UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE 2,3 - DIALQUILTIO - E
DIARILTIO - BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO

CLAUDIO DI VITTA

Tese de Doutorado

Orientadora:

Profa. Dra. BLANKA WLADISLAW

SÃO PAULO
1985

À minha
esposa,
meus pais e
meu irmão.

À Profa. Dra.

BLANKA WLADISLAW

minha gratidão pela orientação
segura e pelo apoio dispensado
à execução desta tese.

Agradeço

À minha amiga Lílíana Marzorati, que sempre esteve presente nos momentos difíceis, dando-me apoio, estímulo e idéias novas.

Ao Prof. Dr. Y.Miyata, pela doação de algumas matérias primas.

Ao Prof. Dr. M.Yoshida e ao Sr. L.Roque pelo auxílio na obtenção de espectros de ressonância magnética de C-13.

À Dra. R.Moscovici e à Sra. L.Narimatsu pelas análises elementares.

Ao Prof. Dr. V.Toscano e ao seu grupo, pelo uso de seu laboratório por ocasião das experiências de fotociclicização.

À Srta. S.Oliveira pela datilografia e ao Sr. J.Ganzerli pelos desenhos desta tese.

Pelo apoio e incentivo dos amigos e colegas: A. Silva, E.Bueno, H.Cajon, H.Viertler, J.Chikui, J.Ganzerli, J.Neiva, J.Gruber, L.Silva, M.Petrescu, N.Xavier, O.Bomtempi, P.Janissek, P.Machion, P.Olivato, P.Schumacher, R.B.Uchôa, S.S.Funari, S.Guerrero e V.Pardini.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas e auxílios concedidos.

ÍNDICE

	pag.
INTRODUÇÃO	
CAPÍTULO 1 - ADUTOS DE DIELS-ALDER BENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO	1
1. Introdução	2
2. Exposição	2
3. Considerações	28
CAPÍTULO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	55
Instrumentos	55
Registro de Espectros de R.M.N. de ^1H	55
Registro de Espectros no I.V.	56
Registro de Espectros de R.M.N. de ^{13}C	56
Experiências Realizadas	57
1. Síntese do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno	57
1.1. 2,3-Dicloroidroquinona	57
1.2. 2,3-Dicloro-p-benzoquinona	57
1.3. Aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno	58
2. Reações do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno com reagentes nucleófilos de enxofre e selênio	59

2.1. Aduto 2,3-dimetiltiobenzquinona-ciclopentadieno	59
2.1.1. 1 ^a Experiência	59
2.1.2. 2 ^a Experiência	60
2.2. Aduto 2,3-dimetiltiobenzquinona-ciclopentadieno aromatizado	60
2.2.1. 1 ^a Experiência	60
2.2.2. 2 ^a Experiência	61
2.3. Aduto 2,3-dietiltiobenzquinona-ciclopentadieno	62
2.4. Aduto 2,3-di-n-propiltiobenzquinona-ciclopentadieno	62
2.5. Aduto 2,3-di-n-butiltiobenzquinona-ciclopentadieno	63
2.6. Aduto 2,3-di-i-propiltiobenzquinona-ciclopentadieno	64
2.7. Aduto 2,3-di-t-butiltiobenzquinona-ciclopentadieno	64
2.8. Reação do aduto 2,3-diclorobenzquinona-ciclopentadieno com benzil mercapteto de sódio	65
2.8.1. Empregando-se a proporção 1:2	65
2.8.2. Empregando-se a proporção 1:1	66
2.9. Aduto 2,3-dicarbetoimetiltiobenzquinona-ciclopenta- dieno	66
2.10. Aduto 2,3-dialiltiobenzquinona-ciclopentadieno	67
2.11. Aduto 2,3-di-p-metoxibenziltiobenzquinona-ciclopentadieno	68
2.12. Aduto 2,3-dibenzidriltiobenzquinona-ciclopentadieno	69
2.13. Aduto 2,3-ditritiltiobenzquinona-ciclopentadieno	70
2.14. Aduto 2,3-difeniltiobenzquinona-ciclopentadieno	71

2.15. Aduto 2,3-di-p-metilfeniltiobenzoquinona-ciclopenta <u>a</u> dieno	71
2.16. Aduto 2,3-di-p-metoxifeniltiobenzoquinona-ciclop <u>e</u> n- tadieno	72
2.17. Aduto 2,3-di-p-clorofeniltiobenzoquinona-ciclopenta <u>a</u> dieno	72
2.18. Aduto 2,3-di-p-aminofeniltiobenzoquinona-ciclopenta <u>a</u> dieno	73
2.19. Aduto 2,3-di-p-nitrofeniltiobenzoquinona-ciclopenta <u>a</u> dieno	73
2.20. Aduto 2,3-di- β -naftiltiobenzoquinona-ciclopentadie- no	74
2.21. Aduto 2,3-difenilselenobenzoquinona-ciclopentadieno	75
3. Reações do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadie <u>e</u> no com reagentes nucleófilos de oxigênio e nitrogênio	76
3.1. Com metóxido de sódio	76
3.2. Com aziridina	76
3.2.1. Preparação de aziridina	76
3.2.2. Reação do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopenta <u>a</u> dieno com aziridina	77
3.3. Com azirideto de lítio	78
4. Pirólises dos adutos 2,3-ditiobenzoquinona-ciclopenta- dieno	78
Procedimento Geral	78

4.1. Pirólise do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno	79
4.2. Pirólise do aduto 2,3-dietiltiobenzoquinona-ciclopentadieno	79
4.3. Pirólise do aduto 2,3-di-n-butiltiobenzoquinona-ciclopentadieno	80
4.4. Pirólise do aduto 2,3-di-p-metilfeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno	80
4.5. Pirólise do aduto 2,3-di-p-nitrofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno	80
5. Reação de Diels-Alder entre 2,3-dimetiltiobenzoquinona e ciclopentadieno	81
6. Experiências de fotociclização dos adutos benzoquinona-ciclopentadieno	81
6.1. Aduto benzoquinona-ciclopentadieno	81
6.1.1. Preparação da p-benzoquinona	81
6.1.2. Preparação do aduto benzoquinona-ciclopentadieno	82
6.1.3. Fotociclização do aduto benzoquinona-ciclopentadieno	82
6.2. Aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno	83
6.3. Aduto 2,3-dibenziltiobenzoquinona-ciclopentadieno	83
6.4. Aduto metiltio-metilsulfiniltiobenzoquinona-ciclopentadieno	84
7. Reação do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno com Níquel de Raney desativado	84

7.1. Preparação do Níquel de Raney	84
7.2. Reação do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno com Níquel de Raney desativado	85
8. Redução do aduto benzoquinona-ciclopentadieno com zinco em ácido acético	86
9. 2,3-Endo-dicarbometoxi-norbor-5-eno	87
9.1. Preparação do aduto anidrido malêico-ciclopentadieno	87
9.2. Hidrólise do aduto anidrido malêico-ciclopentadieno	87
9.3. Esterificação do 2,3-endo-dicarboxi-norbor-5-eno	88
10. 2,3-Trans-dicarbometoxi-norbor-5-eno	88
10.1. Preparação do cloreto de fumaroíla	88
10.2. Preparação do 2,3-trans-dicarbocloro-norbor-5-eno	89
10.3. Esterificação do 2,3-trans-dicarbocloro-norbor-5-eno	89
11. Experiências de oxidação do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno	90
11.1. Pelo emprego de ácido m-cloroperoxibenzóico	90
11.1.1. A frio	90
11.1.2. A quente	91
11.2. Pelo emprego de periodato de sódio	91
11.3. Pelo emprego de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio	92
11.3.1. 1ª Experiência - Utilizando 2-equivalentes do oxidante	92

11.3.2. 2 ^a Experiência - Com excesso de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio	93
12. Experiências de oxidação do aduto 2,3-dimetiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno	93
12.1. Pelo emprego de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio	93
12.2. Pelo emprego de peróxido de hidrogênio	94
13. Reação do aduto 2,3-metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno com cloreto de tionila	94
Espectro nº 1: R.M.N. de ¹ H do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a)	96
Espectro nº 2: R.M.N. de ¹ H do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno aromatizado (58)	96
Espectro nº 3: R.M.N. de ¹ H do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (63)	97
Espectro nº 4: R.M.N. de ¹ H do aduto benzoquinona-ciclopentadieno diidrogenado (35 a)	97
Espectro nº 5: R.M.N. de ¹ H do aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69)	98
Espectro nº 6: I.V. do aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69)	98
Espectro nº 7: I.V. do aduto cloro-metiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (70)	99
Espectro nº 8: R.M.N. de ¹ H do aduto cloro-metiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (70)	99

SUMÁRIO	100
SUMMARY	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

INTRODUÇÃO

A presente tese inicia uma nova linha de pesquisa do grupo dirigido pela Professora Wladislaw sobre a química de quinonas tio-substituídas, de adutos de Diels-Alder quinonas-substituídas - ciclopentadieno e especificamente sobre a fotociclicização destes para formar novos compostos "gaiola".

O presente trabalho traz uma contribuição a estes estudos no que se refere à síntese, reatividade e estereoquímica de adutos 2,3-ditio-substituídos e também à obtenção, a partir dos mesmos, de algumas novas benzoquinonas-2,3-dialquiltio-substituídas.¹

Além disto, este trabalho abre um caminho ainda não explorado para a síntese de adutos dissustituídos mistos e para o estudo dos efeitos eletrônicos de substituintes nos adutos sobre a fotociclicização.

CAPÍTULO 1

ADUTOS DE DIELS-ALDER BENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO.

1. Introdução

No presente capítulo apresentamos os trabalhos mais significativos referentes aos adutos de Diels-Alder de benzoquinonas com ciclopentadieno, que, embora mais antigos, foram menos estudados do que os com butadienos. Assim, por exemplo, nada encontramos na literatura sobre a influência da natureza eletrônica e dos efeitos estéricos nas benzoquinonas sobre a orientação na formação dos adutos com ciclopentadieno, problema este tão extensivamente estudado com dimetilbutadieno.² É de se estranhar também que o tratamento teórico de Woodward-Hoffmann não tenha sido aplicado aos adutos benzoquinonas-ciclopentadieno.

Na nossa exposição, optamos pela seqüência cronológica, que neste caso específico, permite uma idéia melhor do desenvolvimento das investigações sobre os adutos de Diels-Alder entre benzoquinonas e ciclopentadieno.

2. Exposição

Em 1906, Albrecht³ descreveu pela primeira vez a reação entre p-benzoquinona e ciclopentadieno. Quando foram empregadas quantidades equimolares dos reagentes, o autor obteve um composto ao qual atribuiu a estrutura (1).

1

Este composto, ao ser tratado com zinco em ácido acético, conduziu a um diidroderivado cuja estrutura era (2), segundo Albrecht.

2

O autor também efetuou a reação entre tetraclorobenzoquinona e ciclopentadieno, obtendo um composto de fórmula $C_{11}H_6Cl_4O_2$, cuja estrutura não foi apresentada.

Diels et al.,⁴ em 1925, propuseram a estrutura (3) para o produto da reação entre benzoquinona e ciclopentadieno, o qual, hidrogenado em presença de paládio coloidal, conduziu a um diidro

derivado, cuja estrutura não foi apresentada e que era diferente daquele obtido por Albrecht.³

3

Em 1928, Diels e Alder⁵ atribuíram a estrutura (4) ao diidroderivado obtido por Albrecht.³ Esta atribuição foi feita com base na hidrogenação de (4) ao tetraidroderivado (5), o qual foi posteriormente reduzido à 1,4-endo-metilenodecalina (6) (Esquema 1).

ESQUEMA 1

No mesmo ano, Standinger⁶ propôs a estrutura (7) para o produto da reação entre benzoquinona e ciclopentadieno.

7

Bergel e Widmann⁷ concordaram com Standinger,⁶ atribuindo a estrutura (8) ao tetraidroderivado que obtiveram ao hidrogenar o aduto benzoquinona-ciclopentadieno sobre dióxido de platina.

8

Em 1929, Diels e Alder⁸ trataram o aduto benzoquinona-ciclopentadieno com ácido bromídrico, obtendo um composto ao qual atribuíram a estrutura (9), com base na oxidação à quinona (10) (Esquema 2).

ESQUEMA 2

Em 1933, Wassermann⁹ iniciou uma série de estudos mecânicos da reação de Diels-Alder, concluindo que a formação do aduto benzoquinona-ciclopentadieno era de segunda ordem.

No mesmo ano, Alder e Stein¹⁰ propuseram as formas (α) ou (β) para o aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3).

Em 1935, Wassermann¹¹ concluiu, através de cálculos, que a estrutura mais provável para o aduto benzoquinona-ciclopentadieno era (3), conforme havia sido proposto por Diels et al.,¹⁰ descartando portanto a estrutura (7) sugerida por Standinger⁶ e Bergel e Widmann.⁷

No mesmo ano, Wassermann¹² verificou que a reação entre benzoquinona e ciclopentadieno conduzia sempre ao aduto (3), independentemente das condições experimentais empregadas. O autor concluiu também, que o aduto "endo" (3 α) era cineticamente favorecido em relação ao "exo" (3 β).

Em 1936, Wassermann¹³ aplicou ao sistema p-benzoquinona - ciclopentadieno a fórmula proposta por London¹⁴ para o cálculo da energia de atração entre moléculas e concluiu que no arranjo "endo" esta energia era de 3 a 6 kcal mol⁻¹ maior do que no arranjo "exo", mas não considerou esta diferença suficiente para explicar a formação exclusiva do aduto endo (3 α).

Bergmann e Bergmann,¹⁵ em 1939, ao reagirem quantidades estequiométricas de fenilbenzoquinona com ciclopentadieno, obtiveram um composto de fórmula C₁₇H₁₄O₂, cuja estrutura não foi determinada.

Wassermann e Khambata,¹⁶ no mesmo ano, estudaram através de métodos colorimétricos a reação de decomposição do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3), concluindo que esta era de primeira ordem.

Em 1942, Wassermann,¹⁷ em estudos para elucidar a estrutura do estado de transição da reação de Diels-Alder entre p-benzoquinona e ciclopentadieno, procurou evidências de "mecanismo radicalar", proposto por Harkness et al.¹⁸ para a dimerização do

ESQUEMA 4

12

Os autores também relataram a síntese do aduto hexacloro ciclopentadieno-2,3-diclorobenzoquinona, cuja estrutura não foi apresentada.

Gaertner,²¹ em 1954, descreveu a reação entre tetracloro benzoquinona e ciclopentadieno utilizando ácido cloroacético como catalizador, a qual conduziu a um aduto cuja estrutura os autores não apresentaram.

Mc Bee et al.,²² no ano seguinte, reportaram a formação de um aduto pela reação entre tetraclorociclopentadieno e p-benzoquinona, ao qual atribuíram a estrutura (13).

13

Em 1958, Meinwald e Wiley,²³ ao tratarem o aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3) com anidrido acético e piridina, obtiveram o composto aromático (14).

14

Cookson et al.,²⁴ no mesmo ano, relataram a fotociclicização dos adutos benzoquinona-ciclopentadieno (3),¹ benzoquinona-hexaclorociclopentadieno (12)²⁰ e tetraclorobenzoquinona-ciclopentadieno²¹ aos compostos "gaiola" (15), (16) e (17) respectivamente, provando assim a configuração "endo" dos adutos de partida.

15

16

17

Em 1960, Alder et al.²⁵ prepararam alguns epóxidos (18 a-e) a partir do aduto (3) e de outros adutos (3 b-e) obtidos pelas reações entre algumas metil-quinonas e ciclopentadieno. A pirólise destes epóxidos conduziu às enedionas (19 a-e) (Esquema 5).

