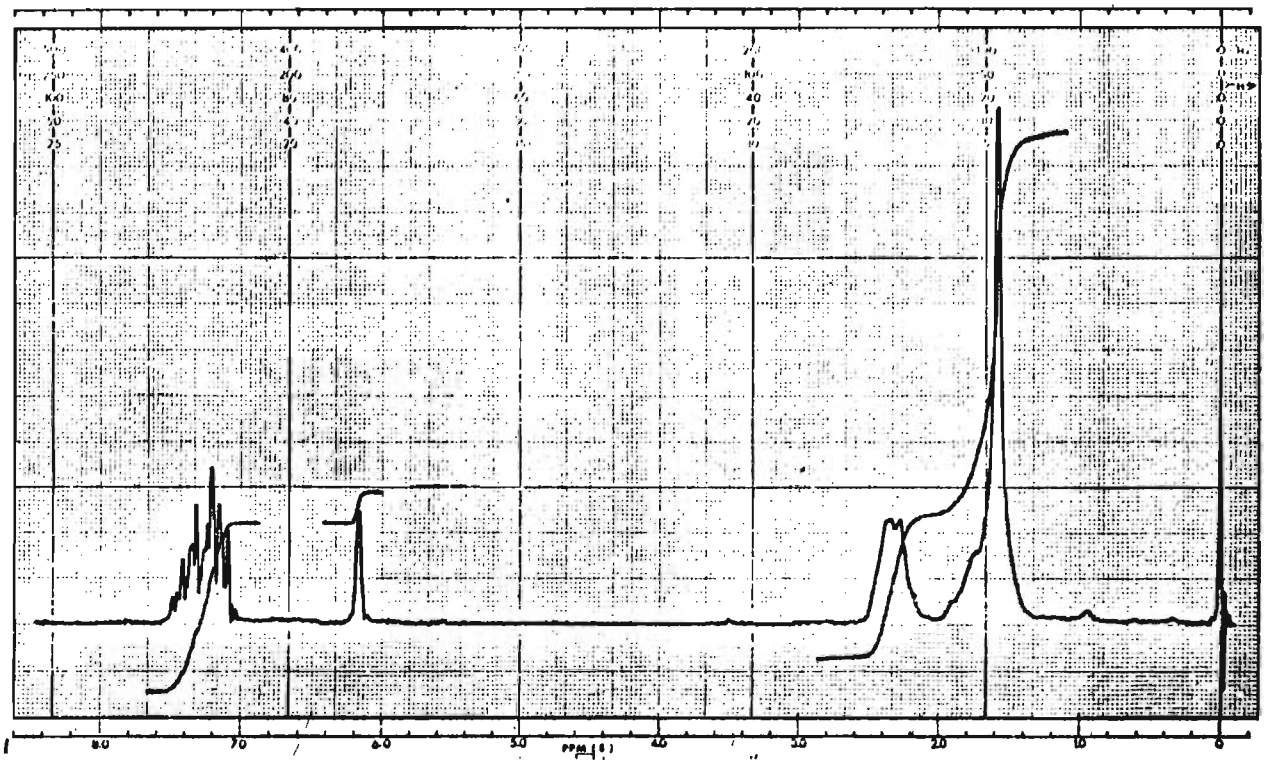


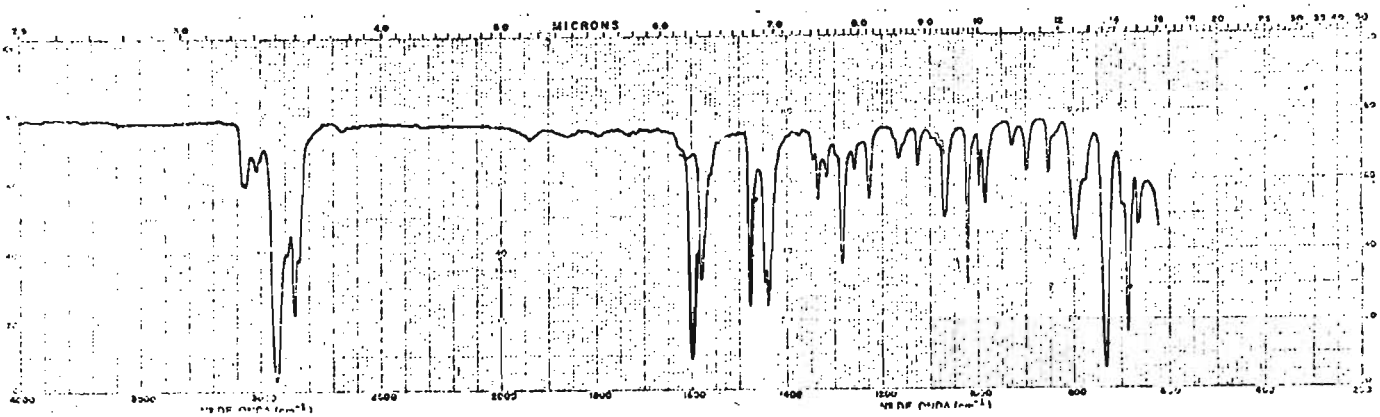
$(CH_3CH_2)_2C{=}CHSe\phi$

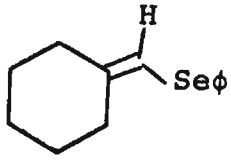


