UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***"SÍNTESE E REARRANJO DE RAMBERG-BÄCKLUND
DE SULFONAS BENZÍLICAS α -METILTIO SUBSTITUÍDAS."***

MÁRCIO HENRIQUE ZAIM

*Profa.Dra. BLANKA WLADISLAW
Orientadora*

SÃO PAULO
1994

"SÍNTESE E REARRANJO DE RAMBERG-BÄCKLUND DE SULFONAS
BENZÍLICAS ALFA-METILTIO SUBSTITUÍDAS"

MÁRCIO HENRIQUE ZAIM

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

Profa. Dra. Blanka Wladislaw
IQ-USP
(Orientadora e Presidenta)

Profa. Dra. Maria Eunice Ribeiro Marcondes
IQ-USP

Prof. Dr. João Pedro Simon Farah
IQ-USP

Prof. Dr. Roberto Rittner Neto
IQ-UNICAMP

Profa. Dra. Quézia Bezerra Cass
UFSCar

SÃO PAULO
28 DE SETEMBRO DE 1994

Aos meus pais e irmãos

À Chris

À Profa. Blanka Wladislaw minha sincera gratidão
pela orientação segura e pelo apoio dispensados
durante toda a execução desta tese

À Profa. Liliana Marzorati minha sincera gratidão pelo apoio
e incentivo constantes, pelas discussões proveitosas e pelos
momentos de agradável convívio que contribuíram
imensamente para a realização desta tese

Agradecimentos

Ao Prof. Cláudio Di Vitta pelo apoio e ajuda durante toda a execução desta tese.

Ao Henry e ao Dimas pelo valioso auxílio na sínteses de alguns compostos.

À Patrícia pela dedicação na revisão final da tese

À Sandra pela dedicação na revisão final da tese e pelo auxílio durante toda a execução desta tese.

Ao Laerte e à Nilza pelo auxílio durante toda a execução desta tese

Ao Prof. Mauro Bertotti e a Cláudia pelo uso do computador.

À Moema pela dedicação na revisão das referências bibliográficas.

Aos técnicos da Central Analítica pelos inúmeros espectros registrados.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPQ) pelas bolsas de estudo concedidas.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta tese.

A todos os amigos pelos momentos de agradável convívio.

ÍNDICE

	página
INTRODUÇÃO	01
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE VINIL SULFETOS	02
1.1 - Reações de eliminação	02
1.2 - Reações de adição de tióis a triplas ligações	23
1.3 - Reações tipo Wittig ou Peterson	30
1.4 - Reações de sulfenilação na dupla olefinica	36
1.5 - Redução de sulfóxidos	41
1.6 - Reações envolvendo rearranjos alílicos	45
1.7 - Reações diversas	47
2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
2.1 - Reações de sulfenilação de benzil i-propil sulfonas	52
2.2 - Rearranjos de Ramberg-Bäcklund	57
2.2.1 - Introdução	57
2.2.2 - Nossos resultados	66
2.3 - Conclusões	78
3 - PARTE EXPERIMENTAL	79
3.1 - Instrumentos	79
3.2 - Solventes e reagentes	79

3.3 - Sínteses de alquil benzil sulfonas (213a-f) (220a-c)	80
3.3.1 - Procedimentos gerais	80
3.3.1.1 - Obtenção de alquil benzil sulfetos	80
3.3.1.1.1 - A partir de haletos benzílicos	80
3.3.1.1.2 - A partir de álcoois benzílicos	80
3.3.1.2 - Obtenção de alquil benzil sulfonas pela oxidação dos sulfetos correspondentes	81
3.3.2 - Benzil-i-propilsulfona (216a)	82
3.3.2.1 - Obtenção do benzil-i-propilsulfeto (217a)	82
3.3.2.2 - Oxidação de benzil-i-propilsulfeto (217a)	82
3.3.3 - 4-Cloro-benzil-i-propilsulfona (216b)	83
3.3.3.1 - Obtenção do 4-cloro-benzil-i-propilsulfeto (217b)	83
3.3.3.2 - Oxidação de 4-cloro-benzil-i-propilsulfeto (217b)	84
3.3.4 - 4-Metil-benzil-i-propilsulfona (216c)	84
3.3.4.1 - Obtenção do álcool p-metilbenzílico	84
3.3.4.2 - Obtenção do 4-metil-benzil-i-propilsulfeto (217c)	85
3.3.4.3 - Oxidação de 4-metil-benzil-i-propilsulfeto (217c)	85
3.3.5 - 4-Nitro-benzil-i-propilsulfona (216d)	86
3.3.5.1 - Obtenção do 4-nitro-benzil-i-propilsulfeto (217d)	86
3.3.5.2 - Oxidação de 4-nitro-benzil-i-propilsulfeto (217d)	87
3.3.6 - 4-Ciano-benzil-i-propilsulfona (216e)	88
3.3.6.1 - Obtenção do brometo de p-cianobenzila	88
3.3.6.1.1 - Reação do ácido p-tolúico com cloreto de tionila	88
3.3.6.1.2 - Reação do cloreto do ácido p-tolúico com hidróxido de amônio	88

3.3.6.1.3 - Obtenção da p-tolunitrila a partir da amida do ácido p-tolúico	89
3.3.6.1.4 - Reação da p-tolunitrila com N-bromossuccimida	89
3.3.6.2 - Obtenção do 4-ciano-benzil-i-propilsulfeto (217e)	90
3.3.6.3 - Oxidação de 4-ciano-benzil-i-propilsulfeto (217e)	91
3.3.7 - 4-Metóxi-benzil-i-propilsulfona (216f)	92
3.3.7.1 - Obtenção do 4-metóxi-benzil-i-propilsulfeto (217f)	92
3.3.7.2 - Oxidação de 4-metóxi-benzil-i-propilsulfeto (217f)	93
3.3.8 - Benzil-metilsulfona (224a)	93
3.3.8.1 - Obtenção de benzil-metilsulfeto	93
3.3.8.2 - Oxidação de benzil-metilsulfeto	94
3.3.9 - Benzil-etilsulfona (224b)	94
3.3.9.1 - Obtenção de benzil-etilsulfeto	94
3.3.9.2 - Oxidação de benzil-etilsulfeto	95
3.3.10 - Dibenzilsulfona (224c)	95
3.3.10.1 - Obtenção de dibenzilsulfeto	95
3.3.10.2 - Oxidação de dibenzilsulfeto	95
3.4. - Reações de sulfenilação das alquil benzil sulfonas (216a-f) e (224a-c)	96
3.4.1 - Procedimento geral	96
3.4.2 - Sulfenilação da benzil-i-propilsulfona (216a)	97
3.4.3 - Sulfenilação da 4-cloro-benzil-i-propilsulfona (216b)	98
3.4.4 - Sulfenilação da 4-metil-benzil-i-propilsulfona (216c)	99
3.4.5 - Sulfenilação da 4-nitro-benzil-i-propilsulfona (216d)	100
3.4.5.1 - Pelo emprego de dimetildissulfeto	100
3.4.5.2 - Pelo emprego de S-metil-metanotiosulfonato	100

3.4.6 - Sulfenilação da 4-ciano-benzil-i-propilsulfona (216e)	101
3.4.6.1 - Pelo emprego de dimetildissulfeto	101
3.4.6.2 - Pelo emprego de S-metil-metanotiosulfonato	101
3.4.7 - Sulfenilação da 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona (216e)	102
3.4.7.1 - Pelo emprego de dimetildissulfeto	102
3.4.7.2 - Pelo emprego de S-metil-metanossulfonato	102
3.4.7.3 - Pelo emprego de N-metiltioftalimida	103
3.4.8 - Sulfenilação da benzil-metilsulfona (224a)	104
3.4.9 - Sulfenilação da benzil-etilsulfona (224b)	105
3.4.10 - Sulfenilação da dibenzilsulfona (224c)	106
3.5. Rearranjos de Rammberg-Bäcklund de α -metiltio alquil benzil sulfonas (220a-d,f) e (223a-c)	107
3.5.1 - Procedimento geral (método de Meyers)	107
3.5.2 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- benzil-i-propilsulfona (220a)	108
3.5.3 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- 4-cloro-benzil-i-propilsulfona (220b)	109
3.5.4 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- 4-metil-benzil-i-propilsulfona (220c)	110
3.5.5 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- 4-nitro-benzil-i-propilsulfona (220d)	111
3.5.6 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona (220f)	112
3.5.7 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-benzil- i-propilsulfona (220a) em condições de catálise por transferência de fase	113
3.5.8 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- benzil-metil-sulfona (223a)	114

3.5.9 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- benzil-etilsulfona (223b)	115
3.5.10 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio- dibenzilsulfona (223c)	116
3.6 - Oxidações dos vinil sulfetos (221a,b,f)	117
3.6.1 - Procedimento geral	117
3.6.2 - Oxidação do 1-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno (221a)	117
3.6.3 - Oxidação do 1-4-cloro-fenil-1-metiltio- 2-metil-propeno (221b)	118
3.6.4 - Oxidação do 1-4-metóxi-fenil-1-metiltio- 2-metil-propeno (221f)	119
3.7 - Síntese de α -metilsulfinil benzil i-propil sulfonas (228a-e)	120
3.7.1 - Procedimento geral	120
3.7.2 - α -Metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a)	121
3.7.3 - α -Metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b)	122
3.7.4 - α -Metilsulfinil-4-metil-benzil-i-propilsulfona (228c)	123
3.7.5 - α -Metilsulfinil-4-nitro-benzil-i-propilsulfona (228d)	124
3.7.6 - α -Metilsulfinil-4-ciano-benzil-i-propilsulfona (228e)	125
3.8 - Rearranjos de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil- benzil-i-propil-sulfonas (228a,b)	126
3.8.1 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil- benzil-i-propilsulfona (228a)	126
3.8.1.1 - Pelo método de Meyers	126
3.8.1.2 - Pelo método de catálise por transferência de fase	127
3.8.2 - Rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil- 4-clorobenzil-i-propilsulfona (228b)	128

3.8.2.1 - Pelo método de Meyers	128
3.8.2.2 - Pelo método de catálise por transferência de fase	129
ESPECTROS	130
BIBLIOGRAFIA	138
RESUMO	148
ABSTRACT	150
CURRICULUM VITAE	152

INTRODUÇÃO

As reações de sulfenilação têm sido objeto de estudos do grupo da Profa. Blanka Wladislaw desde 1979, ano em que foi relatada a sulfenilação de sulfóxidos¹.

Posteriormente, o interesse concentrou-se nos estudos de sulfenilação de benzil fenil sulfonas²⁻⁶, de sulfonas funcionalizadas⁷⁻⁹ e mais recentemente, de ceto sulfóxidos¹⁰.

Os compostos sulfenilados obtidos mostraram-se equivalentes sintéticos de aldeídos, cetonas, ceto ésteres e ceto tioésteres.

A presente tese constitui-se numa continuação destes estudos. Os compostos investigados foram as benzil i-propil sulfonas, sendo que a substituição do grupo fenila pelo i-propila tinha por finalidade possibilitar o estudo posterior da reação de Ramberg-Bäcklund modificada¹¹, descrita na literatura para sulfonas não sulfeniladas, das sulfonas sulfeniladas que seriam obtidas. O nosso intuito era aplicar a reação de sulfenilação de sulfonas à síntese de vinil sulfetos, precursores de vinil sulfóxidos, importantes dienófilos¹² e aceptores de Michael¹³.

Uma vez obtidos os vinil sulfetos, pretendia-se elaborar o método de sua oxidação aos vinil sulfóxidos correspondentes. Entretanto, achamos que seria de interesse verificar, também, se o rearranjo de Ramberg-Bäcklund poderia ser efetuado com os sulfóxidos obtidos previamente pela oxidação das sulfonas sulfeniladas.

Além disso, achou-se de interesse comparar a reatividade da sulfenilação de benzil i-propil sulfonas com a de benzil fenil sulfonas anteriormente estudadas e relacioná-la com a estabilidade e a reatividade dos respectivos carbânions.

A presente tese é constituída por três capítulos :

1. Revisão bibliográfica versando sobre os métodos de obtenção de vinil sulfetos.
2. Resultados obtidos e discussão.
3. Parte experimental.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE VINIL SULFETOS.

Introdução

Vinil sulfetos são compostos de grande utilidade sintética pois são precursores de compostos carbonílicos¹⁴, derivados acetilênicos¹⁵ e outros compostos sulfurados, tais como vinil sulfóxidos¹⁶ e vinil sulfonas¹⁷.

Devido a esta versatilidade, há um grande número de trabalhos na literatura, nos quais vinil sulfetos foram sintetizados empregando-se as mais variadas reações, que poderiam ser classificadas em:

1. Reações de eliminação;
2. Reações de adição de tióis a triplas ligações;
3. Reações tipo Wittig e Peterson;
4. Reações de sulfenilação na dupla olefinica;
5. Redução de sulfóxidos;
6. Reações envolvendo rearranjos alílicos;
7. Reações diversas.

1.1. Reações de eliminação

Dentre as reações para a obtenção de vinil sulfetos, as de eliminação foram as mais utilizadas. Uma grande variedade de substratos foram empregados entre os quais podemos citar tiocetais, halo sulfetos, β -hidróxi sulfetos, β -alcóxi sulfetos, α -sulfinil sulfetos, β -carbóxi sulfetos e α -benzotriazolsulfetos.

Os primeiros relatos sobre reações de eliminação empregadas para obtenção de vinil sulfetos datam da década de 30, quando Turner¹⁸ obteve o 2-etiltio-propeno(2) ao lado de etanotiol pelo aquecimento do 2,2-bis(etiltio)-propano (1) (equação 1).

Em 1949, Landau e col.¹⁹ (equação 2) e posteriormente Waard e col.²⁰ (equação 3) obtiveram os vinil sulfetos (4) e (6) através da pirólise dos tiocetais (3) e (5) correspondentes, empregando-se temperaturas superiores à empregada por Turner.

R', R'' = H, CH₃, -(CH₂)₄-

Além de reações de pirólise, foi efetuado um grande número de estudos de eliminações com o emprego de reagentes com a finalidade de auxiliar a saída de mercaptanas.

Deste modo, em 1972, Paham e col.²¹ (equação 4) e posteriormente Brandsma e col.²² (equação 5) empregaram hidrogenossulfato de potássio e obtiveram os vinil sulfetos alifáticos (8) e (10) a partir dos tiocetais (7) e (9) correspondentes.

