UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**REAGENTES DE SELÊNIO E TELÚRIO EM
SÍNTESE ORGÂNICA: ÍONS DE CARBÊNIO
ESTABILIZADOS POR SELÊNIO E
 α - TELUROCETONAS**

HÉLIO ALEXANDRE STEFANI
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROF. DR. JOÃO V. COMASSETO
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1988

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. João V. Comasseto, pela orientação e estímulo durante o desenvolvimento do trabalho.
- Ao Prof.Ur. Niccolà Petrangani, meus sinceros agradecimentos.
- A Profa.Dra. Helena Ferraz, pela leitura e correção do manuscrito.
- Ao Prof. R.A. Zingaro, da Universidade do Texas-USA, pela doação de selênio e telúrio.
- Aos técnicos da Central Analítica, Roque, José Roberto e Mário, pelos espectros obtidos.
- A Luzia, pelas microanálises.
- A Laura, pelo serviço de datilografia.
- Aos colegas do laboratório.
- Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas concedidas.

O homem tem uma inclinação para associar-se porque se sente mais como homem num tal estado, pelo desenvolvimento de suas disposições naturais. Mas ele também tem uma forte tendência a separar-se (isolar-se), porque encontra em si ao mesmo tempo uma qualidade insociável que o leva a querer conduzir tudo simplesmente em seu proveito, esperando oposição de todos os lados, do mesmo modo que sabe que está inclinado a, de sua parte, fazer oposição aos outros. Esta oposição é a que, despertando todas as forças do homem, o leva a superar sua tendência à preguiça e, movido pela busca de projeção (Eh^rsucht), pela ânsia de dominação (Herrsch^esucht) ou pela cobiça (Habsucht), a proporcionar-se uma posição entre companheiros que ele não atura mas dos quais não p^ode prescindir. Dão-se então os primeiros verdadeiros passos que levarão da rudeza à cultura, que consiste propriamente no valor social do homem; aí desenvolvem-se aos poucos todos os talentos, forma-se o gosto e tem início, através de um progressivo iluminar-se (Aufklärung), a fundação de um modo de pensar que pode transformar, com o tempo, as toscas disposições naturais para o discernimento moral em princípios práticos determinados e assim finalmente transformar um acordo extorquido patologicamente para uma sociedade.

IMMANUEL KANT

ABREVIATURAS

ϕ	= fenila
Ar	= arila
DMSO	= dimetilsulfóxido
N-PSS	= N-fenilselenosuccinimida
N-PSP	= N-fenilselenoftalimida
LDA	= di-isopropilamideto de lítio
HMPA	= hexametilfosforamida
m-CPBA	= ácido meta-cloroperbenzoico
NBS	= N-bromosuccinimida
NCS	= N-clorosuccinimida
DMF	= N,N-dimetilformamida
RMN	= ressonância magnética nuclear
I.V.	= infravermelho
CCD	= cromatografia em camada delgada
THF	= tetrahydrofurano
CTF	= catálise por transferência de fase

ÍNDICE

	Pág.
I. INTRODUÇÃO E OBJETIVO DO TRABALHO	1
II. α -SELENOCETONAS - PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES	6
2.1- Reações diretas de cetonas com reagentes arilselênio	10
2.2- Reações envolvendo enolatos de cetonas	14
2.3- Propriedades das α -selenocetonas	25
III. α -HALOCETONAS	29
IV. 1-HALO, 1-SELENO ALCANOS: PREPARAÇÃO E APLICA ÇÕES	36
4.1- Métodos de preparação	37
4.2- Aplicações de 1-halo, 1-selênio alcanos	41
V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	44
5.1- Reação direta de cetonas com ArTeCl_3	45

	Pág.
5.2- Reação de éteres enólicos de silício de cetona com ArTeCl_2	48
5.3- Halogenólise de α -diclorotelurocetonas	52
5.4- Pirólise de α -diclorotelurocetonas	55
5.5- Adição de selenofenol a acetilenos	56
5.6- Adição de HBr a selenetos vinílicos: 1- bromo, 1-(fenilselena)alcanos	59
5.7- Solvólise de 1-bromo, 1-(fenilselena)al- canos	62
VI. DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS	65
6.1- Espectros de ressonância magnética nu- clear de ^1H de α -diclorotelurocetonas	66
6.2- Espectros de ressonância magnética nu- clear de ^{13}C de α -diclorotelurocetonas	71
6.3- Espectros de α -diclorotelurocetonas no infravermelho	78
6.4- Determinação da estrutura da α -dicloro (4-metoxifenilteluro) ciclohexanona por difração de raios X	78
6.5- Espectros de ressonância magnética nu- clear de ^1H dos α -halo- α -selena alcanos	87

	Pág.
6.6- Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C dos α -halo, α -seleno alcanos	91
VII. PARTE EXPERIMENTAL	93
- Introdução	94
- Procedimentos Gerais	95
1- Preparação de tetracloreto de telúrio(TeCl_4).....	95
2- Preparação de tricloreto de 4-metoxi-fenil telúrio (ArTeCl_3)	97
3- Preparação de éteres enólicos de silício derivados de cetonas	97
4- Preparação de α -diclorotelurocetonas via condensação direta de cetonas com ArTeCl_3	98
5- Preparação de α -diclotelurocetonas via reação éteres enólicos de silício derivados de cetonas com ArTeCl_3	99
6- Halogenólise de α -diclorotelurocetonas com cloro ou bromo	99
7- Preparação de complexos de ArTeCl_2Br e ArTeCl_3 com sais de amônio	100

Pág.

8- Preparação de haletos de vinila a partir de acetofenonas p-substituídas	101
9- Preparação de acetilenos a partir de hale- tos de vinila	101
10- Preparação de selenofenol (ϕ SeH)	102
11- Preparação de selenetos vinílicos a partir de acetilenos	103
12- Preparação de 1-halo,1-selenoalcanos a par_ tir de selenetos vinílicos	103
13- Preparação de α -selenofenil aldeídos a par_ tir de 1-bromo,1-fenilselenoalcanos	104
VIII. ESPECTROS DE RMN E DE IV DOS COMPOSTOS PREPARA- DOS	116
RESUMO	164
ABSTRACT	167
XV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS
DO
TRABALHO

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

O desenvolvimento explosivo da química do selênio nos últimos anos tem chamado a atenção dos químicos orgânicos para as potencialidades dos reagentes de telúrio, sendo que um número cada vez maior de transformações baseadas nestas espécies tem surgido na literatura¹.

Em vista disso decidimos desenvolver metodologias para a preparação de α -telurocetonas, classe de compostos até o presente pouco estudada. Esta nossa contribuição se encontra baseada em dois trabalhos preliminares descritos na literatura. O primeiro foi realizado há vários anos, em nosso próprio laboratório, consistindo na reação direta entre acetona ou acetofenona com tricloreto de ariltelúrio (Eq. 1)².

O segundo, mais recente, de autores russos, envolve a reação de éteres enólicos de silício de cetonas com tricloreto de ariltelúrio (Eq. 2)³.

3.

Conforme mencionamos, essas duas reações haviam sido estudadas apenas de forma preliminar e sua generalidade não fora ainda estabelecida. O objetivo de nosso trabalho nesse particular foi otimizar as condições das mencionadas reações, estabelecendo seu alcance e limitações, através de um estudo sistemático, bem como iniciar um estudo das propriedades espectrais e químicas das α -telurocetonas.

Cabe ressaltar que α -selenocetonas são espécies bem conhecidas e de larga aplicação em síntese orgânica⁴. Esperamos que a reatividade característica dos compostos de telúrio confira às α -telurocetonas propriedades diferentes das α -selenocetonas, mas com potencial aplicação em síntese orgânica.

A segunda parte de nosso trabalho consistiu na adição de selenofenol a arilacetilenos, levando a selenetos vinílicos, os quais seriam posteriormente transformados em 1-halo, 1-(fenilselênio)etanos por reação com brometo de hidrogênio (Eq. 3). Esta segunda reação ocorre presumivelmente via íon de carbênio estabilizado por selênio.

Como muito pouco é conhecido sobre a capacidade do selênio em estabilizar íons de carbênio, consideramos interessante o estudo desta reação, pois a mesma nos permitiria uma comparação entre a capacidade do selênio e dos grupos arila em estabilizar íons de carbênio (Esquema 1).

ESQUEMA 1

Por outro lado, 1-halo, 1-(fenilseleno)-alcenos são precursores de íons de carbênio estabilizados por selênio, podendo ser usados como agentes eletrofílicos capazes de introduzir grupos selenenila em substratos orgânicos, com vistas à criação de novos grupos funcionais, conforme foi recentemente demonstrado em trabalhos desenvolvidos em nosso laboratório⁵⁻⁸.

Outra reação, baseada em trabalho existente na literatura⁹, foi a solvólise de 1-halo, 1-(fenilseleno)-etanos, levando a α -fenilseleno aldeídos, para os quais são

5.

conhecidos poucos métodos de preparação (Eq. 4)¹⁰.

No presente caso obteríamos α -aril, α -(fenilselênio)acetaldeídos. É conhecido que α -arilacetaldeídos são compostos instáveis, sendo pois interessante investigar a reação acima neste caso particular.

Faremos a seguir um breve apanhado a respeito da preparação de α -selenocetonas, α -halo- α -seleno alcanos e α -halocetonas, compostos análogos aos preparados por nós.

II. α -SELENOCETONAS

PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES

α -SELENOCETONAS

α -Selenocetonas são intermediários sintéticos importantes para a introdução de duplas endo e exocíclicas em compostos carbonílicos. Com a finalidade de permitir traçar um paralelo entre a química do selênio e a do telúrio, no que diz respeito à obtenção de α -seleno e α -telurocetonas, passamos a seguir a comentar os métodos existentes na literatura para a preparação das primeiras.

O grupo arilselênio (ArSe) pode ser introduzido na posição α de cetonas utilizando-se espécies eletrofílicas (ArSe^+) ou nucleofílicas (ArSe^-). Assim, substratos nucleofílicos são tratados com reagentes orgânicos de selênio eletrofílicos (ArSeX), enquanto substratos eletrofílicos são tratados com reagentes nucleofílicos (ArSeM).

Vários reagentes são agora comercialmente disponíveis ou facilmente preparados. A Tabela 1 reúne estes reagentes.

TABELA 1 - Reagentes orgânicos de selênio usados para introduzir o grupo fenilselênio (ϕSe) em substratos orgânicos¹¹.

REAGENTE	ESPÉCIES ATIVAS
$\phi\text{Se}-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ (N-PSP)	N-PSP
N-PSS ou N-PSP- H_2O	ϕSeOH
$\phi\text{SeCl}(\text{Br})/\text{Me}_2\text{NH}$	ϕSeNMe_2
$\phi\text{SeCl}/\text{Et}_2\text{NH}$	ϕSeNEt_2
$\phi\text{SeCl}/\text{MeCN}, \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}, \text{H}_2\text{O}$	$\phi\text{SeNHCOMe}$
$\phi\text{SeBr}/\text{HgCl}_2, \text{AgNO}_2$	ϕSeNO_2
$\phi\text{SeSO}_2\text{Ar}$	$\phi\text{SeSO}_2\text{Ar}$
B - Nucleófilo	$\phi\text{Se}^- \text{M}^+$
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{NaBH}_4$	ϕSeNa
$\phi\text{SeCN}/\text{NaBH}_4$	ϕSeNa
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{Na}$	ϕSeNa
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{NaOH}, \text{R}_4\text{NCl}$	ϕSeNa
$\phi\text{SeH}/\text{NaH}$	ϕSeNa
$\phi\text{SeH}/n\text{-BuLi}$	ϕSeLi
$\phi\text{SeH}/\text{EtOTl}$	ϕSeTl
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{H}_3\text{PO}_2$	ϕSeH
$(\phi\text{Se})_3\text{B}$	ϕSeH
ϕSeSiMe_3 KF, 18- coroa - 6	ϕSeK
ϕSeSiMe_3 KI, 18- coroa - 6	ϕSeK
ϕSeSiMe_3 - catalisador	ϕSeSiMe_3

(CONTINUAÇÃO - TABELA 1)

REAGENTE	ESPÉCIES ATIVAS
A - Eletrofílo	$\phi\text{Se}^+ \text{X}^-$
$\phi\text{SeSe}\phi$	$\phi\text{SeSe}\phi$
ϕSeCl	ϕSeCl
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{Br}_2$	ϕSeBr
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{I}_2$	ϕSeI
$\phi\text{SeBr}/\text{CF}_3\text{COOAg}$	$\phi\text{SeOCOCF}_3$
$\phi\text{SeBr}/\text{KOAc}/\text{HOAc}$	ϕSeOAc
$\phi\text{SeCl}(\text{Br})/\text{ROH}$	ϕSeOR
$\phi\text{SeCN}/\text{CuCl}_2/\text{ROH}$	ϕSeOR
$\phi\text{SeCN}^n\text{Bu}_3\text{P}$	$\phi\text{Se}^n\text{Bu}_3\text{PCN}^-$
$\phi\text{SeCN}/\text{SnCl}_4$	ϕSeCN
$\phi\text{SeCN}/\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	ϕSeOH
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{H}_2\text{O}_2$	ϕSeOH
$\phi\text{SeOOH}/\text{H}_3\text{PO}_2$	ϕSeOH
$\phi\text{SeCl}/\text{H}_2\text{O}$	ϕSeOH
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{t-BuOOH}$ ou $(\phi\text{SeO})_2\text{O}$	$\phi\text{SeOSe}\phi$
$\phi\text{SeSe}\phi/\text{Br}_2/(\text{Bu}_3\text{SnO})_2$	$\phi\text{SeOSnBu}_3$
$\phi\text{Se}-\text{N-PSS}$	N-PSS

Cont.