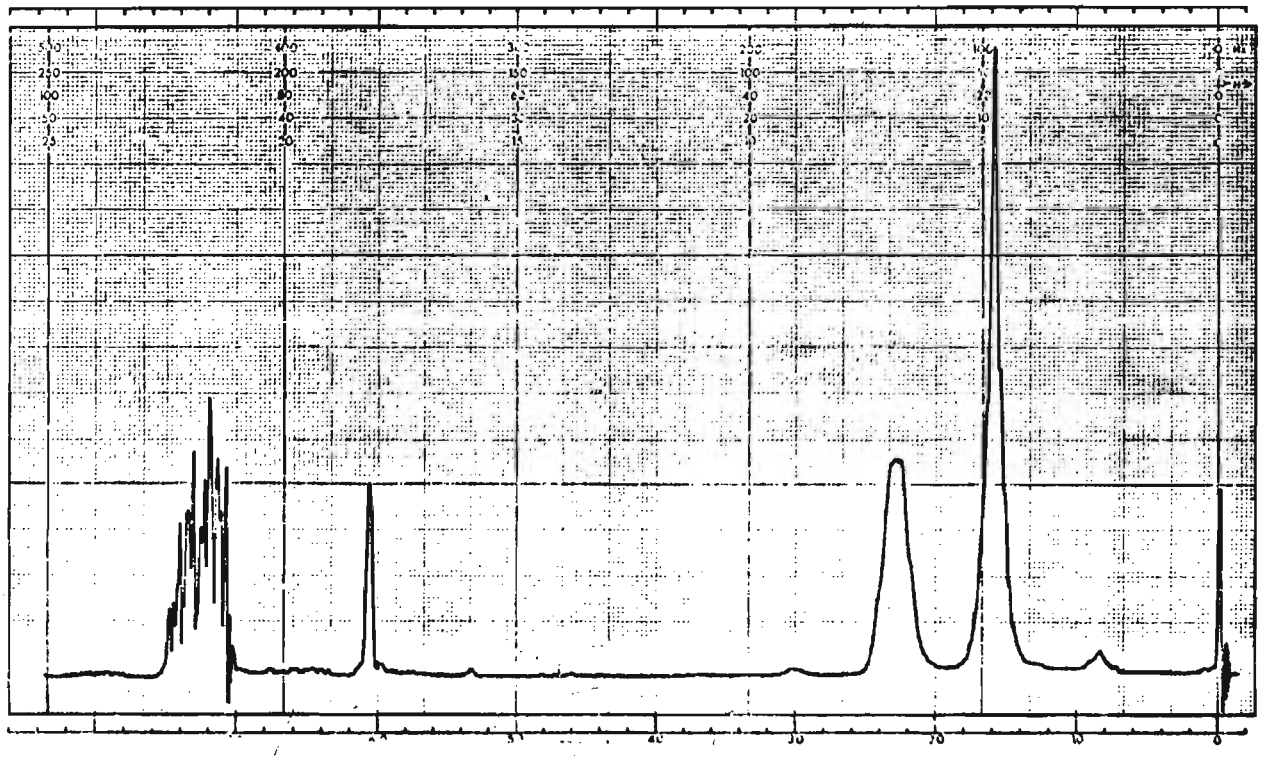

MICRONS
Nº DE ONDA (cm⁻¹)
Nº DE ONDA (cm⁻¹)

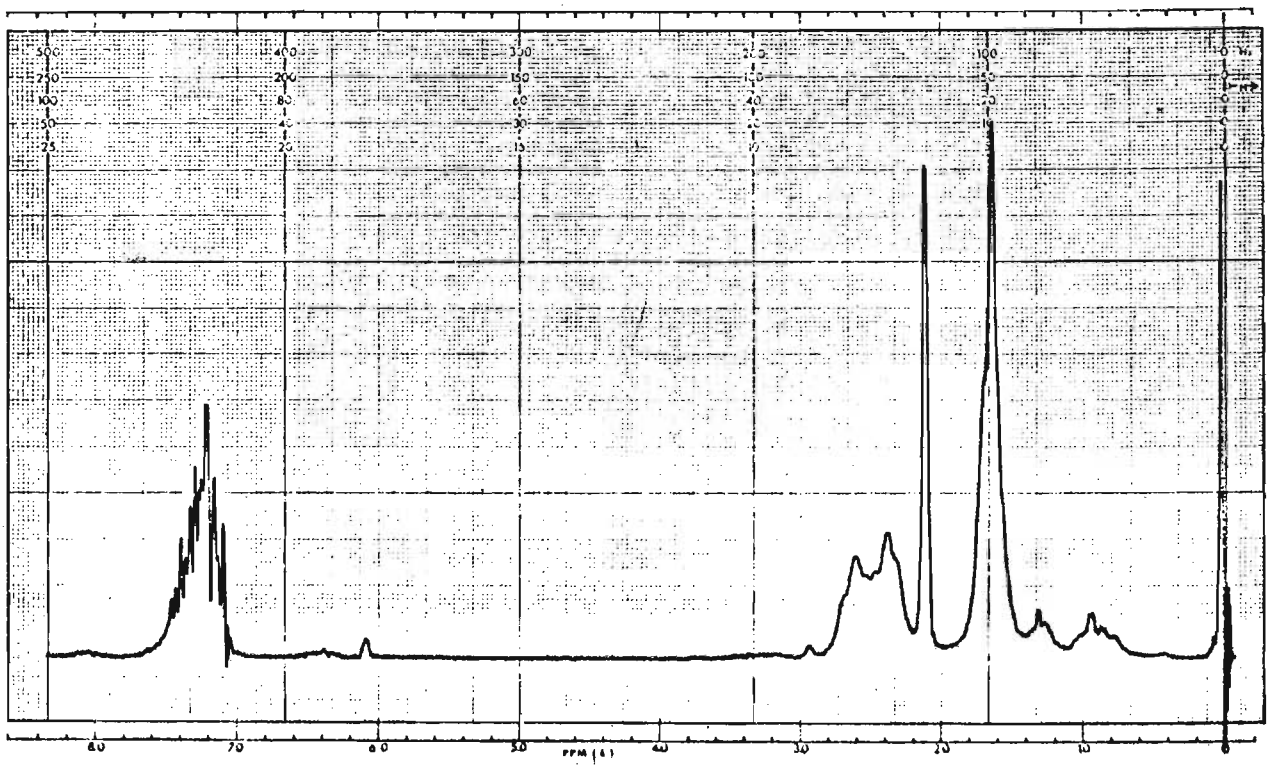

H
Seϕ

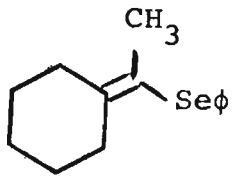

PPM (δ)