ESQUEMA 5

- a: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 b: $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = H$
 c: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = H$
 d: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$
 e: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$

No ano seguinte, Rakoff e Miles²⁶ efeturaram as reações entre ciclopentadieno e monoclórobenzoquinona e 2,3-diclorobenzoquinona, obtendo os adutos (20) e (21) respectivamente. Os autores concluíram que os cloros desativaram a dupla quinoídica, à qual estão ligados, para a reação de Diels-Alder.

20

21

Cookson e Hill,²⁷ em 1963, estudando os derivados hidrogenados do aduto benzoquinona-ciclopentadieno, concluíram que o tetraidroderivado obtido por Bergel e Widmann⁷ era, na realidade, o dímero (22), enquanto que, ao tetraidroderivado obtido por Diels-Alder,⁵ os autores atribuíram a estrutura (5A).

22

5A

Cookson e Hill atribuíram também as estruturas (4 A) e (23) aos diidroderivados obtidos por Albrecht³ e Diels et al.⁴, respectivamente.

4 A

23

Ainda no mesmo trabalho, Cookson e Hill apontaram algumas diferenças entre os espectros de R.M.N. de ^1H dos tetraidroderivados "endo" (5 A) e "exo" (5 B), este último obtido pelo tratamento de (5 A) com álcali na ausência de oxigênio.

5 B

As principais diferenças entre os espectros foram observadas na região de absorção dos prótons das ponte metilênica, pois no isômero exo (5 B) ela estava mais protegida pelas carbonilas do que no isômero endo (5 A).

Cookson et al.,²⁸ em 1964, observaram que o aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3) apresentava, no espectro de absorção no U.V., uma banda em 278 nm, a qual atribuíram a uma transferência de carga intramolecular do sistema π para o sistema enedienico. Este fato foi considerado pelos autores como evidência da configuração endo do aduto (3).

No mesmo ano, Cookson et al.,²⁹ ao estudarem termodinamicamente a reação de fotociclicização do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3), obtiveram valor negativo para o ΔH desta reação.

Gates Jr. et al.,³⁰ em 1964, sintetizaram o aduto monotio substituído (24 a) pela reação de ciclopentadieno com a quinona (25), obtida a partir de benzoquinona e do tiol correspondente (Esquema 6).

ESQUEMA 6

No mesmo trabalho, os autores transformaram o aduto (24 a) no composto aromático (26) pelo tratamento do primeiro com trietilamina (Esquema 7).

ESQUEMA 7

O'Brien e Gates Jr.,³¹ em 1965, trataram os epóxidos (18 a,b), obtidos por Alder et al.,²⁵ com 1-fenil-5-mercaptopotetrazol, sintetizando assim os adutos tio-substituídos (24 a) e (24 b), respectivamente (Esquema 8).

ESQUEMA 8

No mesmo trabalho, a estereoquímica dos epóxidos (18 a,b) e (18 d, $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$), bem como dos adutos sulfurados (24 a) e (24 b), foram determinadas pelo emprego da espectroscopia de R.M.N. de 1H .

O epóxido (18 a) e o aduto tio-substituído (24 a) apresentaram espectros de R.M.N. de 1H sobreponíveis ao do aduto não substituído (3), exceto na posição de absorção dos prótons olefínicos, o que levou os autores a atribuírem aos adutos (18 a) e (24 a) a configuração endo. Além disto, o aduto (24 a) teve sua configuração provada pela fotoisomerização ao composto "gaiola" sulfurado (27).

27

Nos espectros de R.M.N. de ^1H dos adutos (18 b), (18 d) e (24 b), os autores verificaram que os prótons dos carbonos 8' se apresentavam como dubletes cuja constante de acoplamento era aproximadamente 3,5 Hz, valor este bastante próximo de 3,8 Hz, obtido por Fraser³² para o acoplamento do próton 1-exo com o próton 6-exo no norboneno (28). Este fato levou O'Brien e Gates Jr. a concluir que os prótons em 8' nos adutos (18 b), (18 d) e (24 b) eram exo e que portanto estes adutos apresentavam a configuração endo.

28

Em 1966, Gates Jr. et al.³³ reportaram a interconversão térmica dos epóxidos endo (18 a,c,e) aos seus isômeros exo (29 a, c,e) correspondentes, através de um processo de dissociação e recombinação (Esquema 9).

ESQUEMA 9

a: $R_1 = R_2 = \text{H}$

c: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

e: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$

Ao tratarem o epóxido (29 e) com 1-fenil-5-mercaptotetrazol, Gates Jr. et al. obtiveram o aduto tio-substituído (30).

30

Comparando os espectros de R.M.N. de ^1H dos epóxidos endo (18 a,c,e), com os dos epóxidos exo (29 a,c,e), os autores observaram diferenças na região de absorção dos prótons da ponte (9) e das junções (4' e 8'). Foi verificado que os prótons 9-anti e sin apareciam como multipletes em $8,6\tau$ nos espectros dos adutos endo (18 a,c,e), enquanto que nos exo (29 a,c,e) foram observadas absorções em $8,6$ e $9,2\tau$. No caso dos isômeros exo, este comportamento foi explicado pela proteção mais efetiva do próton em sin pelas carbonilas. Quanto aos prótons da junção, 4' e 8', os autores verificaram que estes absorviam em $6,5\tau$ nos isômeros endo e em $7,3\tau$ nos exo, explicando esta diferença pelo efeito de proteção da dupla olefínica no último caso.

Ainda no mesmo ano, Gates Jr. et al.³⁴ prepararam alguns novos epóxidos (18 f-i) a partir dos adutos benzoquinonas-ciclopentadieno correspondentes.

18

- f $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = R_3 = H$
 g $R_1 = C_6H_4-p-CH_3$; $R_2 = R_3 = H$
 h $R_1 = iPr$; $R_2 = R_3 = H$
 i $R_1 = tBu$; $R_2 = R_3 = H$

Além disto, os autores trataram o epóxido (18 a, $R_1 = R_2 = R_3 = H$),
 preparado por eles no trabalho anterior,³¹ com 2-mercaptobenzotiazol e com 2-quinolinotiol, obtendo os adutos tio-substituídos (31) e (32) correspondentes.

31

32

Os autores verificaram ainda que os epóxidos (18 h) e (18 i) não reagem com tióis, o que os levou a propor que a abertura do anel do epóxido era semelhante à etapa inicial de uma S_N2 e portanto sensível ao impedimento estérico.

Em 1969, Barltrop e Giles,³⁵ empregando catalizador de Adams, hidrogenaram as duplas olefínicas não substituídas dos a dutos fenilbenzoquinona-ciclopentadieno¹⁵ e metilbenzoquinona-ciclopentadieno (3 e)²⁵, obtendo os adutos (33) e (34) respectivamente.

33 **34**

No mesmo ano, Gates Jr et al.,³⁶ hidrogenaram as duplas olefínicas conjugadas do aduto (3) e dos adutos alquil- e aril-substituídos (3 c,e,f-i), pelo emprego de zinco em ácido acético. Os diidroderivados obtidos (35 a,c,e,f-i) foram submetidos à pirólise, rendendo as cicloexa-2-eno-1,4-dionas correspondentes (36 a,c,e,f-i) (Esquema 10).

ESQUEMA 10

a	$R_1 = R_2 = R_3 = H$
c	$R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = H$
e	$R_1 = R_2 = CH_3; R_3 = H$
f	$R_1 = i\text{-Pr}; R_2 = R_3 = H$
g	$R_1 = t\text{-Bu}; R_2 = R_3 = H$
h	$R_1 = C_6H_5; R_2 = R_3 = H$
i	$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

Em 1970, Pews et al.³⁷ relataram a adição de 5,5-dimetoxi-1,2,3,4-tetrabromociclopentadieno à p-benzoquinona, a qual conduziu ao aduto (37).

37

Pointer et al.,³⁸ no ano seguinte, verificaram que a reação de ciclopentadieno com 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona ocorria na dupla substituída pelos ciano grupos, concordando portanto com as previsões de Ansell et al.² relativa às adições de butadienos às quinonas substituídas. No entanto, o aduto obtido (38) mostrou ser exo, através de métodos cristalográficos.

38

Em 1972, Bratby e Fray³⁹ efetuaram a reação entre 5,5-dimetoxi-1,2,3,4-tetraclorociclopentadieno e benzoquinona, que conduziu ao aduto (39).

39

Bruce,⁴⁰ em 1974, sugeriu que os adutos endo benzoquinona-ciclopentadieno fossem representados pela figura (A), e os exo pela figura (B).

A

B

Bruce et al.,⁴¹ prepararam alguns novos adutos endo (40 a-e) pela reação entre as α -hidroxi-alquilbenzoquinonas (41 a-e) e ciclopentadieno (Esquema 11).

ESQUEMA 11

- a: $\text{R}=\text{CH}_3$
 b: $\text{R}=\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$
 c: $\text{R}=\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9$
 d: $\text{R}=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 e: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$

Pela reação das cetobenzoquinonas (42 a-c) com ciclopentadieno, Bruce et al.⁴² sintetizaram os adutos (43 a-c) (Esquema 12).

ESQUEMA 12

- a: $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$
 b: $\text{R}=\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$
 c: $\text{R}=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

No mesmo ano, Bruce et al.⁴³ relataram que os adutos endo 2,3-dicianobenzoquinona-ciclopentadieno (44) e 2,3-dicloro-5,6-diciano-benzoquinona (45), quando refluxados em benzeno, isomerizaram aos adutos exo (46) e (47) correspondentes e que quando foram submetidos à radiação visível, fotociclizaram aos compostos "gaiola" (48) e (49) respectivamente (Esquema 13).

ESQUEMA 13

Em 1977, Warrener et al.⁴⁴ sintetizaram o aduto endo (50) pela reação de benzoquinona com 1,4-dimetil-2,3-difenilciclopentadieno.

50

Metha et al.⁴⁵ submeteram o aduto clorado (21) à radiação ultravioleta, obtendo o composto "gaiola" (51) correspondente.

51

Marchand et al.,^{4 6} em 1984, ao reagirem nitrobenzoquino_ na com ciclopentadieno, obtiveram uma mistura de estereoisômeros na qual preponderavam os adutos (52) e (53).

52

53

3. Considerações

A nossa exposição permitiu fazermos algumas constatações que julgamos de relevância para os nossos estudos.

1. Não foram efetuadas reações do aduto 2,3-diclorobenzoquino_ na-ciclopentadieno (21) com nucleófilos.
2. Foram descritos adutos de ciclopentadieno com quinonas monoti_ substituídas mas não com as ditio-substituídas.
3. Os adutos obtidos pelas reações de benzoquinonas com ciclopentadienos geralmente apresentaram configuração endo.
4. As fotociclizações dos referidos adutos, conduzindo aos compostos "gaiola", foram efetuadas em alguns casos, inclusive nos dos

adutos monotio-substituído (24 a) (pag.16) e diclorado (21) (pag. 27). Entretanto, estas reações foram empregadas mais como prova da configuração endo destes adutos, do que visando estudos de influências eletrônicas e estéricas dos substituintes.

5. O método de espectroscopia de R.M.N. de ^{13}C não foi ainda empregado para determinação da estereoquímica dos adutos benzooquinonas-ciclopentadieno.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo inicial do presente trabalho era a síntese de adutos Diels-Alder ciclopentadieno-benzoquinonas-2,3-ditio-substituídas (54), não descritos na literatura. Esperávamos que estes adutos apresentassem a configuração endo, o que permitiria, por fotociclização, sintetizar compostos "gaiola" ditio-substituídos (55) igualmente desconhecidos (Esquema 14). Convém assinalar que a fórmula do aduto (54) endo, neste esquema e as dos outros adutos por nós sintetizados serão apresentadas seguindo-se a convenção de Bruce⁴⁰ (vide pag. 24).

ESQUEMA 14

A possibilidade de obtermos os adutos (54) pela reação de Diels-Alder de ciclopentadieno com as benzoquinonas- 2,3-ditio-substituídas não foi por nós considerada, devido às infrutíferas tentativas, anteriormente efetuadas neste laboratório, de se introduzir os átomos de enxofre exclusivamente nos carbonos vizinhos do sistema quinoídico, que geralmente conduziram aos derivados 2,5-ditio- ou tetratio-substituídos.

Entretanto, um caminho alternativo, que consistiria inicialmente na formação do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno, nos pareceu viável, pois este composto deveria fornecer na reação com mercaptetos os derivados 2,3-ditio-substituídos (54). É digno de nota que, embora não se achem descritas na literatura as reações do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno com nucleófilos, são bem conhecidas as reações dos mesmos com ésteres α,β -insaturados-3-cloro-substituídos,⁴⁷ dicloronaftoquinona^{48,49} e monoclorobenzoquinona.⁵⁰ Assim, a regra geralmente aceita de que a substituição em sistema vinílico é mais difícil do que em sistema saturado é válida somente quando se trata de sistemas simples.

Inicialmente preparamos a 2,3-diclorobenzoquinona (56). O Esquema 15 indica que existem duas possibilidades de obtenção deste composto: partindo-se da benzoquinona⁵¹ (caminho A) ou da hidroquinona,⁵² (caminho B), havendo em ambos os casos formação da 2,3-dicloroidroquinona (57) intermediária. Seguimos o caminho (B), (pag. 57, Exp. 1.1) o qual, embora mais antigo, achamos mais conveniente pois não empregaria brometo de hidrogênio, que deveria ser produzido em grande escala.

ESQUEMA 15

Na oxidação da dicloroidroquinona (57) à quinona correspondente (56), empregamos trióxido de crômio em ácido acêtico aquoso (pag.57 , Exp. 1.2), obtendo bons rendimentos da quinona desejada.

A reação de Diels-Alder entre a 2,3-diclorobenzoquinona (56) e ciclopentadieno (pag.58 , Exp. 1.3), (Esquema 16) foi por n^õs efetuada seguindo-se o procedimento descrito para a obtenç^ão do aduto não substituído (3).⁵³ Este procedimento era mais recente do que aquele descrito para o aduto diclorado (21)²⁶ e, al^ém disso, o rendimento era maior. De fato, conseguimos obter o aduto diclorado (21) em 97% de rendimento, enquanto que pelo m^étodo mais antigo os autores obtiveram o mesmo composto em 74% de rendimento.

ESQUEMA 16

Tendo-se em mãos o aduto diclorado (21), procedemos às reações deste com mercaptetos. Inicialmente, preparamos uma solução metanólica de metil mercapteto de sódio (pag. 59, Exp. 2.1.1), à qual foi adicionado o aduto diclorado. Obtivemos um sólido, de largo intervalo de fusão, cujos dados espectroscópicos indicaram que se tratava do aduto dimetiltio-substituído aromatizado (58) (Esquema 17). Este resultado nos fez suspeitar de que no decorrer da reação se desse a retirada dos hidrogênios vizinhos às carbonilas, fato este que poderia ser responsável pela aromatização. Em vista disso, achamos necessário evitar excesso de mercapteto no meio reacional e por isso, numa segunda experiência (pag. 60, Exp. 2.1.2) invertemos a ordem de adição, gotejando lentamente uma solução de metil mercapteto ao aduto diclorado, testando periodicamente o pH da mistura. De fato, conseguimos evitar a aromatização, isolando como único produto da reação o aduto 2,3-dimetiltio-substituído (54 a) (Esquema 17), o qual foi identificado e caracterizado por espectroscopia de R.M.N. de ^1H (Espectro nº 1), de I.V. e por análise elementar. Com a finalidade de obtermos o aduto aromatizado (58) na forma pura, adicionamos um excesso de solução de metil mercapteto de sódio ao aduto diclorado (pag. 60, Exp. 2.2.1). O sólido obtido foi identificado e caracterizado por espectroscopia de R.M.N. de ^1H (Espectro nº 2), de I.V. e por análise elementar (Esquema 17). É digno de nota que foi também possível transformar o aduto 2,3-dimetiltio - substituído (54 a) no correspondente aduto aromatizado (58) pelo tratamento com bicarbonato de potássio (pag. 61, Exp. 2.2.2).