A seguir são apresentados vários métodos para a preparação de α -selenocetonas, os quais podem ser catalogados basicamente como:

1. Reações diretas de cetonas com reagentes arilselênio
2. Reações envolvendo enolatos de cetonas.

2.1. REAÇÕES DIRETAS DE CETONAS COM REAGENTES DE ARILSELENO

O primeiro relato sobre a preparação de α -selenocetonas citado na literatura foi feito por RHEINBOLDT e PERRIER¹². Esse método consiste na reação direta de acetona com tiocianato de arilselênio, fornecendo o produto em rendimento quantitativo (Eq. 5).

Muitos anos depois SHARPLESS e col.¹³, prepararam uma série de α -selenocetonas empregando reagentes de selênio eletrofílicos (ϕSeCl e ϕSeBr) (Eq. 6).

Cloreto de fenilselenenila (ϕSeCl) tornou-se o reagente mais utilizado para a selenilação direta de cetonas. Brometo de fenilselenenila (ϕSeBr) é menos usado, porque pode atuar como agente halogenante do substrato, enquanto disseleneto de difenila não apresenta reatividade perante cetonas¹².

No entanto, SONODA e col.¹⁴ prepararam α -selenocetonas, com rendimentos de moderados a altos, reagindo cetonas com disseleneto de difenila em presença de dióxido de selênio e de quantidade catalítica de ácido sulfúrico (Eq. 7).

Na ausência de H_2SO_4 a reação não se processa. O possível mecanismo para esta reação é mostrado a seguir¹⁴:

12.

A necessidade de condições ácidas para a reação sugere o ataque do cátion fenilselenenila (ϕSe^+) à forma enólica da cetona. A geração do cátion fenilselenenila pela oxidação de disseleneto de difenila pode iniciar-se com a protonação do dióxido de selênio.

Então, uma clivagem oxidativa do disseleneto de difenila deve seguir concomitantemente à mudança no estado de oxidação do selênio de Se(IV) do dióxido de selênio para Se(II) . O último pode sofrer desproporcionamento para Se(IV) e Se(0) .

α -Selenenilação de cetonas a partir de disseleneto de difenila pode ser realizada também via eletrólise em presença do brometo de tetraetilamônio e brometo de magnésio em solventes polares (MeOH , AcOH , MeCN) (Eq. 8)¹⁵.

Este método dispensa o uso de bases fortes e reagentes ativados (ϕSeX). Em alguns casos foi necessária a presença de pequenas quantidades de H_2SO_4 de modo a fa-

vorecer a selenenilação de cetonas menos enolizáveis. O brometo de selenenila foi gerado "in situ" pela reação de disseleneto de difenila com os íons brometo ou bromônio provindos da eletrólise, atacando então imediatamente o enol do composto carbonílico. O sal de magnésio atua como fonte de íon brometo e como catalisador da enolização.

Cloreto de fenilselenenila ligado em polímeros¹⁶ tem sido também utilizado para α -selenenilação de cetonas, tendo como maior vantagem evitar as dificuldades inerentes a odor e toxicidade dos compostos de selênio de baixo peso molecular (Eq. 9).

O polímero mais usado normalmente é o poliestireno. A introdução de um grupo piridilselênio¹⁷ na posição α de cetonas também é possível em bons rendimentos, pela reação com brometo de 2-piridilselenenila, preparado "in situ" a partir de disseleneto de 2,2'-dipiridila e bromo, sob condições ácidas (Eq. 10).

Este método é particularmente atraente devido ao grupo piridil-selênio ser melhor grupo de partida que o grupo fenil-selênio na eliminação de selenóxido.

2.2. REAÇÕES ENVOLVENDO ENOLATOS DE CETONAS

O método de selenenilação direta examinado acima é particularmente apropriado para cetonas não sensíveis ao meio ácido gerado durante a reação.

Para cetonas sensíveis a ácidos REICH¹⁸ desenvolveu um método utilizando condições básicas. Para isto utilizou enolatos de lítio de cetonas, os quais reagem rapidamente e em condições bastante suaves com haletos de fenil-selenenila (Eq. 11).

15.

Este procedimento fornece altos rendimentos no caso de cetonas cíclicas de cinco, seis, sete e oito membros. Cetonas β -dicarbonílicas também podem ser α -selene-niladas por meio deste método.

α -Fenilselenocetonas foram preparadas também capturando-se com ϕSeBr , enolatos de cobre gerados pela adição de cupratos de lítio a enonas (Eq. 12)¹⁹.

Método semelhante emprega reagentes de Grignard em presença de sais de cobre (Eq. 13)²⁰.

16.

Trifluoroacetato de benzenoselenenila adiciona-se rapidamente a acetilenos, formando selenenilvinilêteres. Subsequente hidrólise com hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio em etanol fornece a α -fenilselenocetona (Eq. 14)²¹.

Enolatos cinéticos de cetonas assimétricas permitem introduzir o grupo fenilselênio na posição menos substituída, usualmente com grande regiosseletividade. Enolatos derivados das enonas geralmente reagem no carbono α (Eq. 15)^{22,23}.

Em casos onde a posição α não está disponível para reação, a γ -selenenilação é possível (Eq. 16)²⁴.

17.

Nos casos onde o dienolato incorpora uma dupla exocíclica, γ -selenenilação é a forma preferida, enquanto dienolatos possuindo uma dupla endocíclica fornecem exclusivamente o derivado α .

Metilcetonas podem ser α -seleneniladas intramolecularmente utilizando-se bases fracas como piridina ou trietilamina (Eq. 17)²⁵.

LIOTTA e colaboradores descrevem um método alternativo envolvendo a reação de um enolato de lítio com selênio metálico. O íon selenolato formado é alquilado em seguida (Eq. 18)²⁶.

Além dos altos rendimentos, este método apresenta a vantagem do custo operacional, em reações de moderada ou larga escala, bem inferior ao dos reagentes de selenenila ϕSeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Se}\phi$).

Outros métodos, além da desprotonação de cetonas, podem ser empregados para a obtenção de α -selenocetonas²⁷. α -Fenilselenuoctatrienona foi preparada pelo tratamento do epóxido do ciclooctatetraeno com LDA e posterior adição de ϕSeBr , porém a reação análoga com ϕSeCl fornece fenil-selenuoacetofenona, possivelmente pelo tautomerismo de valência mostrado a seguir (Esquema 2).

ESQUEMA 2

O-enolatos de Zircônio ou Alumínio foram também empregados para a obtenção de α -(fenilselenenil)cetonas, a partir de enonas, em bons rendimentos. Em ambos os casos níquel ou alumínio são usados como catalisadores (Eq. 19)²⁸.

Nestas reações os enolatos de alumínio mostraram ser menos reativos que os enolatos de Zircônio (Eq. 20).

REICH & RENGA²⁹ propuseram um método que utiliza N,N-dialquilbenzenosselenamidas. Estas se adicionam conjugativamente a enonas, sendo que a formação de α-selenocetona ocorre possivelmente através de uma α-selenenilação intramolecular, conforme mostrado no Esquema 3.

ESQUEMA 3

R = CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂

Conversão de enonas aos derivados α -fenil seleno substituídos, correspondentes é possível tratando-se as mesmas com ϕSeCl e piridina³⁰. A reação provavelmente ocorre via um enolato intermediário (Eq. 21).

A reação de selenofosforanas³¹ com cetonas, sob condições usuais, produz, ao invés dos selenetos vinílicos esperados via reação de Wittig, as α -fenilselenocetonas correspondentes, em alto rendimento, ao lado do sal de fosfônio livre de selênio. Tal resultado é explicado através de um ataque nucleofílico do enolato (gerado por troca protônica entre a cetona e a selenofosforana no átomo de selênio) (Esquema 4).

ESQUEMA 4

α -Fenilselenenilação de cetonas também foi efetuada por reação dos ésteres enólicos de silício correspondentes com cloreto de fenilselenenila, em condições muito suaves³²: o exemplo seguinte é ilustrativo (Eq. 22).

Inserção de diazometano³³ na ligação acil-selênio de selenoésteres, catalisada por cobre ou iodeto cuproso, leva à formação de α -selenocetonas em rendimentos moderados. Os selenoésteres são facilmente obtidos a partir de ácidos carboxílicos.

Uma explicação satisfatória para o mecanismo desta reação invoca a formação inicial de um intermediário tetraédrico, o qual pode se rearranjar para a α -fenilseleno metil cetona, ou se decompor num sal de diazônio e ânion selenolato (ϕSe^-). No último passo, um deslocamento nucleofílico do nitrogênio pelo ânion completa a sequência (Esquema 5)³³.

ESQUEMA 5

α -Diazocetonas³⁴ reagem com derivados de selenenila, ocorrendo a inserção formal de um carbeno $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{C}-\text{C}: \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$ na ligação ϕSeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOCH}_3, \text{SCN}$) (Eq. 23).

α -Selenocetonas também podem ser obtidas facilmente a partir de fenilseleno-acetaldeído pela adição de reagentes de Grignard³⁵, seguida de oxidação.

Este método possibilita que haletos primários sejam homologados de 2 átomos de carbono formando fenil-selenocetonas (Eq. 24).

[O] = D.D.Q. = 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona $\text{NCS}/(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{Et}_3\text{N}$
 NCS = N-clorosuccinimida.

2.3. PROPRIEDADES DAS α -SELENOCETONAS

Nesta seção serão apresentadas as aplicações sintéticas mais importantes das α -selenocetonas.

A aplicação mais importante das α -selenocetonas é a sua conversão em cetonas α,β -insaturadas.

A dupla ligação é gerada tratando-se as α -selenocetonas com agentes oxidantes, ocorrendo então a eliminação de ácido selenenínico (ϕSeOH) (Eq. 25).

Os reagentes oxidantes mais usados são citados na Tabela 2.

TABELA 2 - Reagentes para oxidação de selenetos a selenóxidos¹¹.

REAGENTE
H_2O_2
O_3

(CONTINUAÇÃO - TABELA 2)

REAGENTE
NaIO ₄
AcOOH
m-CPBA
NBS ou NCS
t-BuOCl
t-BuOOH
t-BuOOH-Al ₂ O ₃
TsNClNa
φSO ₂ N(O)CHAr

A escolha do agente oxidante depende da natureza do substrato; na maioria das vezes a oxidação ocorre a baixa temperatura.

A fragmentação de selenóxidos³⁶, é um processo de eliminação syn e, em sistemas acíclicos, o produto é na maioria das vezes a olefina de geometria E. Este fato pode ser entendido como uma consequência das interações estêricas nos estados de transição propostos a seguir (Esquema 6).

ESQUEMA 6

Na maioria dos sistemas cíclicos a geometria cis é produzida. No entanto, evidentemente, a geometria da dupla ligação é determinada pelos efeitos conformationais do anel.

A transformação de α-fenilselenocetonas em selenetos alílicos, via migração do grupo fenilselênio pelo tratamento com trimetilsililmetil-lítio e subsequente reação com cloreto de estanho (II), foi efetuada por ITOH³⁶ e colaboradores. Os rendimentos foram moderados (Eq. 26).

Esta transformação envolve uma reação de olefinação de Peterson.

A sequência selenilação - desselenilação de cetonas tem encontrado larga aplicação na síntese de produtos naturais. Nos últimos anos 3 livros dedicaram largo espaço a esse assunto^{4,11,37}. Portanto, não comentaremos neste trabalho as aplicações dessa reação na síntese de produtos naturais.

III. α -HALOCETONAS

α -HALOCETONAS

Muito trabalho tem sido devotado à síntese de α -halocetonas.

Conforme veremos mais tarde, um dos produtos em que as α -telurocetonas podem ser transformadas são α -halocetonas. Em vista disso, discutiremos a seguir os métodos conhecidos para a preparação desses intermediários.

Uma das reações colaterais que ocorrem na preparação de diazocetonas³⁸ é a formação de α -halometilcetonas (Esquema 7).

ESQUEMA 7

A última reação pode adquirir importância preparativa para a obtenção de α -clorocetonas, se a diazocetona for tratada com cloreto de hidrogênio.

Outro método muito semelhante foi desenvolvido por Van ATTA³⁹, utilizando cloreto de acetila a diazo metano. A diazocetona intermediária é diretamente convertida à monocloroacetona pelo tratamento com cloreto de hidrogênio anidro (Eq. 27).

Este método tem a vantagem de não proporcionar a formação de compostos policlorados e de cloro arilcetonas.