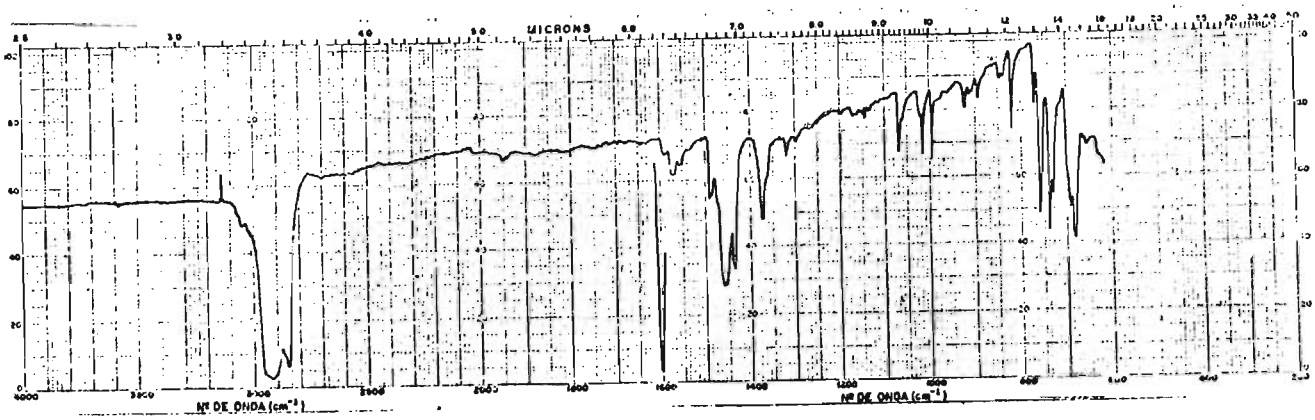

MICRONS


H
Seϕ

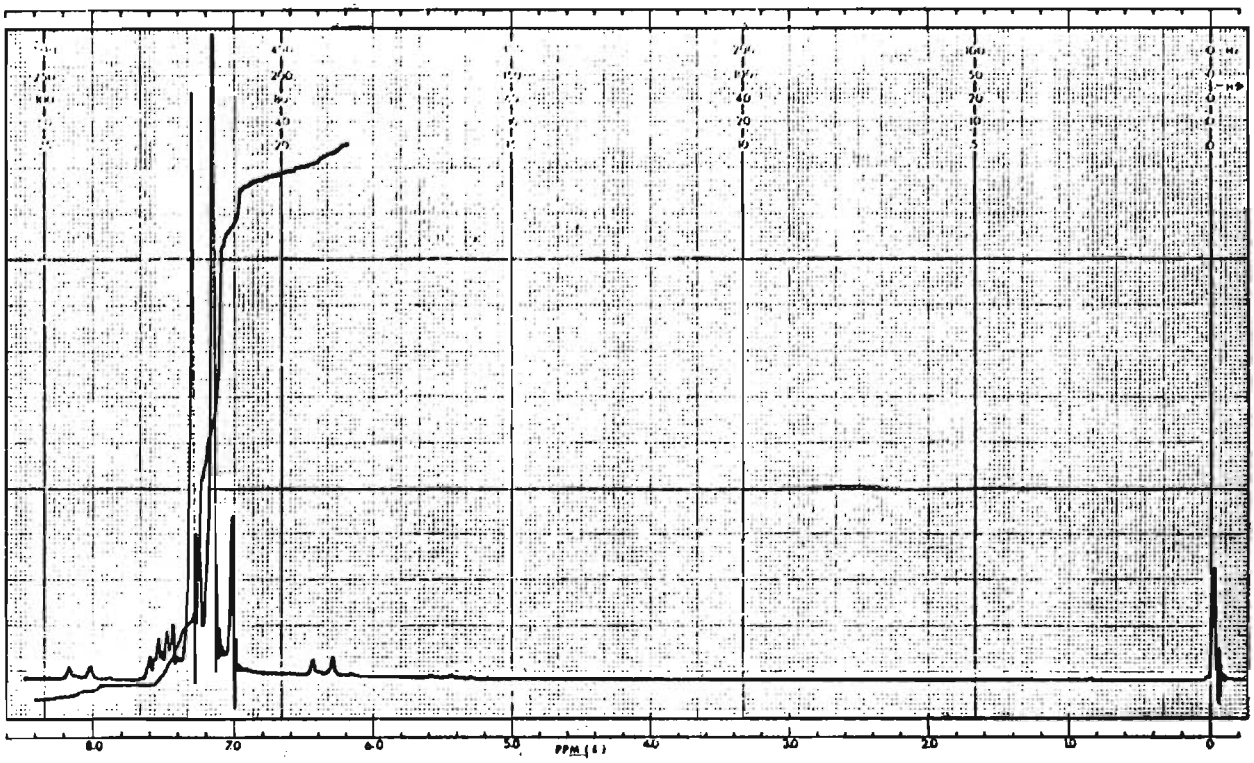


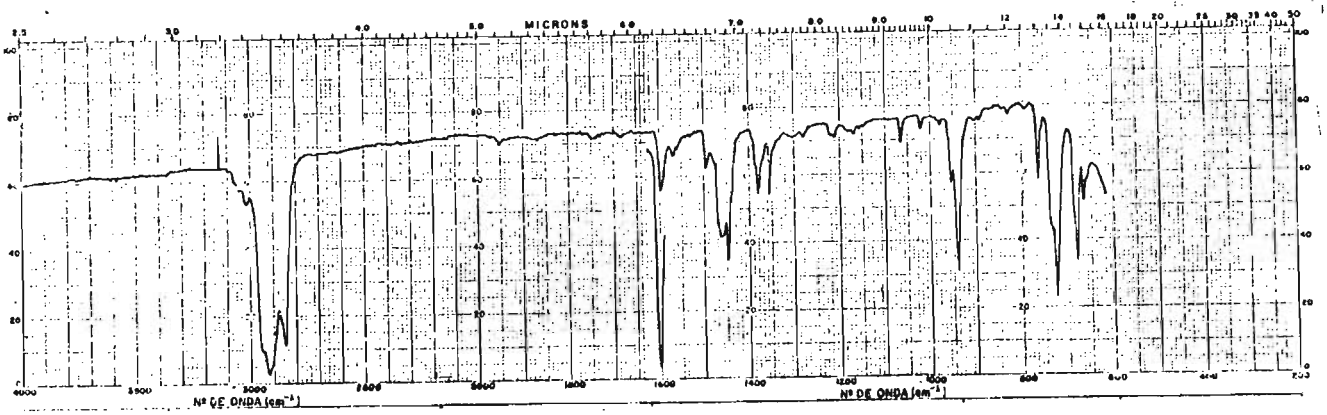



CH3
Seϕ

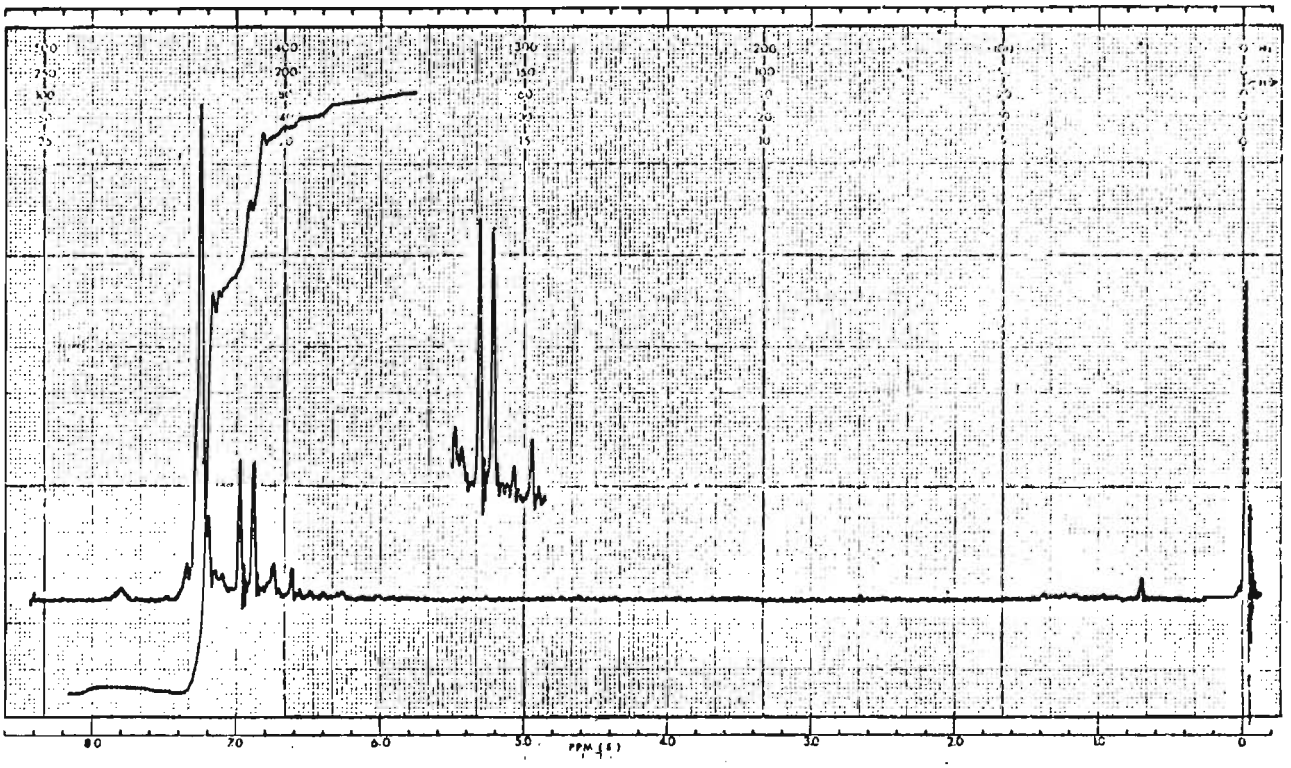