$\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3$

Em 1975, utilizando complexos de benzeno com trifluorometanossulfonato cuproso, Cohen e col.²³ efetuaram a reação de eliminação dos tiocetais (11) que conduziu aos vinil sulfetos (12) (equação 6).

$\text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, -(\text{CH}_2)_5-$

De acordo com os autores, a função do íon cuproso seria de atuar como ácido de Lewis auxiliando, desta forma, a saída do grupo tiofenóxido com formação do carbocátion.

Posteriormente, Oida e col.²⁴ relataram estudo em que os vinil sulfetos (**14**) foram obtidos pela clivagem dos tiocetais (**13**) empregando-se sais de Cu(I) e Cu(II) e aminas terciárias (equação 7).

R' = CH₃, C₂H₅, C₆H₅

R'' = CH₃, n-C₃H₇, C₆H₅, =CH₂, CH=CH₂

R''' = H, CH₃

X = Cl, CN

n = 1, 2

Em 1982, Krief e col.²⁵ efetuaram a reação de 1-1-dimetiltioundecano (**15**) com tetraiodeto de fósforo e dimetilformamida, sendo obtido o 1-metiltio-undeceno (**16**) (equação 8).

Nickon e col.²⁶, em 1985, relataram um método em que os tiocetais (17), (19) e (21) foram convertidos em vinil sulfetos (18), (20) e (22) pela ação de dietil-zinco e diiodometano (equações 9, 10, 11).

Segundo os autores, nesta reação haveria a formação da ílida intermediária (23) que sofreria posterior eliminação conduzindo aos vinil sulfetos (equação 12).

Trifluoroacetato de mercúrio, em presença de carbonato de lítio, foi empregado por Trost e col.²⁷, em 1983, para efetuar as reações de eliminação dos tioacetais cíclicos (24) e do 4-t-butil-1,1-bis(ariltio)-ciclohexano (26) sendo obtidos os vinil sulfetos correspondentes (25) e (27) (equações 13, 14).

$n = 2, 3, 5, 9$

(50-84%)

$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, (4\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$

Uma vez que tiocetais são obtidos facilmente a partir de compostos carbonílicos e mercaptanas, encontram-se na literatura vários relatos de vinil sulfetos preparados pelas reações de eliminação de tiocetais obtidos "in situ" a partir dos substratos citados. Sendo assim, Trost e col.²⁷, no trabalho acima mencionado, obtiveram o 2-feniltio-3-metil-buteno-2 (29) a partir da reação da 3-metil-butanona-2 (28) com tiofenol e pentóxido de fósforo (equação 15).

Empregando procedimento semelhante, Kakimoto e col.²⁸ já haviam sintetizados, em 1979, os vinil sulfetos (31) (equação 16).

Além de pentóxido de fósforo, uma grande variedade de outros reagentes foram também utilizados para efetuar estas reações. Deste modo, em 1954, Campaigne e col.²⁹ (equação 17) e posteriormente Becker e col.¹⁶ (equações 18, 19), trataram os compostos carbonílicos (32), (34) e (36) com tióis em presença de ácido clorídrico, obtendo os vinil sulfetos (33), (35) e (37).

Empregando ácido sulfúrico ou ácido para-toluenossulfônico em substituição ao ácido clorídrico, Brown¹⁵ obteve os vinil sulfetos (39) e (40) pelas reações das cetonas (38) com tiofenol (equação 20).

Bernstein e col.³⁰, em 1946, relataram a reação da 1-colestenona-3 (41) com a etilmercaptana na presença de sulfato de sódio e cloreto de zinco que conduziu ao vinil sulfeto correspondente (42) (equação 21).

A reação de cicloexanonas substituídas (43) com mercaptanas ou tiocetais em presença de cloreto de alumínio, foi efetuada por Akiyama³¹, em 1976, sendo obtidos os vinil sulfetos cíclicos (44) (equação 22).

R' = CH₃, i-C₃H₇

R'' = H, CH₃

R''' = C₂H₅, n-C₃H₇

Krief e col.³² empregaram os β-hidróxi-tiocetais (45) e conseguiram obter pelo tratamento com tetraiodeto de fósforo, através de eliminação de ácidos sulfênicos em vez de tióis, os vinil sulfetos (46) (equação 23).

R' = n-C₇H₁₅, c-C₃H₅

R'' = CH₃, C₆H₅

Até aqui foram relatadas reações de eliminação de tiocetais. Passaremos agora a relatar reações de eliminação de haletos, reações estas amplamente conhecidas e utilizadas para obtenção de compostos vinílicos em geral, inclusive vinil sulfetos.

Montanari³³ (equação 24) em 1956, Schrader³⁴ (equação 25) em 1960, Paham e col.³⁵ (equação 26) em 1963 e Brandsma e col.³⁶ (equação 27) em 1978, efetuaram reações de eliminação de β-halo sulfetos em meio básico.

Ar = C₆H₅, (4-NO₂)C₆H₄

R = H, CH₃

R = C₆H₅, H₃CSiC≡C, H₃CC≡C, t-C₄H₉C≡C, C₆H₅C≡C

Além de β -cloro sulfetos, α -cloro sulfetos foram também empregados em reações de eliminação, sendo relatados na literatura dois trabalhos em que os α -cloro sulfetos foram gerados "in situ" com posterior eliminação de ácido clorídrico obtendo-se vinil sulfetos. No primeiro deles, em 1981, Bakuzis e col.³⁷ partiram de reações dos sulfetos funcionalizados cíclicos e acíclicos (56a-h), obtendo-se pela reação com N-cloro-succinimida, os α -cloro sulfetos (57a-h), precursores dos vinil sulfetos (58a-h). Cabe aqui ressaltar que os intermediários clorados (57d-h) eliminaram o ácido clorídrico espontaneamente, enquanto que os intermediários (57a-c), somente após tratamento com dietil-amina (equação 28 e tabela 1).

TABELA 1. Preparação dos vinil sulfetos **58**.

SULFETOS 56		VINIL SULFETOS 58	
a)			
b)			
c)			
d)			
e)			
f)			
g)			
h)			

No segundo trabalho, de autoria de Hunter e col.³⁸, os α -cloro sulfetos (60a-f), obtidos "in situ" pelas reações dos tiocetais (59a-f) com cloreto de benzenosulfenila, eliminavam ácido clorídrico ao serem tratados com metil-diisopropil-amina conduzindo aos vinil sulfetos (61a-f) (equação 29 e tabela 2).

TABELA 2. Preparação de vinil sulfetos (61).

	TIOCETAL	VINIL SULFETO 61 (Rend.)
a)		(63%)
b)		(64%)
c)		(91%)
d)		(97%)
e)		(71%)
f)		(73%)

Bronsta e col.³⁹ já haviam, em 1959, obtido o 1-etiltio-propeno-1 (63) em baixo rendimento a partir do α -cloro sulfeto (62) e dietilamina (equação 30).

A diferença a ser ressaltada neste último trabalho em relação aos trabalhos de Bakuzis e Hunter, seria que os autores efetuaram a reação com o α -cloro sulfeto previamente isolado, fato que não ocorre nos exemplos citados dos outros dois trabalhos.

Além de tiocetais e halo sulfetos, β -hidróxi sulfetos também foram empregados em reações de eliminação, sendo que reações de desidratação destes compostos foram efetuadas tanto em meio ácido como em meio básico. Deste modo, em 1969, o 1-metiltio-2-fenil-eteno (65) foi obtido por Russel e col.⁴⁰ pela desidratação do 1-fenil-2-metiltio-propanol-1 (64) com ácido bromídrico (equação 31).

Em 1946, Dormani⁴¹ (equação 32) e posteriormente Price e col.⁴² (equação 33) obtiveram os vinil sulfetos alifáticos (67) e (69) pelo aquecimento dos β-hidróxi sulfetos (66) e (68) com hidróxido de potássio.

A eliminação de β-alcóxi sulfetos foi efetuada por Corey e col.⁴³, em 1981, os quais relataram a reação de eliminação do 1,3-bis(metiltio)-2-metóxi-propano (70) com diisopropil-amideto de lítio (LDA) sendo obtido o 1,3-bis(metiltio)propeno (71) (equação 34).

Posteriormente, Takeda e col.⁴⁴ obtiveram os vinil sulfetos aromáticos (73) pelas reações dos β-hidróxi sulfetos com n-butil-lítio e tetrametiletileno diamina (equação 35).

Os autores provaram que os vinil sulfetos (73) eram de configuração trans. Cabe aqui ressaltar que este é o único método baseado em reações de eliminação que apresenta esta alta estereosseletividade.

A reação de eliminação de α-sulfinil sulfetos foi investigada por Balenovic e col.⁴⁵ que partiram do 2-acetamido-4-metilsulfinil-4-metiltio-butirato de metila (74) e empregando aquecimento e pressão reduzida, obtiveram a mistura dos sulfetos (75) e (76) (equação 36).

Em 1975, Zwanenburg e col.⁴⁶ efetuaram a reação dos β-metilsulfinil sulfetos (77), em presença de ácido clorídrico e obtiveram os vinil sulfetos (78) (equação 37).

Ar' = C₆H₅, (4-CH₃)C₆H₄

Ar'' = C₆H₅, (4-CH₃)C₆H₄, (4-OCH₃)C₆H₄

R = n-C₃H₇, n-C₅H₁₁, (CH₂)₂CH₂Br, C₆H₅

A obtenção de vinil sulfetos pela eliminação de α-carbóxi sulfetos foi objeto de estudos de Trost e col.⁴⁷ em 1978. Neste trabalho, os autores empregaram a reação de derivados do ácido 2-metiltio-propanóico (79) com hidreto de sódio e N-cloro-succinimida a qual conduziu diretamente aos vinil sulfetos (80) (equação 38).

n = 2-5

Ar = C₆H₅, (3-OCH₃)C₆H₄, (3,4-OCH₂O)C₆H₃

Segundo os autores, os íons de tônio intermediários (82), que se formam pela descarboxilação dos intermediários (81)⁴⁸, forneceriam os vinil sulfetos menos estáveis através de uma desprotonação cinética, fato que justificaria a regioseletividade (esquema 1).

ESQUEMA 1

Recentemente, em 1991, a reação de eliminação de α -benzotriazol sulfetos foi relatada por Katritzky e col.⁴⁹, sendo que os sulfetos (**83**) e (**85**) com um grupo (1-H-benzotriazol-1-il) em posição α , foram convertidos nos vinil sulfetos (**84a**), (**84b**) e (**86**) pela ação do trifluoreto de boro eterato (equações 39, 40).

Ar', Ar'' = C₆H₅, (4-CH₃)C₆H₄

R = H, CH₃, n-C₃H₇, n-C₆H₁₃, C₆H₅, (4-CH₃)C₆H₄

R = CH₃, n-C₃H₇, C₆H₅

Bt = Benzotriazol

1.2. Reações de adição de tióis a triplas ligações

A reação de adição de tióis a alcinos é uma reação conhecida há décadas e foi amplamente empregada para obtenção de vinil sulfetos.

Um dos primeiros trabalhos relatados é de Reppe⁵⁰ que, em 1935, sintetizou os vinil sulfetos (87) pelo tratamento de mercaptanas aromáticas com acetileno e hidróxido de potássio em t-butanol, empregando-se altas temperaturas e pressões (equação 41).

Utilizando métodos similares, Shostakovski e col.⁵¹ (equação 42) e Snyder e col.⁵²(equação 43) obtiveram os vinil sulfetos (88) e (89).

Deste modo, quando o 4-tolilmercapteto foi adicionado ao 1-hexino (90), foi obtido preferencialmente o 2-(4-toliltio)-hexeno-1(91) (equação 44).

24

Diversos trabalhos foram relatados nos quais, em vez de tióis, foram empregados outros reagentes precursores do grupo mercapteto. Sendo assim, Scheneider e col.⁵⁸ desenvolveram um método no qual os mercaptetos foram gerados "in situ" a partir da alquilação da tiouréia. Posterior hidrólise do sal do isotiurônio (98), reagindo em seguida com acetileno, conduziu aos vinil sulfetos (99) (equação 47).

Em trabalho posterior, os mesmos autores⁵⁹ obtiveram os amino alquil sulfetos vinílicos (101) empregando método similar (equação 48).

Posteriormente, Scheneider desenvolveu mais dois métodos nos quais foram empregados outros precursores. No primeiro deles, foram utilizados o 1,2-bis(n-butiltio)-etano (**102**) e potássio em t-butanol⁶⁰ (equação 49) enquanto que no segundo, foram empregados hidrogenossulfeto de sódio, óxido de etileno ou propileno e t-butóxido de potássio⁶¹ (equação 50).

Muitos anos depois, em 1983, Trofimov⁶², empregando sulfeto de sódio e haletos de alquila e arila, obteve os vinil sulfetos (**106**) (equação 51).

Até aqui mencionamos apenas relatos de reações essencialmente iônicas. Entretanto, foram também descritas reações que ocorrem via radicalar, se bem que em número menor.

Assim, Truce e col.⁵⁵, no trabalho já citado, efetuaram a reação da mesitil-mercaptana com mesitilacetileno em presença de azo-bis-isobutironitrila (AIBN) ou empregando luz ultravioleta. Semelhantemente à adição pelo mecanismo iônico, foi obtido o vinil sulfeto (107) com configuração cis verificando-se, entretanto, uma velocidade de reação muito superior (equação 52).

O estudo da adição radicalar de mercaptanas alifáticas e aromáticas ao fenilacetileno catalisada por peróxidos e luz ultravioleta, foi relatada por Oswald e col.⁶³, em 1964 (equação 53).

R = CH₃, C₂H₅, n C₄H₉, C₆H₅, (4-CH₃)C₆H₄

Os vinil sulfetos obtidos (108) apresentavam configuração cis, termodinamicamente menos favorecidas, coincidindo com o resultado obtido por Truce. De acordo com os autores, o mecanismo de adição trans passa por intermediário radicalar (109).

Um método alternativo em condições reacionais mais drásticas, tais como altas temperaturas e pressão elevada, foi empregado posteriormente por O'Connor e col.⁶⁴ na adição de metanotiol aos derivados acetilênicos (110), em presença de azo-bis-isobutironitrila (AIBN), sendo obtidos os vinil sulfetos (111) (equação 54).