Utilizando reagentes de cádmio, CASON⁴⁰ preparou α-clorocetonas em rendimentos moderados. O processo consiste na reação de cloreto de α-cloro-acetila com reagentes de dialquil cádmio. O solvente utilizado é fator preponderante para a obtenção de maiores rendimentos. Os rendimentos, muito baixos usando-se éter como solvente, aumentam consideravelmente empregando-se benzeno (Eq. 28).

Um procedimento simples para a síntese regiospecífica de bromometil e clorometilcetonas, envolvendo a

halogenação de morfolino enaminas derivadas de metil cetonas assimétricas foi descrito por CARLSON⁴¹. Pela desprotonação regioseletiva dos sais de amônio correspondentes, misturas de enaminas tautoméricas foram transformadas no isômero com a dupla ligação terminal. Este isômero, por tratamento com halogênios (Cl_2 , Br_2) a baixa temperatura, seguido de hidrólise a temperatura ambiente, forneceu a α -halometilcetona desejada (Esquema 8).

ESQUEMA 8

Compostos α -haloalquil-lítio⁴² são reagentes sintéticos valiosos para as sínteses regioespecíficas de compostos halogenados.

Os derivados de α -halometil-lítio reagem com ésteres fornecendo α -halometilcetonas (Eq. 29).

O monohalometil-lítio (XCH_2Li) é preparado pela troca bromo-lítio do bromo-halometano correspondente com sec-butil-lítio. A presença de um equivalente de LiBr é necessária para estabilizar o carbenóide gerado (Eq. 30).

A pirólise de derivados de α -sulfinila⁴³ tem tido ampla aplicação em síntese orgânica, como fonte de dupla ligação C=C. Reação de aldeídos com o derivado de lítio de cloro metil fenil sulfóxido em THF fornece o β -hidróxi- α -clorosulfóxido sob forma de um sólido cristalino. A pirólise deste último por aquecimento em xileno a refluxo leva à correspondente α -clorometilcetona, em altos rendimentos (Eq. 31).

β -Alcoxi ou sililoxi⁴⁴ α, α -dicloro carbenóides, estáveis a baixa temperatura (-100°C), sofrem rápida decomposição a temperaturas mais altas, ocorrendo α -eliminação de LiCl. Segue então migração de um grupo do carbono alcoxílico para o centro carbenóide, formando-se alquil (ou trimetilsilil) α -clorovinil éteres. Os derivados sililados são posteriormente clivados por um excesso de alquil-lítio formando enolatos e, por hidrólise sucessiva, as α -halocetonas respectivas (Esquema 9).

ESQUEMA 9

PIRILLO e col.⁴⁵ prepararam α -halocetonas, tratando β -cetoésteres com cloreto de sulfurila (Eq.32).

Outro método de preparação de α -clorometil cetonas, semelhante ao precedente, se baseia na cloração de metil β -cetoésteres⁴⁶ com cloreto de sulfurila, a temperatura ambiente. Os α -cloro- β -cetoésteres são obtidos em altos rendimentos e livres de produtos secundários (produtos policlorados). Esses intermediários são subsequentemente descarboximetilados por tratamento com ácido sulfúrico 50% (Esquema 10).

ESQUEMA 10

No item "Discussão dos Resultados" apresentaremos um novo método de síntese de α -halocetonas a partir de α -telurocetonas.

IV. 1-HALO, 1-SELENO ALCANOS

PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES

1-HALO, 1-SELENO ALCANOS

4.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

1-Halo, 1-seleno alcanos apresentam potencial sintético conforme veremos mais adiante. Como um dos objetivos de nosso trabalho é o estudo da adição de brometo de hidrogênio a selenetos vinílicos, o que pode levar a 1-halo, 1-(fenilseleno)alcanos, discutiremos a seguir os métodos descritos na literatura para sua preparação.

1-Halo, 1-seleno alcanos podem ser preparados, em ótimo rendimento, pela adição de cloreto ou brometo de hidrogênio a selenetos vinílicos⁴⁷, em benzeno como solvente (Eq. 33).

Estes derivados de selênio são pouco estáveis, sendo que sua purificação por destilação ou cromatografia é inviável, resultando em completa decomposição.

Os derivados clorados são estáveis a 0°C por um período de aproximadamente um mês. Já os análogos de bromo, especialmente aqueles com R^1 e R^2 = alquil, são menos estáveis.

Em outra metodologia⁴⁷ desenvolvida para a obtenção dos 1-halo, 1-seleno alcanos, uma mistura de um aldeído e selenofenol (RSeH) foi tratada com uma solução de brometo de hidrogênio em benzeno, na presença de cloreto de cálcio anidro (Eq. 34).

O-(trimetilsilil)monoselenoacetal⁴⁸ reage com cloreto ou brometo de hidrogênio anidro em diclorometano, fornecendo 1-halo, 1-seleno alcanos (Eq. 35).

1-Bromo, 1-(fenilselênio)metano⁴⁹ foi preparado pela reação de ϕSeNa com 1,1-dibromometano. O rendimento foi de 50% devido à formação de produto secundário, mesmo efetuando-se a reação em excesso de dihaleto (Esquema 11).

ESQUEMA 11

Outro método para a preparação de 1-halo, 1-selênio alcanos consiste na reação de brometo de fenilselênio com um diazoalcano⁵⁰ apropriado. Altos rendimentos dos produtos desejados foram obtidos (Eq. 36).

A inserção na ligação selênio-halogênio com diazoetano foi efetuada a 0°C, enquanto diazometano requer baixas temperaturas (-78°C). Temperaturas mais elevadas favorecem a formação do derivado disselenilado, como produto secundário.

Estes resultados estão mais de acordo com um mecanismo nucleofílico do que "via" carbeno.

A baixas temperaturas o diazometano ataca preferencialmente o selênio, e o brometo torna-se o grupo de partida. Abaixo mostramos o mecanismo proposto para a reação (Esquema 12).

ESQUEMA 12

A temperatura mais alta o ataque se torna menos seletivo, ocorrendo substituição quer do bromo, quer do selênio. No último caso forma-se disseleneto como intermediário, ocorrendo em seguida uma inserção de metileno na ligação Se-Se⁵⁰ (Esquema 13).

ESQUEMA 13

O uso de condições de transferência de fase⁵¹ permite a preparação de 1-halo, 1-seleno metano sob condições de reação muito suaves.

Tratamento de uma solução de disseleneto de difenila em dicloro ou dibromo metano com uma solução aquosa de NaOH 50% contendo quantidade catalítica de cloreto de trietilbenzilamônio (TEBA) leva ao produto desejado. A presença do catalisador é indispensável para o sucesso da reação (Eq. 37).

Deve-se assinalar que se for usado THF como solvente, misturas de produtos mono e dissustituídos são formadas (Eq. 38).

4.2. APLICAÇÕES DE 1-HALO, 1-SELENO ALCANOS

Os 1-halo, 1-seleno alcanos apresentam potencialidades sintéticas, conforme veremos a seguir. Suas aplicações

cações são, no entanto, ainda bastante limitadas.

Uma das aplicações desses intermediários é a preparação de sais de selenofosfônio pela reação de trifenilfosfina com 1-bromo, 1-fenilseleno alcanos⁴⁹ (Eq. 39).

Tratamento desses sais de fosfônio com uma base e posterior reação com aldeídos, permite a obtenção de selenetos vinílicos^{49,51} (Eq. 40).

Outro uso de 1-halo, 1-(fenilseleno)alcanos, desenvolvido em nosso laboratório, foi a alquilação de éteres enólicos de silício de cetonas catalisada por ácidos de Lewis (Eq. 41)⁵.

1-Halo, 1-seleno alcanos, quando tratados com amidas [dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA)],

43.

são convertidos em selenetos vinílicos⁹, em rendimentos moderados (Eq. 42).

No entanto, quando tratados com trietilamina, um reagente conhecido pela sua aptidão em efetuar eliminação β , nada acontece.

Uma outra aplicação sintética dos 1-halo, 1-seleno alcanos é sua conversão em aldeídos ou α -selenofenil aldeídos por meio da reação de solvólise em DMSO, dependendo a obtenção de cada composto do tempo de reação usado (Eq.43)⁹.

R = C₆H₅, CH₃

V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. REAÇÃO DIRETA DE CETONAS COM ArTeCl_3

No trabalho anteriormente mencionado, a reação direta entre trihaletos de aril telúrio e cetonas se limitava a acetona e acetofenona².

No presente trabalho estendemos esta reação a uma série de cetonas, a saber: acetona, pinacolona, acetofenona, ciclohexanona, ciclopentanona, 2-metil-ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, diisopropilcetona, 2,4-pentanediona e 2,6-dimetil-ciclohexanona, modificando o método original que empregava excesso da cetona sem solvente e quantidades estequiométricas dos reagentes (Eq. 44).

Desse modo obtivemos os produtos desejados, sendo que em alguns casos a reação necessitou de um tem-

po prolongado para se completar (72 horas no caso da pinacolo na e da ciclohexanona).

Presume-se que a reação ocorra através de um ataque nucleofílico da forma enólica da cetona ao tricloreto de *p*-metoxifenil telúrio, liberando HCl, conforme mostrado no Esquema 14.

ESQUEMA 14

O isolamento dos produtos foi efetuado por lavagem com metanol/água (1:1), a fim de hidrolisar o trichloreto de ariltelúrio não reagido, o que forma um oxichloreto insolúvel, tanto em água quanto no solvente orgânico. Após o tratamento usual da fase orgânica o resíduo foi purificado por cromatografia em gel de sílica eluindo-se com éter etílico, seguida por eluição com clorofórmio. As impurezas observadas foram parte da cetona que não reagiu e telúrio elementar.

A seguir o óleo obtido foi recristalizado de clorofórmio/éter de petróleo. Em alguns casos foi necessário deixar o sistema no refrigerador por alguns dias de modo a se obter produto cristalino.

As α -diclorotelurocetonas são sólidos cristalinos incolores, solúveis a frio em uma série de solventes⁵², tais como: acetona, benzeno, clorofórmio e acetato de etila; solúveis a quente em etanol, metanol, ácido acético glacial e tetracloreto de carbono, pouco solúveis em éter etílico e sulfeto de carbono e insolúveis em éter de petróleo. As mesmas são razoavelmente estáveis à luz e ao calor.

Observamos que quando expostas à luz do dia ou a outra fonte luminosa ocorre considerável decomposição em poucos dias, com liberação de telúrio elementar; aquecimento a temperaturas elevadas provoca sua decomposição, conforme veremos mais adiante.

Ressaltamos que somente tricloreto de ariltelúrio se mostraram reativos perante cetonas. Isto, provavelmente, devido à maior reatividade dos tricloreto de aril-telúrio quando comparados com os respectivos tribrometos e triiodetos, devido à diminuição no caráter eletrofílico do fragmento positivo $(ArTeX_2)^+$, quando cloro é substituído por bromo ou iodo².

Neste trabalho foi utilizado apenas o tri cloreto de p-metoxifenil telúrio, em vista da maior facilidade de identificação dos produtos por RMN no caso de um grupo aro mático para-substituído.

Algumas cetonas não reagiram com tricloreto de p-metoxifenil telúrio. Essas cetonas foram a diisopropilcetona, a 2,4-pentanodiona e a 2,6-dimetil ciclohexanona.

Resultado análogo foi obtido por ENGMAN em seu estudo sobre a reação de cetonas com tricloreto de fenilselênio⁵³. No caso da 2,4-pentanodiona podemos supor uma instabilidade pronunciada do produto, à semelhança dos compostos análogos de selênio⁶²; e no caso da 2,6-dimetil ciclohexanona e diisopropilcetona um impedimento estérico ao ataque da forma enólica ao tricloreto de p-metoxifenil telúrio. No caso da 2-metil ciclohexanona, observamos o ataque apenas à posição menos impedida, o que indica a elevada seletividade desta reação.

5.2. REAÇÃO DE ETÉRES ENÓLICOS DE SILÍCIO DE CETONAS COM ArTeCl_3

Em vista do tempo prolongado de reação observado no método anterior, decidimos efetuar a reação com éteres de silício, uma vez que todo o substrato se encontra-

49.

ria na forma enólica, não necessitando o deslocamento do equilíbrio para a forma enólica, conforme sugerido anteriormente.

Os éteres enólicos de silício de cetonas utilizados foram preparadas pelo método descrito por DUBOUDIN⁶⁴, o qual trata cetonas com trietilamina e cloreto de trimetil-silano em presença de iodeto de sódio, usando como solvente acetonitrila. A reação se completou em 15 minutos a temperatura ambiente (Eq. 45).

Utilizando a metodologia acima descrita preparamos uma série de éteres enólicos de silício derivados de cetonas conforme Tabela 3 (ver parte experimental).

Reação de tricloreto de p-metoxifeniltelúrio com os éteres enólicos de silício de cetonas em meio neutro, utilizando benzeno como solvente a refluxo, levou à formação de α -diclorotelurocetonas em alto rendimento e num tempo de reação menor do que o observado no método anterior. Um possível mecanismo para essa transformação é mostrado no Esquema 15.

ESQUEMA 15

A purificação dos produtos foi efetuada de maneira análoga à descrita no método anterior. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 4 (ver parte experimental).

