UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DE REATIVIDADE NA REDUÇÃO ELETROLÍTICA
DE ALGUNS α -CETOESTERES EM METANOL, COM
ELETRODOS DE PLATINA

VERA LUCIA PARDINI
Tese de Doutorado

Orientador
Prof.^a Dr.^a BLANKA WLADISLAW

São Paulo
1974

A meus pais
e
tios Lygia e Ennio

Agradecimento especial à
Profª. Drª. Blanka Wladislaw
pela orientação e interesse
dispensados durante a elabo-
ração desta tese.

Agradeço

Ao Dr. Hans Viertler, pelas valiosas sugestões e estímulo transmitidos durante a execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, pela constante colaboração e amizade e em particular ao Dr. Paulo Roberto Olivato, pela execução de alguns espectros.

Aos funcionários do laboratório, que sempre com boa vontade me auxiliaram.

Ao Snr. J.C.Roque, pela execução dos espectros de ressonância magnética nuclear.

Ao Snr. C.E.G. de Freitas, pela execução de alguns espectros no infravermelho.

À Sra. Neyde Mathias, pelo zelo e dedicação na datilografia.

Ao Dr. Peter Tiedemann, pela ajuda constante, principalmente na elaboração dos desenhos e gráficos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas Bolsas concedidas.

ÍNDICE

	<u>Pag.</u>
Introdução.	1
CAPÍTULO I - Redução Eletroquímica do Grupo Carbo- nila.	2
A. Reduções Catódicas.	2
1. Introdução	2
2. Aldeídos e Cetonas Alifáticos.	3
2a. Aldeídos	3
2b. Cetonas.	5
3. Aldeídos e Cetonas Aromáticos.	11
3a. Aldeídos	11
3b. Cetonas.	13
4. Dicetonas e Cetonas α, β -insaturadas. . .	16
4a. Dicetonas.	16
4b. Cetonas α, β -insaturadas.	19
5. Cetoácidos, cetoésteres e ésteres α, β -in- saturados.	20
5a. Cetoácidos e cetoésteres	20
5b. Ésteres α, β -insaturados.	23
B. Reduções Anódicas	25
C. Mecanismos da Redução Catódica.	26
CAPÍTULO II - Redução Eletroquímica de Alguns α -ce- toésteres	36
A. Sínteses e Experiências Eletrolíticas	36

B. Estudo de Velocidades Relativas da Redução Ca- tódica de α -cetoésteres.	49
CAPÍTULO III - Discussão dos Resultados	51
CAPÍTULO IV - Parte Experimental	59
Aparelhos.	59
Descrição Geral das Experiências Eletrolíticas .	60
Descrição das Análises Cromatográficas.	61
Experiência nº 1	
Síntese do fenilglioxilato de metila	63
Experiência nº 2	
1ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila . .	64
Experiência nº 3	
2ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila . .	64
Experiência nº 4	
3ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila . .	65
Experiência nº 5	
Síntese do 4-carbometoxifenilglioxilato de me- tila	65
Experiência nº 6	
Síntese do 4-metoxifenilglioxilato de metila .	68
Experiência nº 7	
Síntese do 4-nitrofenilglioxilato de metila. .	70
Experiência nº 8	
Síntese do 4-clorofenilglioxilato de metila. .	71

Experiência nº 9

1ª Eletrólise do 4-carbometoxifenilglioxilato de metila.	72
--	----

Experiência nº 10

2ª Eletrólise do 4-carbometoxifenilglioxilato de metila.	73
--	----

Experiência nº 11

Eletrólise do 4-nitrofenilglioxilato de metila	77
--	----

Experiência nº 12

Eletrólise do α -cetovaleato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio.	78
---	----

Experiência nº 13

1ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio	78
---	----

Experiência nº 14

2ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio	79
---	----

Experiência nº 15

1ª Eletrólise do 4-nitrofenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio. .	79
---	----

Experiência nº 16

2ª Eletrólise do 4-nitrofenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio. .	80
---	----

Experiência nº 17

1ª Eletrólise do 4-metoxifenilglioxilato de metila	80
--	----

Experiência nº 18	
2ª Eletrólise do 4-metoxifenilglioxilato de metila	81
Experiência nº 19	
1ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila	81
Experiência nº 20	
2ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila	83
Experiência nº 21	
3ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila	83
Experiência nº 22	
Síntese do piruvato de metila.	84
Experiência nº 23	
Eletrólise do piruvato de metila	84
Experiência nº 24	
Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila	84
Experiência nº 25	
Eletrólise do fenilglioxilato de metila. . . .	85
Experiência nº 26	
Eletrólise do α -cetobutirato de metila. . . .	87
Experiência nº 27	
Eletrólise do cetomalonato de etila com perclorato de tetra(n-butil)amônio	89

INTRODUÇÃO

A pesquisa no campo da eletroquímica orgânica foi iniciada, em nosso laboratório pela Prof^a. Wladislaw em 1955 - 57 com a síntese anódica do ácido alepréstico¹ e homólogos do ácido 6,8-tióctico^{2,3,4}. Estudos posteriores foram realizados, sobre processos de oxidações anódicas⁵⁻¹⁸, em colaboração com vários pesquisadores, bolsistas e estagiários.

Os processos "não Kolbe" foram objeto de duas teses de doutoramento, a do Prof. H. Viertler e a do Dr. J. P. Zimmermann. Nesta última, surgiu a possibilidade de uma nova linha de pesquisa - a redução catódica de α -cetoésteres. A presente tese constitui o primeiro estudo desta reação.

Apresentamos no capítulo I deste trabalho um apanhado bibliográfico dos processos catódicos que envolvem cetogrupos contidos em diferentes compostos carbonílicos e carboxílicos. No capítulo II relatamos as sínteses de alguns α -cetoésteres, os resultados de eletrólises dos mesmos e o estudo de velocidades relativas. A discussão dos resultados acha-se contida no capítulo III, no qual também apresentamos os resultados de algumas experiências eletrolíticas e medidas no ultravioleta, com a finalidade de dar apoio às interpretações por nós sugeridas. Todos os detalhes experimentais fazem parte do capítulo IV.

CAPÍTULO I

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRUPO CARBONILAA. Reduções Catódicas1. Introdução

A redução catódica do grupo carbonila foi extensivamente investigada. Alguns dos trabalhos mais antigos, sobre a redução da acetona, de autoria de Tafel¹⁹, datam do início do século. Existem várias revisões sobre o assunto, cobrindo a literatura até 1968²⁰⁻²⁴. A maioria dos trabalhos se refere a aldeídos e cetonas, sendo os aromáticos os mais estudados.

A redução catódica do grupo carbonila pode ocorrer tanto por um processo unimolecular como bimolecular, conduzindo à formação dos seguintes compostos: hidrocarboneto (a), álcool (b), pinacol (c) e composto organometálico (d) formado pela reação do composto carbonílico com o material do catodo.

A proporção dos produtos formados depende de vários fatores, tais como, o tipo de composto carbonílico eletrolisado, pH da solução, sobretensão, material do catodo, densidade de

corrente e temperatura.

A formação de hidrocarbonetos ocorre somente em soluções fortemente ácidas pelo emprego de catodos de cádmio, chumbo, zinco e estanho. A obtenção de pinacois se processa com catodos de zinco, mercúrio e amálgamas de metais alcalinos, em soluções neutras ou alcalinas, a partir de cetonas alifáticas, enquanto que no caso de cetonas aromáticas se obtém pinacois também em solução ácida. No caso dos álcoois, os eletrodos mais adequados para sua obtenção são mercúrio e chumbo em solução ácida, e cobre e prata em solução alcalina.

2. Aldeídos e Cetonas Alifáticos

2a. Aldeídos

Dependendo do pH da solução e dos eletrodos usados, acetaldeído pode ser reduzido à tres produtos: etanol, etano e 2,3-butanodiol ²⁴

Aldeídos alifáticos de cadeia mais longa também fornecem álcoois. Em 1953, Vodzinskii e Korshunov ²⁵ obtiveram, a partir do butiraldeído e do 3-metilbutiraldeído, empregando catodo de mercúrio, em solução etanólica aquosa contendo cloreto de lítio, os álcoois correspondentes.

Os mesmos autores²⁶, em 1958, observaram que a redução polarográfica do butiraldeído e do valeraldeído, em solução não tamponada, fornecia o butanol-1 e o pentanol-1, respectivamente.

Swann e col.²⁷, relataram que a redução do isobutiraldeído, em meio ácido, pelo emprego de catodos de zinco, cádmio e chumbo, conduziu a uma mistura de tres produtos: isobutano, isobuteno e isobutanol. Entretanto, o emprego do catodo de mercúrio permitiu obter o isobutanol como único produto da redução.

Em 1965, Tomilov e col.²⁸, estudaram a eletrólise do gliceraldeído (I), em soluções aquosas ácida e alcalina, em-

pregando os seguintes catodos: platina, prata, níquel, ferro, cobre, estanho, zinco, chumbo e cádmio. Observaram que, enquanto com os cinco primeiros eletrodos a redução não ocorreu, com os restantes, de maior sobretensão, deu-se a redução com formação de glicerol (II) e sorbitol (III).

Variando as condições da eletrólise, os autores conseguiram estabelecer um processo seletivo tanto para a formação do glicerol (II) como para o sorbitol (III). Assim, os melhores rendimentos do composto (II) foram obtidos com eletrodos de chumbo, em solução de sulfato de sódio e sulfato ferroso, e do composto (III) usando-se eletrodo de zinco e como eletrólito sulfato de sódio em meio ácido.

2b. Cetonas

Um grande número de trabalhos trata da redução da cetona alifática mais simples - acetona.

Em 1952, Izgaryshev e Aryamova²⁹ observaram que na redução da acetona em meio ácido, com eletrodos de cobre revestidos de chumbo, havia formação de pinacol, álcool e hidrocarboneto correspondentes, e que, quando na solução havia íons Cu^{2+} , o rendimento de pinacol aumentava, às expensas do álcool.

Estudos efetuados com acetona em meio alcalino, por Smirnov e col.³⁰, em 1959, mostraram que os catodos mais eficientes na obtenção do pinacol foram os de zinco, mercúrio, cádmio e os amálgamas de zinco, cádmio e sódio.

Em 1963, Venkatasubramanian³¹, empregando catodos de cádmio, zinco, cobre e seus amálgamas, em meio ácido, observou a formação do propano como único produto da redução da acetona, porém, no mesmo ano, Tomilov e Khomyakov³², trabalhando em meio alcalino, com catodo de zinco, obtiveram o álcool e o pinacol correspondentes.

Em 1968, Brown e Lister³³ relataram a redução da acetona com catodo de mercúrio, em solução aquosa de ácido sulfúrico. Os produtos obtidos foram isopropanol, diisopropilmercúrio e o pinacol, sendo este último em baixo rendimento.

Hemptinne e Schunck³⁴, em 1969, mostraram que a acetona pode ser reduzida a propano e isopropanol, em solução aquosa de ácido sulfúrico, com catodo de platina platinizada, apesar deste eletrodo ser de muito baixa sobretensão. Os autores observaram que a redução ocorre devido a formação de dois tipos de hidrogênio adsorvido no eletrodo: superficial e intersticial, sendo o primeiro tipo responsável pela formação do propano e o segundo pela do isopropanol.

A redução da metiletilcetona, em solução alcalina, foi

estudada por Tomilov e Kalitina³⁵. Os autores observaram que pelo emprego de catodos de chumbo, zinco, estanho e carvão revestidos com mercúrio, formou-se butanol-2 ao lado de pequenas quantidades do pinacol (IV), mas que, com catodos de platina, níquel, prata e cobre não ocorreu redução.

Em 1965, Tomilov e Ignat'eva³⁶ relataram que as reduções de dietilcetona e metilhexilcetona, em solução alcalina, com vários eletrodos, tais como: platina, níquel, cobre, ferro, prata, estanho, zinco, chumbo, forneceram, principalmente, pentanol-3 e octanol-2, respectivamente. Os autores observaram que as reduções, mesmo com os eletrodos de alta sobre-tensão como estanho, zinco e chumbo, foram apenas parciais.

A redução eletrolítica da diisopropilcetona (V) foi estudada por Swann e col.³⁷, em solução etanólica aquosa, contendo ácido sulfúrico, com catodos de zinco, cádmio, mercúrio e chumbo. Os principais produtos obtidos foram: 2,4-dimetilpentano (VI), diisopropilcarbinol (VII) e 2,5-dimetil-3,4-diisopropil-3,4-hexanodiol (VIII). Os maiores rendimentos obti-

dos foram o de hidrocarboneto (VI) empregando-se catodo de cádmio e os de álcool (VII) e pinacol (VIII) com catodo de zinco. Os menos eficientes dos quatro eletrodos foi o de mercúrio com o qual se obteve baixo rendimento de hidrocarboneto, muito pequena quantidade de álcool e traços de pinacol.

O grupo carbonila mostrou-se relativamente fácil de ser reduzido ao grupo hidroxila em aminocetonas. Assim, 4-dimetilamino-2-butanona (IX)³⁸ foi reduzida ao álcool correspondente (X) em 62% de rendimento, usando-se catodo de chumbo, em solução aquosa ácida a -30°C .

A eletrólise da 4-dibutilamino-2-butanona³⁹ (XI), com catodo de chumbo, em meio alcalino a 50°C , também forneceu o álcool correspondente (XII) em rendimento de 69%.

Cetonas alicíclicas foram também totalmente reduzidas. Assim, mentona²⁰ (XIII) forneceu o mentano (XIV), em 90% de rendimento, em solução alcoólica de ácido sulfúrico com catodo de mercúrio. A mesma redução foi observada com catodos de estanho e chumbo amalgamados.

Em 1959 Arai⁴⁰ investigando a redução eletrolítica da ciclopentanona e da ciclohexanona, obteve os respectivos compostos organomercúricos (XV) e (XVI), usando catodo de mercúrio, a alta temperatura, em solução diluída de ácido sulfúrico.

Em 1969 - 72 Herzs Schuh e Borsdorf^{41,42} ao efetuarem o estudo polarográfico das tiaciclanonas (XVII) - (XXII) observaram que a redução do grupo carbonila a hidroxila era facilitada, em relação às ciclanonas, devido a uma interação eletrônica carbonila-enxofre, que se manifesta através dos espectros no ultravioleta destes compostos. Foi possível observar, também, que o potencial de meia onda depende tanto da posição relativa dos dois grupos, como do tamanho do anel. Assim, as 3-

-tiaciclanonas (XVII - XIX) foram reduzidas mais facilmente que as 4-tiaciclanonas (XX e XXI) e estas mais facilmente que a 5-tiaciclanona (XII) e a 3-tiaciclohexanona (XVIII) mais facilmente que a 3-tiaciclopentanona (XVII) e esta mais facilmente que a 3-tiacicloheptanona (XIX).

A redução da 4-tiaciclohexanona (XX) ao álcool correspondente (XXIII) foi observada somente em meio básico. Entretanto, a 3-tiaciclohexanona (XVIII), se bem que no mesmo meio, também foi reduzida ao álcool correspondente (XXIV), em meio ácido forneceu como único produto o dímero (XXV).

Os autores estudaram, também, a 4-oxaciciclohexanona (XXVI) e observaram que sua redução, em meio básico, conduziu ao álcool (XXVII) num potencial de meia onda mais positivo que o da 4-tiaciclohexanona (XX).

3. Aldeídos e Cetonas Aromáticas

O comportamento de aldeídos e cetonas aromáticas, na redução eletrolítica, se assemelha ao dos alifáticos, com a diferença que a formação de pinacóis ocorre mais frequentemente.

3a. Aldeídos

Um dos trabalhos mais antigos é o de Law⁴³ que estudou a redução dos aldeídos aromáticos mais simples, como por exemplo, benzaldeído (XXVIII a) e 4-tolualdeído (XXVIII b). Pelo emprego de catodos de platina, cobre ou níquel, em solução alcoólica de ácido sulfúrico, obteve como produto principal os álcoois correspondentes (XXIX a, b), enquanto que, em solução alcoólica de alcali obteve as hidrobenzoinas correspondentes (XXXI a, b).

Em 1950 Allen⁴⁴ obteve a 4,4'-bis-dimetilaminohidro

benzoina (XXXI c), em bom rendimento, pela redução de 4-dimetilaminobenzaldeído (XXVIII c) com mercúrio em solução etanólica-aquosa de hidróxido de potássio. O autor efetuou também, no mesmo ano, a redução de 4-hidroxibenzaldeído (XXVIII d)⁴⁵, de maneira análoga a anterior, obtendo a 4,4'-dihidroxihidrobzoina (XXXI d) em 95% de rendimento. Entretanto, a redução do mesmo composto (XXVIII d), em solução de bicarbonato de sódio, com catodo de mercúrio, forneceu o álcool 4-hidroxibenzílico (XXIX d) e, pelo emprego de catodo de cádmio em meio ácido conduziu ao 4-cresol (XXX d)²⁴.

Resultado semelhante ao de Law foi obtido em 1953 por Holleck e Marsen⁴⁶ na redução polarográfica do benzaldeído em solução metanólica aquosa tamponada, onde em meio ácido obtiveram o álcool benzílico (XXIX a) e em meio básico a hidrobzoina (XXXI a).

Em 1960, Arai e Oguri⁴⁷, ao eletrolizarem benzaldeído em solução de ácido sulfúrico 50%, com catodo de mercúrio, isolaram o dibenzilmercúrio (XXXII). Os autores notaram que a temperatura influia na redução e que os rendimentos mais favoráveis do composto (XXXII) foram obtidos abaixo de 25°C.

Stocker e Jenevein⁴⁸ em 1968 descreveram a eletrólise do benzaldeído, em etanol 80%, empregando catodos de mercúrio e cobre, em meio ácido e básico, na qual obtiveram a hidrobzoina (XXXI a). Os autores estudaram a estereoquímica desta reação e observaram que variações de tempo, corrente,

eletrólito e tipo de eletrodo não alteraram significativamente a relação dl/meso, mas que, esta dependia predominantemente do pH do meio.

Em 1969, Puglisi e col.⁴⁹, também estudaram a estereoquímica da redução eletrolítica do benzaldeído usando eletrodo de mercúrio, mas em solução aquosa ácida. As relações d,l-/meso-hidrobenczoina (XXXI a) encontradas foram semelhantes às de Stocker.

3b. Cetonas

No período de 1950-60, Allen e col.^{23,24} apresentaram uma série de trabalhos sobre a redução do grupo carbonila em compostos aromáticos. Um dos trabalhos de maior interesse é o de Allen e Corwin⁵⁰, que trata da redução da 4-aminoacetofenona (XXXIII) ao pinacol correspondente (XXXIV), em solução aquosa ácida, com catodo de mercúrio. Os autores observaram que este pinacol somente pode ser obtido através do método eletrolítico, pois, os métodos químicos usuais fornecem o álcool (XXXV). Este último também foi obtido na eletrólise de (XXXIII) pelo emprego de potencial catódico mais baixo.