Finalmente, Weiland e col.⁶⁵ efetuaram as adições de mercaptanas alifáticas ao 1-etóxi-4-metil-pentin-1-ol-3 (112) em presença de t-butil-peróxido obtendo os vinil-sulfetos correspondentes (113) (equação 55).

Este trabalho demonstra a grande versatilidade de vinil sulfetos pois os mesmos (113) foram posteriormente transformados nos aldeídos α,β -insaturados (114), os quais foram os precursores de diversas classes de compostos (esquema 2).

ESQUEMA 2

1.3. Reações tipo Wittig ou Peterson

As reações de ilidas de fósforo (115) e compostos carbonílicos com formação de uma dupla ligação são conhecidas há décadas como reações de Wittig⁶⁶. O mecanismo aceito para esta reação é a adição nucleofílica da ilida à carbonila com formação de um intermediário dipolar (betaína), que posteriormente, com a eliminação de fosfinóxido, conduz a olefinas (esquema 3).

ESQUEMA 3

Os α -carbânions de ésteres fosfonatos (116) e de fosfinóxidos (117) que reagem de modo análogo, podem ser também utilizados para obtenção de compostos olefinicos.

Reações tipo Wittig de compostos de fósforo, possuindo grupos tioalquil ou tioaril em posição α , foram empregadas para obtenção de vinil sulfetos sendo os fosfonatos os mais utilizados.

Desta forma, Almog e col.⁶⁷ (equação 56), em 1977, Corey e col.^{68,69} (equações 57, 58), em 1970, e Mikolajczyk e col.^{70,71}, (equações 59,60), em 1975 e 1981, obtiveram os vinil sulfetos (119), (121), (123), (125) e (127) pelas reações dos fosfonatos (118), (120), (122), (124) e (126) com compostos carbonílicos em presença de diversas bases.

R' = H, CH₃, C₆H₅, c-C₆H₁₁

R'' = i-C₃H₇, C₆H₅, (4-Cl)C₆H₄, (4-OCH₃)C₆H₄

R' = CH₃, n-C₁₀H₂₁

R'', R''' = H, C₆H₅, n-C₆H₁₃, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-

As reações dos fosfinóxidos (128) com compostos carbonílicos foram relatadas por Waren e col.⁷² (equação 61) sendo obtidos os vinil sulfetos (129). Posteriormente, Fujimoto e col.⁷³ (equação 62), efetuaram reações similares com os fosfinóxidos (130), reações estas que conduziram aos vinil sulfetos correspondentes (131).

R= CH₃, C₆H₅

R'= H, C₂H₅, i-C₃H₇, CH₂C₆H₅

R'',R'''= H, CH₃, C₆H₅, CH₂C₆H₅, n-C₆H₁₃, (4-OCH₃)C₆H₄, -(CH₂)₅-

R',R''= H, C₆H₅, -(CH₂)₅-

Em 1986, Denmark e col.⁷⁴ efetuaram a reação da trifetil-fosforana (132) com o δ -ceto-éster (133) sendo obtido o vinil sulfeto (134) (equação 63).

Anteriormente, Mukaiyama e col.^{75,76} já haviam efetuado as reações de fosforanas tiosubstituídas (137), com compostos carbonílicos, sendo obtidos os vinil sulfetos (138) (esquema 4). As fosforanas (137) foram preparadas "in situ" pelas reações dos cloretos de sulfenila (135) ou derivados das sulfenamidas (136) com trifetil fosforanas.

ESQUEMA 4

Reações de compostos de silício, análogas às reações de Wittig, são conhecidas como reações de Peterson. Foram relatados vários trabalhos em que α -silil-carbânions com tio-alkil ou tio-aril substituintes em posição α reagiram com compostos carbonílicos conduzindo a vinil sulfetos.

Desta forma, Carey e col.⁷⁷ (equação 64), em 1972, Agawa e col.⁷⁸ (equação 65), em 1982, e Ager col.⁷⁹ (equação 66), em 1986, obtiveram os vinil sulfetos (140), (142) e (145) empregando reações tipo Peterson.

R', R'' = H, CH₃, t-C₄H₉, C₆H₅, -(CH₂)₅-, -CH=CH(CH₂)₃-

R' = CH₃, C₆H₅

R'' = H, t-C₄H₉, C₆H₅

R''' = CH₃, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-

R' = H, CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁, CH₂C₆H₅, C₆H₅

R'', R''' = H, CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, C₆H₅

1.4. Reações de sulfenilação na dupla olefinica

Neste ítem serão descritos os métodos de obtenção de vinil sulfetos partindo-se de compostos que já contem uma dupla ligação na molécula. Devemos distinguir duas possíveis variações:

a) Métodos em que se parte de haletos vinílicos substituindo-se o halogênio por nucleófilos de enxofre;

b) Métodos em que se faz reagir carbânions vinílicos com eletrófilos de enxofre.

1.4a. Reações de haletos vinílicos com nucleófilos de enxofre

Em 1971, Rathinamy e col.⁸⁰ (equação 67) e posteriormente Voronkov e col.⁸¹, obtiveram os vinil sulfetos (147) e (149) pelas reações dos haletos vinílicos (146) e (148) com tióis ou mercaptetos.

Em 1976, Heineman e col.⁸² obtiveram os vinil sulfetos (151) através de reações dos tióis correspondentes com haletos vinílicos (150) em presença de carbonato de sódio, à temperatura ambiente (equação 69).

X= Haletos

R',R''= CN, NO₂, CO₂C₂H₅, SO₂Alquila

Empregando complexos de paládio como catalisadores, Murahashi e col.⁸³ obtiveram, estereosseletivamente, os vinil sulfetos (153) pela reação de brometos vinílicos (152) com mercaptetos (equação 70).

Utilizando complexos de níquel, Cristal e col.⁸⁴ obtiveram, em 1986, os vinil sulfetos (155) pelas reações dos brometos vinílicos (154) com fenilmercapteto (equação 71).

Em 1978, Arese e col.⁸⁵ desenvolveram um método alternativo no qual os vinil sulfetos (**158**) foram obtidos estereosseletivamente pelas reações dos iodo boranos olefinicos (**156**) com os brometos de alquiltio magnésio (**157**) e n-butil-lítio (equação 72).

$\text{R}', \text{R}'' = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_6\text{H}_{13}$

$\text{R}''' = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

1.4b. Reações de carbânions vinílicos com eletrófilos de enxofre

Deve-se destacar nesta série de métodos, aqueles nos quais os carbânions são obtidos a partir de haletos vinílicos ou a partir de compostos acetilênicos.

Encontram-se na literatura dois trabalhos em que os carbânions foram obtidos a partir de haletos vinílicos. No primeiro deles, Bordwell e col.⁸⁶, em 1957, efetuaram a reação do carbânion (**160**), gerado pela reação do brometo vinílico (**159**) com lítio, com difenildissulfeto, sendo obtido o p-tolil vinil sulfeto (**161**) (equação 73).

Semelhante resultado foi obtido posteriormente por Truce e col.⁸⁷ que geraram o carbânion (163) pela reação da mistura cis-trans do 3-bromo-hexeno-3 (162) com lítio. A reação posterior com o bis(p-tolil)-dissulfeto conduziu ao 3-(p-toliltio)-hexeno-3 (164) (equação 74).

Os trabalhos em que os carbânios foram obtidos a partir de compostos acetilênicos, foram relatados mais recentemente. Meijer e col.⁸⁸ (equação 75), em 1977 e, posteriormente, Alexarkis e col.⁸⁹ (equação 76) obtiveram os vinil sulfetos (167) e (170) pelas reações dos organocupratos olefinicos (166) e (169), preparados a partir dos derivados acetilênicos (165) e (168), com reagentes sulfenilantes.

R' = H, CH₃, n-C₄H₉, C₆H₅

R'' = C₂H₅, i-C₃H₇, t-C₄H₉, c-C₆H₁₁

X = R'', Br, I

Y = Cl, Br

R' = H, CH₃, CH(OC₂H₅)₂

R'' = CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, n-C₇H₁₅

R''' = CH₃, t-C₄H₉, CH₂C₆H₅, C₆H₅

Posteriormente, Kozikowsky e col.⁹⁰ descreveram a obtenção estereosseletiva de vinil alil sulfetos (174) a partir da reação dos carbânions (172) com alilssulfonatos (173), sendo que os carbânions foram gerados pela reação dos derivados acetilênicos (171) com hidreto de diisobutil alumínio e n-butil-lítio (esquema 5).

ESQUEMA 5

1.5. Redução de sulfóxidos

A reação de Pummerer, descrita por Parhan e col.⁹¹ em 1961, é na realidade uma reação de óxido-redução de sulfóxidos que pode ser enquadrada nesta classe de métodos. Assim, quando o sulfóxido cíclico (175) foi tratado com anidrido acético, ocorreu a redução do grupo sulfinila conduzindo ao vinil sulfeto (176) correspondente (equação 77).

Entretanto, métodos mais recentes, todos da década de 80, constituem-se em verdadeiras reduções de sulfóxidos.

Krief e col.⁹² já partiram dos vinil sulfóxidos (177) e efetuando a reação com triiodeto de fósforo, obtiveram o vinil sulfeto correspondente (178) (equação 78).

Em outros trabalhos, o sulfóxido de partida continha grupos que podiam sofrer posterior eliminação com formação da dupla ligação ou esta era formada pela ação dos reagentes empregados.

Assim, Reutrakul e col.⁹³ relataram as reações de α -sulfinil-cloridrinas (179) com tetracloreto de titânio que conduziam aos sulfetos vinílicos (180) (equação 79).

$\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}, -(\text{CH}_2)_5-, -\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-, (2\text{-Cl})(5\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_3$

Segundo os autores, os vinil sulfetos (180) formar-se-iam a partir dos epoxissulfetos intermediários (181) (esquema 6).

ESQUEMA 6

Miller e col.⁹⁴, partindo de sulfóxidos contendo grupos α e β metilênicos (182) e fazendo reagir com iodeto de trimetilssilila, em presença de aminas terciárias impedidas, obtiveram os vinil sulfetos (183) (equação 80).

(75-90%)

$\text{R}' = \text{s-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3), \text{CH}=\text{CH}_2$

Os autores postulam o mecanismo no qual ocorre a formação do sal de oxi-sulfônio (184), que sofre posterior desprotonação, conduzindo aos vinil sulfetos (esquema 7).

ESQUEMA 7

Num trabalho posterior, Miller e col.⁹⁵, empregando o trimetilssilil triflato em meio levemente básico, obtiveram os vinil-sulfetos funcionalizados (185) a partir dos sulfóxidos correspondentes (184) (equação 81).

R' = CN, CO₂C₂H₅(t-C₄H₉)

R'' = H, CH₃, C₂H₅, -(CH₂)₅-

HMDZ = (H₃C)₃SiNHSi(CH₃)₃

1.6. Reações envolvendo rearranjos alílicos

Os trabalhos mais antigos, relatados por Tarbell e col.⁹⁶ na década de 50, descreveram o rearranjo alílico de aril-alil sulfetos (186) em presença de hidróxido de sódio ou etóxido de sódio, conduzindo aos vinil sulfetos (187) correspondentes (equação 82).

Em 1975, Oshima e col.⁹⁷ relataram a formação dos vinil sulfetos (189) pela reação dos alquiltio-alil organo cupratos (188) com brometos alílicos. Os autores sugerem nesta reação, o ataque nucleofílico do carbânion ao brometo de alila pelo mecanismo S_N2' (equação 83).

A substituição nucleofílica no sistema alílico já havia sido anteriormente empregada por Seebach e col.⁹⁸ na obtenção de sulfetos vinílicos. Os autores partiram de alil mercaptana e a transformaram, pela ação de n-butil lítio, no diânion vicinal correspondente (190). Este reagente foi submetido a uma série de reações de substituição nucleofílica no carbono e posteriormente no enxofre, conduzindo preferencialmente aos alquil vinil sulfetos (191) (equação 84).

R' = Alquila

E = Alquila-Br, Alquila-Cl, R''R'''C=O, H₃CSSCH₃, (H₃C)₃SiCl

E = Alquila, R''R'''CHOH, H₃CS, (H₃C)₃Si

X = Cl, Br, I

1.7. Reações diversas

Neste item foram incluídos os métodos de preparação de vinil sulfetos que não se enquadram nos itens já apresentados.

Em 1978, Swenton e col.⁹⁹ efetuaram as reações dos alcoxitioésteres (192) com compostos de organo lítio e amideto de diisopropil-lítio (LDA) sendo obtidos os intermediários vinílicos (193) os quais foram posteriormente tratados com iodeto de metila conduzindo assim aos vinil sulfetos correspondentes (194) (equação 85).

R', R'' = H, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-, c-C₆H₁₁, n-C₆H₁₃

(60-87%)

R''' = H, n-C₃H₇

Nakayama e col.¹⁰⁰, em 1984, obtiveram uma série de vinil sulfetos (196) pelas reações dos tiiranos (195) com benzenos (equação 86).

(64-90%)

R', R'', R''' = H, C₆H₅, Alquila

Os autores sugerem a formação do intermediário (197) que se rearranjará posteriormente, conduzindo ao vinil sulfeto (196).

Posteriormente, Harpp e col.¹⁰¹ obtiveram os vinil sulfetos (199) ao tratarem os α -trimetilssilóxi-tióis (198) com hidreto de sódio e haletos de alquila (equação 87).

$$X = \text{Cl, Br, I}$$
$$R', R'' = H, CH_3, -(CH_2)-$$
$$R''' = (CH_2)_2C_6H_5, n-C_3H_7, s-C_4H_9, c-C_6H_{11}$$

(68-91%)

Os autores sugerem a formação intermediária dos tioaldeídos (200) que, através da formação dos carbânions e posterior deslocamento eletrônico, se transformariam nos vinil mercaptetos (201). Estes últimos, reagindo com haletos de alquila, forneceria os vinil sulfetos (199) (esquema 8).

ESQUEMA 8

Em 1982, Oku e col.¹⁰² sintetizaram uma série de fenil vinil sulfetos (205) a partir dos carbânions das nitrilas correspondentes (204) com feniltio carbenos (203) gerados através de 1-cloroalquil-fenil-sulfetos (202) e n-butil-lítio (equação 88).