De modo análogo ao descrito para a reação direta entre cetonas e tricloreto de *p*-metoxifeniltelúrio, os éteres enólicos de silício da diisopropilcetona, 2,4-pentano-diona e 2,6-dimetil ciclohexanona não fornecem os produtos esperados. No caso do éter enólico de silício da 2-metil ciclohexanona (o produto preponderante é o termodinâmico, ~ 90%), observamos a formação do produto contrário ao esperado, conforme podemos ver no Esquema 16.

Isto possivelmente explica a formação do produto menos impedido.

As maiores vantagens do uso de éteres en $\bar{o}$ licos de silício para a preparação de α -dicloro telurocetonas, em relação à metodologia de reação direta com cetonas, foram, em alguns casos, maiores rendimentos e menor tempo de reação,

tornando esta última metodologia atraente do ponto de vista sintético.

5.3. HALOGENÓLISE DE α -DICLOROTELUROCETONAS

É sabido que a ligação C-Te pode ser clivada por halogenólise levando à formação de derivados halogenados livres de telúrio^{55,56,57}.

Aproveitando tal propriedade efetuamos uma série de halogenólises de α -diclorotelurocetonas, com o objetivo de preparar as α -halocetonas correspondentes. Utilizamos como reagente soluções de cloro e bromo em diclorometano, a temperatura ambiente (Eq. 46).

Cloreto de sulfurila também foi utilizado para a halogenólise, mas apenas em alguns casos, não tendo sido feito um estudo sistemático. Os resultados, porém, mostraram-se positivos.

O tempo médio de reação foi de 5 minutos, havendo neste ínterim a precipitação de trihaleteto de p-metoxi fenil telúrio, o qual foi separado por filtração em funil de Büchner.

Embora não disponhamos de dados concretos, sugerimos que essa transformação se processe pelo mecanismo mostrado no Esquema 17.

ESQUEMA 17

O composto de telúrio (IV) (α -diclorotelu-
rocetona) reagiria com halogênio formando uma espécie instã-

vel de telúrio (VI), a qual se decomporia, levando aos produtos indicados, apresentando o telúrio novamente número de oxidação IV, que é o mais comumente observado nos compostos desse elemento. Fatores termodinâmicos governariam essa transformação.

Em apoio ao mecanismo proposto, podemos citar a formação de misturas de α -cloro e α -bromo cetonas quando as α -diclorotelurocetonas foram tratadas com bromo. Com relação aos trihaletos de *p*-metoxifenil telúrio, não foi possível identificar inequivocamente a existência de mistura, embora o produto da reação com bromo apresente uma coloração amarela mais clara do que as dos trihaletos de ariltelúrio, sugerindo mistura de produtos clorados e bromados. Por outro lado, a insolubilidade dos tribrometos de ariltelúrio nos solventes comumente usados para ressonância magnética nuclear nos impediu o uso dessa técnica. No entanto, a transformação de trihaletos de ariltelúrio em tetrahaloarilteluratos⁶⁶, compostos mais solúveis, foi facilmente efetuada. Infelizmente os dados de ¹HRMN da mistura de sais complexos não foram suficientes para chegarmos a uma conclusão.

Finalmente cabe ressaltar que quando a reação não é efetuada cuidadosamente, e a quantidade de halogênio utilizada é maior do que a estequiométrica, ocorre formação de subprodutos cetônicos polihalogenados de difícil separação. Ocorre também a formação de produtos de clivagem da

55.

ligação Te-C dos subprodutos aromáticos, bem como halogenação do anel aromático dos produtos das reações de clivagem, agindo, provavelmente, os trihaletos de ariltelúrio como ácidos de Lewis (Eq. 47).

Os rendimentos e a pureza cromatográfica das α -halocetonas formadas estão indicadas na Tabela 5 (ver parte experimental).

5.4. PIRÓLISE DE α -DICLOROTELUROCETONAS

Conforme já mencionado, à temperatura ambiente as α -diclorotelurocetonas são estáveis, mas quando submetidas a temperaturas elevadas, decompõem-se fornecendo α -clorocetonas (Eq. 48).

Em vista dos resultados das halogenólises, que levam aos mesmos produtos da pirólise, mas em condições muito mais suaves, esta reação foi efetuada com um único composto. No entanto, este resultado foi significativo e sugere maiores estudos.

Aqui provavelmente ocorre um rearranjo, cujo mecanismo não podemos determinar, formando-se como subprodutos p-cloroanisol e bis(p-metoxifenil-ditelureto).

Os resultados comentados nesta seção mostram que as α -diclorotelurocetonas apresentam potencialidades sintéticas, as quais pretendemos investigar mais detalhadamente no futuro.

5.5. ADIÇÃO DE SELENOFENOL A ACETILENOS

A adição de selenofenol a acetilenos tem sido investigada com o objetivo principal de obter selenetos vinílicos com configuração definida.

As reações de selenofenol com acetilenos aromáticos têm se limitado ao uso do fenilacetileno. Neste estudo utilizaremos uma série de acetilenos aromáticos p-substituídos, visando à obtenção de selenetos vinílicos aromáticos p-substituídos, utilizados em estudo comentado mais adiante.

A regio e estereoquímica dos produtos da reação de adição de selenofenol a acetilenos dependerá sobretudo das condições de reação empregadas. Duas metodologias têm sido empregadas⁵⁸: reação de adição de selenofenol puro a acetilenos e reação de selenofenol a acetilenos sob condições básicas em um solvente apropriado. Discutiremos somente a metodologia que utiliza adição direta de selenofenol puro a acetilenos, por ser esta, a nosso ver, mais simples, rápida e ir diretamente de encontro ao nosso objetivo, que é a preparação de selenetos vinílicos com estereo e regioquímica definidas.

Os acetilenos por nós utilizados foram preparados a partir de acetofenonas *p*-substituídas por uma adaptação do método empregado por DEHMLOW⁵⁹ na preparação de acetilenos (Eq. 49).

R = H, CH₃, C₂H₅O-, Cl, Br

Para a preparação dos selenetos vinílicos utilizamos o procedimento descrito⁵⁰, que consiste na adição de selenofenol puro, gota a gota, ao acetileno. Em todos os casos observou-se reação exotérmica imediata (Eq. 50).

A mistura reacional foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente e então recristalizou-se o produto de etanol.

Os rendimentos e dados físicos dos produtos obtidos encontram-se na Tabela 6 (ver parte experimental).

O mecanismo mais provável para explicar a formação do produto com configuração Z é mostrado no Esq. 18⁶¹.

ESQUEMA 18

A estereoquímica dos selenetos dissustituídos pode ser determinada por $^1\text{HRMN}$ ⁶⁵.

5.5. ADIÇÃO DE HBr A SELENETOS VINÍLICOS — 1-BROMO, 1-(FENILSELENO)ALCANOS

Há vários anos foi descrito que a reação entre selenetos vinílicos alquílicos e brometo de hidrogênio em benzeno, leva a 1-bromo, 1-selenoalcanos (Eq. 51).

Esse resultado pode ser interpretado como o resultado da formação de um íon de carbênio estabilizado por selênio, o que levaria à formação exclusiva do produto indicado na equação 51. O efeito indutivo +I do grupamento R, alquila, impediria a formação do íon de carbênio na posição 2, evitando assim a formação de mistura de produtos.

No caso do grupamento R ser aromático, podemos prever a formação de mistura de produtos, uma vez que o anel aromático também pode estabilizar cargas positivas. Como muito pouco é conhecido sobre a capacidade do selênio em esta

bilizar íons de carbênio em α^{64} , decidimos estudar sistematicamente a adição de brometo de hidrogênio a selenetos vinílicos aromáticos, contendo diferentes substituintes no anel, uma vez que resultados preliminares indicavam que o selênio possui uma capacidade maior do que o grupo fenila em estabilizar cargas positivas⁵⁸. Essa indicação foi obtida quando se formou apenas o 1-bromo, 1-(fenilselênio), 2-feniletano na reação entre 1-(fenilselênio), 2-fenileteno com HBr, não tendo sido detectado o outro possível regioisômero (Esquema 19).

ESQUEMA 19

Neste trabalho a reação foi efetuada em benzeno saturado com brometo de hidrogênio, contendo pequena quantidade de ácido acético para aumentar a polaridade do

meio. A mistura foi mantida a 0°C por 1 hora e a seguir diluída com éter etílico e lavada com água gelada. Evaporação do solvente forneceu os 1-bromo, 1-(fenilselênio)alcenos, os quais não foram purificados, em virtude de sua labilidade térmica (Eq. 52).

Os mesmos foram identificados por seus espectros de ^1H e ^{13}C RMN, que indicavam um razoável grau de pureza dos produtos.

No caso do grupo aromático ser o *p*-etoxifenila, não foi obtido o 1-bromo, 1-(fenilselênio)alceno esperado, possivelmente em virtude do grupo *p*-etoxifenila ser capaz de estabilizar íons de carbênio com maior eficiência do que o selênio. Não foi possível identificar o produto dessa reação, o qual se mostrou extremamente instável. Apenas foi possível observar que toda a olefina foi consumida.

Em conclusão, podemos dizer que o selênio tem uma capacidade de estabilização de íons de carbênio maior que a dos grupos arila em pauta, com exceção do grupo

p-etoxifenila, e que a adição de brometo de hidrogênio a selenetos vinílicos é um bom método de preparação de 1-bromo, 1-(fenilseleno), 2-ariletanos, nos casos considerados.

Os compostos preparados encontram-se na Tabela 7 (ver parte experimental). Os dados espectrais serão discutidos no próximo capítulo.

5.7. SOLVÓLISE DE 1-BROMO, 1-(FENILSELENO)ALCANOS

É conhecido que 1-bromo, 1-(fenilseleno) alcanos reagem com dimetilsulfóxido (DMSO) à temperatura ambiente, fornecendo aldeídos e brometo de fenilselenila, o qual pode reagir com o aldeído, levando a α -fenilseleno aldeídos (Eq.53)⁹.

O mecanismo mostrado no Esquema 20 foi sugerido para explicar esses resultados⁹.

ESQUEMA 20

A solvólise dos 1-bromo, 1-(fenilseleno), 2-arylalcanos foi efetuada, levando aos α -(fenilseleno)aldeídos. Não foi possível isolar os aldeídos livres de selênio, possivelmente devido à facilidade de enolização dos aldeídos benzílicos intermediários. Os α -(fenilseleno)aldeídos se mostraram extremamente instáveis, sendo purificados por cromatografia relâmpago (Eq. 54).

64.

Esses resultados constituem prova adicional da estrutura dos produtos de adição de brometo de hidrogênio aos selenetos vinílicos aromáticos.

Na Tabela 8 (ver parte experimental) encontram-se nos resultados obtidos.

VI. DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

Neste capítulo discutiremos os dados espectrais dos compostos obtidos, com o objetivo de utilizá-los prioritariamente para fins de identificação. Em alguns casos procuramos interpretar esses dados em termos da estrutura dos compostos considerados, procurando uma explicação para os mesmos. Salientamos, no entanto, que conclusões mais seguras irão requerer estudos mais apurados, os quais estão planejados para um trabalho posterior.

6.1. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DAS α -DICLOROTELUROCETONAS

Até o presente, pouca atenção foi dada aos compostos α -teluro carbonílicos e nenhum estudo sobre a ressonância magnética de ^1H dos mesmos consta na literatura.

No intuito de contribuir para que essa lacuna seja preenchida, comentaremos os espectros de RMN de ^1H das α -dicloroteluro cetonas por nós preparadas, comparando-os com os dados de RMN de ^1H de cetonas não substituídas e das

substituídas por um grupo selenofenila. Cabe lembrar que as cetonas utilizadas em nosso estudo foram: acetona, acetofenona, pinacolona, ciclopentanona, ciclohexanona, 2-metil-ciclohexanona, cicloheptanona e trans-2-decalona.

Quando no carbono α à carbonila ocorre substituição de um hidrogênio por um grupo selenofenila, os prótons metilênicos e metínicos são deslocados para campo mais baixo, evidenciando um efeito de desblindagem causado pelo grupo selenofenila. Essa desproteção é devida possivelmente à anisotropia do grupo selenofenila, causando o aparecimento dos sinais correspondentes aos prótons metilênicos e metínicos na região do espectro entre 2,13 e 4,05 ppm, conforme mostrado na Tabela 9.

Nas cetonas não substituídas os sinais correspondentes aos prótons metílicos e metilênicos, tanto dos alifáticos acíclicos como cíclicos, aparecem na região entre 2,1 e 2,3 δ ; na aromática o sinal ocorre a $\sim \delta$ 2,6.

TABELA 9 - Deslocamento químico dos prótons ligados ao carbono α de α -fenilselenocetonas⁶⁷.

COMPOSTO	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$
1.		3,5
2.		4,05
3.	3,5-3,8	
4.	3,6-3,9	
5.	3,69	

Nos casos em que o hidrogênio em α à carbonila das cetonas é substituído pelo grupo telurofenila também é observado um efeito de desblindagem, conforme observado na Tabela 10⁶⁸. Esse efeito também pode ser atribuído à anisotropia do grupo telurofenila.