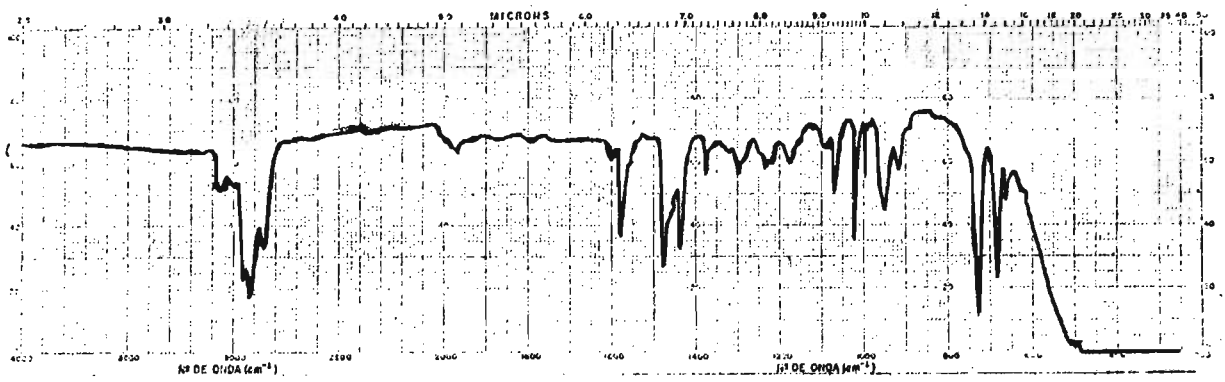
$\phi_2C{=}CHSe\phi$



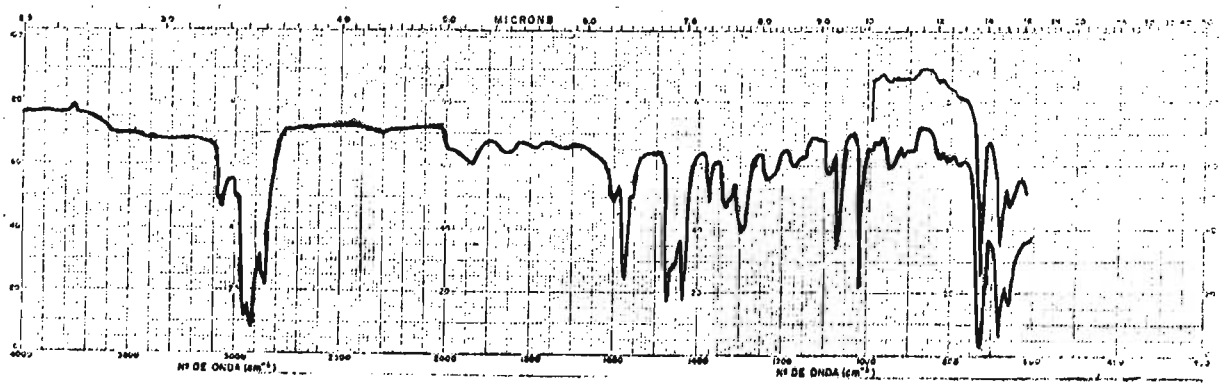


ϕCH=CHSeCH=CHϕ

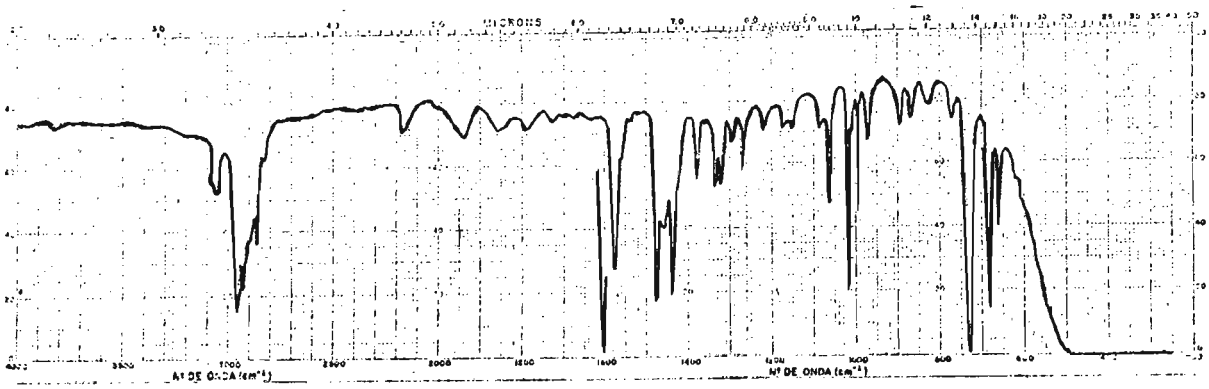




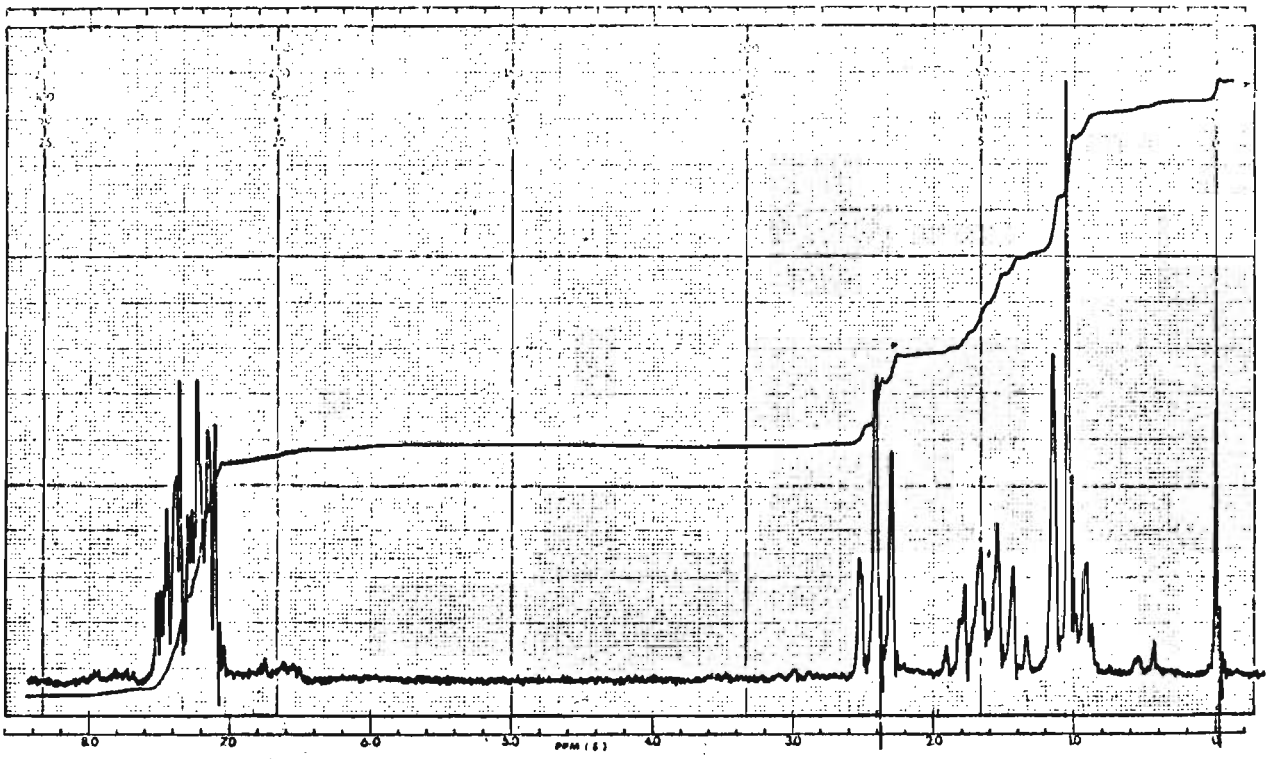