Os mesmos autores verificaram que a formação do pinacol (XXXIV) era dependente do potencial do catodo, temperatu-

ra, concentração da cetona e do ácido, mas, era independente da densidade de corrente.

O pinacol (XXXIV) também foi obtido por Swann e col.⁵¹, em 1953, empregando catodo de estanho meio ácido.

A 4-carboxiacetofenona (XXXVI)⁵², em solução aquosa alcalina, com catodo de mercúrio, forneceu a 4,4'-dicarboxi- α, α' -dimetilhidrobenzoina (XXXVII) em 96% de rendimento. Entretanto, a eletrólise de 4-metoxipropiofenona (XXXVIII)⁵³, em solução alcoólica aquosa de hidróxido de sódio, com catodo de chumbo, conduziu somente a 22% da 4,4'-dimetoxi- α, α' -dietilhidrobenzoina (XXXIX).

Em 1958 Mandell e col.⁵⁴ reduziram a α -metildeoxiben-zoina (XL) pelo emprego de dois métodos: com sódio em álcool e eletroliticamente. A redução química forneceu uma mistura dos álcoois eritro e treo, enquanto que, a eletrolítica, empregando catodo de mercúrio, em solução etanólica tamponada (pH 8), forneceu principalmente o álcool eritro.

No mesmo ano Mizuguchi e Matsumoto⁵⁵ obtiveram etilbenzeno na eletrólise da acetofenona em solução de etanol e ácido clorídrico 10%, empregando catodo de platina.

Resultado semelhante foi obtido por Venkatasubramanian³¹, em 1963, que ao eletrolizar benzofenona e acetofenona, em solução ácida com catodos de cádmio, zinco e cobre, obteve os hidrocarbonetos correspondentes.

Elving e Michielli⁵⁶, em 1968, estudaram a redução da benzofenona, com eletrodo de mercúrio, em meio aprótico e o efeito da adição de prótons sobre esta redução. Os autores observaram que em solução de piridina contendo perclorato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte, a benzofenona era reduzida ao benzidrol (XLI) em dois passos sucessivos de um elétron. Entretanto, a mesma redução era facilitada pela adição de 3,4-dimetilfenol, observando-se somente um passo de dois elétrons.

Em 1968-69 Stocker e col.^{48,57,58} relataram seus estudos sobre a estereoquímica da redução bimolecular eletroquímica da acetofenona, propiofenona e acetofenonas 4-substituídas. As reduções foram efetuadas em etanol 80%, empregando catodos de mercúrio e cobre, tanto em meio ácido, como básico. Da mesma forma como para o benzaldeído (pg. 12), as relações d,l-/meso-pinacol encontradas não dependiam do tempo, corrente, eletrólito, tipo de eletrodo, mas do pH do meio. As rela-

ções d,l/meso, obtidas em meio alcalino, variaram entre 2,3-3,2 enquanto que em meio ácido foram de 0,9 a 1,4. Os autores estudaram, também, a redução fotoquímica das mesmas cetonas e observaram que as relações d,l/meso pinacol obtidas eram essencialmente as mesmas da redução eletroquímica.

Entretanto, em 1973, Bewick e Cleghorn⁵⁹, ao eletrolizarem, também, a acetofenona com catodo de mercúrio, variando solvente e eletrólito de suporte, observaram que a relação d,l/meso para o pinacol formado era função da composição do solvente e do tipo de eletrólito. Assim, empregando dimetilformamida contendo perclorato de lítio como eletrólito, os autores obtiveram uma relação d,l/meso de 12,5 que diminuiu para 5,7 ao se adicionar água à solução.

4. Dicetonas e Cetonas α,β -insaturadas

4a. Dicetonas

Em 1953 Leonard e col.⁶⁰ estudaram uma série de α -dicetonas acíclicas (XLII a-d) a fim de verificar a influência da substituição por grupos alquilas nos carbonos vizinhos ao grupo carbonila sobre o potencial de meia onda. Empregando eletrodo de mercúrio gotejante, em solução tamponada (pH 5,6) de isopropanol - água 50%, eles obtiveram como produto de redução o dicetopinacol correspondente (XLIII a-d) e observaram que, com o aumento de cadeia dos substituintes alquilados, o potencial de meia onda tornava-se mais negativo.

Como a configuração trans parece ser a mais favorável para sistemas α -dicarbonílicos, os autores atribuíram a variação do potencial como proveniente de um provável impedimento estérico a trans-coplanaridade que seria provocado pelo aumento do tamanho dos grupos substituintes.

Em 1962 Arai⁶¹ relatou a redução polarográfica da 1-fenil-1,2-propanodiona (XLIV) na qual obteve como produto principal a α,β -diacetilhidrobenzoína (XLV).

O mesmo composto (XLV) foi também obtido pela redução da dicetona (XLIV), em solução etanólica contendo ácido sulfúrico, com catodos de cobre e estanho. Entretanto, pelo emprego de catodo de cádmio não foi observada a redução.

No mesmo ano Berg⁶² efetuou a redução polarográfica do benzilo (XLVI), em que obteve como produto final a benzoína (XLVII). Como esta não era observada durante a redução, supôs-se a existência de um intermediário, o estilbenodiol (XLVIII), que, lentamente se transformaria na benzoína (XLVII).

Resultado semelhante foi obtido por Philp e col.^{63,64}, em 1964, quando estudaram a redução polarográfica do benzilo

(XLVI) em meio aquoso e não aquoso. Os autores obtiveram a benzoina (XLVII), tanto pelo emprego de solução etanólica aquosa, como de dimetilformamida, contendo como eletrólito de suporte iodeto de tetrabutylamônio em perclorato de lítio e sugeriram, da mesma forma que Berg, a formação do estilbenodiol (XLVIII) como produto intermediário.

Vincenz - Chodkowska e Grabowski⁶⁵, estudando mais extensivamente a redução do benzilo (XLVI), mostraram que, na realidade, o intermediário (XLVIII) consistia de uma mistura de dois isômeros geométricos, cis e trans, e que a sua proporção dependia do potencial do eletrodo, do pH da solução, da composição do solvente, da temperatura e do eletrólito de suporte.

Trabalhos recentes de autoria de Stapelfeldt e Peronne^{66,67} e Johnson e Gaines⁶⁸, fornecem, independentemente, provas da existência dos dois isômeros, cis e trans, do estilbenodiol (XLVIII). Os autores estudam, também, a cinética do rearranjo do estilbenodiol (cis e trans) a benzoina (XLVII).

4b. Cetonas α, β -insaturadas

A redução eletroquímica de cetonas α, β -insaturadas pode levar a uma variedade de produtos, devido a redução do grupo carbonila e/ou da dupla ligação.

Assim, a redução da metilvinilcetona (XLIX), com catodo de mercúrio, efetuada por Wiemann e Bouguerra⁶⁹ em 1962, forneceu como produto principal a dicetona (L). Os solventes empregados foram: uma mistura de ácido acético, acetato de sódio e etanol; uma mistura de ácido acético e anidrido acético; acetonitrila ou tetrahidrofurano, estes dois últimos contendo 4-toluenosulfonato de tetraetilamônio. Observou-se que os fatores mais importantes nesta redução eram: pH, tipo de solvente e sobretensão do catodo.

Em 1971, Evans e col.⁷⁰ estudando a redução de arilcetonas α, β -insaturadas (LI), com eletrodo de mercúrio, em diversos solventes, estabeleceram as melhores condições experimentais para a obtenção dos dímeros (LII).

Os autores verificaram que a escolha dos solventes e eletrólitos de suporte apropriados depende da natureza do gru

po substituinte (R).

Taran e col.⁷¹ em 1972 relataram a redução da benzalacetona (LIII), em solução etanólica-aquosa 40%, empregando eletrodo de cobre amalgamado, na qual, em meio ácido, obtiveram a 4,5-difenilocta-2,7-diona (LIV), e em meio alcalino, a benzilacetona (LV) e o dímero (LIV).

Os mesmos autores⁷², quando um ano mais tarde efetuaram a redução do mesmo composto (LIII) nas condições anteriormente empregadas substituindo o eletrodo de cobre amalgamado pelo de platina platinizada, obtiveram, tanto em meio ácido, como alcalino, a benzilacetona (LV).

5. Cetoácidos, Cetoésteres e Ésteres α, β -insaturados

5a. Cetoácidos e Cetoésteres

Encontram-se na literatura poucos trabalhos sobre a redução catódica de cetoácidos e cetoésteres, sendo que a maioria deles se refere a estudos polarográficos⁷³⁻⁷⁶. Nestes, os autores não visam tanto a análise e identificação dos produtos obtidos, mas, se preocupam mais com os problemas de hidratação, enolização, equilíbrio ácido-base dos cetoácidos de partida.

Uma revisão bibliográfica destas reduções foi fornecida recentemente por Zimmermann ⁷⁷.

Em 1948, Sartori e Gaudiano ⁷⁸, ao estudarem o comportamento polarográfico dos ácidos mesoxálico (LVI) e tartrônico (LVII), não observaram, respectivamente, onda de redução e oxidação, tanto em meio ácido, como básico, embora, mais tarde, Wasa e col. ⁷⁴ tenham observado onda de redução, tanto para o ácido mesoxálico (LVI), como para o seu ânion e diânion.

(LVI)

(LVII)

Juday ⁷⁹ em 1958 obteve na redução do ácido fenilglicólico (LVIII), com catodo de cobre recoberto com mercúrio, o ácido difeniltartárico (LIX). Os melhores rendimentos foram conseguidos em solução alcalina, enquanto que, em solução ácida o autor obteve, ao lado do pinacol (LIX), pequena quantidade de ácido mandélico (LX).

Porém, a eletrólise do ácido pirúvico (LXI), efetuada pelo mesmo autor, tanto em solução aquosa de ácido sulfúrico ou de ácido acético, como em solução tamponada com amônia a pH 2-5, conduziu ao ácido dimetiltartárico (LXII) em baixo ren

dimento. A redução do referido cetoácido (LXI) ao ácido láctico (LXIII) foi obtida somente em solução aquosa de ácido sulfúrico.

Em 1968 Tomilov e col.⁸⁰ efetuaram a redução do fenil glioxilato de etila (LXIV) com eletrodo de mercúrio gotejante, tanto em solução aquosa contendo cloreto de lítio, como em di metilformamida anidra contendo iodeto de tetrabutylamônio. Os autores observaram que o único produto da reação era o mandelato de etila (LXV) e que não havia formação de dímeros. O mesmo resultado foi obtido quando empregaram catodo de zinco em solução de dimetilformamida.

Wladislaw e Zimmermann¹⁷ em 1970 verificaram a redução de α -cetoésteres alifáticos aos hidroxíésteres correspondentes como uma reação secundária na eletrólise de α -cetoácidos. Esta reação é discutida em detalhes no capítulo II, pg. 36.

5b. Ésteres α, β -insaturados

A redução eletrolítica do acrilato de metila (LXVIa), efetuada por Tomilov e Kaabak⁸¹ em 1963, em solução alcalina e catodo de carvão, forneceu, principalmente, propionato de metila (LXVIIa) ao lado de 14% de adipato de metila (LXVIIIa). Similarmente, acrilato de etila (LXVI b) forneceu 4% de adipato de etila (LXVIII b). Entretanto, a partir de acrilato de butila (LXVI c) não se isolou nenhum produto de dimerização.

Entretanto, Wiemann e Bouguerra⁸² em 1966 obtiveram adipato de etila (LXVIII b) na redução do acrilato de etila (LXVI b), em meio tamponado e catodo de mercúrio. Nas mesmas condições, a partir do metacrilato de etila (LXIX) os autores obtiveram uma mistura dos dois isômeros do 2,5-dimetiladipato de etila (LXX).

A redução do crotonato de etila (LXXI), em meio básico, também forneceu uma mistura de isômeros do 3,4-dimetiladi

pato de etila (LXXII).

Baizer e Ort⁸³ no mesmo ano relataram que a redução do crotonato de etila (LXXI), em solução de acetonitrila-água contendo 4-toluenosulfonato de tetraetilamônio, com catodo de mercúrio, forneceu o 3,4-dimetiladipato de etila (LXXII), cromatograficamente puro.

Em 1967 Wiemann e Bouguerra⁸⁴, efetuaram a redução do cinamato de etila (LXXIII), em meio sulfúrico com catodo de mercúrio, em que obtiveram, ao lado de traços de hidrogenocinamato de etila (LXXIV), quantidades equivalentes de meso- e d,l-3,4-difeniladipato de etila (LXXV).

Em meio alcalino, utilizando 4-toluenossulfonato de tetraetilamônio aquoso e dimetilformamida, os mesmos pesquisadores obtiveram maior quantidade do composto hidrogenado (LXXIV), ao lado dos dois isômeros do dímero (LXXV), sendo o meso em maior proporção que o d,l.

Recentemente, em 1972, Bard e Puglisi⁸⁵ estudaram a

redução do fumarato de metila (LXXVI), em solução de dimetilformamida e iodeto de tetrabutylamônio, com eletrodo de platina, empregando métodos coulométrico, voltamétrico e eletrodo disco-anel rotatório. Os resultados indicaram que o produto formado é o dímero correspondente (LXXVII).

B. Reduções Anódicas

Além das reduções catódicas podemos considerar um outro tipo que são as, assim chamadas, reduções anódicas. Estas, na realidade, ocorrem através de uma redução química efetuada por uma espécie que foi gerada eletroliticamente no anodo.

Existe na literatura uma série de trabalhos sobre estas reduções, que são devidos à McEwen, Kleinberg e colaboradores⁸⁶⁻⁹¹.

Os autores empregaram eletrodos de magnésio ou de alumínio, em solução de piridina contendo iodeto de sódio ou, em alguns casos, cloreto de lítio. Quando a eletrólise se processa, ocorre uma oxidação do Mg ou Al a Mg^+ ou Al^+ , respectivamente, e são estas espécies que efetuam a redução química dos compostos orgânicos presentes na solução eletrolítica.

Os trabalhos que consideramos de maior interesse para nós são os que tratam da redução da benzofenona^{86,91} e do benzilo⁸⁸.

A redução do benzilo (XLVI) efetuada com eletrodos de

magnésio conduziu, semelhantemente à redução catódica, a formação da benzoina (XLVII), em rendimento praticamente quantitativo.

Entretanto, a redução anódica da benzofenona conduziu à resultado diferente daquele obtido pela redução catódica (vide pg. 15), pois, pelo emprego de eletrodos de magnésio foi obtido como único produto o benzopinacol (LXXVIII), e com eletrodos de alumínio, uma mistura de benzidrol (XLI) e o dímero (LXXVIII).

C. Mecanismos da Redução Catódica

O mecanismo da redução eletroquímica de compostos carbonílicos foi estudado por muitos autores, e o número de publicações disponíveis sobre este assunto é muito grande.

Allen²⁴ sugeriu que a formação de álcool e pinacol na redução de cetonas, no catodo de mercúrio, se processa através de diferentes mecanismos que podem ser atribuídos à força relativa da ligação metal-próton. Assim, a redução da cetona ao álcool, com potencial relativamente baixo, se processaria segundo o Esquema I.

Esquema I

Devido a polarização do grupo carbonila, a molécula se-
ria atraída para o catodo, onde o átomo de oxigênio receberia
um próton. Por causa da forte ligação metal-próton, a molécula
carregada seria mantida no catodo por tempo suficiente pa-
ra receber dois elétrons dando-se então, a formação do álcool.

A formação do pinacol ocorreria num potencial mais ele-
vado. A estrutura carregada, devido a fraca ligação metal-pró-
ton, permaneceria no catodo somente o tempo suficiente para re-
ceber um elétron, resultando num radical livre, altamente rea-
tivo, que dimerizaria fornecendo o pinacol (Esquema II).

Esquema II

Em 1958 Elving e Leone ⁹², sugeriram que a redução ele-
troquímica de fenilcetonas seria melhor explicada pelo meca-
nismo de radicais livres. Em meio ácido ou neutro a cetona di-
fundiria no campo do eletrodo e seu grupo carbonila seria po-
larizado; simultaneamente o oxigênio carbonílico, parcialmen-

te carregado, atrairia um próton, o que favoreceria um aumento de polarização. A cetona protonada completaria sua difusão na interfase do eletrodo e receberia um elétron. O radical livre produzido dimerizaria ao pinacol, até que um potencial mais negativo fosse alcançado, em que haveria redução ao carbinol (Esquema III).

Esquema III

Em meio alcalino o mecanismo seria essencialmente o mesmo, exceto que, devido a relativa escassez de próton, formar-se-ia ânion radicalar juntamente com o radical livre (Esquema IV).

Alguns pesquisadores^{93,94}, entretanto, acham que a redução de compostos carbonílicos pode ocorrer através da formação de um composto organometálico intermediário, que em muitos casos é estável e pode ser isolado. Assim, Sekine e col.⁹³ puderam isolar, na redução da acetona em ácido sulfúrico aquoso, com catodo de Pb ou Hg, os respectivos compostos organometálicos (LXXIX). Baseando-se nestes fatos, os autores sugeri-

Posteriormente, Tomilov e Klyuev⁹⁴, também estudaram a redução da acetona em presença do ácido sulfúrico, empregando como catodo uma liga de chumbo e cobre. Tendo observado que há uma relação entre a destruição do catodo com formação de compostos organometálicos e a velocidade de redução da acetona a isopropanol, os autores propuseram um mecanismo para a redução que se acha no Esquema VI. Em solução ácida a acetona seria reduzida, sob a forma protonada, ao ânion pela aceitação de dois elétrons. Este poderia interagir com cátions de chumbo na dupla camada elétrica, formando um composto organometálico fraco que seria reduzido ao isopropanol.

Esquema VI

Uma outra possibilidade, admitida por vários pesquisadores^{34,72} é a de que a redução eletrolítica pode se processar eletrocataliticamente. Assim, Hemptinne e Schunck³⁴, em 1969, e Taran e col.⁷², em 1973, afirmaram que a ocorrência da redução catódica com platina platinizada seria devida à formação de hidrogênio adsorvido no eletrodo. O mecanismo proposto por Taran para o caso da redução da benzalacetona(LIII)acha-se

esboçado abaixo.

O mecanismo da redução do benzilo (XLVI) tem sido extensivamente estudado⁴⁴⁻⁵⁰, e a existência de um intermediário do tipo enediol (XLVIII) é um fato com que todos os autores concordam.

Philp e col.^{45,46}, na base de estudos polarográficos, admitem que em solução etanólica aquosa, em pH baixo, a redução processar-se-ia através de dois passos de um elétron, sendo o segundo irreversível, com formação do estilbenodiol (XLVIII), que em seguida rearranjará a benzoina (XLVII). Entretanto, em meio básico, a redução seria um processo reversível de dois elétrons.