Uma vez estabelecido o procedimento para a reação do aduto diclorado (21) com metil mercapteto de sódio, efetuamos reações semelhantes com outros mercaptetos alifáticos de cadeia reta, tais como os de etila, n-propila e n-butila (pags. 62 e 63; Exp. 2.3, 2.4 e 2.5). Os rendimentos inferiores (aproximadamente 40%) dos adutos (54 b-d) (Tabela 1) obtidos nestes casos, em comparação com o de 90% do dimetiltio-derivado (54 a), se devem provavelmente, às dificuldades inerentes ao isolamento dos compostos puros a partir dos produtos brutos. Convém ressaltar que as tentativas de purificação dos mesmos, através de método de cromatografia em coluna, resultaram em aromatização.

Resultados semelhantes foram obtidos pelo emprego de mercaptetos alifáticos de cadeia ramificada, tais como os de i-propila e t-butila (pag. 64, Exp. 2.6 e 2.7), que conduziram aos correspondentes adutos dialquiltio-substituídos (54 e,f) (Tabela 1), em rendimentos de 50%, aproximadamente. As reações do aduto diclorado (21) com mercaptetos de benzila e de carbetoximetila (pags. 65 e 66, Exp. 2.8.1 e 2.9) forneceram os adutos ditio-substituídos (54 g,h) (Tabela 1) em rendimentos de 56 e 48% respectivamente.

Devemos ainda incluir, entre os mercaptetos alifáticos empregados, os de alila, p-metoxibenzila, benzidрила e tritila, que conduziram aos adutos (54 i-l) (Tabela 1) respectivamente. Nestes casos, achamos mais conveniente, devido a impurezas nos tióis, modificar o procedimento empregado nas reações anteriores, substituindo-se o metóxido de sódio por sódio metálico (pag. 67, Exp. 2.10) ou por hidreto de sódio (pags. 68, 69 e 70; Exp. 2.11, 2.12, 2.13).

Na Tabela 1 são apresentadas as interpretações dos deslocamentos químicos observados nos espectros de R.M.N. ¹H dos adutos dialquiltiobenzoquinonas-ciclopentadienos (54 a-l) por nós sintetizados.

TABELA I

INTERPRETAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS^a NOS ESPECTROS DE R.M.N. de ¹H DOS ADUTOS (54 a-1).

54	R	4', 8'	5, 8	6, 7	9	outros
a	SMe	3,32	3,45	6,08	1,49	2,46 (CH ₃)
b	SEt	3,30	3,50	6,05	1,50	1,24 (CH ₃); 3,02 (CH ₂)
c	S-n-Pr	3,30	3,40	6,00	1,50	1,10 (CH ₃); 1,50 (CH ₂); 3,00 (SCH ₂)
d	S-n-Bu	3,20	3,40	5,97	1,40	0,90 (CH ₃); 1,40 (CH ₂ -CH ₂); 2,96 (SCH ₂)
e	S-i-Pr	3,20	3,40	6,00	1,02-1,66	1,02 a 1,66 (CH ₃); 3,95 (S-CH)
f	S-t-Bu	3,30	3,40	5,97	1,40	1,40 (CH ₃)
g	S-CH ₂ -C ₆ H ₅	2,70	3,20	5,60	1,28	4,20 (S-CH ₂); 7,20 (C ₆ H ₅)
h	S-CH ₂ CO ₂ Et	3,40	4,10	6,10	1,50	1,60 (CH ₃); 3,40 (SCH ₂); 4,10 (OCH ₂)
i	SCH ₂ -CH=CH ₂	3,09-4,05	3,09-4,05	5,97	1,36	4,90 e 5,10 (C=CH ₂); 3,09 a 4,05 (CH ₂)
j	S-CH ₂ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	2,70	3,20	5,70	1,33	5,43 a 5,86 (C=CH)
k	S-CH(C ₆ H ₅) ₂	2,02	2,99	5,58	0,83-1,29	3,73 (OCH ₃); 4,07 (SCH ₂); 6,53 a 7,20 (C ₆ H ₄)
l	S-C(C ₆ H ₅) ₃	1,53	2,70	5,73	0,97	6,17 (CH); 7,17 (C ₆ H ₅)
						7,20 (C ₆ H ₅)

a: Em ppm (TMS como referência interna).

A Tabela 2 apresenta os adutos diariltio-substituídos (54 m-s) sintetizados. Os dados experimentais demonstram que, com exceção das sínteses do aduto di-p-nitrofeniltio-substituído (54 r) (pag. 73 Exp. 2.19), na qual a base empregada foi hidróxido de sódio⁵⁴ e do aduto di-β-naftiltio-substituído (54 s) (pag. 74, Exp. 2.20), em que foi usado hidreto de sódio, todos os outros diariltio-adutos (54 m-q) (Pag. 71, 72 e 73, Exp. 2.14, 2.15, 2.16, 2.17 e 2.18) foram obtidos pelo procedimento usual, isto é, preparando-se os mercaptetos a partir dos tióis e metóxido de sódio. Os rendimentos em alguns casos são mais elevados do que os dos correspondentes adutos dialquiltio-substituídos, destacando-se o de 98% para aduto p-metoxifeniltio-substituído (54 o).

Parecia-nos de interesse verificar se, além dos mercaptetos, outros nucleófilos seriam também eficientes nestas reações. Os selenetos, mais nucleófilos e menos básicos do que os mercaptetos, deveriam ser adequados a esta finalidade. Efetuando-se a reação do aduto diclorado (21) com o complexo fenilseleneto-borana⁵⁵ (pag. 75, Exp. 2.21), obtivemos o difenilseleno-derivado (59) em 36% de rendimento (Esquema 18).

ESQUEMA 18

TABELA 2

INTERPRETAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS^a OBSERVADOS NOS ESPECTROS DE R.M.N. de ¹H DOS ADUTOS (54 m-s).

Aduto	R	4', 8'	5, 8	6, 7	9	outros
54 m	S-C ₆ H ₅	3,30-3,50	3,30-3,50	6,10	1,40	7,38 (C ₆ H ₅)
54 n	S-C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	3,20	3,30	6,00	1,40	2,30 (CH ₃); 7,10 (C ₆ H ₄)
54 o	S-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	3,20	3,30	6,00	1,40	3,80 (OCH ₃); 7,00 (C ₆ H ₄)
54 p	S-C ₆ H ₄ -Cl(p)	3,30	3,40	6,00	1,40	7,20 (C ₆ H ₄)
54 q	S-C ₆ H ₄ -NH ₂ (p)	3,10	3,30	5,90	1,30	5,30 (NH ₂); 6,80 (C ₆ H ₄)
54 r	S-C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	3,40	3,50	6,10	1,50	7,20 (C ₆ H ₄)
54 s	S-B-C ₁₀ H ₇	3,23-3,40	3,23-3,40	6,07	1,30-1,57	7,23-7,87 (C ₁₀ H ₇)
59	Se-C ₆ H ₅	3,20	3,30	6,07	1,40	7,40 (C ₆ H ₅)

a: Em ppm (TMS como referência interna).

As interpretações dos deslocamentos químicos observados para os prótons do aduto difenilseleno-substituído (59) estão incluídas na Tabela 2.

Dois aspectos interessantes devem ser ressaltados ao se examinar o conjunto dos resultados obtidos nas reações do aduto diclorado com nucleófilos de enxofre e selênio:

1. Há forte indicação de que estas reações não são sensíveis ao impedimento estérico. A reação ocorre mesmo no caso de nucleófilos bastante volumosos, tais como, por exemplo, os mercaptetos de tritila, t-butila ou seleneto de fenila.
2. Mesmo na experiência em que empregamos proporções equimolares de reagentes (pag. 66, Exp. 2.8.2), isolamos como único produto da reação, o aduto ditio-substituído.

Uma possível explicação para este último fato pode ser obtida considerando-se os passos mecanísticos envolvidos na reação do aduto diclorado com mercaptetos. Duas adições com formação dos intermediários aniônicos (60) e (61) (Esquema 19), seguidas por duas eliminações, podem ser sugeridas, em lugar de uma única adição com formação de um intermediário, proposta para a reação da monocloroquinona com nucleófilos.⁵⁰ É razoável admitirmos que o intermediário (61), no qual a carga negativa se encontra no carbono ligado ao grupo carbonila e ao enxofre, deve ser mais estabilizado do que o intermediário (60). Portanto, o aduto monotio-substituído (62), ao ser formado, deverá sofrer transformação ao aduto ditio-substituído (54) (Esquema 19).

ESQUEMA 19

Além de enxofre e selênio, foram por nós investigados também outros nucleófilos, tais como os de oxigênio e nitrogênio (Esquema 20). Quando fizemos reagir o aduto diclorado (21) com metóxido de sódio, aziridina ou azirideto de lítio, (pags. 76, 77 e 78, Exp. 3.1, 3.2.2 e 3.3) não obtivemos os adutos dimetóxi- ou diaziridinil-substituídos, mas o aduto diclorado aromatizado (63). A formação deste último produto pode ser explicada pela alta basicidade e baixa nucleofilicidade do oxigênio e do nitrogênio, em contraste com enxofre e selênio.

ESQUEMA 20

As absorções em 2,09, 4,15, 5,25 e 6,74 ppm (Espectro 3) observadas no espectro de R.M.N. de ^1H do aduto (63), podem ser atribuídas aos prótons da ponte metilênica, em α - à dupla olefínica, hidroxílicos e olefínicos respectivamente.

Embora os objetivos do nosso trabalho já tivessem sido parcialmente atingidos com a síntese dos adutos ditio-substituídos, dois problemas importantes permaneciam em aberto: a síntese das benzoquinonas-2,3-ditio-substituídas e a reação de Diels-Alder das mesmas com ciclopentadieno, permitindo observar o efeito de orientação dos grupos sulfurados na formação dos adutos.

Conseguimos sintetizar algumas benzoquinonas-2,3-dialquiltio-substituídas (64 a,b,d) em altos rendimentos (75-90%) (pags. 79 e 80, Exp. 4.1, 4.2 e 4.3) quando submetemos os adutos 2,3-dialquiltio-substituídos (54 a,b,d) à reação de retro Diels-Alder (Esquema 21).

ESQUEMA 21

- a: $R = \text{CH}_3$
 b: $R = \text{C}_2\text{H}_5$
 d: $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$

Este procedimento porém, não se mostrou aplicável para a obtenção de quinonas diariltio-substituídas, conforme demonstra do pelas experiências que efetuamos com os adutos di-p-metilfeniltio-(54 n) e di-p-nitrofeniltio-substituído (54 r) (pag. 80 , Exp. 4.4 e 4.5). O insucesso destas reações pode ser atribuído, provavelmente, ao alto ponto de ebulição das quinonas formadas que não permitiu a destilação das mesmas.

A benzoquinona dimetiltio-substituída (64 a) por nós sintetizada, quando submetida à reação de Diels-Alder com o ciclopentadieno, conduziu ao aduto 2,3-dimetiltio-substituído (54 a) (pag. 81, Exp. 5) (Esquema 22) o qual se mostrou idêntico àquele obtido a partir do aduto diclorado (21) e metil mercapteto de sódio.

ESQUEMA 22

Este resultado está de acordo com o de Gates Jr. et al.³⁰ para a reação entre a benzoquinona-monotio-substituída (25) e ciclo-pentadieno (vide capítulo 1, pag. 15) e também com as conclusões de Ansell et al.² sobre a ordem dos efeitos de grupos ativantes nas reações entre quinonas substituídas e butadienos, que era a seguinte: $CN > COMe > CO_2Me > CF_3 > H > F > Cl > Me, OAc > NMeC_6H_5, MeO, SMe.$

Conforme mencionamos no início deste capítulo, os adutos ditio-substituídos (54) prometiam ser intermediários interessantes na síntese dos compostos "gaiola" ditio-substituídos (55), ainda não descritos na literatura (Esquema 14). Entretanto, verificamos que os adutos dialquiltio-substituídos (54 a,g) permaneceram inalterados quando foram submetidos à radiação ultra-violeta (pag. 83, Exp. 6.2 e 6.3), em condições análogas às descritas para os adutos não substituído (3)⁵³ (pag. 82, Exp. 6.1.3) e monotio-substituídos (24 a).³¹ Esta falta de reatividade foi surpreendente, pois é geralmente aceito que a fotociclicização constitui uma evidência da configuração endo de um aduto (vide capítulo 1, pag. 10). Em vista disto tornou-se necessário investigar a estereoquímica dos mesmos.

Achamos que poderia ser obtida uma prova química da configuração de nossos adutos ditio-substituídos, pela transformação de um deles no aduto não substituído (3) correspondente e posterior comparação deste último com o autêntico de configuração endo. Uma possível reação seria a dessulfuração com Níquel de Raney desativado,⁵⁶ que produziu resultados satisfatórios na série esteroídica, onde a dessulfuração não foi acompanhada por hidrogenação de

duplas olefínicas presentes no substrato. Entretanto, ao efetuar mos a reação do aduto dimetiltio-substituído (54 a) com Níquel de Raney desativado (pag. 85, Exp. 7.2), além da dessulfuração ocorreu também a hidrogenação da dupla enediônica, obtendo-se, como único produto da reação, o aduto benzoquinona-ciclopentadieno dihidrogenado (35 a) (Esquema 23) (Espectron 94). Para provar a configuração deste composto, era necessário ter em mãos o diidro-aduto (35 a) autêntico. Este último, de configuração endo, foi por nós obtido pela reação do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3) com zinco em ácido acético³⁶ (pag. 86, Exp. 8) (Esquema 23). A comparação entre o produto de dessulfuração e o autêntico, através de suas dioximas (65), mostrou que eram idênticos.

ESQUEMA 23

Além desta evidência química da configuração endo, foi por nós também obtida uma prova espectroscópica através da análise dos espectros de R.M.N. de ^{13}C dos adutos sulfurados. É digno de nota que não encontramos qualquer referência na literatura sobre ressonância de ^{13}C dos adutos benzoquinonas-ciclopentadieno. Entretanto, acham-se relatados⁵⁷ dados espectroscópicos dos adutos anidrido malêico-ciclopentadieno endo (66 α) e exo (66 β) (Tabela 3). Os autores verificaram que o aduto endo (66 α) apresenta no espectro de R.M.N. de ^{13}C um deslocamento para campo alto dos carbonos da dupla ligação (C-5 e C-6), em comparação com o aduto exo (66 β), enquanto este último apresenta um deslocamento no mesmo sentido do carbono da ponte metilênica (C-7). Em ambos os casos, estes efeitos foram atribuídos pelos autores à interação " γ -gauche" do substituinte carbonílico com um dos prótons de C-5 e C-6 ou C-7 respectivamente.

66 α 66 β

Resultados análogos foram por nós obtidos com outros dois norbornenos dicarbometoxi-substituídos: 2,3-endo-dicarbometoxi-norbor-5-eno (67)^{5 8} e 2,3-trans-dicarbometoxi-norbor-5-eno (68)^{5 9} (Tabela 3) (pag. 87 e 88, Exp. 9 e 10).