TABELA 10 - Deslocamento químico dos prótons ligados ao carbono α de α -feniltelurocetonas⁶⁸.

COMPOSTO	$\delta(\text{CH}_2)$
1.	3,54
2.	3,83
3.	4,12

Quando o hidrogênio em α à carbonila é substituído pelo grupo ArTeCl_2 ocorre desproteção bem mais acentuada dos prótons metilênicos e metínicos, conforme mostrado na Tabela 11.

TABELA 11 - Deslocamento químico dos prótons ligados ao carbono α de α -dicloroarilteluro cetonas

COMPOSTO	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$
1.		4,76
2.		4,97
3.		5,37
4.	4,63	
5.	4,80	
6.	4,94	
7.	4,95	
8.	5,05	

Esse efeito de desproteção adicional deve ser atribuído à eletronegatividade dos átomos de cloro ligados ao telúrio.

6.2. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DAS α -DICLOROTELUROCETONAS

Nos últimos anos tem aumentado o uso da ressonância magnética nuclear de ^{125}Te para a caracterização de compostos orgânicos de telúrio⁶⁹. No entanto, estudos sistemáticos de ressonância nuclear de ^{13}C desses compostos têm recebido pouca atenção.

A seguir comentaremos a influência do grupo ArTeCl_2 no deslocamento químico do carbono em α à carbonila e do carbono carbonílico, bem como no deslocamento químico dos carbonos do anel aromático. As observações foram feitas comparando-se os dados de ressonância magnética de ^{13}C das α -diclorotelurocetonas com os espectros de ressonância magnética de ^{13}C das cetonas não substituídas.

A eletronegatividade do substituinte é a principal causa do deslocamento paramagnético apresentado pelo carbono em α à carbonila. Esse efeito pode ser atribuído a uma diminuição da densidade eletrônica dos orbitais 2sp^3 do

carbono diretamente ligados ao telúrio, provocando assim uma desblindagem do carbono.

Na prática, determinamos o deslocamento químico dos carbonos relacionados a determinado substituinte utilizando parâmetros empíricos. Esses efeitos são caracterizados por uma letra grega, em ordem alfabética em relação à posição do substituinte ao carbono considerado.

A Tabela 12 apresenta os efeitos α , β , γ causados pelo grupamento ArTeCl_2 nas α -diclorotelurocetonas com relação às cetonas não substituídas.

O valor do efeito α do grupo ArTeCl_2 foi determinado subtraindo-se o deslocamento químico do carbono α não substituído ($\delta\text{C-H}$), do valor do deslocamento químico do carbono α substituído $|\delta\text{C-Te}(\text{Cl})_2\text{Ar}|$, conforme a equação abaixo:

$$\text{efeito } \alpha = \delta\text{C-Te}(\text{Cl})_2\text{Ar} - \delta\text{C-H}$$

Os dados obtidos mostram que o grupo ArTeCl_2 causa um efeito de desproteção considerável, devido, provavelmente, ao efeito da eletronegatividade dos átomos de cloro ligados ao carbono-2 (em relação ao carbono carbonílico).

TABELA 12 - Efeitos α , β , γ do grupo dicloro, p-metoxifenilte
lúrio em α -diclorotelurocetonas.

COMPOSTO	α	β	γ
1.	36,56		
2.	41,46		
3.	40,26		
4.	30,02	2,26	0,35
5.	36,68	1,89	1,2
6.	38,20	1,9	0,4
7.	37,93	0,05	0,4
8.	44,41

Os efeitos β e γ exercidos pelo grupo ArTeCl_2 foram determinados de maneira análoga a do efeito α e são muito menores do que este, como podemos ver na Tabela 12.

Já o carbono carbonílico aparece no espectro de ressonância magnética de ^{13}C em campo ligeiramente mais alto que nas cetonas não substituídas. Os carbonos carbonílicos, não estando ligados a hidrogênio, aparecem como singletos; são sinais de baixa intensidade devido ao tempo de relaxação relativamente longo do carbono carbonílico. Os deslocamentos químicos dos carbonos carbonílicos dos compostos preparados neste trabalho são facilmente identificados (191-211 ppm), conforme mostrado na Tabela 13.

TABELA 13 - Deslocamento diamagnético do carbono carbonílico das α -diclorotelurocetonas (em relação à cetonas não substituídas)

COMPOSTO	$\delta_{\text{C=O}}$ (ppm)	COMPOSTO	$\delta_{\text{C=O}}$ (ppm)
1	-6,09	5	-6,47
2	-4,72	6	-3,82
3	-5,56	7	-4,43
4	-7,79	8	

Uma série de possíveis explicações para a blindagem do carbono carbonílico são cogitadas.

- Uma interação $n-\pi^*$ $C=O$, onde o orbital n do telúrio, com 2 elétrons, interagiria com o orbital π antiligante da carbonila, aumentando a densidade eletrônica do carbono carbonílico e em consequência causaria um deslocamento do pico do carbono carbonílico para campo mais alto.
- Outra possível explicação seria o efeito de campo do grupo $ArTeCl_2$. Ocorreria uma despolarização do grupo carbonila pela interação dipolar com os átomos de cloro ligados ao telúrio, o que levaria a uma maior contribuição da forma canônica (a) para o híbrido.

FIGURA 1 - Estruturas de ressonância do grupo carbonila.

Em consequência haveria aumento da densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico, causando deslocamento do pico do mesmo para campo mais alto.

Com respeito ao efeito que o grupo $RTeCl_2$ causa no anel aromático, verifica-se que o efeito foi de blindagem do carbono ipso e de desblindagem dos carbonos orto, me

ta e para com relação ao carbono ipso, como podemos observar no Esquema 21 e nas Tabelas 14 e 15.

ESQUEMA 21

	δ
a	54,8
b	114,1
c	127,7
d	129,5
e	159,9

	δ
a	55,62
b	115,92
c	119,65
d	135,92
e	162,52

TABELA 14 - Deslocamento diamagnético do carbono ipso do anel aromático ligado ao grupo RTeCl_2 .

COMPOSTO	δ ppm	COMPOSTO	δ ppm
1	1,05	5	4,81
2	2,38	6	4,47
3	2,24	7	2,33
4	1,58	8	4,74

TABELA 15 - Deslocamento paramagnético causado pelo grupo RTeCl_2 nos carbonos orto, meta e para do anel aromático.

COMPOSTO	C_{orto}	C_{meta}	C_{para}
1	6,42	1,82	2,62
2	5,91	1,25	2,01
3	6,15	1,64	2,46
4	6,25	1,04	2,05
5	5,57	1,44	2,28
6	6,66	1,61	2,61
7	7,39	1,43	2,22
8	6,63	1,49	2,25

Quanto ao efeito de proteção do grupo RTeCl_2 sobre o carbono ipso, onde esperávamos que ocorresse acentuada desproteção, em analogia com os sistemas insaturados discutidos anteriormente, é difícil de fazer especulações baseadas unicamente nos dados até agora disponíveis. Esse fato sugere estudos mais detalhados sobre a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de compostos de telúrio.

6.3. ESPECTROS DE α -DICLOROTELUROCETONAS NO INFRAVERMELHO

Neste item nos ateremos unicamente à banda de estiramento da carbonila dos compostos preparados. Em todos os casos a absorção dá lugar a bandas intensas.

Quando comparamos os espectros no infravermelho das α -diclorotelurocetonas com as cetonas correspondentes não substituídas, verificamos que as frequências de estiramento do grupo carbonila das cetonas substituídas ocorrem a frequência ligeiramente mais baixas do que as das cetonas não substituídas, conforme Tabela 16. Essa diminuição na frequência de absorção da carbonila poderia ser explicada em termos de interação entre o oxigênio carbonílico e o átomo de telúrio, estando de acordo com o efeito de proteção do carbono carbonílico comentado anteriormente.

6.4. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DA α -DICLORO(4-METOXIFENILTELURO) CICLOHEXANONA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Neste item teremos alguns comentários sobre o comprimento das ligações Te-C e Te-Cl, bem como sobre os ângulos das ligações C-Te-C e Cl-Te-Cl da α -dicloro(4-metoxifenilTELURO)ciclohexanona, dados esses obtidos por difração de raios X⁷⁰.

TABELA 16.- Deslocamento da frequência de absorção da banda de estiramento da carbonila de α -dicloroteluro cetonas*

COMPOSTO	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	
1.	1705	(1712)
2.	1690	(1708)
3.	1653	(1683)
4.	1730	(1751)
5.	1698	(1715)
6.	1687	(1713)
7.	1678	(1702)
8.	1694	(1715)

* Valores entre parênteses correspondem às cetonas não substituídas.

O átomo de telúrio tetracoordenado está ligado a dois átomos de cloro, ao grupo p-metoxifenila e ao anel cetônico. O par de elétrons não ligantes do Te(IV) possivelmente ocupa a posição equatorial de uma bipirâmide trigonal; o grupo p-metoxifenila e o grupo ciclohexanon-2-ila estão também na posição equatorial e os dois átomos de cloro na posição axial da mesma bipirâmide. O átomo de telúrio encontra-se na posição equatorial do anel da ciclohexanona, conforme pode ser visto na Figura 2.

Na esfera de coordenação do telúrio temos os seguintes comprimentos de ligação: $\text{Te-Cl}_{(1)} = 2,54 (9) \text{ \AA}$, $\text{Te-Cl}_{(2)} = 2,47 (1) \text{ \AA}$, $\text{Te}_{(1)}-\text{C}_{(5)} = 2,10 (3) \text{ \AA}$, $\text{Te}_{(1)}-\text{C}_{(8)} = 2,16 (3) \text{ \AA}$.

Os comprimentos das ligações Te-Cl estão de acordo com os encontrados em outros compostos do tipo R_2TeCl_2 ($2,47$; $2,55 \text{ \AA}$)⁷¹. O comprimento da ligação $\text{Te}_{(1)}-\text{C}_{(5)}$ aromático ($2,10 (3) \text{ \AA}$) encontra-se dentro da média para a maioria das ligações Te-C aromático ($2,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$)⁷². A ligação $\text{Te-C}_{(8)}$ tem comprimento similar, porém um pouco maior ($2,16 (3) \text{ \AA}$), de acordo com o maior raio do Csp^3 quando comparado ao Csp^2 .

O ângulo da ligação $\text{Cl}_{(1)}-\text{Te}_{(1)}-\text{Cl}_{(2)}$ é de $174,4 (3)^\circ$, enquanto que para a ligação $\text{C}_{(5)}-\text{Te}_{(1)}-\text{C}_{(8)}$ é de $99,0 (1)^\circ$, em concordância com os valores encontrados para

os ângulos em compostos análogos do tipo RR^1TeCl_2 , onde R é um grupo ciclohexila e R^1 é um grupo toila.

O valor do ângulo da ligação $C_{(5)}-Te_{(1)}-C_{(8)}$ ($99,0 (1)^\circ$) é praticamente igual ao encontrado no Me_2TeCl_2 , o qual é de $98,2^\circ$, mas é menor do que o ideal de 120° ; essa distorção é explicada pela presença do par de elétrons na posição equatorial da bipirâmide trigonal.

Observou-se que a distância interatômica entre $Te_{(1)}$ e o $O_{(2)}$ é de $2,93 (2) \text{ \AA}$ e o ângulo $Te_{(1)}-C_{(8)}-C_{(9)}$ é de 103° , enquanto o ângulo $Te_{(1)}-C_{(9)}-O_{(2)}$ é de 80° . Esses dados sugerem uma interação entre o átomo de telúrio e o oxigênio carbonílico, estando de acordo com os dados de ressonância magnética nuclear de ^{13}C das α -dicloroteluro cetonas.

FIGURA 2 - Estrutura tridimensional da α -dicloro(4-metoxifenilteluro)ciclohexanona.

TABELA 17 - Distâncias de ligação ($\text{\AA}$) na α -dicloro(4-metoxi-fenilteluro)ciclohexanona.

Te (1)	-	Cl (1)	2.542 (9)
Te (1)	-	Cl (2)	2.47 (1)
Te (1)	-	O (2)	2.93 (2)
Te (1)	-	O (5)	2.10 (3)
Te (1)	-	O (8)	2.16 (3)
O (1)	-	O (1)	1.43 (5)
O (1)	-	O (2)	1.36 (4)
O (2)	-	O (9)	1.17 (4)
O (2)	-	O (3)	1.39 (4)
O (2)	-	O (7)	1.48 (5)
C (3)	-	C (4)	1.37 (4)
C (4)	-	C (5)	1.38 (4)
C (5)	-	C (6)	1.37 (4)
C (6)	-	C (7)	1.45 (5)
C (8)	-	C (9)	1.54 (4)
C (8)	-	C (13)	1.50 (5)
C (9)	-	C (10)	1.52 (5)
C (10)	-	C (11)	1.62 (6)
C (11)	-	C (12)	1.54 (5)
C (12)	-	C (13)	1.58 (5)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 17)

Te (1')	-	C1 (1')	2.536 (9)
Te (1')	-	C1 (2')	2.487 (9)
Te (1')	-	O (2')	2.94 (9)
Te (1')	-	C (5')	2.10 (2)
Te (1')	-	C (8')	2.23 (3)
O (1')	-	C (1')	1.53 (4)
O (1')	-	C (2')	1.37 (4)
O (2')	-	C (9')	1.26 (4)
C (2')	-	C (3')	1.36 (4)
C (2')	-	C (7')	1.40 (4)
C (3')	-	C (4')	1.44 (4)
C (4')	-	C (5')	1.39 (4)
C (5')	-	C (6')	1.39 (4)
C (6')	-	C (7')	1.35 (4)
C (8')	-	C (9')	1.40 (4)
C (8')	-	C (13')	1.49 (5)
C (9')	-	C (10')	1.41 (5)
C (10')	-	C (11')	1.56 (5)
C (11')	-	C (12')	1.44 (5)
C (12')	-	C (13')	1.55 (5)

TABELA 18 - Ângulos de ligação ($^{\circ}$) na α -dicloro(4-metoxifenil
teluro)ciclohexanona.