R', R'', R''' = H, Alquila, Arika

Posteriormente, Mukaiyama e col.¹⁰³ obtiveram os vinil sulfetos (208) pelas reações dos tioésteres (207) com as fosforanas olefinicas (206) (equação 89).

R, R' = CH₃, -(CH₂)₅-

R'' = C₆H₅, (4-Cl)C₆H₄, (4-OCH₃)C₆H₄

R''' = CH₃, C₂H₅

Segundo os autores, os vinil sulfetos formar-se-iam a partir dos sais de fosfônio (209), precursores dos intermediários (210) (esquema 9).

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{R}' \\ | \quad | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} & \xrightarrow{\text{R}''_2\text{CuLi}} & \begin{array}{c} \text{R}''(\text{CH}_2)_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \quad \text{CHR}'\text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{eq.90}) \\
 \text{211} & & \text{212} \\
 & & (48-71\%)
 \end{array}$$
$$R'' = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$$

Recentemente, em 1990, Hayashi e col.¹⁰⁵ obtiveram os metilciclobutenil sulfetos funcionalizados (215) pelas reações de cicloadição assimétrica [2 + 2] entre os derivados acetilênicos (214) e a 1,3-oxazolidin-2-onas substituída (213) (esquema 10).

ESQUEMA 10

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais por nós obtidos podem ser considerados como dois estudos distintos, se bem que interligados entre si: reações de sulfenilação de benzil i-propilsulfonas e reatividade dos produtos sulfenilados frente a reação de Ramberg-Bäcklund¹⁰⁶.

2.1. Reações de sulfenilação de benzil i-propilsulfonas

Estas reações foram investigadas numa série de benzil isopropil sulfonas não substituída e substituídas em posição para por diferentes grupos (216a-f).

216

Y= H(a); Cl (b); CH₃(c); NO₂(d); CN(e), OCH₃(f)

Os referidos compostos foram por nós preparados em duas reações consecutivas: obtenção de sulfetos correspondentes (217a-f) e oxidação dos mesmos.

Todos os sulfetos e sulfonas, com exceção do sulfeto (217a) e da sulfona (216a) não substituídos e dos sulfetos p-cloro e p-metil substituídos (217 b,c), eram compostos ainda não descritos na literatura e foram por nós caracterizados por métodos espectroscópicos e por análise elementar.

A obtenção dos sulfetos (217a-f), precursores das sulfonas (216a-f), foi efetuada pelo emprego de dois métodos distintos:

1. Método clássico, que consiste na reação de um haleto de alquila com mercapteto de sódio¹⁰⁷. Este método foi empregado nas sínteses do benzil isopropil sulfeto (217a), p-clorobenzil isopropil sulfeto (217b), p-nitrobenzil isopropil sulfeto (217d) e p-cianobenzil isopropil sulfeto (217e);

2. A partir da reação do álcool correspondente com iodeto de zinco e isopropil mercaptana¹⁰⁸. Este método foi empregado nas sínteses do p-metilbenzil isopropil sulfeto (217c) e do p-metóxibenzil isopropil sulfeto (217f).

As oxidações dos sulfetos às sulfonas correspondentes foram efetuadas pelo aquecimento com peridrol e ácido acético glacial¹⁰⁷.

Tendo em mãos as sulfonas (216a-f), procedemos às reações de sulfenilação das mesmas.

Embora exista na literatura um vasto estudo de reações de sulfenilação, pouca atenção foi dada às sulfenilações de compostos de enxofre. Como já mencionado anteriormente, devem ser destacados os estudos efetuados em nosso laboratório sobre as sulfenilações de sulfóxidos^{1,10}, benzil fenil sulfonas²⁻⁶ e ácidos α -sulfonil carboxílicos⁷⁻⁹.

A sulfenilação de benzil fenil sulfonas, tanto não substituídas como substituídas em posição para no anel do grupo benzila (218a-f), efetuada pelo emprego de hidreto de sódio em dimetilssulfóxido como base e de dimetildissulfeto como reagente sulfenilante, conduziu a excelentes resultados²⁻⁴. Em todos os casos foram obtidos produtos monossulfenilados (219a-f), em altos rendimentos, não havendo formação de produtos secundários. Deve ser destacado que não se observou dependência entre o caráter eletrônico do substituinte e a reatividade na sulfenilação (equação 91).

Y = H(a); Cl(b); CH₃(c); NO₂(d); CN(e); OCH₃(f)

No presente trabalho, em continuação a estes estudos, investigou-se a sulfenilação de sulfonas benzil i-propílicas (216a-f). Era de se prever que a mudança do grupo fenila pelo grupo i-propila, que causaria a modificação do caráter ácido do grupo metilênico¹⁰⁹, afetaria a reatividade dos compostos. De fato, quando foram efetuadas as reações de sulfenilação das sulfonas (216a-f), empregando-se a mesma base e o mesmo reagente sulfenilante utilizados

anteriormente, verificou-se que as sulfonas (216a-e) conduziram aos produtos monossulfenilados e a sulfona p-metóxi substituída (216f) não reagiu (equações 92, 93).

Y= H(a); Cl(b); CH₃(c); NO₂(d); CN(e)

Entretanto, além deste fato, verificou-se que havia ainda outras diferenças em reatividade entre as sulfonas benzílicas substituídas estudadas. Assim, enquanto no caso das sulfonas (216a-c) a sulfenilação foi completa após uma hora de reação com o dimetildissulfeto, no caso das sulfonas p-nitro (216d) e p-ciano (216e) substituídas foram necessárias oito e trinta horas respectivamente. Quando porém um agente sulfenilante mais poderoso, o S-metil-metanotiosulfonato, foi empregado, o tempo de reação foi reduzido a uma hora para a sulfona (216d) e a quatro horas para a sulfona (216e).

No caso da sulfona p-metóxi substituída (216f), só foi possível obter o produto sulfenilado (220f) quando o tratamento com hidreto de sódio em dimetilssulfóxido, usualmente de uma hora, foi estendido a quatro horas e empregando-se, em vez de dimetildissulfeto, a N-metiltioftalimida como agente sulfenilante.

Os tempos de reação e os rendimentos de produtos sulfenilados isolados encontram-se na tabela 3.

TABELA 3. Reação de benzil i-propil sulfonas **216** com NaH/DMSO^a e alguns reagentes sulfenilantes, a temperatura ambiente.

SULFONAS 216	Agente Sulfenilante	Tempo de reação (horas)	Sulfonas sulfeniladas 220 (Rendimento %) ^c
<u>a</u> X = H	H ₃ CSSCH ₃	1	62
<u>b</u> X = Cl	H ₃ CSSCH ₃	1	73
<u>c</u> X = CH ₃	H ₃ CSSCH ₃	1	56
<u>d</u> X = NO ₂	H ₃ CSSCH ₃	8	60
	H ₃ CSSO ₂ CH ₃	1	51
<u>e</u> X = CN	H ₃ CSSCH ₃	30	66
	H ₃ CSSO ₂ CH ₃	4	61
<u>f</u> X = OCH ₃	H ₃ CSSCH ₃	1	---
	H ₃ CSSO ₂ CH ₃	1	---
	Phtal.-N-SCH ₃ ^b	1	52

a. 1h de formação do carbânion

b. 4h de formação do carbânion

c. produto isolado

Devemos ressaltar que todos os derivados sulfenilados (220a-f) eram compostos ainda não descritos na literatura e foram por nós caracterizados por constantes físicas, métodos espectroscópicos e análise elementar.

Os dados experimentais obtidos sugerem a seguinte interpretação: sabe-se que a reação de sulfenilação ocorre através da reação de carbânion, que se forma pelo ataque da base sobre a sulfona benzílica, com o reagente sulfenilante (esquema 11).

ESQUEMA 11

Assim, a reação lenta observada no caso das sulfonas p-nitro (216d) e p-ciano (216e) substituídas pode ser atribuída a uma grande estabilidade dos respectivos carbânions e portanto baixa reatividade em relação ao reagente sulfenilante.

Entretanto, no caso de sulfona benzílica p-metóxi substituída (216f), que conduz ao carbânion desestabilizado, o baixo rendimento pode ser atribuído à reação lenta com hidreto de sódio e portanto, uma hora seria um tempo insuficiente para se formar o carbânion.

Cabe aqui ressaltar que foram efetuadas as reações de sulfenilação da sulfona (216f) empregando-se quatro horas para formação do carbânion e dimetildissulfeto ou S-metil-metanotiosulfonato como sulfenilantes. Entretanto, em ambos os casos, obtiveram-se misturas complexas cujos espectros de RMN de ^1H mostraram a presença do produto monossulfenilado (220f) desejado em pequena proporção.

Como já foi acima mencionado, estas diferenças de reatividade no caso de sulfonas benzil fenílicas (218a-f), substituídas no anel benzílico por grupos atraentes e repelentes de elétrons, não tinham sido observadas. Como anteriormente previsto, este fato pode ser atribuído à maior acidez dos grupos metilênicos, nestes compostos, em relação às sulfonas i-propílicas correspondentes¹⁰⁹. Parece-nos razoável sugerir que, no primeiro caso, o efeito atraente de elétrons do grupo sulfonilfenílico neutraliza os efeitos mesoméricos dos grupos substituintes no anel.

2.2. Rearranjos de Ramberg-Bäcklund

2.2.1. Introdução

Uma das mais importantes reações de sulfonas é o rearranjo de Ramberg-Bäcklund^{106,110}, que originalmente envolvia a reação de α -cloro sulfonas com hidróxido de sódio aquoso, conduzindo a olefinas (equação 94).

Convém ressaltar que embora a descoberta desta reação date da década de 40, os numerosos estudos referentes ao esclarecimento da mesma são posteriores (1960-1970). Estes foram reunidos em algumas monografias, publicadas por Bordwell e Paquette^{106,111,112}, principais pesquisadores do campo de pesquisa em questão.

O mecanismo do rearranjo de Ramberg-Bäcklund foi extensivamente investigado e acha-se abaixo esquematizado (esquema 12).

ESQUEMA 12

Os estudos cinéticos com várias α -halo sulfonas indicaram que se trata de uma reação de segunda ordem, primeira em hidróxido e primeira em relação ao substrato¹¹³⁻¹¹⁵. Foi proposto que o primeiro passo da reação consiste na retirada do próton em posição α por base com formação de carbânion. Os estudos de troca hidrogênio-deutério indicaram que se trata de um equilíbrio rápido¹¹⁴. O passo seguinte, a formação da epissulfona envolve a eliminação 1,3 do íon haleto. Várias provas, tais como considerável efeito do grupo de partida¹¹⁴ e valor positivo de ρ ¹¹⁶ indicaram que este último passo é o passo lento, determinante da velocidade da reação. A epissulfona intermediária, que geralmente não pode ser isolada, sofre, num passo rápido sob as condições reacionais, a extrusão de dióxido de enxofre, com formação de olefina.

O rearranjo de Ramberg-Bäcklund mostrou-se estereosseletivo, conduzindo preferencialmente a olefinas *cis*¹¹⁷. Foi provado que a estereoquímica deste processo estabelece-se no passo da eliminação 1,3. Os estudos

de eliminação de α -halo-sulfonas cíclicas e acíclicas indicaram que ocorre inversão de configuração em ambos os centros α e α' em relação ao grupo sulfônico, envolvendo uma geometria coplanar do sistema H-C-SO₂-C-X no substrato¹¹⁸⁻¹¹⁹.

Um exemplo ilustrativo deste mecanismo é o rearranjo da eritro α -bromo sulfona em presença de metóxido de sódio, que conduz a olefina cis correspondente (esquema 13).

ESQUEMA 13

Deve ser mencionado que, em certos casos, o rearranjo de Ramberg-Bäcklund não rendeu olefinas preferencialmente cis. Assim, pelo emprego de bases mais fortes, como por exemplo o t-butóxido de potássio, houve predominância da olefina trans^{117,120}. Este fato ocorreu no caso das epissulfonas intermediárias que possuíam prótons α ao grupo sulfonila, devendo ser atribuído à epimerização da cis-epissulfona, que se forma inicialmente.

Posteriormente Meyers¹²¹ modificou o processo do rearranjo de Ramberg-Bäcklund que tem como matéria prima as α -halo sulfonas, frequentemente de difícil obtenção. Ele partiu de sulfonas contendo dois hidrogênios em posição α e α' ao grupo sulfonila e submeteu-as à reação com hidróxido de potássio pulverizado em tetracloreto de carbono e t-butanol. As reações ocorreriam na superfície do hidróxido que além desta função, ao reagir com o t-butanol, daria origem ao t-butoxido de potássio, a base efetiva em todo o processo. A reação ocorreria através da formação "in situ" de α -cloro sulfonas que, então, sofreriam o rearranjo de Ramberg-Bäcklund usual.

Foi proposto que os α -sulfonil carbânions, formados na superfície do hidróxido de potássio, em suspensão na solução do tetracloreto de carbono e t-butanol, são dificilmente solvatados e facilmente compartilham um elétron com o tetracloreto de carbono, formando um par radical/ânion-radical (PRAR). A transferência de um átomo de halogênio para o carbono ocorreria dentro do sistema PRAR com formação da cloro sulfona e liberação de triclorocarbânion¹¹ (esquema 14).

ESQUEMA 14

Como já foi mencionado, o procedimento de Meyers simplifica o rearranjo de Ramberg-Bäcklund evitando a preparação de α -cloro sulfonas. Entretanto, o emprego do sistema hidróxido de potássio/t-butanol/tetracloreto de carbono faz com que o excesso de base forte, de reagente clorante e de diclorocarbeno (originado do triclorocarbânion) estejam presentes. Isso resulta em formação de produtos secundários provenientes de policlorações e adição de diclorocarbenos à dupla ligação. Assim, ao lado de olefinas, foram frequentemente obtidos cloro olefinas, diclorociclopropanos, ácidos etileno sulfônicos e etileno sulfinicos. Em consequência disso, o método de Meyers foi bem sucedido somente para um número limitado de sulfonas tais como as dibenzílicas e dibenzidrílicas (Tabela 4)^{11,121,122}.

TABELA 4.