67

68

A inspeção dos modelos moleculares dos adutos benzoquino na-ciclopentadieno endo (3α) e exo (3β) indicou que, enquanto no caso da configuração exo os grupos carbonila são espacialmente distantes dos carbonos C-5 e C-6 da dupla ligação, mas próximos do carbono da ponte metilênica C-7, no caso da configuração endo eles são bastante próximos dos carbonos da dupla e distantes do carbono da ponte. Isto nos sugeriu que nestes compostos deveriam ocorrer efeitos γ similares àqueles observados nos derivados norbornênicos.

Os espectros de R.M.N. ^{13}C para alguns adutos dialquiltio substituídos (54 a,b,e,f) acham-se incluídos na Tabela 3, bem como os dos adutos 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e 2,3-diidrobzenoquinona-ciclopentadieno (35 a). Pode ser observado que os deslocamentos químicos dos carbonos das duplas ligações (C-5 e C-6) dos adutos dialquiltio-substituídos (54 a,b,e,f) são próximos aos do diéster endo (67) e do aduto ciclopentadieno-anidrido malêico endo (66 α) mas distantes daqueles do aduto exo (66 β). Além disso, pode-se notar que os adutos dialquiltio substituídos não exibem o deslocamento para campo alto da ponte metilênica (C-7), característico da configuração exo. Dados similares foram obtidos para os aduto não substituído (3), dicloro substituído (21) e dessulfurado (35 a) (Tabela 3).

TABELA 3

INTERPRETAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS^a NOS ESPECTROS DE R.M.N. de ¹³C DE ALGUNS NORBORNENOS SUBSTITUÍDOS.

Aduto	C-1,4	C-2,3	C-5,6	C-7	C-8,9	C=C (enediona)	outros
66 ^α _b (endo) 66 ^β _b (exo)	47,2	46,1	135,6	52,8	171,5	-	-
	48,8	46,9	138,8	44,1	171,6	-	-
67 (endo) 68 ^c (trans)	47,8	46,0	134,6 136,7 134,3	48,4 46,4	172,5 173,6 172,3	-	51,1 51,0 ^c 50,7
3 (R=H) 21 (R=Cl) 54 a (R=SMe) 54 b (R=S-Et) 54 e (R=S-i-Pr) 54 f (R=S-t-Bu)	48,1 48,4 49,3 50,2 50,1 50,1 50,6	46,5 46,5 46,4 46,1 45,1	135,0 135,2 135,8 136,0 136,2 136,6	48,5 48,8 47,8 47,9 47,7 47,3	199,1 188,5 199,0 191,5 192,0 193,6	141,8 146,9 149,9 - 151,0 155,4	- 16,5 ^e 15,1 e 27,4 ^f 22,6, 24,7 e 37,1 ^g 32,2 ^h
35 a	51,3	46,9	136,1	48,2	208,8	-	37,4 ⁱ

^a Valores em ppm; ^b ref. 57; ^c não foram atribuídos os carbonos 1,2,3 e 4 aos sinais em 47,0, 46,2 e 44,8 ppm;

^d carbonos metílicos de CO₂CH₃; ^e carbonos metílicos de SCH₃; ^f carbonos metílicos e metilênicos de S-C₂H₅;

^g carbonos metílicos e metínicos de S-i-C₃H₇; ^h carbonos metílicos de S-t-C₄H₉; ⁱ carbonos metilênicos do CH₂-CH₂.

Uma vez provado que os adutos ditio-substituídos são endo, fica afastada a hipótese de que a fotociclicização não ocorra por motivos configuracionais. Uma outra causa desta falta de reatividade poderia residir em fatores eletrônicos. Pareceu-nos provável que a conjugação entre o enxofre e o sistema enediônico, conduzindo a um aumento da densidade eletrônica deste último, fosse responsável por este fato. Em vista disso, imaginamos que a transformação do alquiltio grupo em outro grupo atraente de elétrons poderia facilitar a fotociclicização. Com a finalidade de transformarmos o aduto dimetiltio-substituído (54 a) no dissulfóxido correspondente, submetemo-lo à ação de oxidantes. Nossas tentativas iniciais, empregando alguns reagentes usados na obtenção de sulfóxidos a partir de tioéteres insaturados,⁶⁰ tais como ácido m-cloroperoxibenzóico a frio ou a quente e periodato de sódio (pag. 90 e 91, Exp. 11.1 e 11.2), conduziram ao produto de partida inalterado ou aromatizado. Entretanto, numa outra experiência em que tratamos o aduto (54 a) com dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio⁶¹ na proporção 1:2, obtivemos um sólido, o qual foi identificado e caracterizado como o monosulfinil-derivado (69) (pag. 92, Exp. 10.3.1) (Esquema 24), através de espectroscopia de R.M.N. de ^1H , (Espectro nº 5), de I.V. (Espectro nº 6) e por análise elementar. O espectro de R.M.N. de ^1H deste composto apresentou absorções em 2,49 e 2,92 ppm, correspondentes aos prótons metílicos ligados ao S e ao S=O, respectivamente. Todos os nossos esforços para oxidação do dimetiltio-derivado (54 a) ou do aduto monosulfinilado ao composto dissulfinilado ou à dissulfona não deram resultado (pag. 93 e 94, Exp. 11.3.2, 12.1 e 12.2).

ESQUEMA 24

Apesar do aduto monosulfinilado (69) possuir ainda um grupo metiltio, foi por nós tentada a sua fotociclicização (pag. 84, Exp. 6.4). Verificamos porém que houve decomposição do aduto de partida, não sendo possível a identificação do produto da reação.

Cabe assinalar que nossos resultados constituem o primeiro caso de adutos endo benzoquinonas-ciclopentadieno que não forneceram compostos "gaiola" quando submetidos à radiação ultravioleta. É provável que a causa disto seja de origem eletrônica, mas não podemos excluir a possível contribuição do impedimento à ciclicização, devido à presença dos dois substituintes volumosos.

Entretanto, o monosulfóxido (69) nos pareceu ser um intermediário interessante para a obtenção de adutos mistos 2,3-ditio substituídos. Sabe-se que o grupo sulfinila, especialmente quando complexado com reagentes de Pummerer,⁶² é um bom grupo de partida. Em vista disso, era provável que se tratássemos o aduto monosulfinilado (69) com cloreto de tionila, após a complexação no oxigênio sulfinílico e ataque de cloreto, ocorreria a eliminação do grupo MeSOSOC1 . Isto conduziria à formação do aduto misto

cloro-metiltio-substituído (70) (Esquema 25), por mecanismo análogo ao sugerido para a reação do aduto diclorado (21) com mercaptetos (vide Esquema 19, pag. 41).

ESQUEMA 25

De fato, quando submetemos o aduto monossulfinilado (69) à reação com cloreto de tionila (pag. 94, Exp.13), isolamos um sólido que não exibiu no seu espectro no infravermelho a banda de absorção do grupo sulfóxido (1040 cm^{-1}) (Espectro nº 7) e que, pelo espectro de R.M.N. de ^1H (Espectro nº 8) indicava tratar-se do aduto misto cloro-metiltio-substituído (70), ainda não descrito na literatura. Assim, o aduto monoalquiltio-substituído sintetizado desta forma, o qual, aliás, não foi possível obter a partir do aduto diclorado (vide pag. 40), abre um caminho para a síntese de adutos ditio-substituídos mistos, não descritos na literatura.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentos

Um espectrômetro "Varian" modelo "T-60" operando com fonte de radiofrequência de 60 MHz foi utilizado para o registro dos espectros de ressonância magnética nuclear de próton (R.M.N. ^1H).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C (R.M.N. ^{13}C) foram registrados em um espectrômetro "Varian" modelo "FT-80A" com fonte de radiofrequência de 20 MHz para carbono e 80 MHz para próton.

Os espectros no infravermelho (I.V.) foram registrados em um espectrofotômetro "Perkin Elmer" modelo "283-A".

As determinações de massas foram efetuadas em uma balança "Mettler" modelo "H-34" ou numa balança "Marte".

As análises elementares foram efetuadas em um "Analisador Elemental Perkin Elmer", modelo "240-B" do laboratório de Microanálises do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Registro de espectros de R.M.N. de ^1H .

O solvente empregado foi clorofórmio 99% deuterado ou tetracloreto de carbono, procedentes da Merck, empregando-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Foram utilizados tubos de 5 mm, contendo soluções de concentrações em torno de 40% (v/v). As condições básicas de registro dos espectros foram:

"Spinning rate" : 40 rps
"Spectrum amplitude" : 40 - 100
"Sweep time" : 250 s
"R.F. power" : 0,075
"Filter" : 1
"Spectrum Width" : 500 Hz

Registro de espectros no I.V.

Foram empregadas soluções de clorofórmio "Uvasol^R", procedente da "Merck" em celas de cloreto de sódio de 1,00 mm de caminho óptico. As condições básicas de registro dos espectros foram:

"Expansion" : 1
"Scan Minutes" : 12
"Ordinate Mode" : % T
"Response" : 1
"Slit Program" : N

Registro de espectros de R.M.N. de ¹³C.

Obtiveram-se os espectros desacoplados com Efeito Nuclear Overhauser (NOISE) e parcialmente acoplados com Efeito Nuclear Overhauser (SFORD) para os compostos estudados, utilizando-se tubos de 5 mm contendo soluções de concentrações aproximadas 40% (v/v) em clorofórmio 99% deuterado procedente da "Merck".

Experiências realizadas.

1. SÍNTESE DO ADUTO 2,3-DICLOROBENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (21).

1.1. 2,3-Dicloroidroquinona (57).⁵²

Seguindo-se o procedimento descrito por Conant e Fieser,⁵² 40 g (0,36 mol) de hidroquinona foram dissolvidos em 200 ml de ácido acético glacial e tratados a 42°C com cloro seco e sob agitação, até a absorção de aproximadamente 31 g (0,44 mol). A mistura foi concentrada a vácuo, a massa resultante foi dissolvida em 100 ml de água e a solução foi fervida com carvão ativo durante 5 min. A mistura foi filtrada e deixada em repouso durante uma noite na geladeira a 5°C, cristalizando um hidrato vermelho que foi filtrado a vácuo, sendo a água removida pela destilação do azeótropo com benzeno. O sólido amarelo obtido foi recristalizado três vezes de benzeno, rendendo 17 g (0,095 mol; 26%) de cristais brancos que fundiram entre 137 e 141°C. (Lit.⁵² P.F. 147-148°C).

1.2. 2,3-Dicloro-p-benzoquinona (56).⁶³

De acordo com o procedimento descrito na literatura⁶⁴ para a oxidação da hidroquinona, adicionaram-se em um balão de 50 ml de três tubuluras, equipado com funil de adição, agitador mecânico e termômetro, 4,0 g (22 mmol) de 2,3-dicloroidroquinona (57) e 20 ml de ácido acético 60%. A mistura foi resfriada em banho de gelo e água e adicionou-se lentamente, através do funil

de adição, uma solução de 3,2 g (32 mmol) de trióxido de crômio em 80 ml de ácido acético 60%, de modo que a temperatura da mistura reacional não se elevasse além de 10°C. Após a adição do oxidante, a mistura foi agitada durante 1 h em banho de gelo e água, filtrando-se o sólido amarelo formado, o qual, recristalizado de nafta (P.E. 110-130°C), rendeu 3,4 g (19 mmol; 86%) de cristais amarelos-brilhantes de P.F. 95-7°C (Lit.^{6 3} P.F. 96°C).

1.3. Aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21).^{2 6}

De acordo com o procedimento descrito por Marchand e Allen^{5 3} para a obtenção do aduto benzoquinona-ciclopentadieno, adicionaram-se em um balão de três tubuluras, equipado com agitador magnético, funil de adição com equalizador e tubo de cloreto de cálcio, 6,5 g (37 mmol) de 2,3-diclorobenzoquinona (56) e 18 ml de metanol anidro. A mistura foi resfriada em banho de gelo seco/acetona, adicionando-se então, através do funil de adição, uma solução de 4,5 ml (3,6 g; 54 mmol) de ciclopentadieno em 2,0 ml de metanol anidro. O banho refrigerante foi retirado e a solução foi agitada à temperatura ambiente durante 30 min. Por resfriamento da mistura em banho de gelo seco/acetona, coletaram-se 8,7 g (36 mmol; 97%) de cristais castanhos-claros de P.F. 107-110°C. (Lit.^{2 6} P.F. 109-110°C).

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1665 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,53(m,2H), 3,35(m,2H), 3,55(m,2H),
6,04(m,2H)

2. REAÇÕES DO ADUTO 2,3-DICLOROBENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (21) COM REAGENTES NUCLEÓFILOS DE ENXOFRE E SELÊNIO.

2.1. Aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a).

2.1.1. 1ª Experiência

Em um balão de 25 ml de três tubuluras, equipado com "goose-neck", agitador magnético e tubo de cloreto de cálcio, adicionaram-se 10 ml de metanol anidro e 0,64 g (28 mmol) de sódio metálico. Após a dissolução do sódio, a solução foi resfriada em banho de gelo e sal, adicionando-se em seguida 1,7 ml (1,5 g; 30 mmol) de metil mercaptana. A solução foi agitada à temperatura ambiente durante 10 min, adicionando-se então, através do "goose-neck", 2,0 g (8,2 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21). A mistura foi agitada 30 min, refluxada durante 3 h, jogada em 20 ml de água e neutralizada com solução aquosa 10% de HCl. A suspensão resultante foi extraída com diclorometano, secando-se o extrato com sulfato de magnésio. Por evaporação do solvente obtiveram-se 2,8 g de sólido amarelado que foi lavado com éter etílico, rendendo 2,5 g de sólido branco de difícil purificação, o qual fundiu entre 165°C e 185°C.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3380 ($\nu_{\text{O-H}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 2,22(m,2H), 2,32(s,6H), 4,15(m,2H),
6,54(s,2H), 6,80(m,2H)

O sinal em 6,54 ppm desapareceu por adição de água destilada.

2.1.2. 2^a Experiência

Em um balão de duas tubuluras de 25 ml, foram dissolvidos 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico em 5,0 ml de metanol anidro, adicionando-se em seguida, a solução fria, 1,0 ml (0,86 g; 17 mmol; 70% de excesso) de metil mercaptana. Esta solução de mercapteto de sódio foi adicionada gota a gota, com agitação, sobre uma suspensão de 12 g (5,0 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 10 ml de metanol anidro, contida num balão de três tubuluras, equipado com agitador mecânico, tubo de cloreto de cálcio e funil de adição. A adição foi lenta, verificando-se constantemente o pH do meio reacional, para que este não ficasse alcalino. Ao final da adição, a mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada com cloreto de amônio, filtrando-se o sólido formado. Por recristalização de metanol, obtiveram-se 1,2 g (4,5 mmol; 90%) de cristais amarelos de P.F. 113-115°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{13}H_{14}O_2S_2$: C 58,64%; H 5,25%

encontrado : C 58,14%; H 5,27%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1675 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,49(m,2H), 2,46(s,6H), 3,32(m,2H),
3,45(m,2H), 6,08(m,2H)

2.2. Aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno aromatizado (58).

2.2.1. 1^a Experiência

Em um balão de 50 ml de três tubuluras, equipado com agi

tador mecânico, tubo de cloreto de cálcio e funil de adição com equalizador, foram adicionados 1,0 g (4,1 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e 15 ml de metanol anidro. A esta mistura adicionou-se uma solução metanólica de metil mercapteto de sódio, preparada pela adição de 0,80 ml (0,69 g; 1,4 mmol) de metil mercaptana a uma solução de 0,32 g (14 mmol) de sôdio metálico em 20 ml de metanol anidro. A mistura foi agitada durante 5 min à temperatura ambiente, jogada em 50 ml de solução aquosa saturada com cloreto de amônio. O sólido branco formado foi recristalizado de metanol, rendendo 0,80 g (3,0 mmol; 73%) de cristais brancos de P.F. 154-158,5°C .