C1 (1)	-	Te (1)	-	C1 (2)	174.4 (3)
C1 (1)	-	Te (1)	-	C1 (5)	86.4 (8)
C1 (1)	-	Te (1)	-	C (8)	86.6 (7)
C1 (2)	-	Te (1)	-	O (2)	106.7 (5)
C1 (2)	-	Te (1)	-	O (5)	88.3 (9)
C1 (2)	-	Te (1)	-	C (8)	92.3 (7)
O (2)	-	Te (1)	-	C (5)	148.2 (9)
O (2)	-	Te (1)	-	C (8)	53.6 (8)
O (5)	-	Te (1)	-	C (8)	99. (1)
O (1)	-	C (2)	-	O (3)	120. (1)
O (1)	-	C (2)	-	C (7)	120. (1)
C (3)	-	C (2)	-	C (7)	119. (1)
C (2)	-	C (3)	-	C (4)	125. (1)
C (3)	-	C (4)	-	C (5)	116. (1)
Te (1)	-	C (5)	-	C (4)	115. (1)
Te (1)	-	C (5)	-	C (6)	121. (1)
C (4)	-	C (5)	-	C (6)	124. (1)
C (2)	-	C (7)	-	C (6)	114. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	O (2)	80. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	C (9)	103. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	C (13)	117. (1)
C (9)	-	C (8)	-	C (13)	117. (1)
O (2)	-	C (9)	-	C (8)	125. (1)
O (2)	-	C (9)	-	C (10)	121. (1)
O (8)	-	C (9)	-	C (10)	114. (1)
C (9)	-	C (10)	-	C (11)	112. (1)
C (10)	-	C (11)	-	C (12)	103. (1)
C (11)	-	C (12)	-	C (13)	115. (1)
C (8)	-	C (13)	-	C (12)	106. (1)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 18)

C1 (1')	-	Te (1')	-	C1 (2')	176.1 (3)
C1 (1')	-	Te (1')	-	O (2')	83.1 (5)
C1 (1')	-	Te (1')	-	C (5')	88.7 (8)
C1 (1')	-	Te (1')	-	C (8')	86.7 (9)
C1 (2')	-	Te (1')	-	O (2')	95.3 (5)
C1 (2')	-	Te (1')	-	O (5')	91.0 (8)
C1 (2')	-	Te (1')	-	O (8')	89.5 (9)
O (2')	-	Te (1')	-	C (5')	151.2 (9)
O (2')	-	Te (1')	-	C (8')	53. (1)
C (5')	-	Te (1')	-	C (8')	99. (1)
C (1')	-	O (1')	-	C (2')	119. (1)
Te (1')	-	O (2')	-	C (8')	48.2 (9)
O (1')	-	O (2')	-	C (3')	116. (1)
O (1')	-	C (2')	-	C (7')	125. (1)
C (3')	-	C (2')	-	C (7')	118. (1)
C (2')	-	C (3')	-	C (4')	122. (1)
C (3')	-	C (4')	-	C (5')	116. (1)
Te (1')	-	C (5')	-	C (6')	120. (1)
C (4')	-	C (5')	-	C (6')	122. (1)
C (5')	-	C (6')	-	C (7')	119. (1)
C (2')	-	C (7')	-	C (6')	121. (1)
Te (1')	-	C (8')	-	C (9')	106. (1)
Te (1')	-	C (8')	-	C (13')	119. (1)
C (9')	-	C (8')	-	C (13')	115. (1)
O (2')	-	C (9')	-	C (8')	121. (1)
O (2')	-	C (9')	-	C (10')	122. (1)
C (8')	-	C (9')	-	C (10')	117. (1)
C (9')	-	C (10')	-	C (11')	106. (1)
C (10')	-	C (11')	-	C (12')	115. (1)
C (11')	-	C (12')	-	C (13')	112. (1)
C (8')	-	C (13')	-	C (12')	106. (1)

6.5. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H DOS α -HALO- α -SELENO-ALCANOS

α -Halo- α -seleno alcanos apresentam um centro quiral e um grupo metileno, no qual os prótons são enantiotópicos.

A seguir comentaremos brevemente a atribuição dos deslocamentos químicos dos prótons H_A , H_B e H_X .

Teoricamente esse tipo de molécula deve produzir um sistema ABX, no qual os prótons H_A e H_B serão cada um desdobrado em 2 linhas pelo acoplamento com H_X (J_{AX} e J_{BX} , respectivamente). O acoplamento geminal J_{AB} , desdobrará cada um desses dois dubletos em mais 4 linhas, originando no total 8 linhas. O sinal correspondente ao próton H_X estará desdobrado em 4 linhas, devido ao acoplamento J_{XA} e J_{XB} , conforme podemos ver na Figura 3.

Figura 3 - Sistema ABX

Para os α -halo- α -seleno alcanos por nós preparados observamos que este sistema (ABX) realmente ocorre, mas só pode ser claramente distinguido quando o espectro é efetuado a 80 MHz, onde as linhas se separam permitindo correta identificação do sistema, o que é dificultado quando o espectro é feito a 60 MHz, conforme mostrado no exemplo abaixo:

O sinal devido ao próton HX aparece em campo relativamente baixo devido a presença do átomo de bromo e do grupo fenilselênio exercerem forte desblindagem no carbono ao qual o próton HX está ligado e os sinais correspondentes aos prótons HA e HB aparecem em campo mais alto com relação ao sinal do próton HX.

As constantes de acoplamento entre os prótons HX, HA e HB observadas, em valores médios, foram $J_{AX} = 7,66$; $J_{BX} = 6,19$ e $J_{AB} = 14,53$ Hz, conforme mostrado na tabela 19.

TABELA 19 - Dados de ^1H RMN dos α -halo, α -fenilselênio alcanos

(HX) 5,35 (parte X de um sistema ABX dd, $J_{XB} = 6,12$; $J_{XA} = 7,53$, 1H)

(HB) 3,37 (próton B de um sistema ABX dd, $J_{BX} = 6,12$; $J_{BA} = 14,12$, 1H)

(HA) 3,46 (próton A de um sistema ABX dd, $J_{AX} = 7,53$; $J_{AB} = 14,12$, 1H)

(CH₃) 2,29 (s, 3H)

(aromat.) 7,88-7,07 (m, 9H)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 19)

6.6. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DOS α -HALO-
 α -SELENO ALCANOS

O sinal correspondente ao carbono-1 aparece em campo baixo, devido a desblindagem causada pelos substituintes, enquanto que o sinal do carbono-2, aparece em campo mais alto em relação ao do carbono-1.

Na Tabela 20 abaixo, podemos ver os deslocamentos dos carbonos citados:

TABELA 20 - Dados de ^{13}C RMN dos α -halo, α -fenilseleno alcanos.

COMPOSTO	C_1 (ppm)	C_2 (ppm)
1.	49,39	46,96
2.	48,80	45,93

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 20)

COMPOSTO	δC_1 (ppm)	δC_2 (ppm)
3.	48,45	46,26
4.	48,83	46,78

Estas atribuições foram feitas com a ajuda de espectro de ^{13}C parcialmente acoplado (noise), no qual observa-se um duplete para o C_1 e um tripleto para o C_2 .

VII. PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

INTRODUÇÃO

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

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados em espectrofotômetros Perkin-Elmer, Modelos 457-A e 1750-FT.

Os espectros de ressonância magnética protonica (rmp) e ^{13}C - RMN foram registrados em espectrômetros Bruker Ac-80 e Varian T-60 (no Instituto de Química da Universidade de São Paulo). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno, colocando entre parênteses a multiplicidade (s-singlete, d-duplete, t-triplete, q-quarteto, m-multiplete) o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

As análises elementares de carbono e hidrogênio foram realizadas no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

As cromatografias relâmpago foram realizadas utilizando-se sílica gel 60 (230-400 mesh ASTM), da Merck. As cromatografias gás-líquido (CGL) foram realizadas em um cromatógrafo C.G., modelo 37, utilizando detector de ionização de chama e nitrogênio como gás de arraste.

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

Os solventes foram purificados e secados antes do uso, conforme normas usuais. Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados⁶⁶.

O éter de petróleo utilizado foi o de faixa de ebulição de 30-50°.

PROCEDIMENTOS GERAIS

1. Preparação de tetracloreto de telúrio (TeCl_4)

A aparelhagem foi secada por 12 horas a 100°C.

O tamanho do frasco e o número de ampolas (ver figura), podem ser variados dependendo da quantidade de tetracloreto de telúrio desejada.

50 gramas (0,392 mol) de telúrio foram colocadas no frasco imediatamente após retirada da estufa (seco-se por 12 horas à temperatura de 100°). O balão foi fechado e um leve fluxo de cloro foi introduzido no sistema através de um tubo conectado ao balão.

Um aquecimento regular (bicos de Bunsen) foi necessário para iniciar e manter a reação. A presença inicial de dicloreto de telúrio foi indicada por um líquido escuro e pelo vapor marron escuro presente sobre o líquido quando o aquecimento foi aplicado. A adição de cloro foi continuada para a completa conversão do dicloreto em tetracloreto. O líquido antes escuro tornou-se avermelhado.

Um vapor amarelo foi produzido pelo aquecimento do líquido. Este condensa nas paredes frias do aparelho e solidifica como substância cristalina branco-amarelada.

Rendimento: 95g (90%)

2. Preparação de tricloreto de 4-metoxi-fenil telúrio (ArTeCl₃)

A uma suspensão de tetracloreto de telúrio (27,0g; 0,1 mol) em tetracloreto de carbono anidro foi adicionado anisol (10,8g; 0,1 mol). A mistura foi aquecida sob refluxo por 4-6 horas. Copiosa evolução de HCl foi observada. Evaporação do solvente e recristalização de ácido acético glacial anidro forneceu o produto desejado, o qual foi secado a vácuo, sendo imediatamente guardado na ausência de luz para evitar degradação.

Rendimento: 21g (62%)

P.F. : 191-193°

3. Preparação de éteres enólicos de silício derivados de cetonas

A uma mistura do composto carbonílico (50 mmoles), trietilamina (62 mmoles; 8,62 ml) e cloreto de trimetilsilano (62 mmoles; 7,8 ml), adicionou-se uma solução de iodeto de sódio anidro (62 mmoles; 0,3 g) em acetonitrila (62ml)

à temperatura ambiente. Agitou-se a mistura reacional por 15 minutos, adicionou-se então água gelada (50 ml). O produto foi extraído com éter de petróleo, secado com sulfato de magnésio e evaporado. Destilação do resíduo a pressão reduzida forneceu o éter enólico de silício puro (Tabela 3).

4. Preparação de α -dicloro-telurocetonas via condensação direta de tricloreto de p-metoxifeniltelúrio com cetonas

Experiência típica

Pinacolona (0,3 g; 3 mmol) foi adicionada a uma suspensão de tricloreto de 4-metoxifeniltelúrio (1,02g; 3 mmoles) em benzeno (10 ml) sob nitrogênio. A mistura foi mantida sob refluxo, acompanhando-se a reação por C.C.D. Após 72 horas a mistura foi tratada com metanol/água (1/1) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O óleo amarelo residual foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica eluída com éter etílico primeiro e em seguida com clorofórmio e recristalização de clorofórmio/éter de petróleo (30-60°) (Tabela 4).

5. Preparação de α -dicloro-telurocetonas via éteres enólicos de silício derivados de cetonas

Experiência típica

2-Trimetilsililoxi-2-ter-butil-eteno (0,516 g; 3 mmoles) foi adicionado a uma suspensão de tricloreto de 4-metoxifeniltelúrio (1,02 g; 3 mmoles) em benzeno (10 ml). A mistura reacional foi mantida sob refluxo acompanhando-se o desenvolvimento da reação por C.C.D. Após 10 horas a mistura foi tratada com metanol/água (1/1) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi secada com MgSO_4 e o solvente evaporado. O óleo amarelo residual foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica eluída primeiro com éter etílico e em seguida com clorofórmio e recristalizado de clorofórmio/éter de petróleo (30-60°) (Tabela 4).