Sulfonas	Produto isolado	Rendimento (%)
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	(E)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	100
2. d,l- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	100 (cis:trans 28:72)
3. meso $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	100 (cis:trans 90:10)
4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	>90
5. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSO}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	100
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	52 (cis:trans 33:66)

Entretanto, o método falhou nos casos de dialquil, alquil benzil e benzil benzidril sulfonas pois conduzia a produtos indesejados.

No caso de dialquil sulfonas, observa-se uma dependência entre os produtos formados e o tipo de cadeia ligada ao grupo sulfonila. Assim, sendo ambas as cadeias não ramificadas, houve formação de ácidos etileno sulfônicos¹²³⁻¹²⁵ (esquema 15). No caso da sulfona diisopropílica obteve-se preferencialmente o diclorociclopropano derivado¹¹ (esquema 16), enquanto que a n-butil i-propilsulfona forneceu o triclorociclopropano derivado¹¹ (esquema 17).

ESQUEMA 15

ESQUEMA 16

ESQUEMA 17

Nos casos de alquil benzil e benzil benzidril sulfonas não se verificou a formação de ciclopropanos clorados mas, no primeiro caso, preferencialmente de mistura de vinil cloreto e olefina e no segundo foi obtido ácido etileno sulfinico¹¹ (esquemas 18,19).

ESQUEMA 18

ESQUEMA 19

Mais recentemente, foram relatadas as reações de Ramberg-Bäcklund de algumas sulfonas em condições de transferência de fase¹²⁶, empregando solução aquosa de hidróxido de sódio, tetracloreto de carbono, diclorometano e como catalisador o cloreto de benzil-trietil-amônio (TEBA). No caso de dibenzil sulfona, o rearranjo de Ramberg-Bäcklund ocorreu normalmente com formação do estilbeno de configuração E, em rendimento quantitativo. Entretanto, α -benzil-isopropil sulfona conduziu à formação de cloro olefina como produto principal da reação que de acordo com os autores, seria proveniente da dicloração inicial do produto de partida (equações 95,96).

2.2.2. Nossos resultados

As benzil i-propil sulfonas sulfeniladas (220a-f) por nós obtidas, possuindo dois únicos hidrogênios em posições α e α' , pareciam ser compostos adequados para o rearranjo Ramberg-Bäcklund pelo procedimento de Meyers, no qual a possibilidade de policlorações seria eliminada. Sob o ponto de vista sintético, a aplicação do rearranjo de Ramberg-Bäcklund para os nossos compostos seria também de muito interesse, pois visualizamos que haveria a possibilidade de síntese de vinil sulfóxidos, compostos que poderiam ser obtidos de duas maneiras distintas: (A) pelo rearranjo de Ramberg-Bäcklund de sulfonas sulfeniladas que deveria conduzir aos vinil sulfetos e posterior oxidação dos mesmos aos vinil sulfóxidos correspondentes ou (B) oxidando inicialmente as sulfonas sulfeniladas aos sulfóxidos correspondentes e submetendo os mesmos ao rearranjo (esquema 20).

ESQUEMA 20

Iniciamos as nossas investigações seguindo o caminho A. Numa experiência prévia, submetemos a α -metiltio-benzil-i-propilsulfona não substituída (220a) ao rearranjo de Ramberg-Bäcklund através do tratamento nas condições de Meyers, isto é, empregando-se hidróxido de potássio pulverizado em tetracloreto de carbono e t-butanol, à temperatura ambiente, durante duas horas. Verificando que o resíduo bruto não continha mais produto de partida, empreendemos vários testes com a finalidade de encurtar o tempo de reação. Chegou-se à conclusão que, após uma hora, a reação já se completara conduzindo ao metiltio estireno (221a). Em vista disso, outros compostos da série (220b-d,f) foram submetidos às mesmas condições experimentais. Verificou-se que, enquanto nos casos das sulfonas p-cloro, p-metil e p-metóxi substituídas (220b,c,f), as reações ocorreram satisfatoriamente conduzindo aos metiltio estirenos correspondentes (221b,c,f), no caso da sulfona p-nitro substituída (220d), não houve reação. Esta só ocorreu após sessenta horas com aquecimento até 65°C obtendo-se o metiltio-estireno correspondente em baixo rendimento.

A tabela 5 indica os rendimentos cromatográficos e de produto isolado de vinil sulfetos (221a-d,f).

TABELA 5. Reações de α -metiltio-benzil i-propil sulfonas **220** com tetracloreto de carbono, t-butanol e hidróxido de potássio^a.

$(4-Y)C_6H_4CH(SCH_3)SO_2CH(CH_3)_2$ 220		$(4-Y)C_6H_4C(SCH_3)=C(CH_3)_2$ 221 Rend.(%)
<u>a.</u>	Y = H	63 (67) ^c
<u>b.</u>	Y = Cl	67 (68) ^c
<u>c.</u>	Y = CH ₃	63 (68) ^c
<u>d.</u>	Y = NO ₂	— ^a 22 ^b
<u>f.</u>	Y = OCH ₃	66 (70) ^c

a. Temperatura ambiente, 1h

b. 65°C, 60 hs.

c. Rendimento cromatográfico

Como foi descrito no sub-capítulo 2.2.1. (pg.60), a transformação de sulfonas em alcenos pela reação de Meyers ocorre em 2 passos: cloração e rearranjo de Ramberg-Bäcklund. O fato de, no caso da α -metiltio-4-nitro-benzil-i-propilsulfona (220d), o produto de partida ser recuperado após reação de duas horas, à temperatura ambiente, indica que a reação é paralizada no passo da cloração. Parece-nos razoável admitir que a falta de reatividade na cloração da α -metiltio sulfona (220d) tenha a mesma origem que a sulfenilação da sulfona correspondente não sulfenilada (216d). Em ambos os casos trata-se de reação de sulfonil carbânion com reagente eletrofílico e, portanto, a causa da falta de reatividade deve ser atribuída à estabilização dos carbanions correspondentes, sendo mais acentuada no caso da sulfona em que está presente o grupo metiltio.

É interessante observar que a α -metiltio-4-metóxi-benzil-i-propilsulfona (220f) mostrou-se reativa, fornecendo o vinil sulfeto correspondente (221f) em aproximadamente 66% de rendimento, em uma hora de reação, à temperatura ambiente. Isso indica que o primeiro passo da reação, a cloração, ocorreu normalmente, fato este que difere da reação de sulfenilação da sulfona correspondente não sulfenilada (216f) e que foi atribuído à desestabilização do carbânion. Isso parece indicar que no caso da cloração, o efeito estabilizador do grupo metiltio sobre o carbanion provavelmente suprime o efeito desestabilizador do grupo p-metóxi.

Devemos notar que em todos os casos não se observou a presença do diclorociclopropano nos produtos da reação que é, como vimos (pgs. 63, 64), frequentemente formado como produto secundário nos rearranjos de sulfonas pelo procedimento de Meyers.

Os estiril sulfetos, com excessão do não substituído no anel, são compostos novos e todos foram por nós isolados e caracterizados por métodos espectroscópicos e por análise elementar.

Apesar de termos obtido bons resultados no rearranjo de Ramberg-Bäcklund e do procedimento ser relativamente simples, achamos de interesse verificar se a reação ocorreria também em condições de catálise por transferência de fase, já que na literatura, acham-se descritos os rearranjos de Ramberg-Bäcklund de sulfonas não sulfeniladas¹²⁶.

Para testar este método, submetemos a α -metiltio-benzil-i-propilsulfona (220a) à reação com solução aquosa de hidróxido de sódio (50%) em diclorometano e tetracloreto e empregando inicialmente como catalisador o Aliquat 336. Obtivemos o vinil sulfeto (221a) em 17% de produto isolado ao lado de produto polimérico não identificado (equação 97).

Nossos esforços posteriores para melhorar o rendimento de (221a), empregando outros catalisadores tais como brometo de trietilbenzilamônio (TEBA) e brometo de cetiltrimetilamônio, mostraram-se infrutíferos.

Encerrados os estudos dos rearranjos de Ramberg-Bäcklund das α -metiltio-benzil-i-propilsulfonas (220), procedemos a oxidação do 1-metiltio-1-fenil-2-metil-propeno (221a) pelo emprego de metaperiodato de sódio em metanol¹²⁷. A reação se mostrou satisfatória obtendo-se o vinil sulfóxido correspondente (222a) em 62% de rendimento de produto isolado.

Posteriormente, o 1-metiltio-1-4-cloro-fenil-2-metil-propeno (221b) e o 1-metiltio-1-4-metóxi-fenil-2-metil-propeno (221f) foram também oxidados, empregando-se procedimento similar, sendo obtidos os vinil sulfóxidos correspondentes (222b) e (222f) em 72% e 64% respectivamente.

Com estes resultados, fica demonstrada a viabilidade da rota sintética (A) para obtenção de vinil sulfóxidos.

Posteriormente, estivemos interessados em saber se a obtenção de vinil sulfetos se limitaria aos derivados dimetilicos de estiril sulfetos ou poderia ser geral para outros derivados de estiril sulfetos. Para testar isso, achamos de interesse submeter à reação de Ramberg-Bäcklund as seguintes sulfonas α -metiltio substituídas: a α -metiltio-benzil-metilsulfona (223a), a α -metiltio-benzil-etilsulfona (223b) e a α -metiltio-dibenzilsulfona (223c).

223

R = CH₃(a); CH₂CH₃(b); CH₂C₆H₅(c)

As sulfonas (223a-c) foram obtidas de maneira análoga às sulfonas i-propílicas (220a-f), isto é, pelo método de sulfenilação empregando como base hidreto de sódio e dimetilssulfóxido. Utilizando como reagente sulfenilante o S-metil-metanotiosulfonato, no caso das sulfonas metílica (224a) e etílica (224b), os resultados obtidos foram satisfatórios, conduzindo a 53% e 58% respectivamente dos produtos sulfenilados isolados (223a) e (223b) (equação 98). Entretanto, no caso da sulfona dibenzílica (224c), obteve-se mistura de produto inalterado (224c), sulfona monossulfenilada (223c) e sulfona α , α' -dissulfenilada (225c) correspondentes, em proporções

aproximadamente iguais. Somente foi possível obter o produto monossulfenilado (223c) em 67% de rendimento empregando como reagente sulfenilante o dimetildissulfeto (esquema 21).

ESQUEMA 21

Os produtos de partida, as sulfonas benzílicas (224a-c), foram por nós obtidos pelas reações de oxidação dos sulfetos correspondentes empregando-se peridrol e ácido acético glacial¹⁰⁷. Os sulfetos, por sua vez, foram preparados pelas reações do cloreto de benzila com os respectivos mercaptetos¹⁰⁷.

Cabe ressaltar que as sulfonas sulfeniladas (223a-c) eram compostos novos e foram por nós caracterizadas pelos métodos espectroscópicos, constantes físicas e análise elementar.

As sulfonas sulfeniladas (223a-c) foram, então, submetidas à reação com hidróxido de potássio em tetracloreto de carbono e t-butanol nas mesmas condições que foram empregadas no caso das sulfonas sulfeniladas isopropílicas, sendo que em todos os casos obtivemos misturas de produtos. Os espectros de RMN de ^1H e de massas indicaram que no caso da α -metiltio-benzil-metil-sulfona (223a) não havia presença do vinil sulfeto correspondente (226a) e que o produto principal era o derivado de diclorociclopropano (227a) (esquema 22). Nos casos da α -metiltio-benzil-etilsulfona (223b) e da α -metiltio-dibenzilsulfona (223c), se bem que se notou a presença dos vinil sulfetos correspondentes (226b) e (226c), os produtos principais eram os diclorociclopropanos correspondentes (227b) e (227c) (esquema 23). Cabe aqui ressaltar que não foi possível isolar os produtos por destilação ou por cromatografia em coluna de sílica gel ou alumina neutra.

ESQUEMA 22

ESQUEMA 23

Como já tínhamos mencionado (pgs. 62, 63), a formação de diclorociclopropanos já havia sido observada nos rearranjos de Ramberg-Bäcklund de sulfonas. Os diclorociclopropanos são provenientes da reação secundária que ocorre na etapa final devido à adição do diclorocarbeno ao alceno. Em geral, esta adição ocorre com sulfonas dialquílicas e não com benzil ou benzidril sulfonas, nas quais a delocalização dos elétrons pi dificulta a adição do diclorocarbeno eletrofílico. Parece que, em nosso caso, o grupo metiltio suprime esta delocalização eletrônica, devido à conjugação dos elétrons não compartilhados do enxofre com a dupla ligação, permitindo a adição do diclorocarbeno. A ausência de diclorociclopropanos nos casos das sulfonas isopropílicas (220a-d,f) que conduzem a alcenos, pode ser atribuída ao impedimento estérico para a aproximação do diclorocarbeno.

Com a finalidade de investigar o caminho alternativo para obtenção de vinil sulfóxidos a partir de sulfonas sulfeniladas (rota B, esquema 19, pg. 66), procedemos à preparação de algumas α -sulfinil sulfonas. Para esta finalidade, submetemos as sulfonas (220a-e) à ação de dióxido de selênio e peridrol¹²⁸, à temperatura ambiente. A tabela 6 indica os rendimentos de produtos isolados das α -metilsulfinil benzil i-propil sulfonas correspondentes (228a-e). Todos os compostos eram novos e foram por nós caracterizados por métodos espectroscópicos e análise elementar.

TABELA 6. Oxidação das α -metiltio benzil i-propil sulfonas **220** pelo emprego de dióxido de selênio e água oxigenada.

$(4-Y)C_6H_4CH(SCH_3)SO_2CH(CH_3)_2$ 220		$(4-Y)C_6H_4CH(OSCH_3)SO_2CH(CH_3)_2$ 228 Rend. (%) ^a
<u>a.</u>	Y = H	71
<u>b.</u>	Y = Cl	72
<u>c.</u>	Y = CH ₃	82
<u>d.</u>	Y = NO ₂	66
<u>e.</u>	Y = CN	62

a. Produtos isolados

Quando submetemos a α -metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona não substituída no anel (228a) à reação com hidróxido de potássio em tetracloreto de carbono e t-butanol, obtivemos um produto cujo espectro de RMN de ^1H não mostrava a presença tanto do vinil sulfóxido correspondente (222a) como do grupo i-propila. A cromatografia gasosa e a espectrometria de massas indicaram que se tratava de uma mistura de dois compostos principais, presentes em proporções praticamente iguais, sendo que um deles poderia ser a α -sulfinil sulfona diclorada (229a) e o outro a α,α -diclorobenzil-i-propilsulfona (230a) (esquema 24).