$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHSe\phi$ (E)

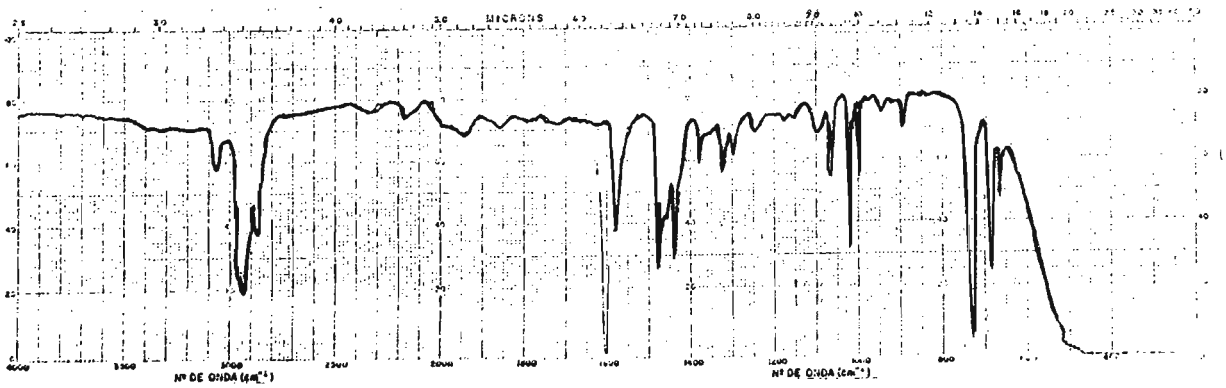


$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHSe\phi$ (Z)