Análise Elementar

calculado para $C_{13}H_{14}O_2S_2$: C 58,61%; H 5,31%; S 24,09%
 encontrado : C 59,11%; H 5,53%; S 24,65%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 3380 (ν_{O-H})

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 2,20(m,2H), 2,32(s,6H), 4,15(m,2H),
 6,50(s,2H), 6,78(m,2H)

O sinal em 6,50 ppm desapareceu por adição de água deuterada.

2.2.2. 2ª Experiência

Uma mistura de 0,50 g (1,9 mmol) do aduto 2,3-dimetiltio benzoquinona-ciclopentadieno (54 a), 0,5 g de bicarbonato de potássio, 5,0 ml de metanol e 5,0 ml de água, contida em um balão de 25 ml, foi refluxada durante 1 h e, em seguida, jogada em 20 ml de água. O sólido formado foi recristalizado de metanol, rendendo 0,34 g (1,3 mmol; 68%) de cristais brancos de P.F. 162-164°C.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3380 ($\nu_{\text{O-H}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 2,25(m,2H), 2,32(s,6H), 4,15(s,2H),
6,40(s,2H), 6,78(m,2H)

O sinal em 6,40 ppm desapareceu por adição de água deute
rada.

2.3. Aduto 2,3-dietilti**benzo**quinona-ciclopentadieno (54 b).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 0,75 ml (0,62 g; 10 mmol) de etil mercaptana, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o pro
cedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um óleo que foi extraído com diclorometano. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo um óleo que cristalizou de metanol resfriado a -20°C . Por recristalização de metanol, obti
veram-se 0,60 g (2,0 mmol; 40%) de cristais amarelos de P.F.
 $62-65^\circ\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C 61,22%; H 6,11%

encontrado : C 61,01%; H 6,37%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,24(t,6H), 1,50(m,2H), 3,02(q,4H),
3,30(m,2H), 3,50(m,2H), 6,05(m,2H)

2.4. Aduto 2,3-di-n-propilti**benzo**quinona-ciclopentadieno (54 c).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 0,90 ml (0,76 g; 10 mmol) de n-propil mercaptana 1,2 g (5,0 mmol) de adu

to 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um óleo que foi extraído com diclorometano. O extrato foi secado sobre sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo um óleo que solidificou por resfriamento a -25°C . Por recristalização de etanol 95%, obtiveram-se 0,70 g (2,2 mmol; 44%) de cristais amarelos de P.F. $64-65^{\circ}\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$: C 63,31%; H 6,89%

encontrado : C 63,63%; H 6,94%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1685 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,10(t,6H), 1,50(m,6H), 3,00(t,4H),
3,30(m,2H), 3,40(m,2H), 6,00(m,2H)

2.5. Aduto 2,3-di-n-butiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 d).

Partindo-se de 0,38 g (16 mmol) de sódio metálico, 1,8 ml (1,5 g; 17 mmol) de n-butil mercaptana, 2,0 g (8,2 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um óleo que cristalizou de uma mistura de etanol/n-hexano (9:1), rendendo 1,0 g (2,8 mmol; 34%) de cristais amarelos de P.F. $33-34^{\circ}\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$: C 65,10%; H 7,25%

encontrado : C 65,50%; H 7,50%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 0,90(t,6H), 1,40(m,10H), 2,96(t,4H)
3,20(m,2H), 3,40(m,2H), 5,97(m,2H)

2.6. Aduto 2,3-di-i-propiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 e).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 0,90 ml (0,76 g; 10 mmol) de i-propil mercaptana, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag.60),obteve-se um óleo que foi extraído com diclorometano. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, conduzindo a um óleo que solidificou quando resfriado a -25°C . Por recristalização de etanol 95% coletaram-se 0,78 g (2,4 mmol; 49%) de cristais amarelos de P.F. $104-107^{\circ}\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$: C 63,31%; H 6,89%

encontrado : C 63,43%; H 6,81%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,02 a 1,66(m,14H), 3,20(m,2H),
3,40(m,2H), 3,95(m,2H), 6,00(m,2H)

2.7. Aduto 2,3-di-t-butiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 f).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,1 ml (0,88 g; 9,8 mmol) de t-butil mercaptana, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um óleo que solidificou por resfriamento a -25°C . Após recristalização de etanol 95%, coletaram-se 0,80 g (2,3 mmol; 46%) de cristais amarelos de P.F. $154-156^{\circ}\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $C_{19}H_{26}O_2S_2$: C 65,10%; H 7,49%

encontrado : C 65,46%; H 7,44%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1680 ($\nu_{C=O}$)R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,40(s,20H), 3,30(m,2H), 3,40(m,2H),
5,97(m,2H)2.8. Reação do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21)
com benzil mercapteto de sódio.2.8.1. Empregando-se a proporção 1:2.

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,1 ml (1,2 g; 9,4 mmol) de benzil mercaptana, 1,2 g (5,0 mmol) de adu to 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2 (pag. 60), obteve-se um óleo que foi extraído com diclorometano. O extrato foi secado sobre sulfa to de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo um óleo que soli- dificou ao ser resfriado a $-25^{\circ}C$. Por recristalização de etanol 95%, obtiveram-se 1,2 g (2,9 mmol; 56%) de cristais amarelos de P.F. $97-100^{\circ}C$.

Análise Elementar

calculado para $C_{25}H_{22}O_2S_2$: C 71,70%; H 5,26%

encontrado : C 71,91%; H 5,22%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1670 ($\nu_{C=O}$)R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,28(m,2H), 2,70(m,2H), 3,20(m,2H),
4,20(m,4H), 5,60(m,2H), 7,20(s,10H)

2.8.2. Empregando-se a proporção 1:1.

A um balão de 10 ml equipado com tubo de cloreto de cálcio foram adicionados 0,067 g (2,9 mmol) de sódio metálico, 2,0 ml de metanol anidro e, após a dissolução do sódio, 0,35 ml (0,37 g; 3,0 mmol) de benzil mercaptana. Esta solução foi adicionada, lentamente e sob agitação, a uma suspensão de 0,72 g (3,0 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 2 ml de metanol, contida em um balão de três tubuluras, equipado com agitador mecânico, funil de adição e tubo de cloreto de cálcio. Após a adição do mercapteto, a mistura foi jogada em 10 ml de solução aquosa saturada de cloreto de amônio e extraída com diclorometano. O extrato foi secado e concentrado a vácuo, resultando 0,43 g de óleo, o qual foi dissolvido em metanol, cristalizando por resfriamento a -20°C , 0,36 g (0,86 mmol; 29%) de sólido amarelo, que fundiu entre 90 e 96°C .

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,28(m,2H), 2,70(m,2H), 3,20(m,2H),
4,20(m,4H), 5,60(m,2H), 7,20(s,10H)

2.9. Aduto 2,3-dicarbetoimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 h).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,1 ml (1,2 g; 10 mmol) de tioglicolato de etila, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um óleo que cristalizou de uma mistura de etanol/n-hexano (1:9) resfriada a -25°C . Por recristalização do mesmo solvente coletaram-se 1,0 g

(2,4 mmol; 48%) de cristais amarelos de P.F. 86-88°C.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1680 e 1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,50(m,2H), 1,60(t,6H), 3,40(m,6H),
4,10(m,6H), 6,10(m,2H)

2.10. Aduto 2,3-dialiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 i).

Em um balão de 10 ml de duas tubuluras, equipado com condensador para refluxo, tubo de cloreto de cálcio e agitador magnético, foram adicionados 3,0 ml de éter etílico anidro, 0,30 ml de alil mercaptana 70% e 0,060 g (2,6 mmol) de sódio metálico. A mistura foi refluxada durante 2 h e agitada à temperatura ambiente durante uma noite. O sólido formado foi decantado, lavado três vezes com éter etílico e então filtrado a vácuo, sob atmosfera de nitrogênio anidro, coletando-se 0,23 g (2,4 mmol) de sólido branco. Este sólido foi adicionado, através de "goose-neck", sobre uma solução de 0,30 g (1,3 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 3,0 ml de éter etílico anidro, contida num balão de três tubuluras de 25 ml, equipado com agitador magnético e tubo de cloreto de cálcio. A mistura foi jogada em 10 ml de solução aquosa saturada de cloreto de amônio e extraída com diclorometano. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, obtendo-se um óleo que cristalizou de n-hexano resfriado a -25°C. Por recristalização do mesmo solvente, coletaram-se 0,12 g (0,38 mmol; 29%) de cristais amarelos de P.F. 48,5-49,5°C.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C 64,11%; H 5,70%

encontrado : C 64,28%; H 5,68%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,36(m,2H), 3,09 a 4,05(m,8H), 4,90(m,2H),
5,10(m,2H), 5,43 a 5,86(m,2H), 5,97(m,2H)

2.11. Aduto 2,3-di-p-metoxibenziltiobenzoquinona-ciclopentadieno
(54 j).

Em um balão de três tubuluras, equipado com agitador mecânico, tubo de cloreto de cálcio e septo, foram introduzidos 0,16 g (5,3 mmol) de hidreto de sódio 80% que foi em seguida lavado três vezes com n-hexano anidro. Introduziram-se a seguir, através de uma seringa, 3,0 ml de éter etílico anidro e 0,80 ml (0,88 g; 5,7 mmol) de p-metoxibenzil mercaptana. A mistura foi agitada 12 h à temperatura ambiente, filtrando-se a vácuo e sob nitrogênio seco o sólido formado. Coletaram-se 0,87 g (4,9 mmol) de sólido branco, que foi dissolvido em 2,0 ml de metanol anidro e gotejado com agitação, sobre uma suspensão de 0,60 g (2,5 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 5,0 ml de metanol anidro contida num balão de três tubuluras de 25 ml, equipado com agitador mecânico e tubo de cloreto de cálcio. A mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada com cloreto de amônio, extraindo-se o óleo formado com diclorometano. O extrato foi secado sobre sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, obtendo-se um óleo que cristalizou de metanol resfriado a -78°C . Coletaram-se, após duas recristalizações de etanol 95%, 0,39 g (0,81 mmol; 32%) de cristais amarelos de P.F. $101-103^\circ\text{C}$.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$: C 67,75%; H 5,49%

encontrado : C 67,77%; H 5,35%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,33(m,2H), 2,70(m,2H), 3,20(m,2H),
3,73(m,6H), 4,07(m,4H), 5,70(m,2H),
6,53 a 7,20(m,8H).

2.12. Aduto 2,3-dibenzidril-tiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 k).

Em um balão de três tubuluras, equipado com septo, tubo de cloreto de cálcio e agitador mecânico, foram introduzidos 0,34 g (11 mmol) de hidreto de sódio 80% que foi em seguida lavado três vezes com n-hexano anidro. Introduziram-se a seguir, através de seringa, 7,0 ml de éter etílico anidro e 2,0 ml (2,4 g) de benzi-dril mercaptana, agitando-se a mistura à temperatura ambiente durante 12 h. O sólido formado foi filtrado a vácuo e sob atmosfera de nitrogênio seco, obtendo-se 1,4 g (6,3 mmol) de sólido branco. Uma solução de 0,85 g (3,8 mmol) deste sólido em 5,0 ml de tetraidrofurano anidro foi adicionada, sob agitação, sobre uma solução de 0,47 g (1,9 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 8,0 ml de tetraidrofurano anidro, contida em um balão de três tubuluras, equipado com agitador mecânico, e tubo de cloreto de cálcio. Após o final da adição, a mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada com cloreto de amônio e em seguida, extraída com diclorometano. O extrato foi secado sobre sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo um sólido que foi recristalizado duas vezes de etanol 95%. Coletaram-se 0,55 g (1,0 mmol; 52%) de cristais amarelos de P.F. 147-151°C.

Análise Elementar

calculada para $C_{35}H_{30}O_2S_2$: C 76,88%; H 5,54%

encontrado : C 77,21%; H 5,38%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1675 ($\nu_{C=O}$)R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 0,83 a 1,29(m,2H), 2,02(m,2H), 2,99(m,2H),
5,58(m,2H), 6,17(s,2H), 7,17(m,20H)2.13. Aduto 2,3-ditritiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 l).

Partindo-se de 0,28 g (9,3 mmol) de hidreto de sódio 80%, 2,6 g (9,4 mmol) de tritil mercaptana, e seguindo-se o procedimento descrito em 2.11. (pag. 68), obtiveram-se 2,3 g (7,7 mmol) de sólido branco. Uma solução de 0,96 g (3,2 mmol) deste sólido em 5,0 ml de tetraidrofurano anidro foi adicionada a uma solução de 0,39 g (1,6 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 5,0 ml de tetraidrofurano anidro. Ao final da adição, a mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada de cloreto de amônio, extraíndo-se com diclorometano. O extrato foi seco com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, obtendo-se um óleo que cristalizou de tetracloreto de carbono/n-hexano (1:1), rendendo 0,6 g (0,86 mmol; 54%) de cristais amarelos de P.F. 170-173°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{47}H_{38}O_2S_2$: C 80,76%; H 5,49%

encontrado : C 80,38%; H 5,39%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1680 ($\nu_{C=O}$)R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 0,97(m,2H), 1,53(m,2H), 2,70(m,2H),
5,73(m,2H), 7,20(m,30H)

2.14. Aduto 2,3-difeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 m).

Empregando-se 0.23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,0 ml (1,1 g; 9,7 mmol) de tiofenol, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-di-clorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2 (pag. 60), obteve-se um sólido, o qual, por recristalização de etanol 95%, rendeu 1,1 g (2,8 mmol; 56%) de cristais amarelos de P.F. 149-153°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{23}H_{18}O_2S_2$: C 70,76%; H 4,61% .

encontrado : C 70,56%; H 4,90%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1682 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,40(m,2H), 3,30 a 3,50(m,4H),

6,10(m,2H), 7,38(s,10H)

2.15. Aduto 2,3-di-p-metilfeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 n).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,2 g (9,7 mmol) de p-metiltiofenol, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um sólido amarelo, o qual, após recristalização de etanol 95%, rendeu 2,0 g (4,8 mmol; 96%) de cristais amarelos de P.F. 163-167°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{25}H_{22}O_2S_2$: C 71,73%; H 5,31%

encontrado : C 71,67%; H 5,59%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,40(m,2H), 2,30(s,6H), 3,20(m,2H),
3,30(m,2H), 6,00(m,2H), 7,10(m,8H)

2.16. Aduto 2,3-di-p-metoxifeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno
(54 o).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,4 g (10 mmol) de p-metoxitiofenol, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-di-clorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito na experiência descrita em 2.1.2 (pag. 60), obteve-se um sólido, o qual, após duas recristalizações de acetona, rendeu 2,2 g (4,9 mmol; 98%) de cristais amarelos de P.F. 120-124°C.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$: C 66,63%; H 4,97%

encontrado : C 66,30%; H 4,74%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,40(m,2H), 3,20(m,2H), 3,30(m,2H),
3,80(s,6H), 6,00(m,2H), 7,00(m,8H)

2.17. Aduto 2,3-di-p-clorofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno
(54 p).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,4 g (9,7 mmol) de p-clorotiofenol, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-di-clorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um sólido amarelo, do qual, por recristalização de acetona, coletaram-se 1,5 g (3,3 mmol;

67%) de cristais amarelos de P.F. 174-177°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{23}H_{16}O_2S_2Cl_2$: C 60,13%; H 3,52%

encontrado : C 60,34%; H 3,45%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1680 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,40(m,2H), 3,30(m,2H), 3,40(m,2H),

6,00(m,2H), 7,20(m,8H)