ESQUEMA 24

Enquanto no composto (229a), no qual não houve eliminação do grupo sulfinila mas substituição de todos os hidrogênios por cloro, não poderia ocorrer o rearranjo de Ramberg-Backlund, parece-nos estranho que no composto (230a) não tenha ocorrido a eliminação de ácido clorídrico com formação de vinil cloreto. Entretanto, a ausência, já por nós mencionada, do grupo i-propílico no espectro de RMN de ^1H da mistura, põe em dúvida o resultado da espectrometria de massas e portanto, é possível que o produto (230a) contenha o grupamento $\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$.

Ao submetermos a α -metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b) ao tratamento com hidróxido de potássio em tetracloreto de carbono e t-butanol verificamos pelo espectro de RMN de ^1H que a mistura da reação não continha o vinil sulfóxido. A cromatografia gasosa indicou a presença de dois produtos principais, cujos espectros de massas eram condizentes com as estruturas da α,α -dicloro-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (230b) e do vinil

cloreto correspondente (231b). Parece-nos óbvio que este último seria proveniente do rearranjo de Ramberg-Bäcklund do primeiro (esquema 25).

ESQUEMA 25

Não nos pareceu pertinente ao objetivo de nosso trabalho, investigar o efeito de substituintes no anel seja sobre o curso da eliminação do grupo sulfinila ou sobre a cloração do grupo i-propila nestes compostos e, portanto, não prosseguimos com as reações de outros derivados da série.

Entretanto, achamos importante verificar se o rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -sulfinil sulfonas ocorreria em condições de catálise por transferência de fase conduzindo aos vinil sulfóxidos.

Assim, quando submetemos as α -sulfinil sulfonas (228a,b) à reação com solução aquosa de hidróxido de sódio em tetracloreto de carbono e diclorometano, em presença de cloreto de trietilbenzil amônio (TEBA) ou cloreto de trioctilmetil amônio (ALQUAT 336), à temperatura ambiente, obtivemos em ambos os casos, como produto principal da reação, os vinil cloretos correspondentes (equação 99).

Em vista destes resultados podemos concluir que a formação de vinil sulfóxidos pelo rearranjo de Ramberg Bäcklund de α -sulfinil sulfonas é impraticável.

2.3. Conclusões

Os resultados experimentais apresentados permitem tirar as seguintes conclusões:

1. O rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metiltio benzil i-propil sulfonas p-substituídas conduz à formação de vinil sulfetos correspondentes. A ausência de produtos secundários torna esta reação um bom método de obtenção destes compostos. A fácil oxidação de alguns estiril sulfetos por nós obtidos aos vinil sulfóxidos correspondentes indica a viabilidade sintética de nosso método.

Assim, partindo-se de álcoois ou haletos de benzila, facilmente disponíveis, transformando-os em tioéteres e oxidando-os às sulfonas e através da sulfenilação, posterior rearranjo e finalmente oxidação, obtêm-se vinil sulfóxidos.

As tentativas de obtenção de vinil sulfóxidos pelo rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil benzil i-propilsulfonas mostraram-se infrutíferas.

2. As duas reações envolvidas no trabalho: sulfenilação e rearranjo de Ramberg-Bäcklund forneceram informações inéditas sobre os efeitos de substituintes no anel e do grupo metiltio sobre as reatividades dos α -sulfonil carbânions correspondentes. Verifica-se que:

Tanto os grupos atraentes como os repelentes de elétron diminuem a reatividade na sulfenilação.

O grupo metiltio, enquanto aumenta o efeito dos grupos atraentes de elétrons, diminuindo a reatividade na cloração (primeiro passo do rearranjo de Ramberg-Bäcklund), exerce o efeito contrário no caso de grupos repelentes de elétrons, aumentando a reatividade na cloração.

Finalmente, o grupo metiltio aumenta a densidade eletrônica dos alcenos facilitando a adição de diclorocarbeno e, portanto, conduzindo aos diclorociclopropanos, produtos secundários da reação de Ramberg-Bäcklund. É ressaltada a influência do efeito estérico nesta reação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentos

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos empregando-se os espectrômetros Varian T-60 (60MHz), Brücker AC-80 (80 MHz) e AC-200 (200 MHz). Foram utilizados tetracloreto de carbono e/ou clorofórmio deuterado como solventes e tetrametilssilano como referência interna.

Os espectros de absorção no infra-vermelho foram obtidos empregando-se os espectrômetros Perkin Elmer 283A, 1750 FT e Nicolet 510 FT-IR.

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5890A, dotado de coluna Megabore HP-1 (0,53mm x 5,0), detector de ionização de chama e nitrogênio como gás de arraste.

As análises elementares foram efetuadas em um analisador Perkin Elmer 240-B.

Os espectros de massas foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Finnigan ITD-800, INCOS-50 e HP 58901.

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio dotado de bloco de Kofler Dynamic Optics AHT.

3.2. Solventes e reagentes

Dimetilssulfóxido (DMSO) foi secado sobre hidreto de cálcio, destilado sob pressão reduzida (72°C/10-12 mmHg) e armazenado sobre peneiras moleculares ativadas.

Benzeno e tolueno foram destilados sobre sódio metálico e armazenados com fios de sódio.

Etanol e metanol foram tratados com magnésio em presença de quantidades catalíticas de iodo e, posteriormente, destilados.

Hexano e éter etílico foram secados com cloreto de cálcio e tratados com ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente foram destilados e armazenados com fios de sódio.

Dimetildissulfeto foi secado com sulfato de magnésio, destilado (106-8°C) e armazenado sobre peneiras moleculares ativadas.

O t-butanol foi destilado e armazenado sobre peneiras moleculares ativadas.

3.3. Sínteses de alquil benzil sulfonas (216a-f) e (224a-c)

3.3.1. Procedimentos gerais

3.3.1.1. Obtenção de alquil benzil sulfetos

3.3.1.1.1. A partir de haletos benzílicos¹⁰⁷

Para cada 1,00 mmol de haleto de benzila, dissolvido em 0,60 mL de metanol absoluto, preparou-se uma solução de alquil mercapteto de sódio, dissolvendo-se 1,03 mmols de sódio metálico em 0,25 mL de metanol absoluto e adicionando-se a seguir, 1,20 mmols de alquil mercaptana. Esta solução foi adicionada, lentamente e sob vigorosa agitação, sobre a solução do haleto de benzila, contido em balão de três bocas munido de condensador de refluxo com tubo secante, agitador mecânico e funil de adição. Deixou-se agitar por 30 minutos. A seguir, evaporou-se o metanol à pressão reduzida e adicionaram-se 10 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes) e lavou-se o extrato orgânico com solução saturada de cloreto de sódio, água destilada e novamente com solução saturada de cloreto de sódio. Após secagem com sulfato de sódio ou magnésio e evaporação do solvente, os sulfetos foram purificados por destilação a pressão reduzida.

3.3.1.1.2. A partir de álcoois benzílicos p-substituídos¹⁰⁸

Para cada 1,00 mmol de álcool benzílico p-substituído, dissolvido em 1,0 mL de tetracloreto de carbono, solução esta contida em balão de três bocas munido de condensador de refluxo com tubo secante e agitador mecânico, adicionaram-se 1,20 mmols de alquil mercaptana e 0,50 mmols de iodeto de zinco. Refluxou-se por 2 horas e, após resfriamento, verteu-se a mistura reacional sobre solução de tiosulfato de sódio (20%). Separaram-se as fases e efetuou-se a extração (3 vezes) com diclorometano. Após reunião das fases orgânicas, lavou-se com solução saturada de cloreto de sódio e água destilada. Secou-se com sulfato de magnésio e, após evaporação do solvente, purificou-se os sulfetos por destilação à pressão reduzida.

3.3.1.2. Obtenção de alquil benzil sulfonas pela oxidação dos sulfetos correspondentes¹⁰⁷

Para cada 1,00 mmol de alquil benzil sulfeto, dissolvido em aproximadamente 1,1 mL de ácido acético glacial, solução esta contida em balão de três bocas munido de condensador de refluxo e funil de adição, adicionaram-se, lentamente e sob agitação, 2,50 mmols de água oxigenada (peridrol 30%, 35% ou 50%). Refluxou-se por 50 minutos e após resfriamento, verteu-se a mistura reacional sobre água destilada. Efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes) e neutralizaram-se a seguir, os extratos orgânicos com carbonato de sódio. Após filtração, lavou-se com solução saturada de cloreto de sódio e água destilada. Secou-se com sulfato de sódio e, após evaporação do solvente, recristalizou-se o produto empregando-se os solventes adequados para cada caso.

3.3.2. Benzil-i-propilsulfona (216a)

3.3.2.1. Obtenção do benzil-i-propilsulfeto (217a)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 29,37 g (232,0 mmols) de cloreto de benzila, dissolvidos em 130 mL de metanol absoluto, com uma solução de i-propil mercapteto de sódio, preparada a partir de 5,61g (241 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 60 mL de metanol absoluto e 26,0 mL (279 mmols) de i-propil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 32,81 g de um líquido incolor (P.E.: 76-77°C/1-2mmHg; lit.¹²⁹: 90-95°C/4-5 mmHg) (Rend.: 85,2%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,24(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 2,78(1H,h,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃);
3,73(2H,s,CH $\underline{2}$ C $\underline{\text{H}}$ ₅); 7,30(5H,sl,C $\underline{6}$ H $\underline{5}$).

3.3.2.2. Oxidação de benzil-i-propilsulfeto (217a)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.3. (pg. 81), aqueceram-se, sob refluxo brando por 50 minutos, 11,80 g (71,10 mmols) de benzil-i-propilsulfeto 217a e 17,86 g (184 mmols) de peridrol 35%, dissolvidos em 80 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 10,17g de um sólido branco (P.F.: 61-64°C; lit.¹³⁰: 65°C) (Rend.: 72,2%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,37(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃);
2,98(1H,h,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃);
4,22(2H,s,CH $\underline{2}$ C $\underline{\text{H}}$ ₅);
7,40(5H,sl,C $\underline{6}$ H $\underline{5}$)

3.3.3. 4-Cloro-benzil-i-propilsulfona (216b)

3.3.3.1. Obtenção do 4-cloro-benzil-i-propilsulfeto (217b)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 20,00 g (124,0 mmols) de cloreto de p-clorobenzila, dissolvidos em 80 mL de metanol absoluto, com uma solução de i-propil mercapteto, preparada a partir de 2,96 g (129 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 30 mL de metanol absoluto e 14,0 mL (150 mmols) de i-propil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 18,95 g de um líquido incolor (P.E.: 112-115°C/3 mmHg) (Rend.: 76,1%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,22(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 2,59-2,96(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 3,67(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₂C₆H₄); 6,83-7,27 (4H,m,C₆H $\underline{\text{H}}$ ₄).

Análise elementar:

Calculado para C₁₀H₁₃ClS: C= 59,8%; H= 6,5%

Encontrado: C= 59,6%; H= 6,6%

3.3.3.2. Oxidação de 4-cloro-benzil-i-propilsulfona (217b)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, por 50 minutos e sob refluxo brando, 15,00 g (74,4 mmols) de 4-cloro-benzil-i-propilsulfeto 217b e 22,15 g (19,50 mmols) de peridrol 30%, dissolvidos em 80 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 13,81 g de um sólido branco (P.F.: 101-102°C) (Rend.: 79,9%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3)$: 1,35(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$);
3,03 (1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}_3$);
4,18 (2H,s,CH $\underline{\text{H}}_2$ C $\underline{\text{H}}_4$);
7,33(4H,sl,C $\underline{\text{H}}_4$).

Análise elementar:

Calculado para C $_{10}$ H $_{13}$ ClO $_2$ S: C= 51,6%; H= 5,6%
Encontrado: C= 51,5%; H= 5,9%

IV (cm $^{-1}$, KBr): 1127 e 1308 (ν_{SO_2})

3.3.4. 4-Metil-benzil-i-propilsulfona (216c)

3.3.4.1. Obtenção do álcool p-metil benzílico¹³¹

A um balão de 250 mL de 1 boca, contendo 24,48 g (204 mmols) de p-tolualdeído em 40,0 ml de etanol, adicionaram-se, lentamente e sob agitação, 3,40 g (90,0 mmols) de boroidreto de sódio, dissolvidos em 40 mL de água destilada. Agitou-se por 1 hora e, a seguir, verteu-se a mistura reacional sobre 100 mL de água destilada. Filtrou-se o sólido formado e após recristalização de n-hexano, obtiveram-se 18,35 g de um sólido branco (P.F.: 56-58°C; lit.¹³²: 61-2°C) (Rend.: 73,3%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 2,33(3H,s,CH $\underline{\text{H}}_3$ C $\underline{\text{H}}_4$); 5,42(2H,s,CH $\underline{\text{H}}_2$ OH);
6,98 (4H,s,C $\underline{\text{H}}_4$)

3.3.4.2. Obtenção do 4-metil-benzil-i-propilsulfeto (217c)¹⁰⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.2. (pg. 80), fizeram-se reagir, por 2 horas e sob refluxo, 5,22 g (42,8 mmols) de álcool p-metilbenzílico, dissolvidos em 40 ml de tetracloreto de carbono, com 5,0 mL (53,6 mmols) de i-propil mercaptana e 7,60 g (24,0 mmols) de iodeto de zinco. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 5,23 g de um líquido amarelo (P.E.: 99-100°C/5 mmHg; lit.¹²⁹: 82-84°C/1,5 mmHg) (Rend.: 67,9%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,20(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 2,21(3H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₃C₆H₄);
2,35-2,85(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 3,52(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₂C₆H₄);
6,73-7,10 (4H,m,C₆H $\underline{\text{H}}$ ₄).