Em solução de dimetilformamida contendo iodeto de tetrabutilamônio, os dados polarográficos obtidos por Philp e col. sustentam o mecanismo de um primeiro passo de um elétron reversível, com formação de um ânion radicalar seguido de um segundo passo de um elétron que resulta no diânion do enediol (XLVIII).

Os autores sugeriram, através de estudos polarográficos e de voltametria cíclica, que no caso de emprego de solução de dimetilformamida contendo perclorato de tetraetilamônio e perclorato de lítio, a redução parece envolver a transferência de dois elétrons, que pode tanto se processar através de dois passos consecutivos de um elétron, ocorrendo em rápida sucessão, como através de um passo de dois elétrons. O mecanismo proposto pelos autores acha-se formulado no esquema VII.

Esquema VII

Um problema que tem sido muito investigado é o da adsorção no eletrodo de reagentes, produtos e intermediários. As opiniões a esse respeito estão divididas, existindo pesquisadores totalmente a favor da adsorção e outros que acham ser esse processo de menor importância⁹⁵⁻⁹⁷. Devido à estas controvérsias, o problema da adsorção é ainda uma questão em aberto.

Tomilov²⁰ admite que a natureza da redução eletroquímica de compostos carbonílicos seria determinada pela sua adsorção à superfície do catodo. Como esta superfície está carregada negativamente, a adsorção envolveria o átomo de carbono carbonílico carregado positivamente devido a polaridade do grupo carbonila.

Conway e Rudd⁹⁵ sugeriram duas possibilidades (caminhos A e B) para o mecanismo da redução da acetofenona com catodo de mercúrio em solução metanólica aquosa ou anidra, contendo ácido sulfúrico (Esquema VIII).

De acordo com A, após um pré-equilíbrio de adsorção, haveria uma protonação seguida de transferência de elétron, resultando na formação de radicais livres que se combinariam na superfície do catodo. Uma outra possibilidade (B), seria a transferência de elétron à espécie adsorvida com formação de um ânion radicalar que provavelmente seria repellido da superfície catódica se a sua desorção fosse mais rápida que a protonação.

Esquema VIIIA B

Mais recentemente, em 1972, Shono e Mitani⁹⁸ admitiram a possibilidade do grupo carbonila ser adsorvido na superfície do catodo, quando estudaram a estereoquímica da redução de derivados alquilados da ciclohexanona e ciclopentanona aos álcoois correspondentes, empregando eletrodo de carvão, em isopropanol contendo 4-toluenossulfonato de tetraetilamônio e em solução de ácido sulfúrico - água - metanol, e compararam com a

estereoquímica da redução química. Os autores observaram que nas eletrólises em isopropanol a relação dos isômeros trans/cis era bem diferente daquela obtida pelo emprego de redutores químicos, parecendo concordar com as estabilidades termodinâmicas relativas destes isômeros. Ao contrário, a estereoquímica nas eletrólises em ácido sulfúrico assemelhava-se com a da redução pelo emprego de um hidreto metálico (LPBH)⁹⁹, que é controlada, não por estabilidades relativas dos estereoisômeros, mas por fatores estéricos. Para explicar o comportamento diferente nestes dois solventes, Shono e Mitani sugeriram que o grupo carbonila em ambos os casos seria adsorvido na superfície do eletrodo pelo lado menos impedido, onde sofreria redução a espécie aniônica. Entretanto, na presença de ácido sulfúrico, um bom doador de prótons, a abstração destes ocorreria na superfície do catodo, enquanto que no caso do isopropanol a abstração de prótons se processaria após as espécies aniônicas terem difundido em solução.

CAPÍTULO II

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE ALGUNS α -CETOÉSTERES ¹⁰⁰A. Sínteses e Experiências Eletrolíticas

Como já foi mencionado no capítulo anterior, Wladislaw e Zimmermann¹⁷ ao estudarem a oxidação anódica de α -cetoácidos alifáticos, observaram alguns processos competitivos que suprimiam parcialmente a reação de Kolbe. Os autores verificaram que as eletrólises dos ácidos α -cetobutírico (LXXX a) e α -cetovalérico (LXXX b), em metanol contendo metóxido de sódio, conduziram à misturas de dicetonas (LXXXI), ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos com um átomo de carbono a menos do que os cetoácidos de partida (LXXXII), α -cetoésteres (LXXXIII) e α -hidroxiésteres metílicos (LXXXIX) correspondentes aos cetoácidos de partida.

(a) R = CH₃; (b) R = C₂H₅

A formação dos hidroxiésteres no decorrer de um processo anódico pelo emprego de eletrodos de platina era uma reação inélica, tornando-se interessante investigar a origem dos hidroxiésteres formados. Um esclarecimento nesse sentido foi obtido quando o curso da eletrólise destes ácidos foi seguido pela cromatografia de gás. Esta experiência demonstrou (Fig.1,

pag. 97) que o α -cetoéster (curva D), produzido desde o início da eletrólise, num certo momento começa a diminuir na mistura de reação, ao mesmo tempo que o α -hidroxiéster (curva E), presente desde o início da eletrólise, começa a aumentar atingindo o máximo quando há desaparecimento total do α -cetoéster. Este fato sugeriu que o α -cetoéster sofre redução ao α -hidroxiéster. Realmente, uma experiência eletrolítica efetuada por Wladislaw e Zimmermann com α -cetovalerato de metila (LXXXIII b) nas mesmas condições, demonstrou que houve redução total deste ao α -hidroxiéster correspondente.

Diferente resultado foi obtido pelos autores nas eletrólises dos ácidos pirúvico (LXXXV a) e fenilglioxílico (LXXXV b). Em ambos os casos obteve-se uma mistura de dicetona (LXXXVI a, b) e éster metílico do ácido carboxílico com um átomo de carbono a menos que o ácido de partida (LXXXVII a, b).

(a) $\text{R} = \text{CH}_3$; (b) $\text{R} = \emptyset$

A ausência do cetoéster nas misturas destas reações indicava a não ocorrência da esterificação e o fato de não se formar o hidroxiéster seria decorrente disso. Entretanto, isso não significava que se o cetoéster tivesse se formado ele seria reduzido. De fato, a experiência eletrolítica realizada pelos autores com piruvato de metila (LXXXVIII) mostrou que

ele se mantém praticamente inalterado, uma vez que foi recuperado em 85% de rendimento.

As experiências eletrolíticas preliminares efetuadas com esses poucos α -cetoésteres pareciam abrir um novo campo para a investigação da redução catódica de α -cetoésteres. Era necessário estudar um número maior de compostos, a fim de se obter melhor compreensão da relação entre estrutura e reatividade.

Tendo-se em vista, tanto a continuidade do estudo já iniciado, como a necessidade de eventuais comparações, achamos de interesse manter as condições experimentais anteriormente empregadas⁷⁷, tais como, tipo de eletrodo, solvente e a densidade de corrente.

Iniciamos o nosso estudo pela eletrólise do fenilglioxilato de metila (LXXXIX), a fim de verificar se este, da mesma maneira que o piruvato permaneceria inalterado.

Este composto (LXXXIX) foi por nós sintetizado pela oxidação do mandelato de metila (XC) com tetracetato de chumbo (Exp. nº 1a, b).

Em uma experiência preliminar (Exp. nº 2), eletrolizamos o fenilglioxilato de metila em metanol contendo metóxido de sódio, durante o tempo correspondente a 3equiv.F, semelhantemente ao tempo empregado por Wladislaw e Zimmermann nas eletrólises dos α -cetoésteres alifáticos (LXXXIII b, LXXXVIII). A inspeção do espectro no infravermelho do produto destilado

indicava a presença de uma banda característica do grupo hidroxila (3480 cm^{-1}). Verificamos, porém, que a redução não era completa quando a cromatografia em camada delgada mostrou duas manchas que foram identificadas como correspondentes ao fenilglioxilato de metila (LXXXIX) e ao mandelato de metila(XC).

Em vista deste resultado resolvemos submeter o fenilglioxilato de metila a eletrólises mais prolongadas. Numa experiência eletrolítica, em que empregamos 4equiv.F (Exp.nº 3), verificamos que houve uma modificação considerável no produto de reação destilado em relação a eletrólise anterior, pois a banda de hidroxila, no espectro de infravermelho, mostrava-se mais intensa.

O espectro no infravermelho da experiência seguinte(Exp. nº 4), na qual aumentamos o tempo de eletrólise para 5equiv.F, não parecia indicar um aumento significativo na intensidade da banda de hidroxila em relação à da experiência anterior. A análise cromatográfica do produto de eletrólise destilado forneceu dois picos que foram identificados como mandelato de metila (96%) e fenilglioxilato de metila (4%). O rendimento global da eletrólise foi de apenas 52% em hidroxiéster.

A verificação de que o fenilglioxilato pode ser reduzido ao mandelato, nos ofereceu a possibilidade de efetuar o estudo da relação estrutura-reatividade na redução catódica de cetoésteres através da introdução no anel, de grupos atraentes e repelentes de elétrons. Escolhemos para a nossa investigação os seguintes derivados p-substituídos do referido éster (LXXXIX): 4-carbometoxi (XCI), 4-metoxi (XCII), 4-nitro(XCIII) e 4-clorofenilglioxilato de metila (XCIV).

	R
XCI	CO_2CH_3
XCII	OCH_3
XCIII	NO_2
XCIV	Cl

Se bem que dois destes cetoésteres (XCI e XCIII) não eram ainda conhecidos, as sínteses de todos esses compostos envolveram uma aplicação de métodos já descritos na literatura.

O 4-carbometoxifenilgloxilato de metila (XCI) foi preparado por um processo que envolvia seis fases (Exp. 5a-f) :

- 1 - Obtenção do ácido 4-metilbenzóico (XCV) a partir da 4-metilacetofenona (XCVI) pela reação halofórmica.
- 2 - Esterificação deste.
- 3 - Oxidação do grupo metila do éster (XCVII) fornecendo o 4-carbometoxibenzaldeído (XCVIII).
- 4 - Transformação do aldeído (XCVIII) através do composto bissulfítico na cianidrina correspondente (XCIX).
- 5 - Alcoólise desta com obtenção de 4-carbometoximandelato de metila (C).
- 6 - Oxidação ao 4-carbometoxifenilgloxilato de metila (XCI) (Esquema IX).

Os dois compostos novos 4-carbometoximandelato (C) e 4-carbometoxifenilgloxilato de metila (XCI), cromatograficamente puros, foram caracterizados pelos espectros no infravermelho, de ressonância magnética nuclear e pela análise elementar (Exp. 5e,f).

Esquema IX

No caso do 4-metoxifenilglioxilato de metila (XCII) , sendo disponível o 4-metoxibenzaldeído, a síntese envolveu apenas três fases, a saber: 1 - Obtenção da cianidrina. 2 - Alcoólise desta ao hidróxiéster. 3 - Oxidação ao cetoéster (XCII) (Exp. nº 6 a-c).

No caso do 4-nitrofenilglioxilato de metila (XCIII) o aldeído correspondente de partida foi por nós sintetizado pela oxidação do 4-nitrotolueno (Exp. nº 7 a-d)

O 4-nitrofenilgloxilato de metila (XCIII), ainda não descrito na literatura, foi caracterizado pelos espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear e pela oxima correspondente. Tanto o éster, como a oxima, foram analisados.

Finalmente, o 4-clorofenilgloxilato de metila (XCIV) foi obtido pela oxidação do hidroxiéster correspondente (Exp. nº 8 a, b).

Achamos de interesse iniciar o estudo da redução catódica dos fenilgloxilatos substituídos pelos compostos com grupos atraentes de elétrons que, a nosso ver, deveriam, diminuindo a densidade eletrônica no carbono carbonílico, facilitar a redução.

A eletrólise do 4-carbometoxifenilgloxilato (Exp. nº 9), durante tempo correspondente a 3equiv.F, forneceu um produto cujo espectro no infravermelho indicava a presença da banda de hidroxila (3535 cm^{-1}). Entretanto, o cromatograma do mesmo mostrou a presença de dois picos principais identificados como 4-carbometoxifenilgloxilato de metila (53%) e 4-carbometoximandelato de metila (42%).

A eletrólise do 4-carbometoxifenilgloxilato (XCI), pelo emprego de 7equiv.F (Exp. nº 10 B), conduziu a um produto cujo espectro no infravermelho mostrava a banda de hidroxila

mais intensa do que a eletrólise precedente. De fato, a análise cromatográfica do produto destilado indicava a presença de 4-carbometoxifenilgloxilato de metila em apenas 14% e a de 4-carbometoximandelato de metila em 71%. Ao lado foi registrada a presença de um produto secundário (15%), que não foi possível identificar.

Este resultado, comparado com o da eletrólise do fenilgloxilato (pag. 39) parecia indicar que havia uma diminuição de reatividade na redução da carbonila pela introdução do grupo carbometoxi no anel, pois, no caso anterior, já com 5equiv.F, praticamente não havia mais o ceto-éster na mistura de reação.

Estranhando bastante este fato, prosseguimos os nossos estudos com a eletrólise do 4-nitrofenilgloxilato de metila (XCIII), a fim de verificarmos se a introdução do nitrogrupo no anel teria um efeito semelhante sobre a velocidade da redução.

A eletrólise deste composto, pelo emprego de 3equiv.F (Exp. nº 11), rendeu um resíduo pastoso de cor marron avermelhada que tinha um largo intervalo de fusão. O espectro no infravermelho deste produto, em clorofórmio, apresentava as bandas de carbometoxigrupo (1745 cm^{-1}), grupo carbonila (1705 cm^{-1}) e de nitrogrupo (1532 e 1346 cm^{-1}), mas, devido a absorção do solvente, a detecção do grupo hidroxila tornava-se difícil. Foi obtida uma indicação da presença do grupo hidroxila no produto bruto quando se recorreu à técnica de "cell-in - cell-out" ¹⁰¹. Entretanto, a comparação com 4-nitromandelato autêntico demonstra que este se encontra em pequena quantidade na

mistura de reação (Fig. 2a, pag. 98).

A recristalização do produto bruto da eletrólise, de metanol e água, forneceu um composto sólido que fundia em $129-133^{\circ}\text{C}$ e, portanto, aproximadamente 30°C acima do ponto de fusão do cetoéster de partida. Realmente, o ponto de fusão de mistura dos dois indicou tratar-se de um produto diferente. Isso foi comprovado pelo espectro no infravermelho (Fig. 3 e 4, pag. 99 e 100) que mostrou a ausência das bandas do nitrogrupo e do grupo hidroxila e pelo espectro de R.M.N. (Fig. 5, pag. 101) que apresentou uma modificação dos sinais do anel em comparação com o cetoéster de partida. Isso parecia indicar que o composto não era nem o cetoéster de partida e nem o hidroxíéster correspondente. O resultado da análise elementar deste composto não permitiu, porém, tirar qualquer conclusão sobre a sua identidade.

Após remoção do produto cristalizado foi isolado do metanol aquoso um outro produto que possuía um largo intervalo de fusão (Exp. nº 11). É digno de nota que semelhante intervalo de fusão foi observado ao se determinar o ponto de fusão de mistura do produto de eletrólise recristalizado com o cetoéster de partida. O espectro no infravermelho deste sólido mostrou a presença de bandas correspondentes ao nitrogrupo (1531 e 1355 cm^{-1}), se bem que em menor intensidade do que no cetoéster de partida. Esses dados sugerem que se trata de uma mistura cujo componente principal é o cetoéster de partida, ao lado do produto desconhecido.

Os resultados obtidos pareciam indicar, de um lado, que o tempo de eletrólise empregado era insuficiente para a redu-

ção e, por outro, que tinha ocorrido, em meio básico, uma reação secundária - redução do nitrogrupo²⁴ - competitiva com a do grupo carbonila. Considerando estes fatos achamos necessário, nas eletrólises mais demoradas substituir o metóxido de sódio por um outro eletrólito de suporte. O perclorato de tetra(n-butil)amônio¹⁰² pareceu-nos um sal apropriado para esta finalidade.

Em primeiro lugar efetuamos algumas experiências a fim de testar a eficiência deste eletrólito de suporte nas reduções dos cetoésteres. Verificamos que o emprego de uma concentração 0,15M deste sal em metanol, na eletrólise de α -cetovalerato de metila (LXXXIII b) com 3equiv.F (Exp. nº 12), conduziu a apenas 42% do hidroxíster correspondente. Houve, portanto, uma grande diminuição do rendimento em relação ao da eletrólise efetuada com metóxido de sódio que com apenas 1,5equiv.F rendeu o α -hidroxíster em 94%⁷⁷.

Semelhante diminuição de rendimento foi notada na eletrólise do fenilglioxilato de metila (Exp. nº 13) pelo emprego de perclorato 0,15M, pois o hidroxíster encontrava-se no produto obtido em 62%, enquanto que, com metóxido de sódio em 96%. Entretanto, quando efetuamos a eletrólise do fenilglioxilato pelo emprego de perclorato 0,01M o produto obtido continha o hidroxíster em 92% (Exp. nº 14).

A eletrólise do 4-nitrofenilglioxilato de metila (XCIII) em metanol contendo perclorato de tetrabutylamônio (0,15M) pelo emprego de 5equiv.F (Exp. nº 15) forneceu um produto bruto sólido de largo intervalo de fusão. O espectro no infravermelho deste mostrou a presença das bandas do nitrogrupo (1527 e

1361 cm^{-1}) e da banda de carbonila (1697 cm^{-1}) que parecia ser de intensidade relativa menor em comparação com a do produto da eletrólise anterior (Exp. nº 11). Entretanto, o ponto de fusão do produto bruto recristalizado indicou que ele consistia em grande parte do cetoéster de partida.

Quando efetuamos a eletrólise do nitroderivado, nas mesmas condições pelo emprego de perclorato 0,01M (Exp. nº 16) obtivemos um resíduo pastoso que não solidificou. O espectro de RMN indicou que não havia alteração do anel aromático e o infravermelho, em clorofórmio, mostrou a presença das bandas correspondentes ao nitrogrupo (1531 e 1348 cm^{-1}) e uma diminuição da intensidade da banda de carbonila (1701 cm^{-1}) em relação ao cetoéster de partida. Somente uma ligeira intensificação da banda de hidroxila, no espectro medido pela técnica de "cell-in - cell-out", (Fig. 2b, pag. 98) em relação ao anterior (Exp. nº 11) indicou que não houve um aumento significativo na redução do cetoéster passando-se de três para cinco equivalentes Faraday.

Este resultado era condizente com o da eletrólise do 4-carbometoxifenilglioilato (XCI) onde havia diminuição da reatividade da redução do grupo carbonila em comparação com o cetoéster não substituído.

Em vista disso, era importante verificar a influência de um grupo repelente de elétrons sobre a reatividade.