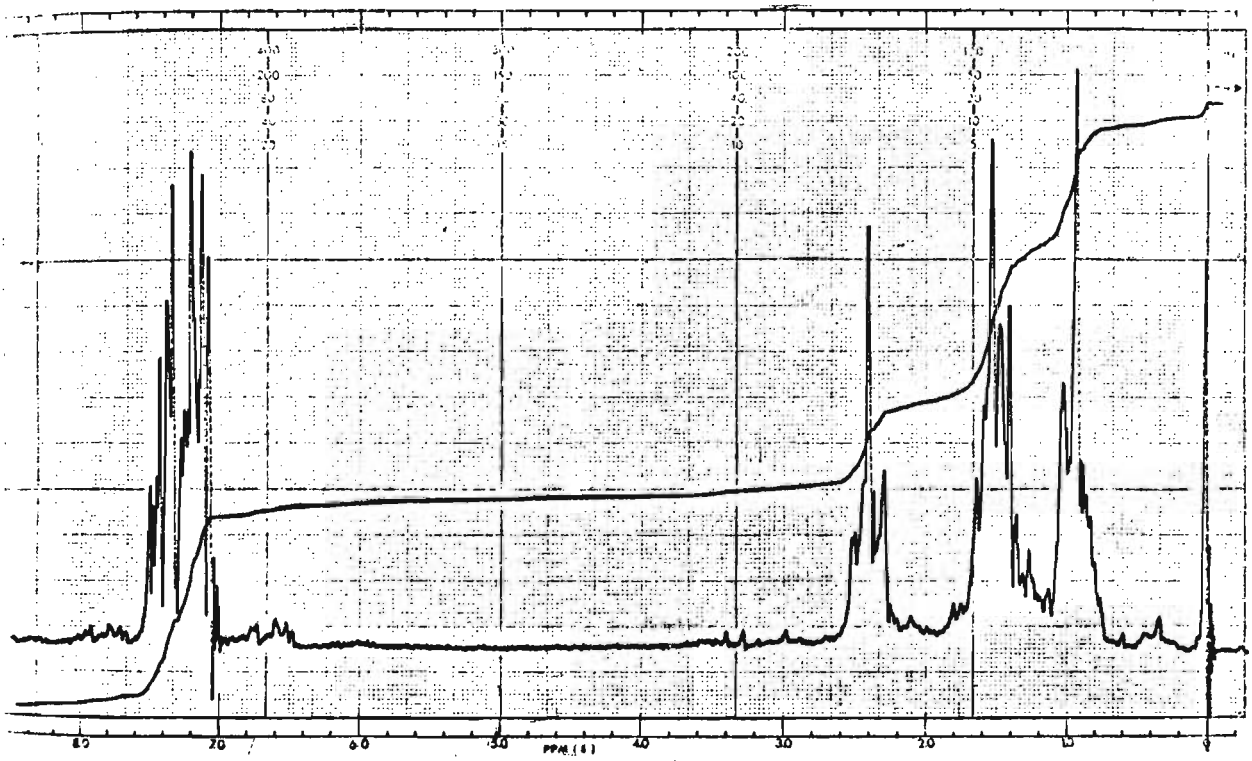


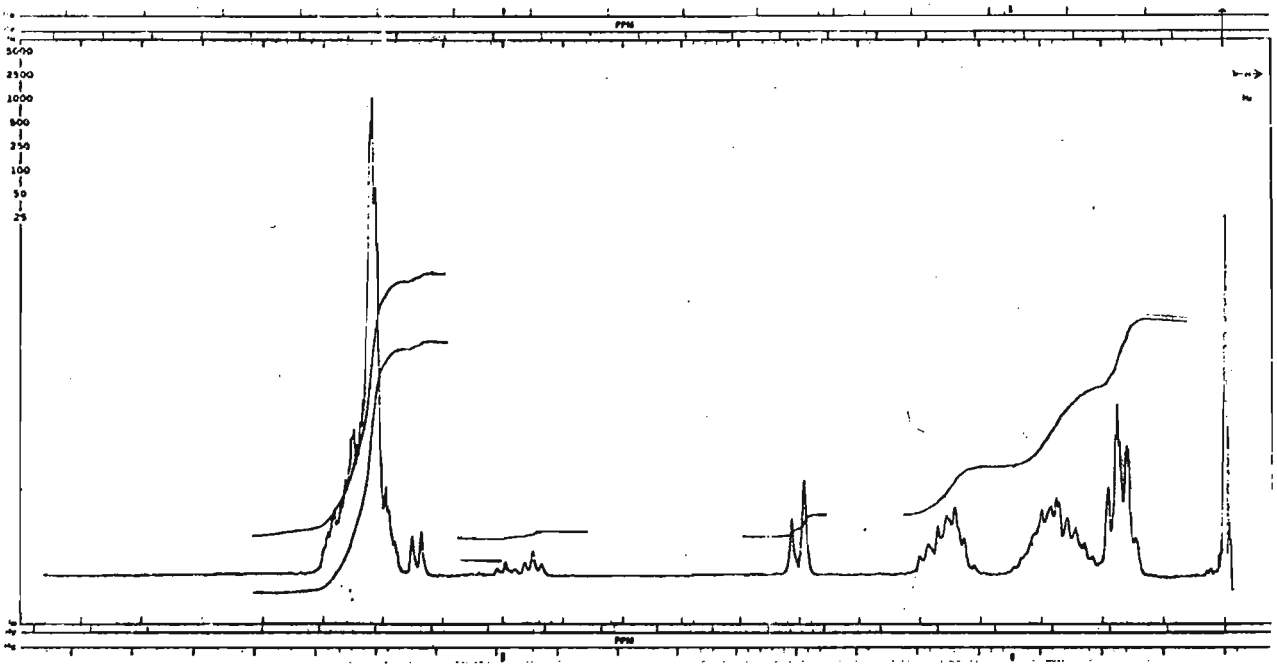
$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}C\text{-}Se\phi$





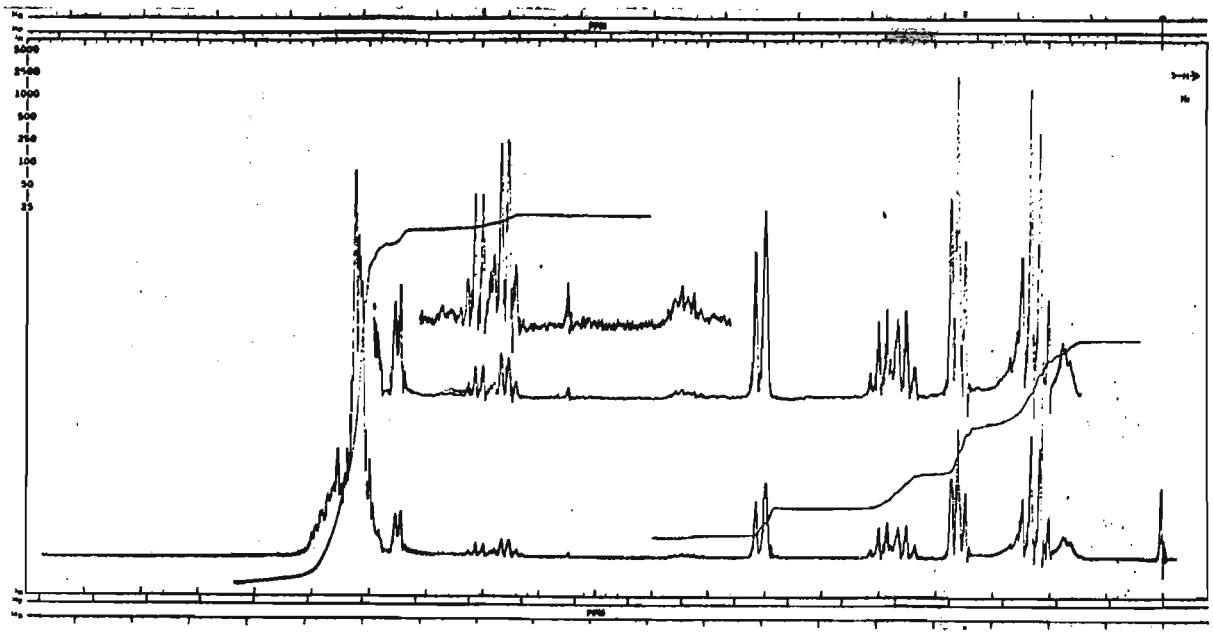
$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C\text{-}Se\phi$





$\phi CH{=}C(Se\phi)C_4H_9$ (Z+E)

$\phi CH_2CH{=}C(Se\phi)C_3H_7$ (Z+E)



$\phi CH{=}C(Se\phi)C_2H_5$ (Z+E)

$\phi CH_2CH{=}C(Se\phi)CH_3$ (Z+E)

BIBLIOGRAFIA

1 - Aldrich Chemical Co., Catalog 15, Milwaukee, Wis., 1970, p. 732.

2 - Anciaux, A., Eman, A., Dumont, W., Van Ende, D. e Krief, A., Tetrahedron Lett., 1613 (1975).