2.18. Aduto 2,3-di-p-aminofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno
(54 q).

Partindo-se de 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico, 1,2 g (9,6 mmol) de p-aminotiofenol, 1,2 g (5,0 mmol) de aduto 2,3-di-clorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) e seguindo-se o procedimento descrito em 2.1.2. (pag. 60), obteve-se um sólido, que foi lavado com etanol 95% quente, rendendo 0,65 g (1,5 mmol; 30%) de cristais avermelhados de P.F. 200-203°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{23}H_{20}O_2S_2N_2$: C 65,68%; H 4,80%

encontrado : C 65,43%; H 4,79%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1670 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,30(m,2H), 3,10(m,2H), 3,30(m,2H),

5,30(s-largo,4H), 5,90(m,2H), 6,80(m,8H)

2.19. Aduto 2,3-di-p-nitrofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno
(54 r).

De acordo com o procedimento descrito por Waldroon e Reid,⁵⁴ 2,0 g de p-nitrotiofenol foram tratados com solução aquosa de hi

dróxido de sódio, rendendo 1,0 g (5,6 mmol) de sólido vermelho. Este sólido foi adicionado através de "goose-neck", com agitação, sobre uma suspensão de 0,68 g (2,8 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 15 ml de metanol anidro, contida em um balão de três tubuluras de 25 ml, equipado com agitador mecânico e tubo de cloreto de cálcio. Ao final da adição, a mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada com cloreto de amônio, obtendo-se um sólido amarelo, o qual, lavado com etanol 95% quente, rendeu 0,80 g (1,7 mmol; 61%) de cristais avermelhados que decompueram a aproximadamente 190°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{23}H_{16}O_6N_2$: C 57,43%; H 3,36%

encontrado : C 57,73%; H 3,35%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1680 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,50(m,2H), 3,40(m,2H), 3,50(m,2H),
6,10(m,2H), 7,20(m,8H)

2.20. Aduto 2,3-di- β -naftiltiobenzquinona-ciclopentadieno (54 s).

Partindo-se de 0,12 g (4,0 mmol) de hidreto de sódio 80%, 0,64 g (4,0 mmol) de β -naftil mercaptana e seguindo-se o procedimento descrito em 2.11. (pag. 68), obtiveram-se 0,61 g (3,3 mmol) de sólido amarelo, que foram adicionados a uma suspensão de 0,41 g (1,7 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em metanol anidro. Obteve-se um sólido, o qual, recristalizado de clorofórmio/etanol (1:1), rendeu 0,50 g (1,0 mmol; 59%) de cristais amarelos de P.F. 170-173°C.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,30 a 1,57(m,2H), 3,23 a 3,40(m,4H),
6,07(m,2H), 7,23 a 7,87(m,14H)

2.21. Aduto 2,3-difenilselenobenzoquinona-ciclopentadieno (59).

Seguindo-se o procedimento descrito por Sharpless e Lauer,⁵⁵ em um balão de três tubuluras equipado com tubo de cloreto de cálcio, septo, agitador magnético e tuboassador de gás, introduziram-se 1,0 g (3,2 mmol) de difenildisseleneto, 10 ml de etanol anidro e em seguida, sob agitação e atmosfera de nitrogênio, 0,30 g (7,9 mmol) de boroidreto de sódio em pequenas porções. Foram tomados 5 ml da solução clara obtida e adicionados, através de seringa, a uma suspensão de 0,40 g (1,6 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 4,0 ml de etanol contida em um balão de três tubuluras equipado com septo, agitador mecânico e tubo de cloreto de cálcio. Após a adição, a mistura foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada de cloreto de amônio, obtendo-se 0,72 g de sólido amarelo. Após recristalização de etanol 95% coletaram-se 0,29 g (0,60 mmol; 37%) de cristais amarelos de P.F. 152-155°C.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}_2$: C 57,03%; H 3,75%

encontrado : C 57,42%; H 3,65%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,40(m,2H), 3,20(m,2H), 3,30(m,2H),
6,07(m,2H), 7,40(m,10H)

3. REAÇÕES DO ADUTO 2,3-DICLOROBENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (21) COM REAGENTES NUCLEÓFILOS DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO.

3.1. Com metóxido de sódio.

A uma suspensão de 0,85 g (3,5 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 10 ml de metanol, contida em um balão de três tubuluras, equipado com funil de adição, agitador mecânico e tubo de cloreto de cálcio, foi adicionada uma solução de metóxido de sódio, preparada a partir de 0,16 g (7,0 mmol) de sódio metálico e 7,0 ml de metanol anidro. Após a adição, a mistura reacional foi jogada em 20 ml de solução aquosa saturada de cloreto de amônio e extraída com éter etílico. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, coletando-se 0,28 g de sólido claro, de largo intervalo de fusão e de difícil purificação.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3300 ($\nu_{\text{O-H}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; $\text{CDCl}_3/\text{acetona-}d_6$): 2,09(m,2H), 4,15(m,2H),
5,25(s,2H), 6,74(m,2H)

O sinal em 5,25 ppm desapareceu por adição de água deuterada.

3.2. Com aziridina.

3.2.1. Preparação de aziridina.^{6 5}

Seguindo-se o procedimento descrito por Allen et al.,^{6 5}
uma mistura de 61 g (1,0 mol) de etanolamina e 102 g (1,02 mol)

de ácido sulfúrico 98% foi aquecida com chama direta, resultando um sólido castanho que foi filtrado e lavado com etanol 95%. A 28 g deste sólido, contido em um balão equipado com coluna de fra^ucionamento tipo Vigreux de 30 cm, foram adicionados 88 g de solu^ução aquosa 40% de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida com chama, destilando-se 25 ml de líquido claro, que foi recolhido so^ubre pastilhas de hidróxido de sódio. Do destilado separou um óleo, que foi secado sobre hidróxido de potássio e fracionado em uma co^uluna tipo Vigreux de 20 cm, coletando-se 2,0 g (4,6 mol) de aziri^udina, que destilou entre 54 e 56°C (Lit.⁶⁵ 55-56,5°C).

3.2.2. Reação do aduto diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) com aziridina.

Em um balão de três tubuluras, equipado com agitador mecâ^unico, funil de adição e tubo de cloreto de cálcio, foram introdu^uzidos 0,24 g (0,99 mmol) do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclo^upentadieno (21) e 2,0 ml de éter etílico anidro. A esta mistura, foi adicionada, lentamente e sob agitação, uma solução de 0,10 ml (0,083 g; 1,9 mmol) de aziridina em 1,0 ml de éter etílico ani^udro. A mistura foi agitada durante 10 min, jogada em 20 ml de so^ulução aquosa saturada de cloreto de amônio e extraída com éter etí^ulico. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo 0,15 g de óleo de difícil purificação.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3300 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; $\text{CDCl}_3/\text{acetona-d}_6$): 2,10(m,2H), 4,15(m,2H),
5,25(m,2H), 6,75(m,2H)

O sinal em 5,25 ppm desapareceu por adição de água deute^urada.

3.3. Com azirideto de lítio.

A uma solução de 0,10 ml (0,083 g; 1,9 mmol) de aziridina em 2,0 ml de éter etílico anidro, foram adicionados 1,3 ml (1,9 mmol) de solução 1,5 M de n-butil lítio em n-hexano. A suspensão branca foi adicionada, através de seringa, a uma solução de 0,24 g (0,99 mmol) de aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno (21) em 2,0 ml de éter etílico anidro. A mistura reacional foi agitada durante 10 min, em seguida jogada em água e extraída com éter etílico. O extrato foi secado com sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo 0,10 g de óleo de difícil purificação.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3300 ($\nu_{\text{O-H}}$)

R.M.N. (cm^{-1} ; $\text{CDCl}_3/\text{acetona-}d_6$): 2,10(m,2H), 4,15(m,2H),
5,05(m,2H), 6,75(m,2H)

O sinal em 5,05 ppm desapareceu por adição de água deuterada.

4. PIRÓLISES DOS ADUTOS 2,3-DITIOBENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO.

Procedimento Geral.

Em um claisen de 5,0 ml, equipado com capilar e condensador para destilação, o aduto 2,3-ditiobenzoquinona-ciclopentadieno (54) é submetido ao aquecimento com banho de silicone, até a fusão. O aquecimento do banho é aumentado até 180°C , destilando-se então, sob vácuo (1 torr.), um óleo vermelho.

4.1. Pirólise do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a).

Partindo-se de 0,27 g (1,0 mmol) de aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a) e seguindo-se o procedimento geral, obtiveram-se 0,18 g (0,90 mmol; 90%) de sólido vermelho de P.F. 64-67°C.

Análise Elementar

calculado para $C_8H_8O_2S_2$: C 48,00%; H 4,00%

encontrado : C 48,20%; H 4,10%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1655 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 2,62(s,6H), 6,66(s,2H)

4.2. Pirólise do aduto 2,3-dietiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 b).

Partindo-se de 0,29 g (0,98 mmol) de aduto 2,3-dietiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 b) e seguindo-se o procedimento geral, obtiveram-se 0,17 g (0,74 mmol; 75%) de sólido vermelho de P.F. 34-35°C.

Análise Elementar

calculado para $C_{10}H_{12}O_2S_2$: C 52,60%; H 5,30%

encontrado C 53,00%; H 5,60%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1655 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,27(t,6H), 3,16(q,4H), 6,12(d,2H)

4.3. Pirólise do aduto 2,3-di-n-butiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 d).

Partindo-se de 0,35 g (1,0 mmol) de aduto 2,3-di-n-butiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 d) e seguindo-se o procedimento geral, obtiveram-se 0,23 g (0,81 mmol; 81%) de óleo vermelho.

Análise Elementar

calculado para $C_{14}H_{20}O_2S_2$:	C	59,10%;	H	7,10%	
encontrado	:	C	60,20%;	H	7,20%

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1675 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 0,96(t,6H), 1,60(m,8H), 3,17(t,4H),
6,57(s,2H)

4.4. Pirólise do aduto 2,3-di-p-metilfeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 n).

Partiu-se de 0,40 g (0,95 mmol) do aduto 2,3-di-p-metilfeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 n) e seguiu-se o procedimento geral. Por aquecimento nada destilou, formando-se no claisen de pirólise um sólido escuro, insolúvel em solventes usuais.

4.5. Pirólise do aduto 2,3-di-p-nitrofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 r).

Partiu-se de 0,15 g (0,31 mmol) do aduto 2,3-di-p-nitrofeniltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 r) e seguiu-se o proce

dimento geral. Por aquecimento nada destilou, formando-se no claisen de pirólise um sólido insolúvel nos solventes usuais e que não fundiu mesmo quando aquecido a 350°C.

5. REAÇÃO DE DIELS-ALDER ENTRE 2,3-DIMETILTIOBENZOQUINONA (64 a) E CICLOPENTADIENO.

Em um balão de 25 ml, equipado com tubo de cloreto de cálcio, agitador magnético e contendo 0,12 g (0,57 mmol) de 2,3-dimetiltiobenzoquinona (64 a) e 10 ml de metanol anidro, adicionaram-se 4,0 ml (3,2 g; 48 mmol) de ciclopentadieno recém craqueado. Formou-se uma suspensão alaranjada que foi agitada à temperatura ambiente durante 4 h. Por resfriamento do balão em banho de gelo-seco/acetona, separaram-se 0,050 g de sólido amarelo que fundiu entre 80 e 100°C. Após recristalização de metanol, obtiveram-se 0,041 g (0,15 mmol; 26%) de cristais amarelos de P.F. 108-110°C.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,50(m,2H), 2,47(s,6H), 3,30(m,2H),
3,40(m,2H), 6,05(m,2H)

6. EXPERIÊNCIAS DE FOTOCICLIZAÇÃO DOS ADUTOS BENZOQUINONAS-CICLOPENTADIENO.

6.1. Aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3).

6.1.1. Preparação da p-benzoquinona. ⁶⁴

De acordo com o procedimento descrito, ⁶⁴ trataram-se 16,5 g

(0,14 mmol) de hidroquinona com uma solução de 21 g de trióxido crômio em ácido acético 30%, obtendo-se 10 g (0,092 mol) de cristais, os quais, após recristalização de nafta, fundiram entre 105 e 110°C. (Lit.⁶⁴ P.F. 115°C).

6.1.2. Preparação do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3).⁵³

Em um balão de duas tubuluras de 25 ml, equipado com funil de adição, agitador magnético e tubo de cloreto de cálcio, foram introduzidos 9,1 g (84 mmol) de p-benzoquinona e 10 ml de metanol anidro. A mistura foi resfriada, sob agitação, em banho de gelo seco/acetona, introduzindo-se a seguir, através do funil de adição, uma solução de 7,7 ml (6,2 g; 93 mmol) de ciclopentadieno recém craqueado em 60 ml de metanol anidro. O banho refrigerante foi então retirado e a mistura agitada à temperatura ambiente durante 30 min. A solução clara obtida foi resfriada em banho de gelo seco/acetona, separando-se um sólido levemente amarelado, o qual, após 3 recristalizações de metanol, rendeu 2,2 g (13 mmol; 15%) de agulhas castanhas de P.F. 74-76 C (Lit.⁵³ P.F. 78-78,5°C).

R.M.N. (δ ; CDCl_3): 1,49(m,2H), 3,19(m,2H), 3,52(m,2H),
6,01(m,2H), 6,51(s,2H)

6.1.3. Fotociclicização do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3).⁵³

De acordo com o procedimento descrito por Marchand e Allen,⁵³ uma solução de 0,80 g (4,6 mmol) do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3) em 10 ml de acetato de etila, contida em um recipiente de "Pirex", foi submetida por 24 horas à radiação de uma lâmpada Hanovia

de média pressão de vapor de mercúrio. A solução foi concentrada a vácuo, obtendo-se um sólido branco, o qual, após sublimação a 130-140°C/9 torr., rendeu 0,75 g (4,3 mmol; 87%) de cristais brancos de P.F. 235-238°C (Lit.⁵³ P.F. 243-243,5°C).

Análise Elementar

calculado para $C_{11}H_{10}O_2$: C 75,83%; H 5,80%

encontrado : C 75,50%; H 5,90%

6.2. Aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a).

Uma solução de 1,2 g (4,6 mmol) do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a) em 10 ml de acetato de etila, contida em um recipiente de "Pirex", foi submetida por 24 h à radiação de uma lâmpada Hanovia de média pressão de vapor de mercúrio. A solução foi concentrada a vácuo, obtendo-se 1,2 g de óleo castanho-claro.

I.V. (cm^{-1} ; $CHCl_3$): 1675 ($\nu_{C=O}$)

R.M.N. 1H (δ ; $CDCl_3$): 1,50(m,2H), 2,45(s,6H), 3,30(m,2H),
3,40(m,2H), 6,03(m,2H)

6.3. Aduto 2,3-dibenziltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 g).

Uma solução de 1,5 g (3,5 mmol) do aduto 2,3-dibenziltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 g) em 10 ml de acetato de etila, contida num recipiente de "Pirex", foi submetida por 24 h à radiação de uma lâmpada Hanovia de média pressão de vapor de mercúrio. A solução foi concentrada a vácuo, obtendo-se 1,4 g de sólido amarelo, que apresentou largo intervalo de fusão.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,28(m,2H), 2,70(m,2H), 3,20(m,2H),
4,20(m,4H), 5,60(m,2H), 7,20(s,10H)

6.4. Aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69).

Uma solução de 0,23 g (0,81 mmol) do aduto metiltio-metil sulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69) em 10 ml de acetato de etila, contida em um recipiente de "Pirex", foi submetida por 6 h à radiação de uma lâmpada Hanovia de média pressão de vapor de mercúrio. A mistura escureceu completamente, rendendo, após evaporação do solvente, 0,22 g de óleo escuro.