O 4-metoxifenilglioilato de metila (XCII) quando submetido à eletrólise em metanol contendo metóxido de sódio, pelo emprego de 3equiv.F (Exp. nº 17), forneceu um líquido que foi purificado por destilação no vácuo. Tanto o produto bruto

como o destilado mostraram, através da comparação dos espectros no infravermelho, consistirem do composto de partida inalterado.

Resultado semelhante foi por nós obtido quando efetuamos a eletrólise do mesmo composto com o emprego 5equiv.F (Exp. nº 18).

Entretanto, a eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila (XCIV), pelo emprego de 3equiv.F (Exp. nº 19), rendeu um produto bruto que, pela análise cromatográfica líquido-gás, mostrou consistir, principalmente, de 4-clorofenilglioxilato de metila (58%) e 4-cloromandelato de metila (33%).

Verificamos, porém, que a proporção do hidroxieéster aumentou com eletrólises mais prolongadas. Assim, pelo emprego de 5equiv.F (Exp. nº 20), a análise cromatográfica do produto obtido indicou a presença de hidroxieéster em 64%. Aproximadamente a mesma proporção foi encontrada pela cromatografia de gás no produto destilado. O rendimento global da eletrólise foi de apenas 44% em hidroxieéster. Pelo emprego de 7equiv.F., a análise cromatográfica do produto bruto indicou a presença de hidroxieéster em 78% (Exp. nº 21).

Tendo verificado no decorrer do nosso estudo que em certos casos pode-se aumentar o rendimento da redução com tempo de eletrólise maior, repetimos a experiência eletrolítica do piruvato de metila empregando em vez de 2 equivalentes anteriormente usados (vide pag. 37), 7equiv.F (Exp. nº 23). O resultado da cromatografia de gás efetuada no produto da eletrólise, após destilação, indicou a ausência do composto de partida e presença de lactato de metila como praticamente, único produto de reação.

A Tabela I reúne, tanto os resultados das eletrólises acima descritas, como os obtidos anteriormente em nosso laboratório ⁷⁷.

Tabela I

Redução Eletrolítica de Alguns α -Cetoésteres

em Metanol Contendo Metóxido de Sódio

α -Cetoésteres eletrolizados $\text{RCOCO}_2\text{CH}_3$	Equiv.F	Produtos eletrólise (% área pico)	
		Hidroxi ésteres	Cetoésteres recuperados
(1) R = n-C ₃ H ₇	1,5 ⁷⁷	94	6
	3 ^{**}	42	58
(2) R = CH ₃	2 ⁷⁷	-	(85)
	7	91	-
(3) R = C ₆ H ₅	5	96(52)	4
	5 ^{**}	62	38
	5 ^{***}	92	8
(4) R = 4-H ₃ CO ₂ CC ₆ H ₄	3	42	53
	7	71	14
(5) R = 4-O ₂ NC ₆ H ₄	3	-	(48) [*]
	5 ^{**}	-	(80)
(6) R = 4-H ₃ COC ₆ H ₄	3	-	(100)
	5	-	(87)
(7) R = 4-ClC ₆ H ₄	3	33	58
	5	64(44)	26
	7	78	15

Os números entre parênteses indicam o rendimento (%) dos produtos isolados; ^{*} Impuro; ^{**} Perclorato de tetra(n-butil)amônio 0,15M; ^{***} Idem 0,01M

B. Estudo de Velocidades Relativas da Redução Catódica de α -Cetoésteres

A Tabela I (pag. 48) indica claramente que a redução aos hidroxieésteres no caso de vários cetoésteres, tais como , piruvato (2), carbometoxiderivado (4) e cloroderivado (7) parece depender do tempo da eletrólise. O mesmo verificamos, se bem que de uma maneira qualitativa, na eletrólise do fenilglicoxilato (3) (vide pag. 39).

A considerável discordância observada entre os rendimentos dos produtos obtidos diretamente das porcentagens das áreas e os rendimentos globais calculados (pags. 39 e 47) provinha do fato que o primeiro método não levou em consideração os produtos de ponto de ebulição elevado que permaneciam no resíduo da destilação.

Pareceu-nos que uma maneira mais objetiva de avaliar as velocidades de redução dos cetoésteres seria seguindo as suas eletrólises por meio de cromatografia de gás. A Fig. 6 (pag. 102) apresenta os resultados das eletrólises de α -cetobutirato (Bc), fenilglicoxilato (Cc), 4-clorofenilglicoxilato (Dc) e 4-carbometoxifenilglicoxilato (Ec), em metanol contendo metóxido de sódio, até a passagem de aproximadamente 5-7equiv.F. Incluímos, também, a experiência com α -cetovalerato de metila (Ac) efetuada anteriormente ⁷⁷.

Durante as eletrólises, as amostras do eletrólito foram renovadas em intervalos de tempo apropriados e analisadas por meio de cromatografia de gás (Exp. ns. 10 A, 24, 25, 26).

A Fig. 6 (pag. 102) em que moles dos produtos foram colocados contra o tempo da eletrólise, mostra a presença de

dois grupos de curvas: descendentes e ascendentes que correspondem, respectivamente, aos ceto e hidroxieésteres. Esta figura indica que a redução completa de α -cetovalerato (Ac)⁷⁷ e de α -cetobutirato (Bc) já ocorre depois da passagem de 2-3 equiv. F. Entretanto, neste ponto somente 60% de fenilglio $\bar{x}$ ilato (Cc) ou 4-clorofenilglio $\bar{x}$ ilato (Dc) são transformados em hidroxieésteres (C_H e D_H). É preciso, porém, frizar que, apesar da redução do fenilglio $\bar{x}$ ilato (Cc) ser praticamente completa depois da passagem de 6 F, somente 80% do 4-clorofenilglio $\bar{x}$ ilato (Dc) é reduzido neste estágio. A reatividade de 4-carbometoxifenilglio $\bar{x}$ ilato (Ec) parece ser ainda menor, pois após a passagem de 2 e 6 equiv. F apenas 30 e 80% do hidroxieéster (E_H), respectivamente, são produzidos.

Podemos, portanto, concluir que as velocidades relativas da redução de α -cetoésteres seguem a seguinte ordem: α -cetovalerato > α -cetobutirato > fenilglio $\bar{x}$ ilato > 4-clorofenilglio $\bar{x}$ ilato > 4-carbometoxifenilglio $\bar{x}$ ilato.

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A inspeção dos resultados obtidos (Tab. I, pag. 48 e Fig.6, pag.102) parece indicar que na série alifática, a reatividade da redução aumenta com maior comprimento da cadeia carbônica e que, na série aromática, tanto o grupo metoxi, repelente de elétrons, como o nitro, atraente de elétrons, diminuem a velocidade da redução. Observa-se, também, que o fenilgloxilato é menos reativo que o α -cetovalerato.

Estes fatos nos indicam claramente, que, além dos efeitos eletrônicos, outros fatores também, influem na reatividade da redução catódica do cetogruppo.

A falta de reatividade do 4-nitroderivado dificilmente pode ser explicada pelos efeitos eletrônicos, pois, o nitrogrupo deveria favorecer a aceitação de elétrons pelo carbono carbonílico, facilitando assim a redução. Parecia-nos que este substituinte propiciava alguma outra reação do grupo carbonila impedindo assim a redução do mesmo. Obtivemos uma comprovação para esta suposição quando verificamos que a banda de carbonila deste cetoéster em 1700 cm^{-1} , presente em clorofórmio, aparece em solução metanólica somente na forma de uma inflexão de pequena intensidade (Fig. 7, pag.103). Em vista disso pareceu-nos razoável sugerir que o 4-nitrofenilgloxilato sofre um ataque nucleófilo do metanol com formação de um semiacetal. A comparação entre os quocientes de absorção das duas bandas ($A_{\text{CO}}/A_{\text{CO}_2\text{Me}}$), em clorofórmio e metanol deuterado (0,8 e 0,19 respectivamente), por nós calculados, indicam que no equilíbrio cetoéster-semiacetaléster, no último solvente, a

forma cetônica existe em aproximadamente 20%.

A diminuição de reatividade dos cloro e carbometoxide-rivados, em comparação com fenilglioilato não substituído, parecia-nos, também, ser decorrente da existência de um equilíbrio ceto-semiacetal nestes compostos. Foram obtidas provas para tal equilíbrio pelo estudo dos espectros no ultravioleta destes compostos (Tabela II, pag. 53), que indicaram que o cloro e carbometoxicetoésteres (7 e 4), em solução metanólica, sofrem uma grande diminuição de intensidade das bandas $n \rightarrow \pi^*$ em comparação com as em tetracloreto de carbono, n-hexano ou clorofórmio.

A Tabela II (pag. 53) indica que a formação do semiacetal ocorre também na série alifática, pois, nota-se uma considerável supressão da banda $n \rightarrow \pi^*$ no espectro de piruvato de metila (2) em solução metanólica. Este efeito é menor no caso de α -cetobutirato de metila (8) e extremamente fraco no caso de α -cetovalerato de metila que mostra, em solução metanólica, somente uma pequena diminuição da banda $n \rightarrow \pi^*$ em comparação com aquela em n-hexano. As diferenças de reatividade em relação à formação do semiacetal, na série alifática, foi estimada pelas constantes de equilíbrio aparentes (K_{ap}). Pode-se ver que estas decrescem com aumento da cadeia carbônica. A sequência $K(2) \gg K(8) > K(1)$ indica que há uma diminuição maior de reatividade passando de piruvato (2) para α -cetobutirato (8). Isso está de acordo com a observação da literatura¹⁰³, que na reatividade de formação de semiacetais, a partir de aldeídos alifáticos, a influência da ramificação é mais importante que a do comprimento da cadeia.

É significativo que a ordem de diminuição de constantes de equilíbrio é inversa à da reatividade na redução catódica. Em vista disso, parece-nos razoável sugerir que uma diminuição de reatividade, no caso de piruvato, é devida, pelo menos em grande parte, à formação do semiacetal.

Tabela II

Bandas $n \rightarrow \pi^*$ de Alguns α -Cetoésteres e Algumas Constantes de Equilíbrio Aparentes K para Formação do Semiacetal

$\text{RCO} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ R	CCl_4 λ/nm (log ϵ)	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ λ/nm (log ϵ)	CHCl_3 λ/nm (log ϵ)	CH_3OH λ/nm (log ϵ)	K_{ap}^{**}
(1) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	-	342(1,21)	-	326(0,80)	1,4
(2) CH_3	-	332(1,20)	-	323(0,46)	4,0
(3) C_6H_5	348(1,63)	350(1,56)	341(1,73)	340(1,60)	
(4) $4\text{-H}_3\text{CO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4$	358(1,87)	-	352(1,92)	342(1,32)	
(6) $4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	-	-	295(4,18)	291(4,24)	
(7) $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	352(1,85)	353(1,82)	347(1,94)	345(1,58)	
(8) C_2H_5	-	329(1,22)	-	320(0,66)	2,2
(9) $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	373(1,49)	-	369(1,38)	ñ absorve	

* Estudo realizado em colaboração com o Dr. H.Viertler

$$^{**}K_{\text{ap}} = \frac{[\text{semiacetal}]}{[\text{cetoéster}]_e}; \quad [\text{cetoéster}]_e = \frac{A_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\lambda}}{\epsilon_{n\text{-C}_6\text{H}_{14}}^{\lambda}};$$

$$[\text{semiacetal}] = [\text{cetoéster}]_i - [\text{cetoéster}]_e$$

Obtivemos uma comprovação da supressão completa da redução catódica pela formação competitiva do semiacetal quando o cetomalonato de etila ao ser eletrolizado (Exp. nº 27) forneceu um resíduo que pela análise cromatográfica mostrou dois picos, correspondentes ao etanol e cetomalonato de etila. O seu espectro no ultravioleta em metanol, mostrou ausência da banda $n \rightarrow \pi^*$ (Tab.II, pag. 53). É digno de nota que foram isolados à partir deste composto alguns semiacetais estáveis¹⁰⁴.

Os dados de ultravioleta para fenilglioxilato (Tab.II, pag. 53) demonstram que a diminuição de reatividade de redução, em comparação com α -cetovaleato, não pode ser atribuída à formação de semiacetal. Esta diminuição de reatividade é, provavelmente, devida à falta de coplanaridade dos dois grupos carbonila neste composto, já descrita na literatura¹⁰⁵.

Wladislaw e Zimmermann¹⁷, ao relatarem que o levulinato de metila não sofre redução catódica, sugeriram que a redução do grupo carbonila requer a presença do grupo carbometoxi vizinho, atraente de elétrons. Obtivemos uma comprovação deste fato quando verificamos que o 4-cetopimelato de etila mostrou-se também inerte (Exp. nº 28).

Wladislaw e Zimmermann¹⁷ propuzeram que na redução do cetogruppo em α -cetoésteres, a participação do carbometoxigrupo se daria através da estabilização do intermediário aniônico (CIa). Isso explicaria a diminuição de reatividade do fenilglioxilato, pois, a distorção do arranjo coplanar dos dois grupos carbonila neste composto conduziria à menor contribuição da forma mesômera (CIb) e, portanto, ao aumento da ener-

gia do intermediário aniônico.

Além do fato de impedimento estérico da coplanaridade, não se pode excluir a possibilidade que o aumento de peso molecular pela introdução do anel benzênico no cetoéster alifático tenha também contribuído, pelo menos parcialmente, para o decréscimo de velocidade da redução catódica do cetogruppo. Convém mencionar que a diminuição da eficiência da eletrólise devido ao aumento do peso molecular dos ácidos carboxílicos e consequente migração mais lenta destes ao eletrodo, tinha sido ressaltada por Woolford e Lin¹⁰⁶.

Para comprovar esta última hipótese, achamos de interesse verificar se a eficiência da redução seria alterada pela introdução do anel benzênico na cadeia de um α -cetoéster numa posição afastada do grupo carbonila. O benzilpiruvato de metila (CII), em que o anel benzênico não exerceria, nem influências eletrônicas, nem estéricas sobre o sistema ceto-carbometoxi, nos parecia um composto apropriado para esta finalidade. Este composto foi por nós sintetizado por um processo que consistia de cinco passos consecutivos (Exp.nº 29 a - e) :

- 1 - Obtenção do ácido β -fenilpropiónico (CIII) pela redução do ácido cinâmico (CIV).
- 2 - Esterificação deste.
- 3 - Condensação do éster (CV) com oxalato de etila com formação do diéster (CVI).
- 4 - Hidrólise deste conduzindo ao ácido benzilpirúvico (CVII).
- 5 - Esterificação do ácido (XXVIII) ao benzilpiruvato de meti-

1a (XXIX).

O γ -fenil- α -hidroxibutirato de metila (CVIII), necessário para identificação do produto da redução do cetoéster correspondente, foi por nós sintetizado pela redução do benzilpiruvato de metila (CII) com níquel de Raney (Exp. nº 30 B).

A reação eletrolítica do benzilpiruvato (CII) foi efetuada em condições experimentais usualmente empregadas nas eletrólises anteriores (Exp. ns. 30 A e 31). Esta se mostrou dificultada pela formação de uma grande quantidade de polímeros que se depositavam na superfície do eletrodo, impedindo a passagem da corrente. As análises cromatográficas líquido-gás de produtos brutos das eletrólises, indicaram 38% de benzilpiru-

vato (CII) e 62% de γ -fenil- α -hidroxibutirato (CVIII), pelo emprego de 5 equiv. F, e, 34% e 66% dos mesmos compostos, pelo emprego de 7 equiv. F, o que parecia mostrar que o processo da redução no benzilpiruvato é mais lento do que no α -cetobutirato de metila (pag. 50). Além disso, a destilação do produto bruto indicou que ele continha uma quantidade considerável de material polimérico e, portanto, o rendimento global do hidroxíéster era ainda mais baixo (Exp. nº 31).

Pudemos verificar melhor a pequena reatividade da redução deste cetoéster quando seguimos sua eletrólise pela cromatografia de gás. O diagrama (Fig. 8, pag. 104) indica claramente que, depois de aproximadamente 2 equiv. F, somente 57% do cetoéster são transformados em hidroxíéster e que, com o aumento do tempo da eletrólise, não há uma variação considerável desta porcentagem. Entretanto, dada a ocorrência de processos de polimerização competitivos, qualquer discussão das diferenças de reatividade torna-se difícil.

A falta de reatividade do 4-metoxifenilglioxilato de metila é logicamente esperada. Sabe-se que o metoxigrupo favorece metoxilação anódica devido a estabilização dos intermediários catiônicos^{9,13,107}, portanto, ele deve inibir a redução catódica em que ocorre a formação de intermediário aniônico (CI a) (pag. 55).

O aumento da reatividade na redução do grupo carbonila devido a estabilização do intermediário aniônico (CI a) parece abrir um novo campo de estudo, pois, é de interesse verificar se outros grupos, além do carbometoxi, poderiam exercer a mesma influência.

Uma experiência preliminar efetuada com benzofenona indicou que o anel benzênico não exerce um efeito estabilizante significativo. A eletrólise deste composto em metanol contendo metóxido de sódio, pelo emprego de 3 equiv. F (Exp. nº 32), forneceu um produto bruto que após destilação mostrou uma pequena banda do grupo hidroxila (3534 cm^{-1}). De fato, a análise cromatográfica indicou a presença de traços de benzidrol (8%), ao lado do produto de partida inalterado.

Os resultados por nós obtidos permitem concluir que o estudo de reatividade de α -cetoésteres aromáticos na redução catódica, e eventual correlação com as constantes de Hammett dos grupos substituintes no anel, somente será possível pelo emprego de solventes que não conduzam a formação de semiacetais.

No caso de α -cetoésteres alifáticos, os nossos resultados parecem indicar que no momento, as possibilidades sintéticas decorrentes da sua redução aos α -hidroxiésteres limitam-se aos compostos de cadeia longa. Da mesma forma como no caso dos α -cetoésteres aromáticos, o estudo de reatividade dos α -cetoésteres de cadeia curta somente poderá ser efetuado pelo emprego de solventes não hidroxílicos.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTALAparelhos

Para a realização das eletrólises empregou-se dois tipos de cela: 1) cela A (Fig. 9, pag.105) que consistia de um tubo cilíndrico (a) (4,5 x 27cm), possuindo na sua parte superior duas juntas esmerilhadas, uma delas reta e a outra recurvada. A primeira continha um tubo de vidro ($\varnothing$ 2cm), ao qual estavam presos dois eletrodos de platina polida (3,5 x 2,5cm) paralelos, distanciados entre si de 2 a 3mm, cujas extremidades estavam soldadas no interior do tubo a dois fios de cobre que os ligavam ao circuito elétrico empregado. A junta recurvada continha um tubo de cloreto de cálcio. 2) cela B (Fig.9, pag.105) que consistia de um tubo cilíndrico (a) (4,5 x 27cm), cuja parte superior era idêntica à da cela A e em cuja parte inferior foram adaptados dois tubos verticais, um deles (b, $\varnothing$ 2,8cm) contendo um agitador mecânico e o outro (c, $\varnothing$ 1,5cm) um termômetro.