6. Halogenólise de α -dicloroteluro-cetonas com cloro ou bromo

Experiência típica

A uma solução de α -(dicloro 4-metoxifenil teluro)acetofenona (0,85 g; 2 mmoles) em diclorometano foi adicionada uma solução de bromo (0,32 g; 2 mmoles) no mesmo sol

vente. Agitou-se vigorosamente até precipitar trihaletos de ariltelúrio (cor amarela). O precipitado foi filtrado num funil de Büchner e a solução amarela, transferida para um funil de separação, foi lavada 2 ou 3 vezes com água, em seguida com solução saturada de NaCl (2x) e finalmente secada com MgSO_4 .

O solvente foi evaporado e o produto purificado por cromatografia em placa preparativa de SiO_2 (solvente éter de petróleo, 30-60°). Obteve-se assim a respectiva α -haloacetona e como subproduto *p*-halo anisol (Tabela 5).

7. Preparação de complexos de ArTeCl_2Br e ArTeCl_3 com sais de amônio

Uma solução de tricloreto de aril telúrio (60,64 g; 2 mmoles) em 50ml de metanol, foi tratada a frio, gota a gota e com agitação magnética, com uma solução de brometo de tetrametil amônio (2,1 mmoles) no mesmo solvente.

Os tetrahalogenoariltelurolos (IV) de amônio precipitaram imediatamente. Em todos os casos obtiveram-se sólidos cristalinos, que foram recolhidos por filtração.

8. Preparação de haletos de vinila a partir de acetofenonas
p-substituídas

Experiência típica

p-Bromo-acetofenona (15,86 g; 79,74 mmoles) foi tratada lentamente com PCl_5 (21,45 g; 103 mmoles, excesso de 30%) em atmosfera de N_2 , empregando-se hexano como solvente. Deixou-se a reação de um dia para o outro.

A mistura foi neutralizada com NaHCO_3 em banho de gelo. O produto foi extraído com éter de petróleo e secado com MgSO_4 . Evaporando-se o solvente num evaporador rotatório obteve-se o produto, que foi purificado por destilação fracionada.

9. Preparação de acetilenos a partir de haletos de vinila

Experiência típica

Num balão de 250 ml, munido de condensador de refluxo, 1-cloro-1-p-bromo fenil eteno (7,86 g; 36,15 mmoles) em éter de petróleo (100 ml) foi tratado com t-butóxido de potássio (11,2 g; 0,1 mol) e quantidade catalítica de éter coroa (diciclohexil 18-coroa-6) (0,26 mg; 0,1 mmol).

Deixou-se a mistura sob refluxo de um dia para o outro. Lavou-se a mistura com água (3 x 50 ml) e extraiu-se com éter de petróleo. Secou-se com MgSO_4 . O produto foi purificado por destilação, fornecendo um sólido cristalino branco.

10. Preparação de selenofenol (ϕSeH)

A um balão de três bocas (munido de condensador de refluxo e sob atmosfera de nitrogênio) contendo aparas de magnésio (24,12 g; 1,05 mmol) em 100 ml de éter etílico anidro foi adicionada lentamente uma solução de bromo-benzeno (165 g; 1,05 mmol) em 100 ml de éter etílico. Para que a reação iniciasse tornou-se necessário adicionar alguns cristais de iodo. A mistura foi agitada mecanicamente durante 30 minutos após a adição total da solução de bromo-benzeno. Em seguida adicionou-se selênio (79 g; 1,0 mmol) em porções, de modo a manter um refluxo suave e deixou-se então completar a reação durante 30 minutos. A solução foi filtrada para um erlenmeyer contendo 150 ml de HCl concentrado e 1,2 Kg de gelo picado, procurando-se manter as duas fases em agitação. A fase orgânica foi secada com MgSO_4 , o solvente evaporado e o resíduo destilado.

Rendimento: 100 g (64%) p.e. = $60^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$

11. Preparação de selenetos vinílicos a partir de acetilenos

Experiência típica

Num balão de 25 ml fenilacetileno (0,5 g; 5 mmoles) foi tratado com selenofenol (0,78 g; 5 mmol) gota a gota. Ocorreu uma reação exotérmica.

Após 1 hora à temperatura ambiente, alguns poucos ml de etanol foram adicionados à mistura causando a cristalização do produto. O produto foi recristalizado de etanol (Tabela 6).

12. Preparação de 1,1-halo-selenoalcanos a partir de selenetos vinílicos

Experiência típica

A um balão contendo 25 ml de benzeno saturado de HBr (gerado a partir de Br_2 (1,5 g; 10 mmoles) e tetralina (1,36 g; 10 mmoles), adicionou-se 1-seleno-fenil-eteno (0,5 g; 1,5 mmol) e ácido acético anidro (0,25 ml) e deixou-se agitar por um período de 1 hora com banho de gelo a 0°C . A mistura foi diluída com éter etílico (30 ml) e lavada com água gelada até tornar-se incolor e secada com MgSO_4 . O solvente foi evaporado num evaporador rotatório (Tabela 7).

Não foi possível purificações posteriores por serem os produtos termossensíveis.

13. Preparação de α -selenofenil aldeídos a partir de 1-bromo, 1-fenilseleno alcanos

Experiência típica

Dimetilsulfóxido anidro (2 ml) foi adicionado, num balão, a 1-bromo, 1-fenilseleno-2-fenil-eteno.

A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 40-45 minutos. A mistura vermelha formada foi diluída com éter etílico (50 ml) e lavada com solução saturada de NaHCO_3 (3 x 50 ml) e em seguida com água (3 x 50 ml), até total remoção do DMSO , e então secada com MgSO_4 .

O produto foi purificado por cromatografia relâmpago, eluindo-se primeiro com éter de petróleo (para retirar disseleneto) e em seguida com éter etílico (para retirar o aldeído) (Tabela 8).

TABELA 3 - Éteres enólicos de silício preparados.

PRODUTO	Rendimento (%)	P.e. (°C/mmHg)
65	(86/760)
83	(115/760)
90	(73/-50)
96	(138/760)
81	(102/50)
84	(82/-30)
95	(123/760)
75	(110/760)

TABELA 4 - Rendimentos e constantes físicas das α -dicloroteluroides cetônicas.

PRODUTO	Tempo de reação (hr)	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)	Análise encontrada (calc.) C% H%
I	1 (A) ^a	75		33,21 3,49
	11 (B)	48	137-138	(33,12) (3,30)
II	72 (A)	73		38,37 4,38
	10 (B)	94	90-92	(38,57) (4,48)
III	48 (A)	80		42,65 3,44
	6 (B)	90	135-136	(42,41) (3,33)
IV	14 (A)	82		37,25 3,71
	7 (B)	70	104-106	(37,08) (3,60)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 4)

PRODUTO	Tempo de reação (hr)	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)	Análise encontrado (calc.) C% H%
V	72 (A) 7 (B)	92 80	124-126	38,55 (38,76) 4,19 (4,00)
VI	7 (A) 6 (B)	87 60	134-136	39,81 (40,34) 4,22 (4,35)
VII	7 (A)	85	óleo incolor	40,62 (40,34) 4,48 (4,35)
VIII	10 (A) 2,3 (B)	81 86	148-150	44,63 (44,69) 4,78 (4,85)

TABELA 4A - Dados espectrais das α -diclorotelurolu cetonas.

P R O D U T O	Infravermelho (Nujol) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1H - RMN ($CDCl_3$ /TMS int.) δ em ppm - J em Hz	^{13}C - RMN ($CDCl_3$ / TMS int.)
	1704	2,37(s,3H); 3,85(s,3H); 4,76(s,2H); 7,03(d,J=8,75,2H); 8,07(d,J=8,75,2H) AA' BB'	C ₁ 67,16(t); C ₂ 199,71(S); C ₃ 29,87(q); C ₄ 119,65(S); C ₅ +C ₉ 135,52(dt); C ₆ + C ₈ 115,92(dt); C ₇ 162,52(S); C ₁₀ 55,62 (q)
	1690	1,21(s,9H); 3,81(s,3H); 4,97(s,2H); 7,0(d,J=8,88,2H); 8,04(d,J=8,88,2H); AA' BB'	C ₁ 65,86(t); C ₂ 207,88(s); C ₃ 43,68(s); C ₄ 26,08(q); C ₅ 118,32 (S), C ₆ +C ₁₀ 135,41 (dt); C ₇ +C ₉ 115,35(dt); C ₈ 161,91(s); C ₁₁ 55,25 (q)
	1654	3,82(s,3H); 5,37(s,2H); 7,02(d,J=8,57,2H); 7,44-8,04 (m, 5H); 8,13(d,J=8,57,2H).	C ₁ 66,56(t); C ₂ 191,84(s); C ₃ 128,95(s); C ₄ +C ₈

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 4A)

P R O D U T O	Infravermelho (Nujol) $\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	^1H - RMN ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$) δ em ppm - J em Hz	^{13}C - RMN (CDCl_3 / TMS int.)
1730	2,10-2,48(m,6H); 3,82(s,3H); 4,63(t,J=8,69,1H); 7,01(d,J=8,69,2H); 8,09(d,J=8,69,2H)	C_7 211,81(s); C_1 68,22(df); C_5 25,66(t); C_4 22,52(t); ; C_3 37,09(t); C_6 119,12(s); $\text{C}_7 + \text{C}_{11}$ 135,75(dt); $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ 115,14 (dt); C_9 161,95(s); C_{12} 55,19(q)
1698	1,65-2,73(m,8H); 3,85(s,3H); 4,78(dd,J=6,45,1H); 7,03(d, J=9,03,2H); 8,10(d,J=9,03, 2H)	C_2 204,73(s); C_1 78,58(df); C_6 29,09(t); C_5 25,45(t); C_4 25,00(t); C_3 41,26(t); C_7 115,89(s); $\text{C}_8 + \text{C}_{12}$ 136,07(dt); $\text{C}_9 + \text{C}_{11}$ 115,54 (dt); C_{10} 162,18(s); C_{13} 55,38(s)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 4A)

P R O D U T O	Infravermelho (Nujol) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1H - RMN ($CDCl_3$ /TMS int.) δ em ppm - J em Hz	^{13}C - RMN ($CDCl_3$ / TMS int.)
1700	1,14(d,3H); 1,31-2,68(m,7H); 3,84(s,3H); 4,94(dd,J=7,74, 1H); 7,03(d,J=9,03,2H); 8,1 (d,J=9,03,2H)	C ₂ 206,38(s); C ₁ 80,10(df); C ₃ 46,26(d); C ₇ 30,10(q); C ₈ 116,23(s); C ₉ + C ₁₃ 136,16(dt); C ₁₀ +C ₁₂ 115,71 (dt); C ₁₁ 162,33(s); C ₁₄ 55,49(q)
1676	1,39-2,69(m,10H); 3,80(s,3H); 4,95(dd,J=6,66,1H); 7,01(d, J=8,33,2H); 8,56(d,J=8,33, 2H)	C ₂ 209,07(s); C ₁ 81,73(df); C ₃ 42,58(t); C ₈ 118,37(s); C ₉ +C ₁₃ 136,89(dt); C ₁₀ +C ₁₂ 115,53(dt); C ₁₁ 162,12(s); C ₁₄ 55,37(q)
1692	1,27-3,16(m,14H); 3,84(s,3H); 5,00(dd,J=7,27,1H); 7,03 (d, J=8,48,2H); 8,10(d,J=8,48, 2H)	C ₂ 205,07(s); C ₁ 78,91(df); C ₁₁ 115,96(s); C ₁₂ + C ₁₆ 136,13(dt); C ₁₃ +C ₁₅ 115,59 (dt); C ₁₄ 162,15; C ₁₇ 55,41(q).

TABELA 5 - Rendimentos e dados espectrais das α -haloacetonas.

PRODUTO	Tempo de reação (min.)	Rendimento (%)	Infravermelho (filme) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Pureza cromatográfica (%)	1H - RMN ($CDCl_3$ /TMS int.) δ em ppm
4	74	1702	X = Cl - 37 X = Br - 62	Cl- 4,66 (s, 2H); 7,26-8,1 (m, 5H) Br- 4,4 (s, 2H); 7,26-8,1 (m, 5H)
30	56	1755	X = Cl - 3 X = Br - 84	1,8-2,9 (m, 6H); 4,0-4,53 (dd, 1H)
5	65	1762	X = Cl - 16 X = Br - 84	1,5-3,23 (m, 8H); 4,36-4,66 (dd, 1H)
7	60	1715	X = Cl - 14 X = Br - 86	1,16-3,13 (m, 10H); 4,44 (dd, J = 5, 1H)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 5)

PRODUTO	Tempo de reação (min.)	Rendi- mento (%)	Infravermelho (filme) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Pureza cromatográfica (%)	1H - RMN ($CDCl_3$ / TMS int.) δ em ppm
3	77	1723	94	1,23 (s, 9H); 4,4 (s, 2H)
2	78	1706	67,6	4,7 (s, 2H); 7,26-8,23 (m, 5H)
5	71	1757	100	1,6-3,0 (m, 6H); 4,0-4,36 (dd, 1H)
5	65	1723	91	1,5-3,1 (m, 8H); 4,3-4,6 (m, 1H)
3	68	1720	92	1,4-3,0 (m, 10H); 4,51 (dd, $J = 4$, 1H)

TABELA 6 - Rendimentos, constantes físicas e dados espectrais dos selenetos vinílicos.