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,5 a 3,5(m), 6,15(m)

7. REAÇÃO DO ADUTO 2,3-DIMETILTIOBENZOQUINONA - CICLOPENTADIENO (54 a) COM NÍQUEL DE RANEY DESATIVADO.

7.1. Preparação de Níquel de Raney.⁶⁶

Uma solução de 95,0 g de hidróxido de sódio em 375 ml de água destilada, contida em um bēquer de 2 l, equipado com agitador mecânico, foi resfriada em banho de gelo a 10°C. Adicionaram-se, em seguida, 75,0 g de liga de Raney, em pequenas porções e com agitação, de modo que a temperatura não se elevasse além de 25°C. Após a adição da liga de Raney, a agitação foi interrompida, o banho removido e a mistura deixada em repouso à temperatura ambiente. Quando a evolução de hidrogênio cessou, a mistura foi aquecida em banho de vapor até a evolução de hidrogênio se tornar

novamente pequena. O sobrenadante foi removido e o níquel transferido para um bēquer de 1 l com auxílio de āgua destilada, decantando-se novamente o sobrenadante. Adicionou-se em seguida, uma soluāō de 12,5 g de hidrōxido de sōdio em 125 ml de āgua, sob agitaāō, removendo-se a seguir o sobrenadante. O sōlido foi lavado 20 vezes com 380 ml de āgua cada vez, trēs vezes com 50 ml de etanol 95%, trēs vezes com igual volume de etanol absoluto e finalmente acondicionado em frasco escuro sob etanol anidro.

7.2. Reaāō do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a) com Níquel de Raney desativado.

Em um balāo de duas tubuluras, equipado com condensador para refluxo, agitador mecānico e tubo de cloreto de cālcio, foram introduzidos 15 g de Níquel de Raney e 25 ml de acetona, refluxando-se a mistura durante 40 min e agitando-se durante 10 h ā temperatura ambiente. Adicionaram-se em seguida 0,50 g (1,9 mmol) de aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a), refluxando-se a mistura, com agitaāō, durante 40 min. A fase líquida foi separada, extraíndo-se o resíduo com duas porāōes de 10 ml de acetona. Os extratos foram combinados, secados com sulfato de magnésio e concentrados a frio e sob vācuo, obtendo-se 0,32 g (1,8 mmol; 97%) de óleo claro.

R.M.N. ^1H (δ ; CCl_4): 1,39(m,2H), 2,36(m,4H), 3,12(m,2H),
3,39(m,2H), 6,08(m,2H)

Ao óleo obtido foi adicionada uma mistura de 0,80 g de hidrocloreto de hidroxilamina, 1,4 g de acetato de sódio e 4,0 ml de água,^{6 7} sob vigorosa agitação, coletando-se 0,35 g (1,7 mmol; 93%) de sólido branco de P.F. 176-180°C, o qual, recristalizado de benzeno/n-hexano, apresentou P.F. 180-182°C.

Uma mistura de partes iguais das oximas obtidas em 7.2. e em 8 (pag. 86) apresentou P.F. 185-187°C.

8. REDUÇÃO DO ADUTO BENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (3) COM ZINCO EM ÁCIDO ACÉTICO.^{3 6}

A uma suspensão de 2,0 g (31 mmol) de zinco em pó em 10 ml de água, foi adicionada, sob agitação, uma suspensão de 1,7 g (10 mmol) do aduto benzoquinona-ciclopentadieno (3) em 10 ml de ácido acético glacial. A temperatura da mistura se elevou a 40°C e, quando esta diminuiu para 30°C, adicionaram-se à mistura, 10 ml de água e 50 ml de clorofórmio. A fase orgânica foi separada, extraíndo-se a fase aquosa com mais 20 ml de clorofórmio. Os extratos foram secados com sulfato de magnésio e concentrados a vácuo, coletando-se 1,1 g de óleo que foi tratado com 20 ml de tetracloreto de carbono. O extrato foi filtrado e concentrado a frio, sob vácuo, obtendo-se 0,58 g (3,3 mmol; 33%) de óleo incolor.

R.M.N. ¹H (δ; CCl₄): 1,39(m,2H), 2,36(m,4H), 3,12(m,2H),
3,39(m,2H), 6,08(m,2H)

Ao óleo obtido foi adicionada uma mistura de 1,5 g de hidrocloreto de hidroxilamina, 2,5 g de acetato de sódio em 6,0 ml de água,^{6 7} sob agitação, coletando-se 0,64 g (0,58 g; 2,8 mmol) de um sólido cristalino branco de P.F. 189-190°C.

9. 2,3-ENDO-DICARBOMETOXI-NORBOR-5-ENO (67).^{5 8}

9.1. Preparação do aduto anidrido malêico-ciclopentadieno.⁵

Em um balão de 100 ml, equipado com agitador mecânico, e tubo de cloreto de cálcio, foram introduzidos 40 ml de benzeno anidro, 9,8 g (0,10 mol) de anidrido malêico e 8,3 ml (6,6 g; 0,10 mol) de ciclopentadieno recém craqueado. A mistura foi agitada durante 30 min em banho de gelo e água e posteriormente à temperatura ambiente por 2 h. Coletaram-se 8,5 g (0,052 mol; 52%) do aduto anidrido maleico-ciclopentadieno que fundiu entre 160 e 166°C. (Lit.⁵ P.F. 164-165°C).

R.M.N. ¹H (δ; CDCl₃): 1,31(m,2H), 3,00(m,2H), 3,12(m,2H),
6,03(m,2H)

9.2. Hidrólise do aduto anidrido malêico-ciclopentadieno.⁵

5,6 g (34 mmol) do sólido obtido em 9.1. foram aquecidos a refluxo com 50 ml de água durante 9 h, coletando-se após resfriamento, 3,8 g (21 mmol; 62%) de cristais brancos, de P.F. 175-178°C. (Lit.⁵ P.F. 177-179°C).

R.M.N. ¹H (δ; CDCl₃): 1,31(m,2H), 3,00(m,2H), 3,12(m,2H),
6,04(m,2H), 9,10(s-largo,2H)

O sinal em 9,10 ppm desapareceu por adição de água deuterada.

9.3. Esterificação do 2,3-endo-dicarboxi-norbor-5-eno.⁵⁸

Em um balão de 50 ml de duas tubuluras, equipado com agitador mecânico e condensador para refluxo com tubo de cloreto de cálcio, foram introduzidos 2,3 g (13 mmol) do 2,3-endo-dicarboxi norbor-5-eno obtido em 9.2., 25 ml de metanol anidro e 0,20 g de ácido p-toluenosulfônico. A mistura foi refluxada com agitação durante 8 h e deixada à temperatura ambiente por 10 h. Posteriormente, a solução foi dissolvida em 50 ml de éter etílico, lavada três vezes com solução saturada de bicarbonato de sódio e três vezes com água. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio e concentrada a vácuo, obtendo-se um óleo claro que foi fracionado, recolhendo-se a fração que destilou entre 142-143°C/16 torr. Coletaram-se assim 0,79 g (3,8 mmol; 29%) de óleo, que solidificou no "Freezer", apresentando P.F. 32-33°C. (Lit.⁵⁸ P.E. 136-137°C/12,5 torr.).

R.M.N. ¹H (δ; CDCl₃): 1,39(m,2H), 3,10(m,2H), 3,22(m,2H),
3,55(s,6H), 6,14(m,2H)

10. 2,3-TRANS-DICARBOMETOXI-NORBOR-5-ENO (68).⁵⁹

10.1. Preparação do cloreto de fumaroíla.⁶⁸

Seguindo-se o procedimento descrito por Kyrides,⁶⁸ aqueceu-se uma mistura de 25 g (0,25 mol) de anidrido malêico, 41 ml (57 g; 0,28 mol) de cloreto de ftaloíla e 0,50 g de cloreto de zinco a 130-140°C durante 1 h. A mistura reacional foi submetida à destilação fracionada, coletando-se 33 g (0,22 mol; 88%) de líquido claro que destilou entre 61 e 80 °C/13-14 torr. (Lit.⁶⁸ 60-85°C/13-14 torr.)

10.2. Preparação de 2,3-trans-dicarbocloro-norbor-5-eno.⁶⁹

Em um balão de 125 ml de três tubuluras, equipado com termômetro, tubo de cloreto de cálcio, funil de adição e agitador magnético, foram introduzidos 3,6 ml (5,1 g; 33 mmol) de cloreto de fumaroila obtido em 10.1. e 30 ml de éter etílico anidro. A mistura foi resfriada em banho de gelo e sal a -10°C , adicionando-se a seguir, através do funil de adição, 6,3 ml (5,0 g; 76 mmol) de ciclopentadieno recém craqueado em 30 ml de éter etílico anidro. A mistura foi deixada a temperatura ambiente, sob agitação, durante um dia e concentrada a vácuo, rendendo 7,1 g (32 mmol; 99%) de óleo de coloração esverdeada.

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,64(m,2H), 3,47(m,4H), 6,24(m,2H)

Para identificação do produto de reação procedeu-se à sua hidrólise, tratando-se 1,0 g (4,6 mmol) do mesmo com 1,5 ml de solução aquosa saturada de hidróxido de sódio e a seguir com 20 ml de solução aquosa 10% de ácido sulfúrico. Obtiveram-se 0,24 g (1,3 mmol; 28%) de cristais brancos de 2,3-trans-dicarboxi-norbor-5-eno, de P.F. $180-182^{\circ}\text{C}$. (Lit.⁷⁰ P.F. $183-185^{\circ}\text{C}$).

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,48(m,2H), 2,45(m,1H), 3,05(m,1H),
3,17(m,2H), 6,08(m,2H), 8,03(m,2H)

O sinal em 8,03 ppm desapareceu por adição de água destilada.

10.3. Esterificação do 2,3-trans-dicarbocloro-norbor-5-eno.⁵⁹

Em um balão de 50 ml de duas tubuluras, equipado com funil

de adição com equalizador, tubo de cloreto de cálcio e agitador magnético, foram introduzidos 6,7 g (31 mmol) de 2,3-trans-dicarbocloro-norbor-5-eno obtido em 10.2. e, através do funil, 3,0 ml de metanol anidro. Após a adição, a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 1 h, diluída com 50 ml de diclorometano, lavada cinco vezes com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio e cinco vezes com água. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio e concentrada a vácuo, resultando um óleo que foi fracionado, coletando-se 4,1 g (19 mmol; 61%) de líquido claro, que destilou a 132-134°C/13 torr., (Lit.⁵⁹ 119-120°C/4 torr.; 37-39°C).

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,49(m,2H), 2,53(m,1H), 3,02(m,1H),
3,20(m,2H), 3,55(s,3H), 3,64(s,3H),
6,04(m,2H)

11. EXPERIÊNCIAS DE OXIDAÇÃO DO ADUTO 2,3-DIMETILTIOBENZOQUINONA CICLOPENTADIENO (54 a).

11.1. Pelo emprego de ácido m-cloroperoxibenzóico.⁶⁰

11.1.1. A frio.

Em um balão de 25 ml de duas tubuluras, equipado com tubo de cloreto de cálcio, introduziram-se 0,17 g (0,98 mmol) de ácido m-cloroperoxibenzóico, 15 ml de diclorometano e 0,20 g (0,75 mmol) do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a). Esta solução foi agitada a -10°C durante 12 h e então jogada em 10 ml de água. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio e concentrada a vácuo, obtendo-se 0,15 g de óleo amarelado.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,50(m,2H), 2,45(s,6H), 3,30(m,2H),
3,40(m,2H), 6,03(m,2H)

11.1.2. A quente.

Em um balão de 25 ml de duas tubuluras, equipado com con
densador e tubo de cloreto de cálcio, foram introduzidos 0,25 g
(0,94 mmol) de aduto 2,3 -dimetiltiobenzóquinona-ciclopentadieno
(54 a), 0,17 g (0,98 mmol) de ácido m-cloroperoxibenzóico e 10 ml
de tetracloreto de carbono. A mistura foi refluxada durante 2 h
e então jogada em 10 ml de água. A fase orgânica foi secada sobre
sulfato de magnésio e concentrada a vácuo, obtendo-se 0,20 g de
óleo claro.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 3380 ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 2,20(m,2H), 2,28(s,6H), 4,10(m,2H),
6,47(s,2H), 6,70(m,2H)

O sinal em 6,47 ppm desapareceu por adição de água deute
rada.

11.2. Pelo emprego de periodato de sódio.⁶⁰

Em um balão de 25 ml, equipado com agitador magnético, adi
cionaram-se 0,17 g (0,79 mmol) de periodato de sódio, 3,0 ml de
metanol, 2,0 ml de água e 0,20 g (0,75 mmol) do aduto 2,3-dimetil
tiobenzóquinona-ciclopentadieno (54 a). A mistura foi agitada à
temperatura ambiente durante 6 h, jogada em 10 ml de água e extraí
da com diclorometano. O extrato foi secado sobre sulfato de mag

nêsió e concentrado a vácuo, obtendo-se 0,18 g de óleo.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1675 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,50(m,2H), 2,45(s,6H), 3,30(m,2H),
3,40(m,2H), 6,03(m,2H)

11.3. Pelo emprego de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio.^{61, 71}

11.3.1. 1ª Experiência - Utilizando 2 equivalentes do oxidante.⁶¹

Em um balão de 25 ml equipado com agitador magnético, foram adicionados 0,24 g (0,9 mmol) de aduto 2,3-dimetiltiobenzonona-ciclopentadieno (54 a) e 2,0 ml de metanol. Sobre esta suspensão foi adicionada uma solução de 0,22 g (2,0 mmol) de dióxido de selênio em 0,25 ml (1,9 mmol) de peridrol 25 % e 0,5 ml de água. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 45 min, jogada em 20 ml de água e extraída com clorofórmio. O extrato foi secado sobre sulfato de magnêsió e concentrado a vácuo, obtendo-se 0,22 g (0,77 mmol; 25%) de óleo que cristalizou de acetato de etila/n-hexano, rendendo um sólido amarelo que fundiu entre 105 e 110 °C.

Análise Elementar

calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$: C 55,28%; H 5,01%

encontrado : C 55,36%; H 4,19%

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1690 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1040 ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,43(m,2H), 2,49(s,3H), 2,92(s,3H),
3,42(m,4H), 6,14(m,2H)

11.3.2. 2^a Experiência - Com excesso de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio.⁷¹

Em um balão de 25 ml, equipado com agitador magnético, foram introduzidos 0,25 g (0,94 mmol) do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a) e 10 ml de metanol. A esta suspensão foi adicionada uma solução de 0,28 g (2,5 mmol) de dióxido de selênio em 2,0 ml (16 mmol) de peridrol 25% e 1,0 ml de água. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 4 h jogada em 30 ml de água e extraída com clorofórmio. O extrato foi secado sobre sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, obtendo-se 0,25 g de óleo amarelo claro de difícil purificação.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1780 e 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1300 ($\nu_{\text{S=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,48(m,2H), 2,64 a 3,88(m,10H),
6,08(m,2H)

12. EXPERIÊNCIA DE OXIDAÇÃO DO ADUTO 2,3-METILTIO-METILSULFINIL-BENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (69).