As análises cromatográficas líquido-gás foram efetuadas em três tipos de cromatógrafos: um instrumento C.G. com detector de condutividade térmica, um Perkin-Elmer modelo 226, com detector de ionização de chama e um instrumento Varian, modelo 1868-40, com dois detectores, de ionização e condutividade, equipado com um integrador digital eletrônico, modelo 480. Os três aparelhos eram munidos de programador linear de temperatura. Os gases de arraste eram: hidrogênio para o primeiro e nitrogênio para os dois últimos aparelhos.

Os espectros no infravermelho foram determinados em três instrumentos Perkin-Elmer: modelo 221, com prisma de cloreto de sódio, e modelos 337 e 457-A, com grade de difração.

Os espectros no ultravioleta foram determinados com um espectrofotômetro Beckman, modelo DK-2A.

Um instrumento Perkin-Elmer, modelo R-10 e um Varian T-60 foram empregados para determinação dos espectros de R.M.N.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Koffler e não foram corrigidos.

As análises elementares foram, em parte, efetuadas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Descrição Geral das Experiências Eletrolíticas

Todas as eletrólises foram efetuadas com corrente constante de 1,0A, e na maioria dos casos o solvente empregado foi metanol absoluto. Durante o processo eletrolítico as celas ficavam imersas em um banho de gelo fundente. A fim de isolar o produto bruto, após o término da eletrólise, empregou-se três procedimentos diferentes.

Procedimento I: a solução do eletrólito era acidulada com ácido acético glacial e o metanol destilado à pressão reduzida. O resíduo era dissolvido em éter, a solução etérea lavada com solução de bicarbonato de potássio 2% gelada, com água e seca com sulfato de sódio anidro. A destilação do éter fornecia o produto bruto.

Procedimento II: semelhante ao I, com a diferença de que a solução etérea não era lavada com solução de bicarbona-

to, mas somente com água.

Procedimento III: a destilação do metanol não era precedida por acidulação com ácido acético glacial. O resíduo era dissolvido em éter absoluto, a solução etérea filtrada e o éter destilado.

Cálculo dos tempos teóricos

Os tempos teóricos para as eletrólises foram calculados pela expressão abaixo²², considerando que nos processos eletrolíticos estudados, apenas um elétron estava envolvido.

$$\text{tempo teórico} = \frac{26,8 \cdot m \cdot 60}{i \cdot M} \text{ (min)}$$

onde 26,8 é o número de ampere-horas em um Faraday, m é a massa do eletrólito, M o peso molecular do eletrólito e i a corrente em amperes. O tempo teórico calculado corresponde à passagem de um equivalente Faraday.

Descrição das Análises Cromatográficas

No cromatógrafo C.G. operou-se com uma coluna de diâmetro externo 3mm e comprimento 2m cuja fase estacionária era óleo de metil silica (SF - 96, 12% em peso) sobre Chromosorb B, enquanto que uma coluna de 3,18mm x 1,83m, cuja fase estacionária era óleo trifluoropropilmetil silica (FS - 1265, 15% em peso) sobre Chromosorb W foi operada no modelo 226 da Perkin-Elmer. No cromatógrafo Varian empregou-se as seguintes colunas, todas de 3,18mm x 1,52m : 10% FFAP sobre Chromosorb W, 60/80 mesh; 3% XE - 60 sobre Varaport 30, 100/120 mesh; 3% SE-30 sobre Varaport 30, 100/120 mesh e 5% QF-1 sobre Chromosorb W, 60/80 mesh.

As análises cromatográficas geralmente foram efetuadas isotermicamente e a temperatura empregada é fornecida em cada caso especificamente.

As identidades dos picos cromatográficos foram determinadas por meio de produtos autênticos, injetados no cromatógrafo em mistura com os produtos analisados.

As relações entre as quantidades das substâncias cromatografadas e as correspondentes áreas dos picos cromatográficos foram estabelecidas pela análise de misturas padrões.

As porcentagens dos componentes da mistura foram calculadas empregando-se a seguinte fórmula:

$$\% (\text{componente}) = \frac{a_i \times 100}{\sum a_i}$$

onde a_i área do pico e $\sum a_i$ soma das áreas de todos os picos. As áreas a_i foram obtidas pelo emprego do método gráfico usual ou diretamente pelo emprego do integrador digital Varian.

As porcentagens fornecidas nas experiências representam as médias de pelo menos dois cromatogramas.

A partir das porcentagens determinou-se as respectivas massas na mistura, e a partir destas calculou-se os rendimentos dos componentes, pelo emprego das seguintes relações:

$$m_i = \frac{M_T \times \% \text{ componente}}{100}$$

e

$$\% (\text{rendimento}) = \frac{m_i}{m_t} \times 100$$

onde: m_i é a massa do componente na mistura, M_T a massa da mistura e m_t a massa teórica do componente na mistura.

Experiência nº 1

Síntese do fenilglioxilato de metila

- a. Mandelato de metila¹⁰⁸ - A 19,0g (0,13 moles) de ácido mandélico e 25 ml de metanol absoluto, foram adicionados 12,5 ml de metanol absoluto contendo cerca de 1,25g de gás clorídrico seco, e esta solução foi aquecida sob refluxo por 5hs. O produto bruto foi submetido à destilação à pressão reduzida dando 17,1g (82%) de mandelato de metila, P.E. 103-4°C/3mmHg e P.F. 55-6°C (lit¹⁰⁹ P.E. 96-101°C/0,01 mmHg e P.F. 55-6°C). O espectro no infravermelho (KBr) mostrou as bandas características dos grupos hidroxila (3450cm^{-1}) e carbometoxi (1746cm^{-1}).
- b. Oxidação do mandelato de metila¹⁰⁹ - Uma solução de 30,0g (0,18 moles) de mandelato de metila em 400 ml de benzeno anidro contendo 87,5g de tetracetato de chumbo¹¹⁰, foi refluxado, com agitação contínua, durante 8 hs. A mistura resfriada foi filtrada e o diacetato de chumbo lavado com éter. Ao filtrado foram adicionados 120 ml de solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio e, em seguida, bicarbonato sólido até cessar a evolução de CO_2 . A mistura foi filtrada sob sucção com auxílio de "filter-cel" e o resíduo lavado com éter. A camada orgânica foi separada da camada aquosa e esta extraída com éter. Os extratos orgânicos combinados foram secos com sulfato de sódio anidro. Após destilação obteve-se 23,3g (79%) de fenilglioxilato de metila, P.E. 110°C/7mmHg (lit¹⁰⁹ P.E. 110-11°C/6mmHg), cujo espectro no infravermelho (filme) mostrava as bandas características dos grupos carbometoxi (1742cm^{-1}) e carbonila (1694cm^{-1}).

Experiência nº 2

1ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila

2,27g (0,014 moles) de fenilglioxilato de metila em 65 ml de metanol absoluto contendo 0,021g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 67,5 min. (tempo teórico: 22,5 min). Seguindo o procedimento III obteve-se 1,9g de produto bruto que destilado forneceu duas frações: I até 108°C/2mmHg (0,4g) e II 109-110°C/2mmHg (1,3g), permanecendo resíduo escuro no balão. O espectro no infravermelho (filme) da fração II mostrou as bandas características dos grupos hidroxila (3480cm^{-1}) carbometoxi (1740cm^{-1}) e carbonila (1695cm^{-1}) (Fig.10, pag.106). A cromatografia em camada delgada, usando mistura benzeno-acetato de etila 8:2, mostrou duas manchas, sendo a mais forte correspondente ao mandelato de metila e a mais fraca ao fenilglioxilato de metila.

Experiência nº 3

2ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila

3,54g (0,022 moles) do éster em 100 ml de metanol absoluto contendo 0,017g de sódio foram eletrolizados (cela A) durante 136 min. (tempo teórico 34 min.). Seguindo o procedimento I obteve-se 3,0g de produto bruto. A destilação à pressão reduzida forneceu duas frações: I até 109°C/1,5mmHg (0,4g) e II 109-110°C/1,5mmHg (1,7g) e 0,4g de um resíduo escuro. O espectro no infravermelho (filme) da fração II mostrou as bandas de hidroxila (3450cm^{-1}), carbometoxi (1740cm^{-1}) e carbonila (1700cm^{-1}) (Fig.11, pag.107). A cromatografia em camada delgada, usando mistura benzeno:acetato de etila 8:2, mostrou

duas manchas correspondentes ao mandelato e fenilglio $\tilde$ xilato de metila, sendo esta última muito fraca.

Experiência nº 4

3ª Eletrólise do fenilglio $\tilde$ xilato de metila

3,8g (0,023 moles) do éster em 109 ml de metanol absoluto contendo 0,016g de sódio foram eletrolizados (cela A) durante 185 min. (tempo teórico: 37 min.). Seguindo procedimento III obteve-se 3,5g de produto bruto. Sua destilação forneceu 2,1g de um líquido de P.E. 106-7°C/2mmHg e 0,8g de um resíduo escuro, resinoso. O líquido após resfriamento solidificou, P.F. 46,5-49°C. A cromatografia em camada delgada, em benzeno:acetato de etila 8:2, mostrou duas manchas, uma correspondente ao mandelato de metila e a outra, muito fraca, ao fenilglio $\tilde$ xilato de metila. Através de cromatografia de gás (SF-96, 160-190°C) obteve-se dois picos: mandelato (96%) e fenilglio $\tilde$ xilato (4%). O rendimento calculado do hidroxiéster era de 52%. O espectro no infravermelho do produto destilado (filme) mostrou as bandas de hidroxila (3450cm⁻¹), carbometoxi (1740cm⁻¹) e carbonila (1700cm⁻¹) (Fig. 12, pag. 108).

Experiência nº 5

Síntese do 4-carbometoxifenilglio $\tilde$ xilato de metila

a. Ácido 4-metilbenzóico¹¹¹ - 135 ml de bromo foram dissolvidos numa solução de 265g de hidróxido de sódio em 1700 ml de água, resfriada em banho de gelo, e adicionado, em porções, a uma mistura, resfriada e bem agitada, de 106,0g (0,79 moles) de 4-metilacetofenona e 106 ml de água, até que nenhuma descoloração posterior ocorreu. Após tratamento com SO₂, a solução

aquosa foi acidulada, obtendo-se 94,0g (87%) de ácido 4-metilbenzóico, P.F. 178-9°C (lit.¹¹¹ 179-181°C).

b. 4-metilbenzoato de metila¹¹⁰ - Uma mistura de 92,0g (0,68 moles) de ácido 4-metilbenzóico, 403 ml de metanol absoluto e 7,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, foi refluxado por 4 hs. Obteve-se 86,6g (85%) do éster de P.E. 72-3°C/2mmHg (lit.¹¹² P.E. 217°C, P.F. 33,2°C).

c. 4-carbometoxibenzaldeído - Seguiu-se o procedimento descrito para a obtenção do 4-nitrobenzaldeído¹¹⁰. A uma mistura de 876 ml de ácido acético glacial, 870 ml de anidrido acético e 86,0g (0,57 moles) de 4-metilbenzoato de metila, resfriada em banho de mistura refrigerante, foram adicionados lentamente, com agitação, 132 ml de ácido sulfúrico concentrado. Quando a temperatura atingiu 5°C, adicionou-se 154g de anidrido crômico em pequenas porções, tal que a temperatura não ultrapasse 10°C. A mistura de reação foi jogada em água e gelo, e o sólido, obtido após a filtração, foi suspenso numa solução de carbonato de sódio 2% gelada e agitado por 15 min. Após a filtração e secagem a vácuo obteve-se 105,0g de 4-carbometoxibenzaldiacetato bruto. Este, em mistura com 245 ml de água, 245 ml de álcool e 24,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, foi refluxado por 30 min., filtrado e resfriado. Após a filtração obteve-se 66,0g (70%) de 4-carbometoxibenzaldeído, P.F. 61-2°C (lit.¹¹² 63°C).

d. 4-carbometoximandelonitrila¹¹³ - A 66,0g (0,40 moles) de 4-carbometoxibenzaldeído foi adicionada, com agitação, uma solução aquosa saturada de metabissulfito de sódio. O composto

bissulfítico foi separado por filtração e a ele adicionou-se, sob agitação, uma solução de 30g de cianeto de potássio em 300 ml de água. A mistura de reação, depois de aquecida por 45 min. em banho-maria, foi acidulada com HCl 50% e extraída com éter. O extrato etéreo, após ser lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro, foi destilado, fornecendo 57,3g (75%) de 4-carbometoximandelonitrila bruta.

e. 4-carbometoximandelato de metila - Seguiu-se o procedimento descrito para o 4-nitromandelato de metila¹¹⁴. 57,0g (0,3 moles) do produto bruto obtido em d, foram dissolvidos em 375 ml de éter absoluto e 23 ml de metanol absoluto. A mistura foi resfriada em banho de gelo e água e passou-se gás clorídrico seco até saturação. Após repouso de uma noite na geladeira, o cloridrato do iminoéster foi filtrado e o excesso de gás clorídrico foi removido num dessecador à vácuo. O cloridrato do iminoéster, em 1300 ml de água, foi agitado por 3 hs à temperatura ambiente e, em seguida, extraído em éter. O extrato etéreo, após secagem com sulfato de sódio, foi destilado fornecendo 21,2g (32%) de 4-carbometoximandelato de metila bruto. Uma amostra de 2,2g foi destilada à pressão reduzida obtendo-se 0,84g do hidroxíéster, P.E. 161°C/0,95mmHg e P.F. 55-6°C, cujo espectro no infravermelho (CCl₄) apresentava as bandas características dos grupos hidroxila (3530cm⁻¹) e carbometoxi (1727cm⁻¹). O espectro de R.M.N. indicou os seguintes sinais (τ): 6,64 (s, OH); 6,27 (s, CH₃ em CH(OH)CO₂CH₃) ; 6,17 (s, CH₃ em C₆H₄CO₂CH₃); 4,87 (s, CH) e 2,58 e 2,12 (2d, 4H anel). O composto se mostrou cromatograficamente puro.

Análise: calculado para $C_{11}H_{12}O_5$: C 58,92% H 5,35%
 encontrado : C 59,46% H 5,08%

f. 4-carbometoxifenilglioxilato de metila¹⁰⁹ - Seguiu-se o procedimento descrito para o fenilglioxilato de metila (exp. nº 1 b, pag. 63). Usou-se 19,0g (0,09 moles) de 4-carbometoximandelato de metila bruto, 38,0g de tetracetato de chumbo (Matheson, Coleman e Bell) e 163 ml de benzeno absoluto. Após destilação do solvente obteve-se um resíduo sólido que recristalizado de benzeno-éter de petróleo (50-70°C), forneceu 10,0g (50%) de 4-carbometoxifenilglioxilato de metila, P.F. 105-6°C. O espectro no infravermelho (CCl_4) apresentava as bandas dos grupos carbometoxi ($1735cm^{-1}$) e carbonila ($1697cm^{-1}$). O espectro de R.M.N. indicou os sinais (τ): 6,07 e 6,04 (2 s, $2CO_2CH_3$) e 1,90 (s, 4 H anel). Este composto se mostrou cromatograficamente puro.

Análise: calculado para $C_{11}H_{10}O_5$: C 59,46%, H 4,50%
 encontrado : C 59,90%, H 4,52%

Experiência nº 6

Síntese do 4-metoxifenilglioxilato de metila

a. 4-metoximandelonitrila¹¹⁵ - A 47,0g (0,35 moles) de 4-metoxibenzaldeído foi adicionada com agitação, uma solução aquosa saturada de metabissulfito de sódio (53,0g). O composto bissulfítico foi separado por filtração e adicionado, com agitação, a uma solução de 57,0g de cianeto de potássio em 85 ml de água contendo 1,5g de hidróxido de potássio, coberta com 140 ml de éter. O resíduo da solução etérea forneceu, após recristalização de benzeno e éter de petróleo (50-70°C),

21,0g (37%) de 4-metoximandelonitrila de P.F. $54 - 9^{\circ}\text{C}$ (lit.¹¹⁵ $61 - 3^{\circ}\text{C}$).

b. 4-metoximandelato de metila¹¹⁶ - 21,0g (0,13 moles) de nitrila foram dissolvidos em 25 ml de éter absoluto e 5 ml de metanol absoluto. A solução foi resfriada em banho de mistura refrigerante, enquanto gás clorídrico seco foi borbulhado até formação do iminoéster sólido. Este, em seguida, foi hidrolizado em 60 ml de água, por aquecimento em banho-maria por 15 min., e finalmente extraído com éter. O resíduo da solução etérea, destilado à pressão reduzida, forneceu 6,8g (26%) de 4-metoximandelato de metila, P.F. $155 - 7^{\circ}\text{C}/6\text{mmHg}$ (lit.¹¹⁶ $162^{\circ}\text{C}/8\text{mmHg}$), cujo espectro no infravermelho (filme) apresentava as bandas dos grupos hidroxila (3450cm^{-1}) e carbometoxi (1740cm^{-1}).

c. 4-metoxifenilglioxilato de metila¹⁰⁹ - Seguiu-se o procedimento idêntico ao da obtenção do fenilglioxilato de metila (exp. nº 1b, pag. 63). Usaram-se 15,0g (0,08 moles) de 4-metoximandelato de metila, 41,0g de tetracetato de chumbo¹¹⁰ e 200 ml de benzeno absoluto. Obteve-se 8,07g (54%) de 4-metoxifenilglioxilato de metila, P.E. $143^{\circ}\text{C}/2\text{mmHg}$ e P.F. $45 - 47^{\circ}\text{C}$ (lit.¹¹⁷ P.F. 54°C), cujo espectro no infravermelho (CCl_4) apresentou as bandas dos grupos carbometoxi (1736cm^{-1}) e carbonila (1680cm^{-1}). O espectro de R.M.N. mostrou os sinais (τ): 6,47 e 6,44 (2s, OCH_3 e CO_2CH_3) e 3,08 e 2,03 (2d, 4H anel).