3 - Arndt, F., "Organic Synthesis", Collect. Vol. II, Wiley, New York, 1943, p. 165.

4 - Azerbaev, I.N., Asmanova, A.B., Tsoi, L.A., Dokl. Vses. Konf. Khim. Atsetilena 4th 1972, 1, 504 (ref. Zh.Khim. 1973, Abstr. nº 5Zh479).

5 - Azerbaev, I.N., Asmanova, A.B., Tsoi, L.A. e Dzhamaletdinova, Izv. Akad. Nank Kaz. S.S.R., Ser.Khim. 20, 75 (1970).

6 - Azerbaev, I.N., Asmanova, A.B., Tsoi, L.A. e Von, G.P., Khim.Atsetilena Teknnol. Karbida Kal'tsiya 1972, 100 (Ref. Zh.Khim. 1973 Abstr. nº 9Zh574).

7 - Azerbaev, I.N., Asmanova, A.B., Tsoi, L.A., Von, G.P. e Mashurova, R.A., Khim. Atsetilena Teknnol. Karbida Kal'tsiya 1972, 98 (Ref. Zh.Khim. 1973, Abstr. nº 9 Zh573).

8 - Azerbaev, I.N., Tsoi, L.A., Asmanova, A.B. e Bazalitskaya, V.S., Izv.Akad.Nauk.Kaz. S.S.R., Ser. Khim. 27, 36 (1977).

9 - Barfield, M., Spear, R.J., Sternhell, S., Chem.Rev., 76, 596 (1976).

10 - Bauman, R.A., Synthesis, 870 (1974).

11 - Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 5, 514.

12 - Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 5, 517.

13 - Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 5, (3º Erganzunswerk) 1378.

14 - Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 1, (3º Erganzunswerk) 1017.

15 - Bergelson, L.D., Barsukov, L.I. e Shemyakin, M.M., Tetrahedron, 23, 2709 (1967).

16 - Bergelson, L.D. e Shemyakin, M.M., Tetrahedron, 19, 149 (1963).

17 - Bergelson, L.D. e Shemyakin, M.M., Pure Appl. Chem., 9, 271 (1964).

18 - Bernardi, F., Crizmadia, I.G., Mangini, A., Schlegel, H. B., Whangbo, M.H. e Wolfe, S., J.Amer.chem.Soc., 97, 2209 (1975).

19 - Bestman, H.J., "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1968, p.1.

20 - Bestman, H.J., Stransky, W. e Vortrowsky, O., Chem.Ber., 109, 1694 (1976).

21 - Betagel, O. e Seibert, H., Ber., 65, 815 (1932).

22 - Blackwood, J.E., Gladys, C.L., Loening, K.L., Petrarca, A.E. e Rush, J.E., J. Amer.chem. Soc., 90, 509 (1968).

23 - Blatcher, P., Grayson, J.I., Warren, S., Chem.Comm., 547 (1976).

24 - Boutagy, J. e Thomas, R., Chem.Rev., 74, 871 (1974).

25 - Cade, J.A., J.Chem.Soc., 2266 (1959).

26 - Carruthers, W., "Some Modern Methods of Organic Synthesis", Cambridge University Press, 1971.

27 - Chierici, L. e Montanari, F., Gazz.Chim.It. 1269 (1956).

28 - Comasseto, J.V. e Petragnani, N., J. Organometal. Chem. (no prelo).

29 - Comasseto, J.V. e Petragnani, N., manuscrito em preparação.

30 - Comasseto, J.V. e Petragnani, N., resultados não publicados.

31 - Corey, E.J. e Shulman, J.J., J.Org.Chem., 35, 777 (1970).

32 - Coutrot, P., Laurenco, C., Petrova, J. e Savignac, P., Synthesis, 107 (1976).

33 - Deschamps, B., Lefebvre, G., Redjal, A. e Seyden-Penne, J., Tetrahedron, 29, 243 (1973).

34 - Dorken, C., Ber., 21, 1505 (1888).

35 - Foster, D.G., "Organic Synthesis", Coll. Vol. III, Wiley, New York, 1955, p. 771.

36 - Frøyen, P., Acta Chem.Scand., 2163 (1972).

37 - Gallagher, M.J. e Jenkings, I.D., "Topics in Stereochemistry", 3, 1 (1968).

38 - Gilman, H. e Tomasi, R.A., J.Org.Chem., 27, 3647 (1962).

39 - Gosselck, J., Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 2, 660 (1963).

40 - Gosselck, J. e Wolters, E., Z.Naturforsch., 17 b, 131 (1962).

41 - Green, M., J.Chem.Soc., 1324 (1963).

42 - Gröbel, B.T. e Seebach, D., Synthesis, 357 (1977).

43 - Horner, L., Hoffman, H. e Wippel, H.G., Chem.Ber., 91, 61 (1958).

44 - House, H.O., "Modern Synthetic Reactions", 2nd ed., W.A. Benjamin, Menlo Park, California, 1972.

45 - Issleib, K. e Lindner, R., Ann., 699, 40 (1966).

46 - Issleib, K. e Lindner, R., Ann., 707, 112 (1967).

47 - IUPAC, J.Org.Chem., 35, 2849 (1970).

48 - Jackman, L.M. e Sternhell, S., "Applications of Nuclear Magnetic Ressonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1969.

49 - Johnson, A.W., "Ylid Chemistry", Academic Press, New York, 1966.

50 - Jones, G.H., Hamamura, K.K. e Moffatt, J.G., Tetrahedron Lett., 5731 (1968).

51 - Jones, G. e Maisey, R.F., Chem.Comm., 543 (1968).

52 - Kataev, E.G. e Petrov, V.N., Z. Obsh. Khim., 32, 3699 (1962).

53 - Kataeva, M., Anonimova, I.V., Yuldasheva, L.K. e Kataev, E.G., Z. Obs. Khim., 32, 3965 (1962).

54 - Kato, S., Kato, T., Mizuta, M., Itoh, K. e Ishii, Y., J.Organometal.Chem., 51, 167 (1973).

55 - Kinstle, T.H. e Mandanas, B.Y., Chem.Comm., 1699 (1968).

56 - Klayman, D.L. e Günther, W.H.H., "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology", Wiley, New York, 1973.

57 - Lavielle, G. e Sturtz, G., Bull.Soc.Chim.Fr., 1369 (1970).

58 - Lischka, H., J.Amer.Chem.Soc., 99, 353 (1977).

59 - Maercker, A., "Org. Reactions", Vol. 14, Wiley, New York, 1965, p. 270.

60 - Magoon, E.F. e Slaugh, L.H., Tetrahedron, 23, 4509 (1967).

61 - McEwen, W. e Berlin, K.D. (Editors) "Organophosphorus Stereochemistry, part. II", Dowden, Hutchinson e Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1975.