P R O D U T O	Tempo de Reação	Rendi- mento (%)	Pto.Ebul. (°C/mmHg) Pto.Fusão (°C)	Análise encont. (calc) C% H% (64,87) (4,67)	Infravermelho (filme) $\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	1H - RMN ($CDCl_3/TMS$ int.) δ em ppm
1,0	90	45-47	64,93 4,78 (64,87) (4,67)	1575	7,10-7,60 (m, 10H) 6,85 (d, 1H, J=10); 6,65 (d, 1H, J=10)
2,0	64	122/10,01	65,69 5,08 (65,94) (5,16)	1572	7,7-8,13 (m, 11H); 2,3? (s, 3H)
2,0	74	84-85	57,21 3,84 (57,27) (3,74)	1578	7,19-7,58 (m, 9H); 6,79 (d, J=10, 43, 2H)
3,0	81	90-91	49,96 3,44 (49,73) (3,28)	1578	7,15-7,58 (m, 9H); 6,78 (s, 2H)
2,5	72	40-42	63,24 5,32 (63,39) (5,27)	1570	3,9 (q, J 6,95, 2H); 1,31 (t, J=6,95, 3H)

TABELA 7 - α -Halo, α -seleno alcanos preparados.

PRODUTO	Tempo de reação (hr)	Rendimento (%)
1	90
1	98
1	89
1	86

TABELA 8 - Rendimentos, constantes físicas e dados espectrais dos α -selenofenil acetaldéidos.

P R O D U T O	Tempo de reação (hr)	Rendi- mento (%)	Infravermelho (filme) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Análise encontrado (calc) C% H%	1H - RMN ($CDCl_3$ /TMS int.) δ em ppm J em Hz
	0,45-0,5	61	1705	61,19 4,62 (61,10 (4,39)	9,63 (d, J = 5, 1H); 7,66-7,18 (m, 10H); 4,77 (d, J = 5, 1H)
	1,0	75	1707	62,31 4,84 (62,29 (4,87)	9,57 (d, J=5,4, 1H); 7,54-7,11 (m, 9H); 4,72 (d, J=5,4, 1H)
	1,0	43	1700	(47,49) (3,10)	9,6 (d, J = 4, 1H); 7,7-7,0 (m, 9H); 4,7 (d, J = 4, 1H)
	0,5	40	1690	46,85 3,33 (47,48) (3,13)	9,7 (d, J = 4, 1H); 7,8-6,7 (m, 9H); 9,7 (d, J = 4, 1H)

VIII. ESPECTROS DE RMN E DE IV DOS
COMPOSTOS PREPARADOS

116.

118.

120.

122.

123.

126.

128.

130.

132.

133.

134.

135.

136.

138.

139.

140.

141.

143.

145.

147.

149.

150.

151.

153.

155.

157.

159.

160.

162.

RESUMO

Na primeira parte deste trabalho, desenvolvemos duas metodologias para a preparação de α -dicloro teluro cetonas.

A primeira utiliza a reação direta de tricloreto de ariltelúrio com cetonas e a segunda envolve a reação do mesmo reagente com éteres enólicos de silício de cetonas.

As dicloroteluro cetonas preparadas foram transformadas em α -halo cetonas pela reação com cloro ou bromo, ou utilizando condições de termólise sob pressão reduzida.

Dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C , de difração de raios-X e de espectros no infra-vermelho foram utilizados na determinação estrutural dos compostos preparados.

Numa segunda parte foram preparados α -halo- α -seleno alcanos através da adição de HBr a selenetos vinílicos obtidos por reação de acetilenos aromáticos com selenofenol.

$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-, \text{Cl}, \text{Br}$

Os α -halo- α -seleno alcanos foram transformados em α -selenofenil acetaldeídos por reação de solvólise em DMSO.

ABSTRACT

In the first part of this work two methodologies for the synthesis of α -dichlorotelluroketones were developed. The first one employs the reaction of aryltellurium trichlorides with ketones and the second one involves the reaction of the same reagent with silylenol ethers of ketones.

The α -dichlorotelluroketones prepared were transformed into α -halo ketones by means of the reaction with chlorine or bromine or by pyrolysis at reduced pressure.

^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction and infrared data were used in the structure elucidations of the compounds prepared.

In the second part of the work α -halo- α -seleno-alkanes were prepared by addition of hydrogen bromide to vinylic selenides which were prepared by reacting aromatic acetylenes with selenophenol.

$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{O-}, \text{Br}, \text{Cl}$

The α -halo- α -seleno-alkanes were transformed into α -selenophenyl acetaldehydes by solvolysis in DMSO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. PETRAGNANI, J.V. COMASSETO; *Synthesis*, 1 (1986).
2. N. PETRAGNANI; *Tetrahedron*, 12, 219 (1961).
3. I.D. SADEKOV, A.A. MAKSIMENKO, B.B. RIVKIN; *J.Org.Chem.*, USSR, 19, 810 (1978).
4. D. LIOTTA; "Organoselenium Chemistry", Ed. John Wiley & Sons, 1987.
5. C.C. SILVEIRA, J.V. COMASSETO, V. CATANI; *Synthetic Commun.*, 15, 931 (1985).
6. J.V. COMASSETO, C.C. SILVEIRA; *Synthetic Commun.*, 16(10), 1167-1171 (1986).
7. C.C. SILVEIRA; Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - USP (1986).
8. J.V. COMASSETO, C.C. SILVEIRA, *An.Acad.brasil.Ciênc.* 000 (1988).
9. W. DUMONT, M. SEVRIN, A. KRIEF; *Tetrahedron Lett.*, 2, 183 (1987).

10. D.L.J. CLIVE, C.G. RUSSEL, S.C. SURI; J.Org.Chem., 47, 1632 (1982).
11. K.C. NICOLAU, N.A. PETASIS; "Selenium in Natural Products Synthesis", Philadelphia, 1984, Capítulo 4, pg.68-69 e referências citadas.
12. H. RHEINBOLDT, M. PERRIER; Bull.Soc.Chim.Fr., 17, 759 (1950).
13. K.B. SHARPLESS, R.L.F. LAUER, A.Y. TERANISHI; J.Am.Chem.Soc., 95, 6137 (1973).
14. N. SONODA et al., Tetrahedron Lett., 23, 4813 (1982).
15. S. TORII et al., Tetrahedron Lett., 21, 1863 (1980).
16. R. MICHELS, M. KATO, W. HEITZ; Makromol.Chem., 177, 2311 (1976).
17. A. TOSHIMITSU, H. OWADA, S. UEMURA, M. OKANO; Tetrahedron Lett., 23, 2105 (1982).
18. H.J. REICH, I.L. REICH, J.M. RENGÄ; J.Am.Chem.Soc., 95, 5813 (1973).
19. H.J. REICH, J.M. RENGÄ, I.L. REICH; J.Org.Chem., 14, 2133 (1974).
20. W. OPPOLZER, K. BÄTTIG; Helv.Chim.Acta, 64, 2489 (1981).

21. H.J. REICH; J.Org.Chem., 39, 428 (1974).
22. D. CAINE, A.A. BOUCUGNANI, W.R. PENNINGTON; J.Org.Chem., 41, 3632 (1976).
23. D.S. WAH, D.L. SNITMAN, R.J. HIMMELSBACH, J.Org.Chem., 43, 4758 (1978).
24. A.B. SMITH III et al., J.Am.Chem.Soc., 103, 1501 (1981).
25. L. LAITEM, P. THIBAUT, L. CHRISTIAENS; J.Heterocycl.Chem., 13, 469 (1976).
26. D. LIOTTA, G. ZIMA, C. BARNUM, M. SAINDINE; Tetrahedron Lett., 21, 3643 (1980).
27. A.B. HOLMES, P.A. CHALCNER; J.Chem.Soc.; Perkin Trans. 1, 1838 (1976).
28. J. SCHWARTZ, Y. HAYASI; Tetrahedron Lett., 21, 1497 (1980).
29. H.J. REICH, J.M. RENGAL; J.Org.Chem., 40, 3313 (1975).
30. G. ZIMA, D. LIOTTA; Synth.Comm., 9, 697 (1979).
31. N. PETRAGNANI, J.V. COMASSETO, R. RODRIGUES, T.J. BROCKSON, J.Organomet.Chem. 124, 1 (1977).
32. S. DANISHEFSKY, R. ZAMBONI, M. KAHN, S.J. ETHEREDGE; J. Am.Chem.Soc., 103, 3460 (1981).

33. T.G. BACK, R.G. KERR; *Tetrahedron Lett.*, 23, 3241 (1982).
34. D.J. BUCKLEY, M.A. McKERVEY; *J.Chem.Soc.*; *Perkin Trans.* 1, 2193 (1985).
35. R. BAUDAT, M. PETRZILKA; *Helv.Chim.Acta*, 62, 1406 (1979).
36. D.L.J. CLIVE; *Tetrahedron*, 34, 1049-1132 (1978).
37. C. PAULMIER; "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", 1986 - Pergamon Press.
38. W.E. BACHMANN, W.S. STRUVE; *Org.React.*, 1, 38 (1948).
39. R.E. Van ATTA, H.D. ZOOK, P.J. ELVING; *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 1185 (1954).
40. J. CASON; *J.Am.Chem.Soc.*, 68, 2078 (1946).
41. R. CARLSON; *Acta Chem.Scand.B.*, 32, 646 (1978).
42. R. TARHOUNI, B. KIRSCHLEGER, M. RAMBAUD, J. VILLIERAS; *Tetrahedron Lett.*, 25, 835 (1984).
43. V. REUTRAKUL, W. KANGHAE; *Tetrahedron Lett.*, 14, 1225 (1977).
44. J. VILLIERAS, C. BACQUET, J.F. NORMANT; *J.Organomet.Chem.*, 97, 355 (1975).
45. D. PIRILLO, G. RESCIA, E. FASANI; *II Farmaco, Editzione Scientifica*, 32, 311 (1977).

46. N. DeKIMPE, W. De COCK, N. SCHAMP; *Synthesis*, 188 (1987).
47. A. KRIEF, M. SEVRIN, W. DUMONT; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 16, 541 (1977).
48. A. KRIEF, W. DUMONT; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 16, 540 (1977).
49. N. PETRAGNANI, R. RODRIGUES, J.V. COMASSETO, *J.Organomet. Chem.*, 114, 281 (1976).
50. N. PETRAGNANI, G. SCHILL, *Chem.Ber.*, 103, 2271 (1970).
51. J.V. COMASSETO, J.T.B. FERREIRA, C.A. BRANDT, N. PETRAGNANI; *J.Chem.Res.(S)*, 212 (1982).
52. N. PETRAGNANI; Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Departamento de Química - USP, (1956).
53. L. ENGMAN; *Tetrahedron Lett.*, 26, 6385 (1985).
54. P. CAZEAU, F. MOULINES, O. LAPORTE, F. DUBOUDIN; *J.Organomet.Chem.*, 201, C-9-13 (1980).
55. G. VICENTINI; *Chem.Ber.*, 91, (1958).
56. H.K. SPENDER, M.V. LAKSHMIKANTHON, M.P. CAVA; *J.Am.Chem. Soc.*, 99, 1470 (1977).

57. M.M. CAMPOS, N. PETRAGNANI; *Tetrahedron*, 18, 527 (1962).
58. J.V. COMASSETO, *J.Organometal.Chem.*, 253, 131 (1983).
59. E.V. DEHMLow, M. LISSEL; *Liebigs Ann.Chem.*, 1, 1 (1980).
60. J.V. COMASSETO, J.T.B. FERREIRA, N. PETRAGNANI, *J.Organo-met.Chem.*, 216, 287 (1981).
61. J. GOSELCK; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 2, 660 (1963).
62. K. PRAEFCKE; *J.Organomet.Chem.*, 198, 321 (1980).
63. J.V. COMASSETO; *Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - USP* (1975).
64. L. HEVESI et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 106, 3784 (1984).
65. H.M.C. FERRAZ, J.V. COMASSETO, C.A. BRANDT; *Magnetic Resonance in Chemistry*, 25, 42 (1987).
66. D.D. PERRIN, W.L. ARMAREGO, D.R. PERRIN; "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, 1966.
67. J.V. COMASSETO; *Tese de Doutorado - Instituto de Química-USP* (1979).
68. N. KAMBE, et al., *Synthesis*, 1096 (1987).
69. F.J. BERRY, W.R. McWHINNIE; "Proceedings of the Fourth International Conference on the Organic Chemistry of Selenium and Tellurium", The University of Aston in Birmingham, (1983).

70. Trabalho desenvolvido em conjunto com os Professores: E. E. Castellano e Zukerman-Shpector do Instituto de Química e Física de São Carlos - SP.
71. E.E. CASTELLANO, ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.T.B. FERREIRA, J. V. COMASSETO, Acta.Cryst., 44-46, C-44 (1986).
72. S. HUSEBYE, E.A. MEYERS, R.A. ZINGARO, J.V. COMASSETO, N. PETRAGNANI; Acta Cryst., C43, 1147 (1987).