Experiência nº 7Síntese do 4-nitrofenilglioxilato de metila

- a. 4-nitrobenzaldeído¹¹⁰ - O procedimento empregado foi descrito na Exp. 5-c, pag. 66. Usaram-se 75,0g (0,55 moles) de 4-nitrotolueno, 849 ml de anidrido acético, 855 ml de ácido acético glacial, 127 ml de ácido sulfúrico concentrado e 150g de anidrido crômico. Obtiveram-se 48,0g (58%) de 4-nitrobenzaldeído, P.F. 103-6°C (lit.¹¹⁰ P.F. 106°C).
- b. 4-nitromandelonitrila¹¹⁴ - A uma suspensão de 48,0g (0,32 moles) de 4-nitrobenzaldeído em 183 ml de ácido acético glacial, resfriada em banho de gelo, foi adicionada, com agitação, uma solução de 22,0g de cianeto de potássio em 44 ml de água. Após um repouso de 2h com ocasional agitação, a nitrila foi precipitada pela adição de 3-4 volumes de água fria e filtrada, obtendo-se 36,3g (63%) de produto.
- c. 4-nitromandelato de metila¹¹⁴ - Seguiu-se o procedimento descrito na Exp. 5-e, pag. 67, com a diferença de que, após a hidrólise, o produto foi filtrado e recristalizado. Partindo-se de 36,0g (0,20 moles) da nitrila obtida em b, obteve-se um produto sólido que, após recristalização de mistura de metanol e água forneceu 24,0g (55%) de 4-nitromandelato de metila, P.F. 88°C (lit.¹¹⁴ P.F. 87°C). O espectro no infravermelho (nujol) indicou a presença dos seguintes grupos: hidroxila (3451cm^{-1}), carbometoxi (1735cm^{-1}) e nitro (1517 e 1352cm^{-1}).
- d. 4-nitrofenilglioxilato de metila¹⁰⁹ - Seguiu-se o procedimento idêntico ao da obtenção do fenilglioxilato de metila (Exp. nº 1 b, pag. 63). Usou-se 24,0g (0,11 moles) de 4-nitro-

mandelato de metila, 55,0g de tetracetato de chumbo (Matheson, Coleman e Bell) e 240 ml de benzeno absoluto, que foram refluxados por 12 hs. Após destilação do solvente obteve-se 23,0g (97%) de um produto sólido de P.F. 96-99°C. O produto era solúvel em clorofórmio a frio e em metanol a quente, mas insolúvel em tetracloreto de carbono e n-hexano. Recristalizado de metanol-água, forneceu um sólido de cor amarelada de P.F. 96-99°C. O espectro no infravermelho (nujol) indicou a presença dos seguintes grupos. carbometoxi (1740cm^{-1}), carbonila (1684cm^{-1}), nitro (1532 e 1349cm^{-1}) e ausência de hidroxila (Fig. 3, pag.99). O espectro de R.M.N. mostrou os seguintes sinais (τ): 5,98 (s, CO_2CH_3) e 1,67 (s, 4H anel) (Fig.5b, pag. 101).

Análise: calculado para $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$: C 51,67%, H 3,34%
 encontrado: C 51,54%, H 3,34%

Preparação da oxima - Seguindo-se o procedimento usual¹¹⁰ obteve-se um sólido de P.F. 190-1°C, que recristalizado de metanol-água, fundiu a 193-4°C. O espectro no infravermelho (KBr) mostrou desaparecimento da banda da carbonila e presença das bandas de carbometoxi (1718cm^{-1}) e hidroxila (3225cm^{-1}).

Análise: calculado para $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$: C 48,21%, H 3,57%
 encontrado : C 48,10%, H 3,51%

Experiência nº 8

Síntese do 4-clorofenilglioxilato de metila -

a. 4-cloromandelato de metila¹¹⁸ - Uma mistura de 23,0g (0,12 moles) de ácido 4-cloromandélico (Eastman - Kodak, P. F.

121 - 3°C), 150 ml de metanol absoluto e 7,5 ml de ácido sulfúrico concentrado foi refluxada por 5 hs. O produto bruto foi recristalizado de benzeno-éter de petróleo (30 - 50°C), obtendo-se 20,0g (83%) do éster de P.F. 56 - 7°C (lit.¹¹⁸ 55,6°C), cujo espectro no infravermelho (CCl₄) mostrou as bandas características dos grupos: hidroxila (3530cm⁻¹) e carbometoxi (1740 cm⁻¹).

b. 4-clorofenilglioxilato de metila¹⁰⁹ - Seguiu-se o procedimento idêntico ao da obtenção do fenilglioxilato de metila (Exp. nº 1 b, pag. 63). Partiu-se de 18,0g (0,09 moles) de 4-cloromandelato de metila, 50,0g de tetracetato de chumbo (Matheson, Coleman e Bell) e 200 ml de benzeno absoluto, obtendo-se 13,0g (78%) de 4-clorofenilglioxilato de metila que, recristalizado de benzeno-éter de petróleo (30 - 50°C) fundiu a 59 - 61°C (lit.¹¹⁹ 60 - 61°C). O espectro no infravermelho (CCl₄) mostrou as bandas dos grupos carbometoxi (1740cm⁻¹) e carbonila (1680cm⁻¹).

Experiência nº 9

1ª eletrólise do 4-carbometoxifenilglioxilato de metila

1,9g (0,009 moles) do éster, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,014g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 43,5 min. (tempo teórico: 14,5 min.). Seguindo procedimento I, obteve-se um produto bruto de P.F. 88 - 98°C, que analisado cromatograficamente (3% SE-30, 190°C) mostrou dois picos principais identificados como 4-carbometoxifenilglioxilato de metila (53%) e 4-carbometoximandelato de metila (42%) e um terceiro pico devido a um produto secundário (5%), não iden

tificado. O espectro no infravermelho (CCl_4) indicou a presença dos seguintes grupos: hidroxila (3535cm^{-1}), carbometoxi (1734cm^{-1}) e carbonila (1696cm^{-1}) (Fig. 13, pag.109).

As análises cromatográficas de cinco misturas de 4-carbometoxifenilglioilato de metila e 4-carbometoximandelato de metila de composição conhecida foram efetuadas na coluna 3% SE-30, 190°C . Os dados estão reunidos na Tabela III.

Experiência nº 10

2ª eletrólise do 4-carbometoxifenilglioilato de metila

6,88g (0,031 moles) do éster, em 150 ml de metanol absoluto contendo 0,038g de sódio foram eletrolizados (cela B) durante 350 min. (tempo teórico: 50 min.), mantendo a temperatura da solução de $8 \pm 1^\circ\text{C}$.

A. Seguimento da eletrólise - Durante a eletrólise foram retiradas amostras de 1,0 ml em intervalos de 10, 15 e 20 min., respectivamente, até 160, 250 e 350 min. e analisadas por cromatografia de gás (3% SE-30, 190°C).

Os moles dos produtos foram calculados multiplicando-se os moles do cetoéster eletrolizado pelas porcentagens dos produtos na mistura de eletrólise, determinadas pela cromatografia, divididas por 100 (Tabela IV, coluna a). Os dados da coluna b (Tabela IV), foram obtidos a partir dos dados da coluna a considerando-se os 0,031 moles do cetoéster eletrolizado como correspondente à 1,00 mol e transformando-se os intervalos de tempo usados em intervalos de tempo calculados correspondentes.

Tabela III

Análise de misturas padrões de 4-carbometoxifenilglioilato de metila e

4-carbometoximandelato de metila

Coluna 3% SE-30, 190°C

Misturas anali- sadas	porcentagens em massa (%)		porcentagens molares (%)		porcentagens determinadas pela cromatografia (%)	
	cetoéster	hidroxiéster	cetoéster	hidroxiéster	cetoéster	hidroxiéster
I	19,8	80,2	20,1	79,9	22,9	77,1
II	39,9	60,1	40,0	60,0	46,2	53,8
III	50,6	49,4	50,8	49,2	53,2	46,8
IV	59,8	40,2	60,0	40,0	64,0	36,0
V	80,7	19,3	80,8	19,2	84,3	15,7

Usou-se a seguinte relação:

$$T_{\text{calc.}} (\text{min}) = \frac{1,60}{50} \times 10^3 \times t_{\text{obs.}} (\text{min})$$

onde $1,60 \times 10^3$ min. é o tempo teórico para 1 mol do cetoéster de partida calculado; 50 min. o tempo teórico para os 0,031 moles do cetoéster empregados na eletrólise, t_{obs} os intervalos de tempo usados na remoção das amostras do eletrólito.

Os dados da coluna b foram projetados num gráfico (Fig. 6, pag. 102).

B. Purificação do produto da eletrólise - Após tratamento segundo procedimento I obteve-se 5,5g de produto bruto a partir de 122 ml da solução metanólica. A destilação de 3,2g do produto de eletrólise forneceu 1,8g de um líquido de P.E. $146^{\circ}\text{C}/0,08\text{mmHg}$ e 0,5g de um resíduo escuro. O produto destilado, analisado cromatograficamente (3% SE-30, 190°C), mostrou três picos identificados como : 4-carbometoxifenilglioilato (14%), 4-carbometoximandelato (71%) e produto secundário(15%). Este último mostrou não corresponder ao tereftalato de metila¹¹⁰, quando se injetou em mistura com o produto autêntico. (P.F. 139° , lit.¹¹² P.F. $141 - 2^{\circ}\text{C}$). O espectro no infravermelho do produto destilado apresentou as bandas características dos grupos hidroxila (3544cm^{-1}) e carbometoxi (1733cm^{-1}) e uma pequena inflexão em 1700cm^{-1} correspondente ao grupo carbonila (Fig. 14, pag. 110).

Tabela IV

Seguimento da eletrólise do 4-carbometoxifenilglioxilato de metila

tempo (min)	a				b		
	Moles			tempo (x 10 ⁻³) calc.1 mol (min)	Moles		
	cetoéster eletroliz. (x 10 ²)	hidroxiéster formado (x 10 ²)	prod.sec. formado (x 10 ²)		ceto- éster calc.	hidroxi éster calc.	prod. sec. calc.
0	3,10	-	-	0,00	1,00	-	-
10	3,10	-	-	0,32	1,00	-	-
20	3,04	0,06	-	0,64	0,98	0,02	-
30	2,88	0,22	-	0,96	0,93	0,07	-
40	2,76	0,34	-	1,28	0,89	0,11	-
50	2,67	0,43	-	1,60	0,86	0,14	-
60	2,54	0,56	-	1,92	0,82	0,18	-
70	2,45	0,65	-	2,24	0,79	0,21	-
80	2,36	0,74	-	2,56	0,76	0,24	-
90	2,20	0,90	-	2,88	0,71	0,29	-
100	2,08	1,02	-	3,20	0,67	0,33	-
110	1,98	1,12	-	3,52	0,64	0,36	-
120	1,92	1,18	-	3,84	0,62	0,38	-
130	1,89	1,21	-	4,16	0,61	0,39	-
140	1,67	1,43	-	4,48	0,54	0,46	-
150	1,61	1,49	-	4,80	0,52	0,48	-
160	1,49	1,61	-	5,12	0,48	0,52	-
175	1,43	1,67	-	5,60	0,46	0,54	-
190	1,33	1,77	-	6,08	0,43	0,57	-
205	1,12	1,89	0,09	6,56	0,36	0,61	0,03
220	0,99	1,98	0,12	7,04	0,32	0,64	0,04
235	0,93	1,98	0,19	7,52	0,30	0,64	0,06
250	0,81	2,08	0,22	8,00	0,26	0,67	0,07
270	0,71	2,11	0,28	8,64	0,23	0,68	0,09
290	0,62	2,17	0,31	9,28	0,20	0,70	0,10
310	0,53	2,20	0,37	9,92	0,17	0,71	0,12
330	0,40	2,23	0,47	10,56	0,13	0,72	0,15
350	0,40	2,23	0,47	11,20	0,13	0,72	0,15

Experiência nº 11Eletrolise do 4-nitrofenilglioxilato de metila

2,5g (0,012 moles) do éster, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,019g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 58 min. (tempo teórico: 19,3 min.). Após tratamento, segundo procedimento I, obteve-se 1,2g de produto bruto, de cor marron-avermelhada e aspecto pastoso. Este produto, após secagem no Abderhalden (55°C), apresentou um intervalo de fusão de 63 - 90°C. O seu espectro no infravermelho (CHCl_3) mostrou as bandas de carbometoxi (1745cm^{-1}), carbonila (1705cm^{-1}) e nitrogrupo (1532 e 1346cm^{-1}) (Fig. 15, pag.111). O espectro de R.M.N, indicou os seguintes sinais (τ): 6,20 (s), 5,97 (s) e 1,68 (s). A recristalização do produto bruto, de metanol e água, forneceu um composto sólido de ponto de fusão 129-133°C, que em mistura com o cetoéster de partida fundiu em 87 - 102°C. O espectro no infravermelho deste sólido mostrou as bandas de carbometoxi (1731cm^{-1}) e carbonila (1695cm^{-1}) e ausência das bandas dos grupos nitro e hidroxila (Fig. 4, pag.100), e o de R.M.N. indicou os seguintes sinais (τ): 8,73 (s), 5,95 (s) e 1,77 - 1,55 (multiplete) (Fig. 5 a, pag.101).

Análise: calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ C 58,38% H 3,78% N 7,57%
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ C 61,02% H 3,95% N 7,91%
 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ C 60,67% H 4,94% N 7,86%
 encontrado: C 57,23% H 4,10% N 5,61%

A solução metanólica-aquosa, remanescente da recristalização, após ser concentrada, forneceu um sólido de P.F. 90 - 103°C, cujo espectro no infravermelho mostrou as bandas

dos grupos: carbometoxi (1740cm^{-1}), carbonila (1689cm^{-1}) e nitro (1531 e 1355cm^{-1}).

Experiência nº 12

Eletrólise do α -cetovalerato de metila* com perclorato de tetra(n-butil)amônio

2,0g (0,015 moles) do éster em 70 ml de metanol absoluto contendo 3,6g de perclorato de tetra(n-butil)amônio (0,15M), foram eletrolizados (cela A) durante 75 min. (tempo teórico : 25 min.). Seguindo-se o procedimento II, obteve-se 1,4g de produto bruto que analisado cromatograficamente (FFAP, $40 - 180^{\circ}$) mostrou ser constituído de: α -cetovalerato de metila (58%) e α -hidroxivalerato de metila (42%).

Experiência nº 13

1ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

3,0g (0,018 moles) do éster em 70 ml de metanol absoluto contendo 3,6g de perclorato de tetra(n-butil)amônio (0,15M) foram eletrolizados (cela A) durante 128 min. (tempo teórico 25,6 min.). O produto bruto da eletrólise foi obtido após tratamento segundo procedimento III. A sua destilação à pressão reduzida, forneceu 1,76g de um líquido de P.E. $91-4^{\circ}\text{C}/0,3\text{mmHg}$ que, na cromatografia de gás (SF-96, $160 - 190^{\circ}\text{C}$) mostrou dois picos: mandelato de metila (62%) e fenilglioxilato de metila (38%).

*Preparado em nosso laboratório⁷⁷ e redestilado (P.E. $79-80^{\circ}\text{C}/32\text{mmHg}$).

Experiência nº 142ª Eletrólise do fenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

3,0g (0,018 moles) do éster em 70 ml de metanol absoluto contendo 0,24g de perclorato de tetra(n-butil)amônio(0,01M) foram eletrolizados durante 128 min. (tempo teórico: 25,6 min). O produto bruto da eletrólise foi obtido seguindo-se o procedimento III. Após destilação à pressão reduzida obteve-se 1,14g de um líquido de P.E. 101 - 2°C/2mmHg, cuja análise cromatográfica (SF - 96, 160 - 190°C) mostrou dois picos devidos a: mandelato de metila (92%) e fenilglioxilato de metila (8%).

Experiência nº 151ª Eletrólise do 4-nitrofenilglioxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

2,5g (0,012 moles) do éster em 70 ml de metanol absoluto contendo 3,6g de perclorato de tetra(n-butil)amônio(0,15M) foram eletrolizados durante 96,5 min. (tempo teórico: 19,3 min). Seguindo procedimento III, obteve-se 2,0g de produto bruto, P.F. 78 - 88°C, que recristalizado de metanol-água fundiu entre 94 - 98°C e em mistura com o hidroxiéster (P.F. 88°C) entre 70 - 74°C. O espectro no infravermelho (CHCl_3) do produto bruto mostrou as bandas dos grupos carbometoxi (1736cm^{-1}), carbonila (1697cm^{-1}) e nitro (1527 e 1361cm^{-1}) e ausência de grupo hidroxila (Fig. 16, pag.112).

Experiência nº 162ª Eletrólise do 4-nitrofenilgloxilato de metila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

2,5g (0,012 moles) do éster, em 70 ml de metanol absoluto contendo 0,24g de perclorato de tetra(n-butil)amônio (0,01M), foram eletrolizados durante 96,5 min. (tempo teórico: 19,3 min.). Após tratamento segundo procedimento III e secagem no vácuo a 90°C, obteve-se 2,1g de um resíduo bastante pastoso que não solidificou e não foi possível recrystalizar. O espectro no infravermelho (CHCl_3) mostrou as bandas características dos grupos: carbometoxi (1743cm^{-1}), carbonila (1701cm^{-1}) e nitro (1531 e 1348cm^{-1}). O espectro de R.M.N. indicou os sinais (τ) : 5,97 (singlete sobreposto a uma banda larga) e 1,68 (s).

Experiência nº 171ª Eletrólise do 4-metoxifenilgloxilato de metila

2,3g (0,012 moles) de 4-metoxifenilgloxilato de metila em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,016g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 58,5 min (tempo teórico : 19,5 min.). O eletrólito, submetido ao procedimento I, forneceu 2,3g de produto bruto que, destilado à pressão reduzida, deu 1,2g de líquido de P.E. 144 - 150°C/2mmHg e um resíduo escuro. O espectro na região do infravermelho, tanto do produto bruto como do destilado, mostraram-se idênticos ao do composto de partida.

Experiência nº 182ª Eletrólise do 4-metoxifenilglioxilato de metila

2,3g (0,012 moles) de 4-metoxifenilglioxilato de metila, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,016g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 97,5 min. (tempo teórico : 19,5 min.). O produto da eletrólise, submetido ao procedimento I, forneceu 2,0g de produto bruto que destilado à pressão reduzida deu 1,4g de líquido de P.E. 144 - 146°C/2mmHg e um resíduo escuro. Tanto o produto bruto, como o destilado mostraram-se idênticos ao composto de partida, pela comparação de seus espectros no infravermelho.

Experiência nº 191ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila

2,5g (0,013 moles) do éster, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,015 mg de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 61,5 min. (tempo teórico : 20,5 min.). Após tratamento, segundo procedimento I, obteve-se 2,1g de produto bruto de P.F. 40 - 50°C. A análise cromatográfica líquido-gás com coluna 3% SE-30 a 150°C, mostrou três picos devido a p-cloromandelato de metila (33%), p-clorofenilglioxilato de metila (58%) e um produto secundário, não identificado (9%). O espectro no infravermelho (CCl_4) indicou as bandas de hidroxila (3549cm^{-1}), carbometoxi (1745cm^{-1}) e carbonila (1700cm^{-1}).

As análises cromatográficas de três misturas de 4-clorofenilglioxilato de metila e 4-cloromandelato de metila, de composição conhecida foram efetuadas na coluna 3% SE-30, 150°C. Os dados estão reunidos na Tabela V.