62 - Michaelis, A. e Gimborn, H.V., Ber., 27, 272 (1894).

63 - Mikolajczyk, M., Grzejszczak, S., Midura, W. e Zatorski, A., Synthesis, 869 (1974).

64 - Mikolajczyk, M., Grzejszczak, S., Midura, W. e Zatorski, A., Synthesis, 278 (1975).

65 - Mikolajczyk, M., Grzejszczak, S., Midura, W. e Zatorski, A., Synthesis, 396 (1976).

66 - Mukaiyama, T., Fukuyama, S. e Kumamoto, T., Tetrahedron Lett., 3787 (1968).

67 - Mukaiyama, T., Kumamoto, T., Fukuyama, S. e Taguchi, T., Bull.Chem.Soc. Jap., 43, 2870 (1970).

68 - Nakanishi, K. e Solomon, P.H., "Infrared Absorption Spectroscopy", 2nd ed., Holden Day, San Francisco, 1977.

69 - Parker, A.J., "Advances in Organic Chemistry", Vol.5, Interscience, Wiley, New York, 1965, p.1.

70 - Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. e Perrin, D.R.,"Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, London, 1966.

71 - Petragnani, N., Ann. N.Y. Acad.Sci., 192, 10 (1972).

72 - Petragnani, N. e Comasseto, J.V., "Proceedings XVIII International Conference on Coordination Chemistry", São Paulo, 1977, p. 35.

73 - Petragnani, N., Comasseto, J.V., Rodrigues, R. e Brocksom, T.J., J.Organometal.Chem., 124, 1 (1977).

74 - Petragnani, N. e Moura Campos, M., Chem. and Ind., (London), 1461 (1964).

75 - Petragnani, N. e Rodrigues, R., Chem. Scripta 8A, 110 (1975).

76 - Petragnani, N., Rodrigues, R. e Comasseto, J.V., J. Organometal.Chem., 114, 281 (1976).

77 - Petragnani, N. e Schill, G., Chem.Ber., 103, 227 (1970).

78 - Raucher, S., J.Org.Chem., 42, 2950 (1977).

79 - Redemann, C.F., Rice, F.D., Roberts, R. e Ward, H.P., "Organic Synthesis", Coll., Vol. III, Wiley, New York, 1963, p. 244.

80 - Redjal, A. e Seyden-Penne, J., Tetrahedron Lett., 1733 (1974).

81 - Reich, M.J. e Chow, F., Chem.Comm., 790 (1975).

82 - Reich, H.J., Renga, J.M. e Reich, I.L., J.Amer.Chem. Soc., 97, 5434 (1975).

83 - Reucroft, J. e Sammes, P.G., Quart.Rev., 25, 135 (1971).

84 - Rodrigues, R., "Reações de Wittig envolvendo Selenofosforanas", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1975.

85 - Rutledge, T.F., "Acetylenes and Allenes", Rheinhold, New York, 1969, p. 35.

86 - Sadtler Standard Spectra (NMR), nº 547.

87 - Sadtler Standard Spectra (NMR), nº 9908.

88 - Salmon, W.G., Barta, M.A., Cain, A.M. e Sobala, M.C., Tetrahedron Lett., 1683 (1977).

89 - Schill, G. e Keller, U., Synthesis, 621 (1972).

90 - Schlosser, M., "Topics in Stereochemistry", 5, 1 (1970).

91 - Schlosser, M. e Christmann, K.F., Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 4, 689 (1965).

92 - Schmidbaur, H., Chem.Ber., 105, 1084 (1972).

93 - Schmidbaur, H., Räthlein, K.H. e Reutov, O.A., J. Organometal.Chem., 4, 202 (1965).

94 - Schmidbaur, H. e Tronich, W., Chem.Ber., 100, 1032 (1967).

95 - Schmidbaur, H. e Tronich, W., Chem.Ber., 101, 595 (1968).

96 - Schmidbaur, H. e Tronich, W., Chem.Ber., 101, 604 (1968).

97 - Schmidbaur, H. e Tronich, W., Chem.Ber., 101, 3545 (1968).

98 - Schmidbaur, H. e Vornberger, W., Angew.Chem. Int.Ed., Engl., 9, 737 (1970).

99 - Schmidt, A., Chem.Ber., 101, 4015 (1968).

100 - Schneider, W.P., Chem.Comm., 785 (1969).

101 - Schwarz, M. e Walters, R.M., Synthesis, 567 (1972).

102 - Sevrin, M., Dumont, W. e Krief, A., Tetrahedron Lett., 3835 (1977).

103 - Seyfert, D., Angew.Chem., 72, 36 (1960).

104 - Seyfert, D. e Brändle, K.A., J.Amer.Chem.Soc., 83, 2055 (1961).

105 - Seyfert, D. e Green, S.O., J.Amer.Chem.Soc., 83, 1610 (1961).

106 - Seyfert, D. e Green, S.O., J.Amer.Chem.Soc., 83, 1613 (1961).

107 - Seyfert, D. e Singh, G., J.Amer.Chem.Soc., 87, 4156 (1965).

108 - Slaugh, L.H. , Tetrahedron, 22, 1741 (1966).

109 - Streitwieser, A. e Ewig, S.P., J.Amer.Chem.Soc., 97, 190 (1975).

110 - Tarbell, D.S. e McCall, M.A., J.Amer.Chem.Soc., 74, 48 (1952).

111 - Trindle, C., Hwang, J.T. e Carey, F.A., J.Org.Chem., 38, 2664 (1973).

112 - Trippett, S., Quart.Rev., 17, 406 (1963).

113 - Trippett, S., "Organophosphorus Chemistry", A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London.

114 - Van Leusen, A.M., Reith, B.A., Iedema, A.J.W. e Strating, J., Recueil, 91, 37 (1972).

115 - Varughese, P., J.Chem.Ed., 54, 666 (1977).

116 - Vedjs, E. e Snoble, K.A.J., J.Amer.Chem.Soc., 95, 5778 (1973).

117 - Vogel, E., "XXIII rd International Congress of Pure and Applied Chemistry", Vol. I, Boston, 1971.

118 - Volger, H.C. e Arens, J.F., Rec.Trav.Chim., 77, 1170 (1958).

119 - Wadsworth, W.S. e Emmons, W.D., J.Amer.Chem.Soc., 83, 1733 (1961).

120 - Wittig, G. e Geissler, G., Ann., 580, 44 (1953).

121 - Wittig, G. e Schlosser, M., Chem.Ber., 94, 1373 (1961).

122 - Wittig, G., Böll, W. e Krück, K.H., Chem.Ber., 95, 2514 (1962).

123 - Wittig, G. e Schollkopf, V., "Organic Synthesis" Vol. 40, Wiley, New York, 1960, p. 66.

124 - Wittig, G. e Wittenberg, D., Ann., 606, 1 (1959).