3.3.4.3. Oxidação de 4-metil-benzil-i-propilsulfeto (217c)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, por 50 minutos e sob refluxo brando, 5,00 g (27,7 mmols) de 4-metil-benzil-i-propilsulfeto 217c e 4,91 g (72,0 mmols) de peridrol 30%, dissolvidos em 30 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 3,86 g de um sólido branco (P.F.: 54-57°C) (Rend.: 65,6%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,30 (6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 2,40(3H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₃C₆H₄);
2,51-3,02(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 4,02(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₂C₆H₄);
6,92-7,30 (4H,m,C₆H $\underline{\text{H}}$ ₄)

Análise elementar:

Calculado para C₁₁H₁₆O₂S: C= 62,2%; H= 7,6%
Encontrado: C= 62,6%; H= 7,5%

IV (cm⁻¹, KBr): 1125 e 1310 (ν_{SO_2})

3.3.5. 4-Nitro-benzil-i-propilsulfona (216d)

3.3.5.1. Obtenção do 4-nitro-benzil-i-propilsulfeto (217d)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir, em banho de água a 60°C, 10,00 g (46,29 mmols) de brometo de p-nitrobenzila, dissolvidos em 50 mL de metanol absoluto, com uma solução de i-propil mercapteto de sódio, preparada a partir de 1,06 g (46,1 mmols) de sódio metálico, dissolvidos em 60 mL de metanol absoluto e 5,0 mL (53,6 mmols) de i-propil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 7,60 g de um líquido amarelo (P.E.: 109-111°C/0,05-0,10 mmHg) (Rend.: 77,9%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,21(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃); 2,48-3,00(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}$ ₃);
3,69(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ ₂C₆H $\underline{\text{H}}$ ₅); 7,32(2H,d,J9,C₆H $\underline{\text{H}}$ ₄);
7,97(2H,d,J9,C₆H $\underline{\text{H}}$ ₄)

Análise elementar:

Calculado para C₁₀H₁₃NO₂S: C= 56,85%; H= 6,2%
Encontrado: C= 56,9%; H= 6,1%

3.3.5.2. Oxidação de 4-nitro-benzil-i-propilsulfeto (217d)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, por 50 minutos e sob refluxo brando, 7,60 g (36,0 mmols) de 4-nitro-benzil-i-propilsulfeto 217d e 6,13 g (90,1 mmols) de peridrol 50% dissolvidos em 40 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 6,32 g de um sólido branco (P.F.: 140-142°C) (Rend.: 72,2%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3)$: 1,41(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$);
2,81-3,20(1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$);
4,21(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$);
7,48(2H,d,J9, C $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$);
8,16(2H,d,J9, C $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$ $\underline{\text{H}}$)

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$: C= 49,4%; H= 5,4%
Encontrado: C= 49,55%; H= 5,3%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1310 (ν_{SO_2})

3.3.6. 4-Ciano-benzil-i-propilsulfona (216e)

3.3.6.1 Obtenção do brometo do p-cianobenzila

3.3.6.1.1. Reação do ácido p-tolúico com cloreto de tionila¹³³

A um balão de 250 mL de 1 boca, munido de condensador com tubo secante, contendo 50 mL de cloreto de tionila, adicionaram-se 40,00 g (294,1 mmols) de ácido p-tolúico. Refluxou-se por 1 hora. Após este tempo, adaptou-se uma aparelhagem de destilação ao balão reacional e destilou-se o excesso de cloreto de tionila à pressão ambiente. Posteriormente, destilou-se o produto e obtiveram-se 40,81 g de um líquido incolor (P.E.: 81-82°C/8 mmHg; lit.¹³²: 102°C/15 mmHg) (Rend.: 89,80%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 2,38(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7,25(2H,d,J8, C_6H_4);
7,92(2H,d,J8, C_6H_4)

3.3.6.1.2. Reação do cloreto do ácido p-tolúico com hidróxido de amônio¹³⁴

Em um erlenmeyer de 500 mL, imerso em banho de gelo e água e contendo 165 mL de solução de hidróxido de amônio 25%, gotejou-se, sob vigorosa agitação, 40,81 g (264,1 mmols) do cloreto do ácido p-tolúico. Após o término da adição, deixou-se agitar por mais 10 minutos. Filtrou-se o sólido lavando-se, em seguida com várias porções de água destilada gelada. Posteriormente, secou-se em dessecador. Obtiveram-se 34,60 g de um sólido branco (P.F.: 160-162°C; lit.¹³²: 160°C) (Rend.: 97,04%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 2,40(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7,18(2H,d,J8, C_6H_4);
7,65(2H,d,J8, C_6H_4)

3.3.6.1.3. Obtenção da p-tolunitrila a partir da amida do ácido p-tolúico¹³⁵

Em um balão de 500 mL, acoplado a uma aparelhagem de destilação (condensador sem camisa de resfriamento), fizeram-se reagir 34,60 g (264,1 mmols) de p-toluamida com 65,0 g de pentóxido de fósforo (460 mmols). Aqueceu-se o balão com uma chama livre até que não mais se destilasse líquido. Efetuou-se a destilação sob pressão reduzida utilizando-se uma trompa de água. Obtiveram-se 21,71 g de um sólido branco (P.F.: 20-25°C; lit.¹³²: 29°C) (Rend.: 70,28%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 2,42(3H,s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7,08-7,60(4H,m, C_6H_4)

IV (cm^{-1} , KBr): 2228 (ν_{CN})

3.3.6.1.4. Reação da p-tolunitrila com N-bromosuccinimida¹³⁶

A um balão de 100 mL de 1 boca, munido de condensador com tubo secante, contendo 10,00 g (85,47 mmols) de p-tolunitrila, dissolvidos em 40 mL de tetracloreto de carbono seco, adicionaram-se 32,20 g (192,2 mmols) de N-bromosuccinimida e 0,15 g de peróxido de benzoila. Refluxou-se a mistura cuidadosamente por 3 horas e filtrou-se em seguida, a quente, em um funil Buchner. Após evaporação do solvente, obtiveram-se 11,51 g de um sólido branco (P.F.: 113-115°C; lit.¹³⁶: 112°C) (Rend.: 69,61%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 4,45(2H,s, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 7,15-7,62(4H,m, C_6H_4)

3.3.6.2. Obtenção do 4-ciano-benzil-i-propilsulfeto (217e)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80) fizeram-se reagir, em banho de água a 60°C, 9,90 g (50,5 mmols) de brometo de p-cianobenzila, dissolvidos em 40 mL de metanol absoluto, com uma solução de i-propil mercapteto de sódio, preparada a partir de 1,20 g (52,2 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 30 mL de metanol absoluto e 5,8 mL (62,1 mmols) de i-propil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 7,40 g de um líquido incolor (P.E.: 91-93°C/0,10 mmHg) (Rend.: 76,7%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,18(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}$ 3); 2,32-3,00(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}$ 3);
3,60(2H,s,CH $\underline{\text{H}}$ 2C6H4); 7,06-7,42(4H,m,C6H $\underline{\text{H}}$ 4)

Análise elementar:

Calculado para C₁₁H₁₃NS: C= 69,1%; H= 6,1%
Encontrado: C= 68,9%; H= 5,9%

3.3.6.3. Oxidação de 4-ciano-benzil-i-propilsulfeto (217e)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceu-se, por 50 minutos e sob refluxo brando, 2,44 g (11,9 mmols) de 4-ciano-benzil-i-propilsulfeto 217e e 2,18 g (32,1 mmols) de peridrol 50%, dissolvidos em 20 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 2,14 g de um sólido branco (P.F.: 100-101°C) (Rend.: 80,6%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3)$: 1,39(6H,d,J7,CHCH3);
2,71-3,20(1H,h,J7,CH3CH);
4,16(2H,s,CH2C₆H₄);
7,29-7,65(4H,m,C₆H4)

Análise elementar:

Calculado para C₁₁H₁₃NO₂S: C= 59,2%; H= 5,9%
Encontrado: C= 59,4%; H= 5,9%

IV (cm⁻¹, KBr): 1128 e 1307 (ν_{SO_2})

3.3.7. 4-Metóxi-benzil-i-propilsulfona (216f)

3.3.7.1. Obtenção do 4-metóxi-benzil-i-propilsulfeto (217f)¹⁰⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.2. (pg. 80), fizeram-se reagir, por 2 horas e sob refluxo, 6,91 g (50,1 mmols) de álcool p-metoxibenzílico, dissolvidos em 50 mL de tetracloreto de carbono, com 5,6 mL (60 mmols) de i-propil mercaptana e 7,90 g (25,0 mmols) de iodeto de zinco. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 7,60 g de um líquido amarelo (P.E.: 86-88°C/0,05 mmHg) (Rend.: 77,4%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,16(6H,d,J7,CHCH₃); 2,35-2,85(1H,m,CHCH₃)
3,50(3H,s,H₃COC₆H₄); 3,52(2H,s,CH₂C₆H₄);
6,52(2H,d,J8,C₆H₄);
6,95(2H,d,J8,C₆H₄)

Análise elementar:

Calculado para C₁₁H₁₆OS: C= 67,3%; H= 8,2%

Encontrado: C= 67,6%; H= 8,1%

3.3.7.2. Oxidação de 4-metóxi-benzilsulfeto (217f)¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, por 50 minutos e sob refluxo brando, 7,60 g (38,8 mmols) de 4-metoxil-benzil-i-propilsulfeto 217f e 6,60 g (97,1 mmols) de peridrol 50%, dissolvidos em 40 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 5,95 g de um sólido amarelo (P.F.: 87-88°C) (Rend.: 67,3%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,29(6H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 2,82-3,10(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}_3$)
3,74(3H,s, $\underline{\text{H}}_3\text{COC}_6\text{H}_4$); 4,03(2H,s,CH $\underline{2}$ C $\underline{6}\text{H}_4$);
6,71(2H,d,J8,C $\underline{6}\text{H}_4$); 7,13(2H,d,J8,C $\underline{6}\text{H}_4$)

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$: C= 57,9%; H= 7,1%
Encontrado: C= 57,6%; H= 7,3%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1309 (ν_{SO_2})

3.3.8. Benzil-metil-sulfona (224a)

3.3.8.1. Obtenção do benzil-metilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 20,01 g (158,0 mmols) de cloreto de benzila, dissolvidos em 100 mL de metanol absoluto, com uma solução de metil mercapteto de sódio, preparada a partir de 3,83 g (167 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 60 mL de metanol absoluto e 10,5 mL (179 mmols) de metil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 16,91 g de um líquido incolor (P.E.: 62-62,5°C/2 mmHg; lit.¹³⁰: 90-91°C/12 mmHg) (Rend.: 77,6%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 1,96(3H,s,CH $\underline{3}$); 3,64(2H,s,CH $\underline{2}$ C $\underline{6}\text{H}_5$);
7,27(5H,sl,C $\underline{6}\text{H}_5$)

3.3.8.2. Oxidação de benzil-metilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, sob refluxo brando por 50 minutos, 4,97 g (36,0 mmols) de benzil-metilsulfeto e 10,33 g (91,10 mmols) de peridrol 30%, dissolvidos em 80 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de etanol, obtiveram-se 5,11 g de um sólido branco (P.F.: 126,5-127°C; lit.¹³⁰: 127°C) (Rend.: 83,5%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 2,77(3H,s, SO_2CH_3); 4,26(2H,s, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,43(5H,sl, C_6H_5).

3.3.9. Benzil-etilsulfona (224b)

3.3.9.1. Obtenção do benzil-etilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir à temperatura ambiente, 19,96 g (158,0 mmols) de cloreto de benzila, dissolvidos em 100 mL de metanol absoluto, com uma solução de etil mercapteto de sódio, preparada a partir de 3,64 g (158 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 70 mL de metanol absoluto e 12,1 mL (163 mmols) de etil mercaptana. Após evaporação do solvente e destilação do produto, obtiveram-se 20,85 g de um líquido amarelo (P.E.: 108-110°C/16 mmHg; lit.¹²⁹: 80-91°C/3,5 mmHg) (Rend.: 86,8%).

RMN de ^1H δ_{H} (CCl_4): 1,19(3H,t,J7, CH_2CH_3); 2,39(2H,q,J7, CH_2CH_3); 3,67(2H,s, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,24(5H,sl, C_6H_5)

3.3.9.2. Oxidação de benzil-etilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, sob refluxo brando por 50 minutos, 10,41 g (68,40 mmols) de benzil-etilsulfeto e 19,10 g (169,4 mmols) de peridrol 30%, dissolvidos em 70 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente e recristalização de etanol, obtiveram-se 9,97 g de um sólido branco (P.F.: 83-84°C; lit.¹³⁰: 84°C) (Rend.: 79,2%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 1,34(3H,t,J7,CH₂CH₃); 2,85(2H,q,J7,CH₂CH₃); 4,22(2H,s,CH₂C₆H₅); 7,24(5H,sl,C₆H₅)

3.3.10. Dibenzilsulfona (224c)

3.3.10.1. Obtenção do dibenzilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.1.1. (pg. 80), fizeram-se reagir à temperatura ambiente, 14,58 g (115,0 mmols) de cloreto de benzila, dissolvidos em 100 mL de metanol absoluto, com uma solução de benzil mercapteto de sódio, preparada a partir de 2,70 g (117 mmols) de sódio metálico dissolvidos em 70 mL de metanol absoluto e 14,6 mL (117 mmols) de dibenzil-mercaptana. Após evaporação do solvente, obtiveram-se 21,70 g de um sólido branco (P.F.: 46-48,5°C; lit.¹³⁸: 48,8°C) (Rend.: 88,2%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 3,57(4H,s,CH₂C₆H₅); 7,26(10H,sl,C₆H₅)

3.3.10.2. Oxidação de dibenzilsulfeto¹⁰⁷

Seguindo-se o procedimento geral 3.3.1.2. (pg. 81), aqueceram-se, sob refluxo brando por 50 minutos, 10,04 g (46,9 mmols) de dibenzilsulfeto e 13,62 g (120,1 mmols) de peridrol 30%, dissolvidos em 55 mL de ácido acético glacial. Após evaporação do solvente, obtiveram-se 8,06 g de um sólido branco (P.F.: 144-144,5°C; lit.¹³⁹: 145-46°C) (Rend.: 69,9%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 4,12(4H,s,CH₂C₆H₅); 7,39(10H,sl,C₆H₅)

3.4. Reações de sulfenilação das alquil benzil sulfonas (216a-f) e (224a-c)

3.4.1. Procedimento geral²

Para cada 1,00 mmol de alquil benzil sulfona, dissolvido em aproximadamente 2,0 mL de dimetilssulfóxido, solução esta contida em balão de três bocas munido de septo, tubo secante e funil de adição, adicionaram-se 2,50 mmols de hidreto de sódio, previamente lavado com n-hexano absoluto e suspenso em aproximadamente 1,3 mL de dimetilssulfóxido. Agitou-se por intervalos de tempo que variaram de acordo com o grupo substituinte no anel aromático e adicionou-se a seguir, o reagente sulfenilante dissolvido em aproximadamente 2,0 mL de dimetilssulfóxido. Deixou-se agitar por intervalos de tempo que variaram de 1 a 30 horas, de acordo com o grupo substituinte no anel aromático vertendo-se, a seguir, a mistura reacional sobre solução saturada de cloreto de sódio. Adicionaram-se 0,20 g de cloreto de amônio e efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes). Lavaram-se os extratos orgânicos com solução saturada de cloreto de sódio, água destilada e novamente com solução saturada de cloreto de sódio. Após secagem com sulfato de magnésio ou sódio e evaporação do solvente, recristalizou-se o produto empregando-se os solventes adequados a cada caso.