Tabela V

Análise de misturas padrões de 4-clorofenilglioilato
de metila e 4-cloromandelato de metila

Coluna: 3% SE-30, 150°C

Misturas analisa- das	porcentagens em massa (%)		porcentagens molares (%)		porcentagens determinadas pela cromatografia (%)	
	cetoéster	hidroxiéster	cetoéster	hidroxiéster	cetoéster	hidroxiéster
I	20,0	80,0	20,2	79,8	17,2	82,8
II	37,5	62,5	37,8	62,2	38,8	61,2
III	53,2	46,8	53,5	46,5	55,0	45,0

Experiência nº 202ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila

2,5g (0,013 moles) do éster, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,015g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 102,5 min. (tempo teórico: 20,5 min.). Seguindo o procedimento I obteve-se 2,2g de produto bruto que, na cromatografia de gás (3% SE-30, 150°C) mostrou três picos: 4-clorofenilglioxilato de metila (26%), 4-cloromandelato de metila (64%) e um produto secundário não identificado (10%). O espectro no I.V. (CCl_4) apresentou as bandas dos grupos hidroxila (3540cm^{-1}), carbometoxi (1739cm^{-1}) e carbonila (1696cm^{-1}). 2,0g do produto bruto foram destiladas à pressão reduzida, fornecendo 1,5g de um líquido de P.E. 92 - 99°C/0,1mmHg. Este, pela análise cromatográfica mostrou novamente, três picos identificados como cetoéster (27%), hidroxíéster (65%) e produto secundário (8%). O rendimento calculado de hidroxíéster foi de 44%.

Experiência nº 213ª Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila

1,5g (0,008) do cetoéster, em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,018g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 91 min. (tempo teórico: 13 min.). A solução metanólica foi analisada cromatograficamente (coluna 3% SE-30, 150°C) tendo-se identificado os picos de metanol, 4-clorofenilglioxilato de metila (15%), 4-cloromandelato de metila (78%) e produto secundário (7%). Seguindo-se o procedimento I obteve-se 1,3g de produto bruto, cujo espectro no infravermelho (filme) mostrou as bandas dos grupos hidroxila (3473cm^{-1}), carbometoxi

(1743cm^{-1}) e carbonila (1693cm^{-1}).

Experiência nº 22

Síntese do piruvato de metila¹²⁰

44,0g (0,5 moles) de ácido pirúvico redestilado (P.E. $80 - 1^{\circ}\text{C}/25\text{mmHg}$) foram adicionados a 60 ml de metanol absoluto, 150 ml de cloreto de etileno e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi refluxada por 15 hs, observando-se que a camada superior tornou-se turva. Esta mistura foi resfriada, lavada com água, solução de bicarbonato de potássio 10%, e novamente com água. A camada inferior, contendo cloreto de etileno foi fracionada, fornecendo 12,4g (25%) de piruvato de metila, P.E. $135 - 138^{\circ}\text{C}$ (lit.¹²⁰ P.E. $136 - 140^{\circ}\text{C}$).

Experiência nº 23

Eletrólise do piruvato de metila

1,5g (0,015 moles) do piruvato de metila em 100 ml de metanol contendo 0,023g de sódio, foram eletrolizados (cela A) durante 160 min. (tempo teórico: 24 min.). O produto bruto, obtido seguindo-se o procedimento III, foi destilado fornecendo 0,5g de um líquido de P.E. $47 - 9^{\circ}\text{C}/21\text{mmHg}$, que na cromatografia de gás (FFAP, $40 - 160^{\circ}\text{C}$) mostrou dois picos: lactato de metila* (91%) e produto secundário (9%).

Experiência nº 24

Eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila

6,2g (0,031 moles) de 4-clorofenilglioxilato de metila

*O produto autêntico, preparado em nosso laboratório⁷⁷, foi redestilado (P.E. $65 - 6^{\circ}\text{C}/35\text{mmHg}$).

em 150 ml de metanol absoluto contendo 0,025g de sódio, foram eletrolizados (cela B) durante 350 min. (tempo teórico : 50 min), mantendo a temperatura da solução de $6 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

A. Seguimento da eletrólise - Durante a eletrólise foram retiradas amostras de 1,0 ml em intervalos de 10, 15 e 20 min., respectivamente, até 160, 250 e 350 min. e analisadas por cromatografia de gás (3% SE-30, 150°C). Os resultados obtidos e os calculados encontram-se na Tabela VI (vide Exp. nº 10, pag. 73). Os resultados da coluna b foram projetados num gráfico (Fig. 6, pag.102).

B. Purificação do produto da eletrólise - Seguindo o procedimento I obteve-se, a partir de 122 ml da solução metanólica, 5,0g de produto bruto que destilado forneceu 3,7g de um líquido de P.E. $113 - 15^{\circ}\text{C}/0,2\text{mmHg}$. A sua análise cromatográfica foi efetuada nas condições de A, mostrando um cromatograma de dois picos correspondentes ao cetoéster (20%) e ao hidroxíéster (80%).

Experiência nº 25

Eletrólise do fenilglioxilato de metila

5,13g (0,031 moles) de fenilglioxilato de metila, em 150 ml de metanol absoluto contendo 0,040g de sódio foram eletrolizados (cela B) durante 350 min. (tempo teórico : 50 min.), mantendo a temperatura da solução de $6 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Tabela VI

Seguimento da eletrólise do 4-clorofenilglioxilato de metila

tempo (min)	a		tempo(x 10 ⁻³) calc. 1 mol (min)	b	
	Moles			Moles	
	cetoéster eletroliz.(x 10 ²)	hidroxiéster formado(x 10 ²)		cetoéster calc.	hidroxiéster calc.
0	3,07	0,03	0	0,99	0,01
10	2,91	0,19	0,32	0,94	0,06
20	2,76	0,34	0,64	0,89	0,11
30	2,51	0,59	0,96	0,81	0,19
40	2,42	0,68	1,28	0,78	0,22
50	2,20	0,90	1,60	0,71	0,29
60	2,11	0,99	1,92	0,68	0,32
70	2,02	1,08	2,24	0,65	0,35
80	1,89	1,21	2,56	0,61	0,39
90	1,77	1,33	2,88	0,57	0,43
100	1,67	1,43	3,20	0,54	0,46
110	1,55	1,55	3,52	0,50	0,50
120	1,46	1,64	3,84	0,47	0,53
130	1,40	1,70	4,16	0,45	0,55
140	1,33	1,77	4,48	0,43	0,57
150	1,27	1,83	4,80	0,41	0,59
160	1,18	1,92	5,12	0,38	0,62
175	1,12	1,98	5,60	0,36	0,64
190	1,05	2,05	6,08	0,34	0,66
205	0,99	2,11	6,56	0,32	0,68
220	0,93	2,17	7,04	0,30	0,70
235	0,90	2,20	7,52	0,29	0,71
250	0,84	2,26	8,00	0,27	0,73
270	0,78	2,32	8,64	0,25	0,75
290	0,74	2,36	9,28	0,24	0,76
310	0,71	2,39	9,92	0,23	0,77
330	0,65	2,45	10,56	0,21	0,79
350	0,62	2,48	11,20	0,20	0,80

A. Seguimento da eletrólise - Durante a eletrólise foram retiradas amostras de 1,0 ml em intervalos de 10, 15 e 20 min., respectivamente, até 160, 250 e 350 min. e analisadas por cromatografia de gás (5% QF-1, 190°C). Os resultados obtidos e os calculados encontram-se na Tabela VII (vide Exp. nº 10, pag. 73). Os dados da coluna b foram projetados num gráfico (Fig. 6, pag. 102).

B. Purificação do produto da eletrólise - Seguindo o procedimento I, obteve-se 4,0g de produto bruto, a partir de 122 ml da solução metanólica. A destilação de 1,8g do produto da eletrólise forneceu 1,0g de um líquido de P.E. 104-5°C/2 mmHg, que analisado cromatograficamente (5% QF-1, 190°C) mostrou dois picos: fenilglioxilato (14%) e mandelato (86%).

Experiência nº 26

Eletrólise do α -cetobutirato de metila*

3,6g (0,031 moles) do éster em 150 ml de metanol absoluto contendo 0,040g de sódio foram eletrolizados (cela B) durante 250 min. (tempo teórico: 50 min.), mantendo a temperatura da solução de $5 \pm 1^\circ\text{C}$.

A. Seguimento da eletrólise - Durante a eletrólise foram retiradas amostras de 0,5 ml em intervalos de 15 min. até 150 min. e analisadas por cromatografia de gás (3% XE-60, 50-120°C). Os resultados obtidos e os calculados encontram-se na Tabela VIII (vide Exp. nº 10, pag. 73). Os dados da coluna b foram projetados num gráfico (Fig. 6, pag. 102).

* Preparado em nosso laboratório⁷⁷ e redistilado (P.E. 64-6°C/16 mmHg).

Tabela VII

Seguimento da eletrólise do fenilgloxilato de metila

tempo (min)	a		tempo(x 10 ⁻³) calc. 1 mol (min)	b	
	Moles			Moles	
	cetoéster eletroliz.(x 10 ²)	hidroxiéster formado(x 10 ²)		cetoéster calc.	hidroxiéster calc.
0	3,10	-	0,0	1,00	-
10	3,01	0,09	0,32	0,97	0,03
20	2,79	0,31	0,64	0,90	0,10
30	2,67	0,43	0,96	0,86	0,14
40	2,57	0,53	1,28	0,83	0,17
50	2,42	0,68	1,60	0,78	0,22
60	2,17	0,93	1,92	0,70	0,30
70	2,08	1,02	2,24	0,67	0,33
80	1,92	1,18	2,56	0,62	0,38
90	1,74	1,36	2,88	0,56	0,44
100	1,64	1,46	3,20	0,53	0,47
110	1,52	1,58	3,52	0,49	0,51
120	1,40	1,70	3,84	0,45	0,55
130	1,15	1,95	4,16	0,37	0,63
140	1,18	1,92	4,48	0,38	0,62
150	1,15	1,95	4,80	0,37	0,63
160	0,99	2,11	5,12	0,32	0,68
175	0,87	2,23	5,60	0,28	0,72
190	0,74	2,36	6,08	0,24	0,76
205	0,68	2,42	6,56	0,22	0,78
220	0,59	2,51	7,04	0,19	0,81
235	0,34	2,76	7,52	0,11	0,89
250	0,43	2,67	8,00	0,14	0,86
270	0,37	2,73	8,64	0,12	0,88
290	0,28	2,82	9,28	0,09	0,91
310	0,31	2,79	9,92	0,10	0,90
330	0,22	2,88	10,56	0,07	0,93
350	0,22	2,88	11,20	0,07	0,93

B. Purificação do produto da eletrólise - Seguindo o procedimento I, obteve-se o produto bruto que destilado forneceu 1,5g de um líquido de P.E. 67 - 70°C/20mmHg. A análise cromatográfica (3% XE-60, 50-120°C) do produto destilado mostrou dois picos devidos a: α -hidroxibutirato (99%) e α -cetobutirato (1%).

Experiência nº 27

Eletrólise do cetomalonato de etila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

1,5g (0,009 moles) de cetomalonato de etila (Aldrich, P.E. 94°C/10mmHg) em 60 ml de etanol absoluto contendo 3g de perclorato de tetra(n-butil)amônio (0,15M), foram eletrolizados (cela A) durante 72,5 min. (tempo teórico: 14,5 min.). Seguindo procedimento III, obteve-se 1,6g de produto bruto que, após secagem à vácuo a 60°C, foi analisado cromatograficamente (SF - 96, 200°C) mostrando dois picos que foram identificados como etanol e cetomalonato de etila.

Experiência nº 28

Eletrólise do 4-cetopimelato de etila com perclorato de tetra(n-butil)amônio

2,8g (0,012 moles) de 4-cetopimelato de etila (Aldrich), em 60 ml de etanol absoluto contendo 3g de perclorato de tetra(n-butil)amônio (0,15M), foram eletrolizados (cela A) durante 100 min. (tempo teórico: 20 min.). Seguindo procedimento III, obteve-se 2,6g de produto bruto, que mostrou ser o cetéster de partida através de comparação dos espectros no infravermelho. A destilação à vácuo do produto da eletrólise forneceu 2,0g de 4-cetopimelato de etila P.E. 133 - 4°C/0,55mmHg.

Tabela VIII

Seguimento da eletrólise do α -cetobutirato de metila

		a		b	
		Moles		Moles	
Tempo (min)	cetoéster eletrolizado($\times 10^2$)	hidroxiéster formado($\times 10^2$)	tempo($\times 10^{-3}$) calc. 1 mol (min)	cetoéster calc.	hidroxiéster calc.
0	3,10	-	0,00	1,00	-
15	2,17	0,93	0,48	0,70	0,30
30	1,78	1,32	0,96	0,57	0,43
45	1,30	1,80	1,44	0,42	0,58
60	1,12	1,98	1,92	0,36	0,64
75	0,87	2,23	2,40	0,28	0,72
90	0,65	2,45	2,88	0,21	0,79
105	0,62	2,48	3,36	0,20	0,80
120	0,46	2,54	3,84	0,15	0,85
135	0,37	2,73	4,32	0,12	0,88
150	0,25	2,85	4,80	0,08	0,92

Experiência nº29Síntese do benzilpiruvato de metila

- a. Ácido β -fenilpropiónico¹²¹ - Partiu-se de 120,0g (0,81 moles) de ácido cinâmico, 26,8g (0,16 moles) de iodeto de potássio e 20,0g (0,64 moles) de fósforo em 320 ml de ácido fosfórico. Esta mistura foi refluxada por 5 hs., obtendo-se 100,8g de produto bruto que destilado forneceu 77,7g (64%) de ácido β -fenilpropiónico, P.E. 132 - 4°C/2mmHg (lit.¹²¹ 169 - 170°C/18mmHg).
- b. β -fenilpropionato de etila¹²² - Uma mistura de 77,7g (0,52 moles) de ácido β -fenilpropiónico, 300 ml de etanol absoluto e 6 ml de ácido sulfúrico concentrado foi refluxada por 5 hs. Obtiveram-se 84,6g (91%) do éster de P.E. 85 - 6°C/2mmHg (lit.¹²³ 110 - 112°C/8mmHg).
- c. Reação de condensação entre β -fenilpropionato de etila e oxalato de etila^{124,125,126} - Preparou-se etóxido de sódio¹¹⁰ a partir de 5,4g (0,23 moles) de sódio molecular em éter absoluto e 13 ml (0,22 moles) de etanol absoluto. À suspensão etérea de etóxido de sódio foram gotejados 20,0g (0,14 moles) de oxalato de etila ("Fisher Scientific Company", P.E. 81°C/13,5mmHg) em 20 ml de éter absoluto. Em seguida adicionaram-se lentamente, sob agitação, 20,0g (0,11 moles) de β -fenilpropionato de etila em 20 ml de éter absoluto. A mistura de reação foi refluxada durante 16 hs., em seguida jogada em gelo, acidulada com ácido sulfúrico 50% e finalmente extraída com éter. A solução etérea foi tratada com solução de hidróxido de sódio 5% gelada a qual, em seguida, foi acidulada com

ácido sulfúrico 10% gelado. A solução ácida foi extraída com éter que foi lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro. Após a destilação do éter obteve-se 20,5g (66%) de um resíduo oleoso.

d. Hidrólise do produto de condensação¹²⁶ - O resíduo oleoso obtido em c foi aquecido sob refluxo por 3 horas em mistura com 47 ml de ácido acético glacial e 14 ml de ácido clorídrico concentrado. Em seguida destilou-se o ácido acético, sob pressão reduzida. Ao resíduo juntou-se solução de bicarbonato de potássio 10% gelada e extraíu-se com éter que foi desprezado. A solução de bicarbonato foi acidulada com ácido sulfúrico 50% e extraída com éter. A solução etérea, depois de lavada com água gelada e seca com sulfato de sódio anidro, foi destilada fornecendo um resíduo bruto de 10,3g (78%).

e. Esterificação do produto de hidrólise¹²⁴ - Uma solução de 10,0g (0,056 moles) do resíduo obtido em d em 5 ml de benzeno anidro e 5 ml de metanol absoluto, a qual foi adicionado 1 ml de metanol absoluto saturado com gás clorídrico seco, foi mantida em refluxo por $1\frac{1}{2}$ h. Obteve-se, após destilação fracionada do produto bruto, 5,66g (52%) de benzilpiruvato de metila, P.E. 126 - 129°C/2mmHg (lit.¹²⁷ 109 - 110°C/2mmHg).

Análise : calculado para $C_{11}H_{12}O_3$ C 68,75% H 6,25%
 encontrado C 68,64% H 6,71%

Experiência nº 30

A. 1ª Eletrólise do benzilpiruvato de metila

2,54g (0,013 moles) do éter em 60 ml de metanol absolu

to contendo 0,01g de sódio foram eletrolizados (cela A) durante 105 min. (tempo teórico: 21 min.). Após tratamento segundo procedimento I, obteve-se 2,3g de um resíduo líquido, cujo espectro no infravermelho apresentava bandas características dos grupos hidroxila (3500cm^{-1}) e carbometoxi (1740cm^{-1}). Através de cromatografia de gás (FS-1265, $150 - 210^{\circ}\text{C}$) determinou-se dois picos principais como sendo: benzil-piruvato de metila (38%) e γ -fenil- α -hidroxibutirato de metila (62%).

B. Síntese do γ -fenil- α -hidroxibutirato de metila (produto autêntico)

a. Redução do benzilpiruvato de metila com Níquel de Raney¹²⁸ - 3,0g (0,015 moles) de benzilpiruvato de metila dissolvidos em 45 ml de etanol absoluto, foram adicionados a 15g de Níquel de Raney, obtido a partir da liga de Raney¹²⁹. A mistura foi refluxada por 5 hs., o níquel decantado e extraído continuamente com etanol. As soluções etanólicas reunidas foram destiladas, obtendo-se 3,0g de produto bruto.

b. Transesterificação¹³⁰ - O produto bruto de a foi refluxado por 16 hs. em mistura com 90 ml de metanol absoluto e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado. Obteve-se 0,89g (27%) do éster metílico de P.E. $116 - 117^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$ (lit.¹¹² $142 - 3^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$). O espectro no infravermelho (filme) mostrou as bandas características dos grupos hidroxila (3470cm^{-1}) e carbometoxi (1740cm^{-1}).

Análise : calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ C 68,04% H 7,21%
 encontrado C 67,61% H 7,34%

Experiência nº 312ª Eletrólise do benzilpiruvato de metila

2,3g (0,012 moles) do éster em 60 ml de metanol absoluto contendo 0,010g de sódio foram eletrolizados (cela A) durante 150 min. (tempo teórico: 19,5 min.). Neste ponto interrompeu-se a eletrólise, pois a corrente não se mantinha constante devido à formação de sólido nos eletrodos.

