RESUMO

Santos, L. R. F. "**Reduções e oxidações de cinamatos de metila ariltio e etiltio substituídos nas posições vinílicas**" *2007*, 110p

Tese - Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica .

Instituto de Química, Universidade de

São Paulo, São Paulo.

Palavras-chave: eletrólises, cinamato, ariltio, etiltio substituídos

Este trabalho apresenta o estudo do comportamento eletroquímico de cinamatos de metila sulfenilados: o 3-feniltio-3-fenil-propenoato de metila, 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila, 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila e 2-etiltio-3-fenil-proenoato de metila. Está incluído a síntese dos substratos, a voltametria e as eletrólises preparativas, abrangendo oxidações e reduções eletroquímicas.

As sínteses de três dos quatro ésteres selecionados partiram de um mesmo intermediário, o 3-fenil-propinato de metila, através de reações de Michael e radicalares com etanotiol e tiofenol. O 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila foi obtido a partir do ácido 2-etiltio-acético.

As reduções catódicas foram feitas usando-se cela dividida, acetonitrila ou DMF anidros como solventes, mercúrio como eletrodo de trabalho, atmosfera inerte e potencial fixo. Em alguns casos foi utilizado uma mistura de acetonitrila com metanol

como solvente, e também cela de compartimento único. Houve uma distinção entre os produtos obtidos das eletrólises dos cinamatos α e β-sulfenilados. Para os primeiros, predominou a saída do grupo do enxofre, formando cinamato de metla, ácidos cinâmico, éster de partida hidrogenado, ciclopentanonas e adipatos de metila acíclicos. Os outros dois α-isômeros não mostraram a mesma facilidade de quebra da ligação carbono-enxofre, levando a produtos de hidrólise, ciclopentanonas e derivados de hexanoatos que mantiveram os grupos sulfenilados

As oxidações anódicas foram feitas em celas de compartimento único e separados, usando platina como eletrodo de trabalho, atmosfera inerte e corrente controlada. A maior parte dos experimentos ocorreu em meio reacional prótico (acetonitrila/metanol), fornecendo ésteres di e trimetoxilados, α e β–ceto-ésteres e tioacetais (com etiltio e feniltio).