12.1. Pelo emprego de dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio.⁶¹

Em um balão de 25 ml foram dissolvidos 0,30 g (1,1 mmol) do aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69), na forma de óleo espectroscopicamente puro, em 3,0 ml de metanol. A esta solução foi adicionada uma mistura de 0,22 g (2,0 mmol) de dióxido de selênio e 0,30 ml (2,4 mmol) de peridrol 25%. A mistura foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente, jogada em 20

ml de água e extraída com clorofórmio. O extrato foi secado sobre sulfato de magnésio e concentrado a vácuo, rendendo 0,26 g de óleo claro, de difícil purificação.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1780 e 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1300 ($\nu_{\text{S=O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,48(m,2H), 2,64 a 3,88(m,10H),
6,08(m,2H)

12.2. Pelo emprego de peróxido de hidrogênio.⁷²

0,74 g (2,6 mmol) de aduto 2,3-metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69), na forma de óleo espectroscopicamente puro, foram dissolvidos em 4,0 ml de metanol e tratados com 0,35 ml (27 mmol) de peridrol 25%, a 0°C, durante 70 h. A solução foi extraída com diclorometano, secando-se o extrato com sulfato de magnésio. Por evaporação do solvente obtiveram-se 0,73 g de óleo claro que não pôde ser identificado espectroscopicamente.

13. REAÇÃO DO ADUTO 2,3-METILTIO-METILSULFINILBENZOQUINONA-CICLOPENTADIENO (69) COM CLORETO DE TIONILA.

Em um balão de 10 ml, equipado com tubo de cloreto de cálcio e agitador magnético, foram introduzidos 2,0 ml de diclorometano anidro e 0,080 g (0,28 mmol) de aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69). A esta solução foram adicionados 0,40 ml (0,65 g; 5,4 mmol) de cloreto de tionila, agitando-se a mistura à temperatura ambiente durante 4 h. Em seguida, adicionaram-se, lentamente, 20 ml de água e a fase orgânica foi separada e secada sobre sulfato de magnésio. Por evaporação do sol

vente obteve-se um óleo, que cristalizou de metanol resfriado a -25°C . Coletaram-se 0,057 g (0,22 mmol; 79%) de cristais verdes de P.F. $99-100,5^{\circ}\text{C}$.

I.V. (cm^{-1} ; CHCl_3): 1680 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

R.M.N. ^1H (δ ; CDCl_3): 1,61(m,2H), 2,45(m,3H), 3,42(m,4H),
6,07(m,2H)

Espectro nº 1: R.M.N. de ^1H do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (54 a).

Espectro nº 2: R.M.N. de ^1H do aduto 2,3-dimetiltiobenzoquinona-ciclopentadieno aromatizado (58).

Espectro nº 3: R.M.N. de ^1H do aduto 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno aromatizado (63).

Espectro nº 4: R.M.N. de ^1H do aduto benzoquinona-ciclopentadieno diidrogenado (35 a).

Espectro nº 5: R.M.N. de ^1H do aduto metiltio-metilsulfinilbenzoquinona-ciclopentadieno (69).

Espectro nº 6: I.V. do aduto metiltio-metilsulfinil-benzoquinona-ciclopentadieno (69).

Espectro nº 7: I.V. do aduto cloro-metiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (70).

Espectro nº 8: R.M.N. de ^1H do aduto cloro-metiltiobenzoquinona-ciclopentadieno (70).

SUMÁRIO

Esta tese apresenta as reações entre o aduto de Diels-Alder 2,3-diclorobenzoquinona-ciclopentadieno e alguns nucleófilos, não descritas na literatura, conforme pode ser verificado pela revisão bibliográfica apresentada no primeiro capítulo. Assim, dezenove novos adutos dialquiltio- e diariltio-substituídos, bem como o correspondente difenilselênio derivado, foram sintetizados e caracterizados. As reações com alguns nucleófilos de oxigênio e nitrogênio falharam, fornecendo o aduto diclorado aromatizado. O aduto dimetiltio-substituído aromatizado foi obtido pela reação do aduto diclorado com excesso de metil mercapteto do sódio.

Algumas reações dos adutos ditio-substituídos foram investigadas, tais como a de retro Diels-Alder, fotociclicização e oxidação. A reação de retro Diels-Alder permitiu a síntese de três novas benzoquinonas 2,3-dialquiltio-substituídas, as quais foram identificados e caracterizadas. No caso da 2,3-dimetiltio benzoquinona, a sua reação com ciclopentadieno forneceu o aduto dimetiltio-substituído, que se mostrou idêntico àquele obtido a partir do aduto diclorado. As experiências de fotociclicização com alguns adutos dialquiltio-substituídos não conduziram aos compostos "gaiola" esperados. Algumas experiências de oxidação do aduto dimetiltio-substituído são descritas, bem como a síntese do aduto metiltio-metilsulfinil-substituído. Este não sofreu posterior oxidação, nem ciclizou sob irradiação. Contudo, sua reação com cloreto de tionila foi bem sucedida, pois conduziu ao aduto cloro-alquiltio-substituído, o qual não pôde ser sintetizado diretamente pela reação entre quantidades equimolares do aduto diclorado e mercapte

to. Os mecanismos destas reações são discutidos, apontando - se a importância do aduto cloro-alquiltio-substituído como intermediário em síntese de adutos mistos ditio-substituídos.

Apesar desta inesperada falta de reatividade na fotociclização, os adutos ditio-substituídos mostraram possuir configuração endo, conforme foi demonstrado por evidências químicas e de espectroscopia de ^{13}C .

As possíveis causas desta falta de reatividade, até agora não registrada na literatura em outros adutos endo, são discutidas.

SUMMARY

This thesis presents reactions not yet described in the literature between the 2,3-dichlorobenzoquinone-cyclopentadiene Diels-Alder adduct and some nucleophiles, as shown by a bibliographic survey, initially presented. Thus, nineteen new dialkylthio and diarylthiobenzoquinones-cyclopentadiene adducts and the corresponding diphenylseleno one were synthesized. The reactions with some oxygen and nitrogen nucleophiles failed and afforded the aromatized dichloro adduct. The aromatized dimethylthio-substituted adduct was obtained by the reaction of the dichloro adduct with an excess of sodium methyl mercaptide.

Some reactions of the dithio-substituted adducts were investigated, such as the retro Diels-Alder, photocyclization and oxidation. The retro Diels-Alder reaction led to the synthesis of three new 2,3-dialkylthiobenzoquinones, which were identified and characterized. The 2,3-dimethylthiobenzoquinone underwent Diels-Alder reaction with cyclopentadiene to give the dimethylthio-substituted adduct which showed to be identical to that obtained from the dichloro adduct. The irradiation of some dialkylthio-substituted adducts did not afford the expected "cage" compounds. Some oxidation experiments with the dimethylthio-substituted adduct are described, and the synthesis of the methylthio-methylsulphonyl-substituted adduct is reported. The latter did not undergo further oxidation nor cyclization on irradiation. However, successful reaction was obtained with thionyl chloride, leading to the chloro-alkylthio-substituted adduct which could not be synthesized by reaction between dichloro adduct and mer-

captide in 1:1 proportion. The mechanisms for both reactions are discussed and the possibility of the chloro-alkylthio-substituted adduct being an intermediate for the synthesis of the mixed dithio-substituted adducts is suggested.

Despite of the lack of reactivity on photocyclization the dithio-substituted adducts were shown to be endo by chemical and ^{13}C spectroscopics evidences.

Possible factors which would be responsible for this unusual inertness for the endo adducts, are discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ B.Wladislaw, L.Marzorati e C. Di Vitta, Synthesis, 1983, 464.
- ² M.F.Ansell, B.W.Nash e D.A.Wilson, J.Chem.Soc., 1963, 3012.
- ³ W.Albrecht, Annalen, 348, 31, (1906).
- ⁴ O.Diels, J.H.Blom e W.Koll, Annalen, 443, 242, (1925).
- ⁵ O.Diels e K.Alder, Annalen, 460, 98, (1928).
- ⁶ H.Standinger, Annalen, 467, 73, (1928).
- ⁷ F.Bergel e E.Widmann, Annalen, 467, 76, (1928).
- ⁸ O.Diels e K.Alder, Ber., 62, 2337, (1929).
- ⁹ A.Wassermann, Ber., 66, 1392, (1933).
- ¹⁰ K.Alder e G.Stein, Annalen, 501, 247, (1933).
- ¹¹ A.Wassermann, J.Chem.Soc., 1935, 828.
- ¹² A.Wassermann, J.Chem.Soc., 1935, 1511.
- ¹³ A.Wassermann, J.Chem.Soc., 1936, 432.
- ¹⁴ London, Z.phys.Chem., 11, 222, (1930).
- ¹⁵ E.Bergmann e F.Bergmann, J.Org.Chem., 3, 125, (1939).
- ¹⁶ A.Wassermann e B.S.Khambata, J.Chem.Soc., 1939, 375.
- ¹⁷ A.Wassermann, J.Chem.Soc., 1942, 612.

- ¹⁸ J.B.Harkness, G.B.Kistiakowsky e W.H.Mears, J.Chem.Phys., 5, 682, (1937).
- ¹⁹ T.Posternak e R.O.Castro, Helv.Chim.Acta, 31 536, (1948).
- ²⁰ R.E.Lidov, J.Hyman e E.Segel, Chem.Abs., 46, P9591 e, (1952).
- ²¹ R.Gaertner, J.Amer.Chem.Soc., 76, 6150, (1954).
- ²² E.T.Mc Bee, D.K.Smith, H.E.Ungnade, J.Amer.Chem.Soc., 77, 387, (1955).
- ²³ J.Meinwald e G.A.Wiley, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3667, (1958).
- ²⁴ R.C.Cookson, E.Crundwell e J.Hudec, Chem. and Ind., 1958, 1003.
- ²⁵ K.Alder, F.H.Flock e H.Beumling, Chem.Ber., 93, 1896, (1960).
- ²⁶ H.Rakoff e B.H.Miles, J.Org.Chem., 26, 2581, (1961).
- ²⁷ R.C.Cookson e R.R.Hill, J.Chem.Soc., 1962, 2023.
- ²⁸ R.C.Cookson, R.R.Hill e J.Hudec, J.Chem.Soc., 1964, 3043.
- ²⁹ R.C.Cookson, R.R.Hill, J.Hudec e E.Crundwell, J.Chem.Soc., 1964, 3062.
- ³⁰ R.F.Porter, W.W.Rees, E.Frauenglass, H.S.Wilgus III, G.H.Nawn, P.P.Chiesa e J.W.Gates Jr., J.Org.Chem., 29, 588, (1964).
- ³¹ D.F.O'Brien e J.W.Gates Jr., J.Org.Chem., 30, 2593, (1965).
- ³² R.R.Fraser, Can.J.Chem., 40, 78, (1962).
- ³³ J.W.Gates Jr., D.F.O'Brien e M.J.Youngquist, J.Amer.Chem.Soc., 88, 4960, (1966).

- ^{3 4} H.S.Wilgus III, E.Fraunenglass, P.P.Chiesa, G.H.Nawn, F.J.Evans e J.W.Gates Jr., Can.J.Chem., 44, 603, (1966).
- ^{3 5} J.A.Barltrop e D.Giles, J.Chem.Soc.(C), 1969, 105.
- ^{3 6} D.D.Chapman, W.J.Musliner e J.W.Gates Jr., J.Chem.Soc.(C), 1969, 124.
- ^{3 7} R.G.Pews, C.W.Roberts e C.R.Hand, Tetrahedron, 26, 1711, (1970).
- ^{3 8} D.J.Pointer, B.Wilford e O.J.R.Hodder, J.Chem.Soc.(B), 1971, 2009.
- ^{3 9} D.M.Bratby e G.I.Fray, J.Chem.Soc.Perkin I, 1972, 195.
- ^{4 0} J.M.Bruce, "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", S.Coffy, Amsterdam, Vol. III-B, p. 60, 2nd Edition, (1974).
- ^{4 1} J.M.Bruce, "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", S.Coffy, Amsterdam, Vol. III-B, p. 65, 2nd Edition, (1974).
- ^{4 2} J.M.Bruce, "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", S.Coffy, Amsterdam, Vol. III-B, p. 68, 2nd Edition, (1974).
- ^{4 3} R.Brown, J.M.Bruce, D.W.Hudson e O.S.Mills, J.Chem.Soc. Perkin II, 1974, 132.
- ^{4 4} R.N.Warrener, I.W.Mc Cay e M.N.Paddon-Row, Austral.J.Chem., 30, 2189, (1977).
- ^{4 5} G.Metha, A.Srikrishna, A.V.Reddy e M.S.Nair, Tetrahedron, 37, 4543, (1981).
- ^{4 6} A.D.Marchand, S.C.Suri, A.D.Earlywine, D.R.Powell, P.Van der Helm, J.Org.Chem., 49, 670, (1984).

- ^{4 7} D.F.Jones, R.O.Morris, C.A.Vernon e R.F.M.White, J.Chem.Soc.,
1960, 2349.
- ^{4 8} L.Fieser e R.H.Brown, J.Amer.Chem.Soc., 71, 3609, (1949).
- ^{4 9} G.A.Reynolds, J.A.Vanallan e R.E.Adel, J.Org.Chem., 30, 3819,
(1965).
- ^{5 0} M.F.Alderslly, F.M.Deam e R.Nayyir-Mazhir, J.Chem.Soc. Perkin I,
1983, 1753.
- ^{5 1} J.V.Savoie e P.Brassard, Can.J.Chem., 44, 2867, (1966).
- ^{5 2} J.B.Conant e L.F.Fieser, J.Amer.Chem.Soc., 45, 2194, (1923).
- ^{5 3} A.P.Marchand e R.W.Allen, J.Org.Chem., 39, 1596, (1974).
- ^{5 4} W.R.Waldroon e E.E.Reid, J.Amer.Chem.Soc., 45, 2399, (1923).
- ^{5 5} K.B.Sharpless e R.F.Lauer, J.Amer.Chem.Soc., 95, 2697, (1973).
- ^{5 6} C.Djerassi e M.Gorman, J.Amer.Chem.Soc., 75, 3704, (1953).
- ^{5 7} J.B.Stothers, H.Brouwer e C.T.Tan, Org.Mag.Reson., 9, 360,
(1977).
- ^{5 8} M.S.Morgan, R.S.Tipson, A.Lowy e W.E.Baldwin, J.Amer.Chem.Soc.,
66, 404, (1944).
- ^{5 9} A.T.Blomquist e E.C.Winslow, J.Org.Chem., 10, 149, (1945).
- ^{6 0} G.A.Russel e L.A.Ochrymowycz, J.Org.Chem., 35, 2106, (1970).
- ^{6 1} J.Drabowicz e M.Mikolajczyk, Synthesis, 1978, 758.

- ^{6 2} S.Oae "Topics in Organic Sulphur Chemistry", M.Tisler, 1978, 289.
- ^{6 3} A.Peratoner e H.Genco, Gazz.Chim.Ital., 24(2), 375, (1894).
- ^{6 4} A.Vogel, "A Text-book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", Longmans, 2nd Edition, p. 709, (1951).
- ^{6 5} C.F.Allen, F.W.Spangler e E.R.Webster, Org.Synth., 30, 38, (1950).
- ^{6 6} R.Mozingo, Org.Synth., 21, 15, (1941).
- ^{6 7} A.Vogel, "A Text-book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", Longmans, 2nd Edition, p. 341, (1951).
- ^{6 8} L.P.Kyrides, Org.Synth.Coll. Vol. III, 422, (1964).
- ^{6 9} K.Alder e G.Stein, Annalen, 514, 197, (1934).
- ^{7 0} P.G.Carter e H.Plimmer, Chem.Abs., 41, 4002 h, (1947).
- ^{7 1} J.Drabowicz, P.Lyzma e M.Mikolajczyk, Phosphorus and Sulfur, 17, 169, (1983).
- ^{7 2} K.Ogura, M.Suzuki e G.Tsuchihashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 53, 1414, (1980).