A. Seguimento da eletrólise - Durante a eletrólise foram retiradas amostras e analisadas cromatograficamente (FS - 1265, 150 - 210°C). Os resultados obtidos e os calculados encontram-se na Tabela IX (vide Exp. nº 10, pag. 73). Os dados da coluna b foram projetados num gráfico (Fig. 8, pag. 104).

B. Purificação do produto da eletrólise - Seguindo procedimento II, obteve-se 1,7g de produto bruto, que na cromatografia de gás (FS - 1265, 150 - 210°C) mostrou dois picos: cetoéster (34%) e hidroxieéster (66%). A destilação à pressão reduzida forneceu 0,14g de um líquido de P.E. 128 - 130°C/4mmHg permanecendo no balão um resíduo escuro, resinoso.

Experiência nº 32 -Eletrólise da benzofenona

5,5g (0,030 moles) de benzofenona (B.D.H., P.F. 49-50°C) em 100 ml de metanol absoluto contendo 0,020g de sódio foram eletrolizados durante 145,5 min. (tempo teórico: 48,5 min.). Seguindo-se o procedimento II obteve-se 5,2g de produto bruto. Destilando-se 3,3g do produto da eletrólise, obteve-se 2,8g de um líquido de P.E. 114 - 116°C/0,35mmHg, que após resfriamento

solidificou dando P.F. $45-48^{\circ}\text{C}$, cujo espectro no infravermelho (CCl_4) mostrou a presença de uma pequena banda de hidroxila (3534cm^{-1}). O cromatograma (FS-1265, $150-210^{\circ}\text{C}$) do produto destilado apresentou dois picos correspondentes à benzofenona (92%) e benzidrol* (8%).

* Usou-se como autêntico um produto da Aldrich, P.F. $67-8^{\circ}\text{C}$.

Tabela IX

Seguimento da eletrólise do benzilpiruvato de metila

a		b			
Tempo (min)	Moles		Tempo(x 10 ⁻³) calc. 1 mol (min)	Moles	
	cetoéster eletrolizado(x 10 ²)	hidroxiéster formado(x 10 ²)		cetoéster calc.	hidroxiéster calc.
0	1,20	-	0	1,00	-
22,5	0,70	0,50	1,86	0,58	0,42
45	0,52	0,68	3,72	0,43	0,57
80	0,52	0,68	6,60	0,43	0,57
115	0,41	0,79	9,49	0,34	0,66
150	0,41	0,79	12,38	0,34	0,66

Fig.1 - Eletrólise do ácido α -cetovalérico em metanol absoluto. Tempo calc. para passagem 1 equiv.F : 1600 min. Moles de : ácido (A); butirato de metila (B); 4,5-octano diona (C); α -cetovalerato de metila (D) e α -hidroxibutirato de metila (E).

Fig.2 - Espectro I.V. (técnica "cell-in-cell-out") dos produtos de eletrólises do 4-nitrofenilglioxilato de metila em CHCl_3 , espessura 0,1mm; (A) CHCl_3 , (B) produto da eletrólise e (C) 4-nitromandelato de metila (245mg/2ml); a) 3 equiv. F; 505mg/3ml e b) 5 equiv. F; 472mg/3ml.

Fig.3 - Espectro I.V. (nujol) do 4-nitrofenilglioxilato de metila autênt. (Exp. 7d).

Fig.4 - Espectro I.V. (nujol) do produto recrist. da eletrólise
do 4-nitrofenilglicoxilato de metila (Exp.nº 11).

Fig.5 - Espectro R.M.N. em CDCl_3 ; a) produto recrist. da eletrólise do 4-nitrofenilgloxilato de metila (Exp. nº 11) e b) 4-nitrofenilgloxilato de metila autênt. (Exp.nº 7d).

Fig.6 - Seguimento das eletrólises de: α -cetovaleato de metila (A); α -cetobutirato de metila (B); fenilglioilato de metila (C), 4-clorofenilglioilato de metila (D) e 4-carbometoxifenilglioilato de metila (E). Tempo calc. para passagem 1equiv. F : 1600 min. H - hidróxiéster, C - cetoéster.

Fig.7 - Espectros I.V. do 4-nitrofenilgloxilato de metila (25mg/1ml); espessura 0,1mm. a) CH_3OD : $A_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 0,467$ e $A_{\text{CO}} = 0,0867$; b) CHCl_3 : $A_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 0,752$ e $A_{\text{CO}} = 0,599$ (Met. linha-base¹⁰¹).

Fig.8 - Eletrólise do benzilpiruvato de metila (Exp.nº 31) Moles de: benzilpiruvato (C) e γ -fenil- α -hidroxibutirato (H). Tempo calc. para passagem 1 equiv.F: 1600 min.

Fig.9 - Cela Eletrolítica

Fig.10 - Espectro I.V. (filme) do produto da eletrólise do fenilglioilato de metila com 3. equiv. F (Exp.nº 2).

Fig.11 - Espectro I.V. (filme) do produto da eletrólise do fenilglioxilato de metila com 4 equiv. F (Exp. nº 3).

Fig.12 - Espectro I.V. (filme) do produto da eletrólise do fenilglioilato de metila com 5 equiv. F (Exp.nº 4).

Fig.13 - Espectro I.V. (CCl_4) do produto da eletrólise do 4-carbometoxyfenilglyoxilato de metila com 3 equiv. F (Exp. nº 9), 60mg/2ml; espessura 0,99mm.

Fig.14 - Espectro I.V. (CCl_4) do produto da eletrólise do 4-carbometoxyfenilgloxilato de metila com 7 equiv. F (Exp.nº 10 B); 57mg/2ml; espessura 0,99mm.

Fig.15 - Espectro I.V. (CHCl_3) do produto da eletrólise do 4-nitrofenilglicoxilato de metila com 3 equiv. F, em $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ (Exp.nº 11), espessura 0,1mm.

Fig.16 - Espectro I.V. (CHCl_3) do produto da eletrólise do 4-nitrofenilglioilato de metila com 5equiv.F, em $\text{CH}_3\text{OH/TBAP}$ (Exp.nº 15); 44mg/2ml; espessura 0,99mm

SUMÁRIO

A presente tese fornece uma revisão bibliográfica dos trabalhos mais importantes sobre as reduções catódicas e anódicas do grupo carbonila em aldeídos, cetonas, dicetonas, cetonas α, β -insaturadas, cetoácidos, cetoésteres e ésteres α, β -insaturados.

São descritas as sínteses por nós efetuadas de 13 hidroxi e cetoésteres metílicos, a saber: mandelato, 4-carbometoxi, 4-cloro, 4-nitro e 4-metoximandelatos, γ -fenil- α -hidroxibutirato, fenilglioxilato, 4-carbometoxi, 4-cloro, 4-nitro e 4-metoxifenilglioxilatos, benzilpiruvato e piruvato. A pureza desses compostos foi testada por meio de espectroscopia no I.V. e R.M.N., cromatografia de gás ou em camada delgada e, em alguns casos, por análise elementar.

4-nitrofenilglioxilato, 4-carbometoxifenilglioxilato e 4-carbometoximandelato, compostos ainda não descritos na literatura, foram caracterizados e analisados.

O trabalho fornece as eletrólises, com eletrodos de platina em metanol, de 10 cetoésteres que incluem, além dos acima enumerados, o α -cetobutirato de metila, 4-cetopimelato de etila e o cetomalonato de etila. Os produtos de reação obtidos foram identificados por métodos cromatográficos e espectroscópicos.

São apresentadas dois tipos de experiências eletrolíticas: as simples e as que foram acompanhadas em tempos periódicos pela análise cromatográfica, sendo as primeiras, em alguns casos, repetidas, variando-se o tempo da eletrólise.

Os resultados obtidos demonstram que são reduzidos aos

hidroxiésteres correspondentes os seguintes cetoésteres contendo anel aromático: fenilglio_xilato, 4-cloro e 4-carbometoxifenilglio_xilatos e benzilpiruvato, como também, os 2 cetoésteres alifáticos - α -cetobutirato e piruvato. Entretanto, verifica-se que tanto 4-nitro e 4-metoxifenilglio_xilatos como, cetomalonato e 4-cetopimelato não sofrem redução.

Estes resultados comparados com os anteriores do nosso laboratório, permitem sugerir a seguinte ordem de velocidade da redução: α -cetovalerato > α -cetobutirato > piruvato > fenilglio_xilato > 4-clorofenilglio_xilato > 4-carbometoxifenilglio_xilato.

São fornecidas provas de que a falta de reatividade de 4-nitrofenilglio_xilato e cetomalonato e a diminuição de reatividade de 4-cloro e 4-carbometoxifenilglio_xilatos, como também, de piruvato são devidas à existência do equilíbrio cetoéster-semiacetaléster nestes compostos, em metanol.

Finalmente, é apresentada uma discussão do mecanismo da redução de cetoésteres que justificaria a diminuição de reatividade de fenilglio_xilato em relação aos α -cetoésteres alifáticos e a falta de reatividade de 4-cetopimelato e 4-metoxifenilglio_xilato.

SUMMARY

The present work describes the syntheses of some aliphatic and aromatic α -hydroxy - and α -keto-methyl esters and reports the electrolyses of the latter, in methanol, at a platinum cathode.

Some simple electrolytic experiments, varying the experimental conditions as well as those in which the transformations occurring during the electrolyses were followed by gas chromatography, are described.

The reactivities towards cathodic reduction are reported and the following order of the relative rate for the reduction is suggested: α -oxovalerate > α -oxobutyrate > pyruvate > phenylglyoxylate > 4-chlorophenylglyoxylate > 4-methoxycarbonylphenylglyoxylate.

No reduction is found to occur with oxomalonate, 4-methoxyphenylglyoxylate, 4-nitrophenylglyoxylate or 4-oxopymelate.

An explanation for these differences in reactivities is suggested on the basis of electronic effects, steric inhibition of coplanarity, and hemiacetal formation.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wladislaw, B., J.Chem.Soc., 1955, 4227.
2. Wladislaw, B., Chem. and Ind., 1957, 263.
3. Wladislaw, B., Tese de Livre Docência apresentada à Fac. Fil.Ciências e Letras da USP (1958).
4. Wladislaw, B., J.Org.Chem., 1961, 26, 711.
5. Wladislaw, B., Chem. and Ind., 1962, 1868.
6. Wladislaw, B. e Ayres, A.M.J., J.Org.Chem., 1962, 27, 281.
7. Wladislaw, B. e Giora, A., J.Chem.Soc., 1964, 1037.
8. Wladislaw, B. e Viertler, H., Ciência e Cultura, 1964, 6, 107.
9. Wladislaw, B. e Viertler, H., Chem. and Ind., 1965, 39.
10. Wladislaw, B. e Giora, A., J.Chem.Soc., 1965, 5747.
11. Wladislaw, B., Giora, A. e Vicentini, G., J.Chem.Soc.(B), 1966, 586.
12. Wladislaw, B. e Rittner, R., Anais Ass.Brasil.Quim., 1966, 122.
13. Wladislaw, B. e Viertler, H., J.Chem.Soc. (B), 1968, 576.
14. Wladislaw, B. e Rittner, R., Ciência e Cultura, 1968, 20, 135/137.
15. Wladislaw, B. e Viertler, H., Ciência e Cultura, 1968, 20, 135/137.
16. Wladislaw, B. e Zimmermann, J.P., Ciência e Cultura, 1968, 20, 135/137.
17. Wladislaw, B. e Zimmermann, J.P., J.Chem.Soc.(B), 1970, 290.
18. Wladislaw, B. e Viertler, H., Anais Acad.Brasil.Ciênc., 1971, 43, 377.

19. Tafel, J., Ber., 1906, 39, 3626.
20. Tomilov, A.P. e outros, "The Electrochemistry of Organic Compounds", John Wiley, N.Y., 1972.
21. Weeler, O.H., "The Chemistry of the Carbonyl Groups", ed. Patai, S., Interscience Publishers Inc., N.Y., 1966, pag.523.
22. Swann Jr., S., "Technique of Organic Chemistry", Vol.II, ed. Weissberger, A., Interscience Publishers Inc., N.Y., 1956, pag. 385.
23. Popp, F.D. e Schultz, H.P., Chem. Rev., 1962, 62, 19.
24. Allen, M.J., "Organic Electrode Process", Chapman and Hall, Ltd., London, 1958.
25. Vodzinskiĭ, Yu. V. e Korshunov, I.A., Zhur. Fiz. Khim., 1953, 27, 63; Chem. Abstr., 1953, 47, 5817.
26. Vodzinskiĭ, Yu. V. e Korshunov, I.A., Chem. Abstr., 1960, 54, 17113.
27. Swann Jr., S., Onstott, E.I. e Baastad, F.H., Trans. Electrochem. Soc., 1955, 102, 113; Chem. Abstr., 1955, 49, 8009.
28. Tomilov, A.P., Sergo, A.A. e Varshavskii, S.L., Soviet Electrochem., 1965, 1, 1007.
29. Izgaryshev, N.A. e Aryamova, I.I., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 1952, 84, 313; Chem. Abstr., 1952, 46, 9453.
30. Smirnov, V.A., Smirnova, M.G. e Antropov, L.I., Trudy Novochoerkassk. Politekh. Inst. im S. Ordzhonikidze, 1959, 79, 43; Chem. Abstr., 1960, 54, 24011.
31. Venkatasubramanian, N., Sci. Cult. (Calcutta), 1963, 29, 361; Chem. Abstr., 1964, 60, 5382.

32. Tomilov, A.P. e Khomyakov, V.G., Zh.Prikl.Khim., 1963, 36, 373; Chem.Abstr., 1963, 58, 13444.
33. Brown, O.R. e Lister, K., Disc.Faraday Soc., 1968, 45, 106.
34. Hemptinne, X. de e Schunck, K., Trans.Faraday Soc., 1969, 65, 591.
35. Tomilov, A.P. e Kalitina, M.I., Zh.Prikl.Khim., 1965, 38, 1574; Chem.Abstr., 1965, 63, 11343.
36. Tomilov, A.P. e Ignat'eva, L.A., Zh.Prikl.Khim., 1965, 38, 2715; Chem.Abstr., 1966, 64, 10749.
37. Swann Jr., S., Eads, D.K. e Krone Jr., L.H., J.Electrochem. Soc., 1966, 113, 274.
38. Steck, E.A. e Boehme, W., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 4511.
39. Ter-Minasyan, L.E., Doklady Akad.Nauk.Armyan.S.S.R., 1957, 25, 243; Chem.Abstr., 1958, 52, 9814.
40. Arai, T., Bull.Chem.Soc.Japan, 1959, 32, 184.
41. Herzsuh, R. e Borsdorf, R., J.Electroanal.Chem., 1969, 23, 55.
42. Herzsuh, R., Le CanhAva, Borsdorf, R., Remane, H. e Mühlstädt, M., J.Electroanal.Chem., 1972, 39, 195.
43. Law, H.D., J.Chem.Soc., 1907, 91, 748.
44. Allen, M.J., J.Org.Chem., 1950, 15, 435.
45. Allen, M.J., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 3797.
46. Holleck, L. e Marsen, H., Z.Electrochem., 1953, 57, 301.
47. Arai, T. e Oguri, T., Bull.Chem.Soc.Japan, 1960, 33, 1018.
48. Stocker, H. e Jenevein, R.M., J.Org.Chem., 1963, 33, 2145.

49. Puglisi, V.J., Clapper, G.L. e Evans, D.H., Anal.Chem., 1969, 41, 279.
50. Allen, M.J. e Corwin, A.H., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 114.
51. Swann Jr., S., Leonard, N.J. e Fuller, G., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 5127.
52. Allen, M.J., J.Amer.Chem.Soc., 1951, 73, 3503.
53. Hobday, G.I. e Short, W.E., J.Chem.Soc., 1943, 609.
54. Mandell, L., Powers, R.M. e Day Jr., R.A., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5284.
55. Mizuguchi, J. e Matsumoto, S., Yakugaku Zasshi, 1958, 78, 129; Chem.Abstr., 1958, 52, 8794.
56. Elving, P.J. e Michielli, R.F., J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 1989.
57. Stocker, J.H. e Jenevein, R.M., J.Org.Chem., 1968, 33, 294.
58. Stocker, J.H., Jenevein, R.M. e Kern, D.H., J.Org.Chem., 1969, 34, 2810.
59. Bewick, A. e Cleghorn, H.P., J.Chem.Soc., Perkin II, 1973, 1410.
60. Leonard, N.J., Laitinen, H.A. e Mottus, E.H., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 3300.
61. Arai, T., Denki Kagaku, 1962, 30, 175; Chem.Abstr., 1965, 62, 15760.
62. Berg, H., Z.Chem., 1962, 2, 237; Chem.Abstr., 1963, 59, 2608.
63. Philp Jr., R.H., Flurry, R.L. e Day Jr., R.A., J.Electrochem. Soc., 1964, 111, 328.

64. Philp Jr., R.H., Laylaff, T. e Adams, R.N., J.Electrochem. Soc., 1964, 111, 1189.
65. Vincenz-Chodkowska, A. e Grabowski, Z.R., Electrochim. Acta, 1964, 9, 789; Chem.Abstr., 1964, 61, 9173.
66. Stapelfeldt, H.E. e Perone, S.P., Anal.Chem., 1968, 40, 815.
67. Stapelfeldt, H.E. e Perone, S.P., Anal.Chem., 1969, 41, 623.
68. Johnson, D.C. e Gaines, P.R., Anal.Chem., 1973, 45(9), 1670.
69. Wiemann, J. e Bouguerra, M.L., Ann.Chim., 1968, 3, 215.
70. Evans, D.H., Richards, J.A. e Turner, J.C., Anal.Chim., 1971, 43, 1000.
71. Taran, L.A., Likhachev, V.A. e Berezina, S.I., Soviet Electrochem., 1972, 8 (4), 503.
72. Taran, L.A., Berezina, S.I., Likhachev, V.A. e Smolentseva, L.G., Soviet Electrochem., 1973, 9 (6), 756.
73. Brdička, R., Coll.Czechoslow. Chem.Comm., 1947, 12, 212; Chem.Abstr., 1947, 41, 7275.
74. Ono, S., Tanaki, M. e Wasa, T., Coll.Czechoslow. Chem.Comm., 1961, 26, 141; Chem.Abstr., 1961, 55, 11143.
75. Nielsen, K.M. e Andersen, V.S., Dan.Tidsskr.Farm., 1969, 43, 89; Chem.Abstr., 1969, 71, 76764.
76. Fleury, M.B. e Dufresne, J.C., Bull.Soc.Chim.France, 1972, 844.
77. Zimmermann, J.P., "Eletrólise de α -cetoácidos e uma nova redução catódica de alguns α -cetoésteres", Tese de Doutorado apresentada à Fac.Fil.Ciências e Letras da USP (1969).
78. Sartori, G. e Gaudiano, A., Gazz.Chim.Ital., 1948, 78, 77.