3.4.2. Sulfenilação da benzil-i-propilsulfona (216a)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1 (pg. 96), partiu-se de 2,60 g (13,1 mmols) de benzil-i-propilsulfona 216a e 1,33 g (33,3 mmols) de hidreto de sódio 60%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 3,64 g (38,7 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 1,98 g de um sólido branco (P.F.: 79-81°C) (Rend.: 61,8%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,31(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 1,33(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ ");
2,35(3H,s,SCH $\underline{\text{H}}_3$); 3,12(1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}_3$);
4,97(1H,s,CHC $\underline{\text{H}}$ C $\underline{\text{H}}$ C_6H_5); 7,27-7,51(5H,m,C $\underline{\text{H}}$ C_6H_5)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C= 54,1%; H= 6,6%
Encontrado: C= 54,4%; H= 6,7%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1305 (ν_{SO_2})

3.4.3. Sulfenilação da 4-cloro-benzil-i-propilsulfona (216b)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 1,50 g (6,45 mmols) de 4-cloro-benzil-i-propilsulfona 216b e 0,48 g (16 mmols) de hidreto de sódio 80%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 1,80 g (19,1 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 1,31 g de um sólido branco (P.F.: 91-93°C) (Rend.: 72,9%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,30(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 1,34(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ ");
2,33(3H,s,SCH $\underline{\text{H}}_3$); 3,26(1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}_3$);
5,05(1H,s,CHC $\underline{\text{H}}$ C $\underline{\text{H}}_6\text{H}_4$); 7,23-7,54(4H,m,C $\underline{\text{H}}_6\text{H}_4$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{S}_2$: C= 47,4%; H= 5,4%
Encontrado: C= 47,4%; H= 5,4%

IV (cm^{-1} , KBr): 1124 e 1300 (ν_{SO_2})

3.4.4. Sulfenilação da 4-metil-benzil-i-propilsulfona (216c)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 2,00 g (9,43 mmols) de 4-metil-benzil-i-propilsulfona 216c e 0,98 g (25 mmols) de hidreto de sódio 60%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 2,75 g (29,2 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 1,35 g de um sólido branco (P.F.: 90-92°C) (Rend.: 55,5%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,30(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 1,33(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ ");
2,35(3H,s,SCH $\underline{\text{H}}_3$); 2,40(3H,s,CH $\underline{\text{H}}_3$ C $\underline{\text{H}}_4$);
3,07-3,21(1H,m,CH $\underline{\text{H}}_3$); 4,95(1H,s,CHC $\underline{\text{H}}_4$);
7,18-7,42(4H,m,C $\underline{\text{H}}_4$)

Análise Elementar :

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C= 55,8%; H= 7,0%

Encontrado: C= 56,2%; H= 7,0%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1305 (ν_{SO_2})

3.4.5. Sulfenilação da 4-nitro-benzil-i-propilsulfona (216d)²

3.4.5.1. Pelo emprego de dimetildissulfeto

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 2,80 g (11,5 mmols) de 4-nitro-benzil-i-propilsulfona 216d e 0,87 g (29 mmols) de hidreto de sódio 80%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 3,36 g (35,7 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 8 horas (a reação foi incompleta quando empregou-se 1, 2 ou 4 horas). Após evaporação do solvente e recristalização em benzeno, obtiveram-se 1,99 g de um sólido amarelo (P.F.: 127°C dec.) (Rend.: 59,9%).

RMN de ¹H δ_H(DCCl₃): 1,32(3H,d,J7,CHCH₃); 1,36(3H,d,J7,CHCH₃");
2,27(3H,s,SCH₃); 3,11-3,62(1H,m,CHCH₃);
4,95(1H,s,CHC₆H₄); 7,70(2H,d,J9,C₆H₄);
8,21(2H,d,J9, C₆H₄)

Análise Elementar :

Calculado para C₁₁H₁₅NO₄S₂: C= 45,7%; H= 5,2%
Encontrado: C= 45,5%; H= 5,3%

IV (cm⁻¹, KBr): 1120 e 1310 (ν_{SO₂})

3.4.5.2. Pelo emprego de S-metil-metanotiosulfonato

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 2,00 g (8,23 mmols) de 4-nitro-benzil-i-propilsulfona 216d e 1,02 g (21,3 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 1,06 g (8,41 mmols) de S-metil-metanotiosulfonato. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de benzeno, obtiveram-se 1,21 g de um sólido amarelo cujo espectro de RMN de ¹H era idêntico ao do produto obtido no experimento 3.4.5.1. (Rend.= 50,9%).

3.4.6. Sulfenilação da 4-ciano-benzil-i-propilsulfona (216e)²

3.4.6.1. Pelo emprego de dimetildissulfeto

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 3,51 g (15,7 mmols) de 4-ciano-benzil-i-propilsulfona 216e e 1,14 g (38,0 mmols) de hidreto de sódio 80%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 4,52 g (4,80 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 30 horas (a reação foi incompleta quando empregou-se 1, 2, 4, 8, 12 ou 20 horas). Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 2,76 g de um sólido branco (P.F.: 107-109°C) (Rend.: 65,5%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,30(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ "); 1,36(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ "); 2,30(3H,s,SCH $\underline{\text{H}}_3$); 3,08-3,60(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 4,85(1H,s,CHC $\underline{\text{H}}$ C $\underline{\text{H}}_4$); 7,50-7,75(4H,m, C $\underline{\text{H}}_6$ H $\underline{\text{H}}_4$)

Análise Elementar :

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$: C= 53,5%; H= 5,6%
Encontrado: C= 53,4%; H= 5,7%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1300 (ν_{SO_2})

3.4.6.2. Pelo emprego S-metil-metanotiosulfonato

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 1,66 g (7,43 mmols) de 4-ciano-benzil-i-propilsulfona 216e e 0,91 g (18,9 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 0,95 g (7,54 mmols) de S-metil-metanotiosulfonato. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 4 horas (a reação foi incompleta quando empregou-se 1 ou 2 horas). Após evaporação do solvente e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 1,23 g de um sólido branco cujo espectro de RMN de ^1H era idêntico ao do produto obtido no procedimento 3.4.6.1. (Rend.: 61,4%).

3.4.7. Sulfenilação da 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona (216f)²

3.4.7.1. Pelo emprego de dimetildissulfeto

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 0,313 g (1,37 mmols) de 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona 216f e 0,150 g (3,13 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 4 horas de agitação, adicionaram-se 0,371 g (3,94 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo amarelo cujo espectro de RMN de ¹H indicou ser uma mistura complexa sendo que se notava a presença dos sinais referentes aos prótons benzílicos da sulfona de partida 216f e da sulfona monossulfenilada desejada 220f. Entretanto, pela integração destes sinais, verificou-se que estas sulfonas encontravam-se em pequenas proporções.

3.4.7.2. Pelo emprego de S-metil-metanotiossulfonato

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 0,310 g (1,36 mmols) de 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona 216f e 0,162 g (3,38 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 4 horas de agitação, adicionaram-se 0,173 g (1,37 mmols) de S-metil-metanotiossulfonato. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo amarelo cujo espectro de RMN de ¹H indicou ser uma mistura complexa sendo que se notava a presença dos sinais referentes aos prótons benzílicos da sulfona de partida 216f e da sulfona monossulfenilada desejada 220f. Entretanto, pela integração destes sinais, verificou-se que estas sulfonas encontravam-se em pequenas proporções.

3.4.7.3. Pelo emprego de N-metiltio ftalimida

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 0,502 g (2,20 mmols) de 4-metóxi-benzil-i-propilsulfona 216f e 0,300 g (6,30 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 4 horas de agitação, adicionaram-se 0,430 g (2,23 mmols) de N-metiltio-ftalimida. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente, efetuou-se uma purificação prévia do produto por cromatografia em coluna de sílica gel empregando-se clorofórmio como eluente. Recristalizou-se então, o produto de acetato de etila e n-hexano. Obtiveram-se 0,312 g de um sólido branco (P.F.: 64-65°C) (Rend.: 51,8%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 1,30(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ "); 1,33(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3$ ");
2,35(3H,s,SCH $\underline{\text{H}}_3$); 2,81-3,16(1H,m,CHCH $\underline{\text{H}}_3$)
3,77(3H,s,H $\underline{\text{H}}_3$ COC $\underline{\text{H}}_4$); 4,87(1H,s,CHC $\underline{\text{H}}_4$);
6,83(2H,d,J8,C $\underline{\text{H}}_4$); 7,40(2H,d,J8,C $\underline{\text{H}}_4$).

Análise Elementar :

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$: C= 52,5%; H= 6,6%
Encontrado: C= 52,9%; H= 6,4%

IV (cm^{-1} , KBr): 1125 e 1302 (ν_{SO_2})

3.4.8. Sulfenilação da benzil-metilsulfona (224a)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 2,03 g (11,9 mmols) de benzil-metilsulfona 224a e 1,43 g (29,8 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 1,50 g (11,9 mmols) de S-metil-metanotiosulfonato. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 1,37 g de um sólido branco (P.F.: 71-73°C) (Rend.: 53,3%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 2,46(3H,s,SCH₃); 2,84(3H,s,SO₂CH₃);
4,83(1H,s,CHC₆H₅); 7,38-7,54(5H,sl,C₆H₅)

Análise elementar :

Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$: C= 50,0%; H= 5,55%
Encontrado: C= 50,0%; H= 5,6%

IV (cm^{-1} , KBr): 1129 e 1302 (ν_{SO_2})

3.4.9. Sulfenilação de benzil-etilsulfona (220b)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 2,21 g (11,9 mmols) de benzil-etilsulfona 220b e 1,45 g (30,2 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 1,50 g (11,9 mmols) de S-metil-metanotiosulfonato. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 1,61 g de um sólido branco (P.F.: 77-78°C) (Rend.: 58,8%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,31(3H,t,J7,CH₂CH₃); 2,44(3H,s,SCH₃);
2,90(1H,q,J7,CH₂CH₃);
3,10(1H,q,J7,CH₂CH₃);
4,87(1H,s,CHC₆H₅); 7,32-7,53(5H,sl,C₆H₅)

Análise Elementar:

Calculado para C₁₀H₁₄O₂S₂: C= 52,4%; H= 6,1%
Encontrado: C= 52,2%; H= 6,0%

IV (cm⁻¹, KBr): 1126 e 1308 (ν_{SO_2})

3.4.10. Sulfenilação de dibenzilsulfona (224c)²

Seguindo o procedimento geral 3.4.1. (pg. 96), partiu-se de 1,81 g (7,36 mmols) de dibenzilsulfona 224c e 0,901 g (18,1 mmols) de hidreto de sódio 50%. Após 1 hora de agitação, adicionaram-se 0,932 g (7,40 mmols) de dimetildissulfeto. Posteriormente, deixou-se agitar por mais 1 hora. Após evaporação do solvente e recristalização de etanol, obtiveram-se 1,36 g de um sólido branco (P.F.: 101-102,5°C) (Rend.: 63,3%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 2,30(3H,s,SCH₃); 4,08(1H,d,J₄,CHH"C₆H₅);
4,51(1H,d,J₄,CHH"C₆H₅);
4,70(1H,s,CHC₆H₅);
7,19-7,41(10H,m,C₆H₅)

Análise Elementar :

Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C= 61,55%; H= 5,5%
Encontrado: C= 61,5%; H= 5,45%

IV (cm^{-1} , KBr): 1120 e 1308 (ν_{SO_2})

3.5. Rearranjos de Ramberg-Bäcklund de α -metiltio alquil benzil sulfonas (220a-d,f) e (223a-c)

3.5.1. Procedimento geral (método de Meyers)¹¹

Para cada 1,00 mmol de α -metiltio alquil benzil sulfona, dissolvido em 4,0 mL de tetracloreto de carbono e 4,0 mL de t-butanol, solução esta contida em balão de três bocas munido de agitador e tubo secante, adicionou-se 1,00g de hidróxido de potássio pulverizado e agitou-se vigorosamente por 1 hora. Posteriormente, verteu-se a mistura reacional sobre solução saturada de cloreto de sódio e efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes). Lavaram-se os extratos orgânicos com solução saturada de cloreto de sódio, água destilada e, novamente, com solução saturada de cloreto de sódio. Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação do solvente, purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica gel empregando-se, como eluente, o solvente adequado para cada caso.

3.5.2. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltiobenzil-i-propilsulfona (220a)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 1,76 g (7,23 mmols) de α -metiltio-benzil-i-propilsulfona 220a, dissolvidos em 30 mL de tetracloreto de carbono e 30 mL de t-butanol, com 7,07 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente, obtiveram-se 0,815 g de um líquido amarelo (Rend.: 63,3%).

O rendimento da reação, calculado pelo método cromatográfico empregando-se adipato de etila como padrão interno, foi de 67,4%.

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,60(3H,s,H₃CC=C); 1,79(3H,s,H₃CC=C);
2,05(3H,s,SCH₃); 6,90-7,09(5H,m,C6H₅)

Análise Elementar:

Calculado para C₁₁H₁₄S: C= 74,1%; H= 7,9%
Encontrado: C= 73,9%; H= 7,7%

IV (cm⁻¹, filme): 1625 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

3.5.3. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-4-cloro-benzil-i-propil-sulfona (220b)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 2,00 g (7,18 mmols) de α -metiltio-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 220b, dissolvidos em 40 mL de tetracloreto de carbono e 40 mL de t-butanol, com 8,20 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente, obtiveram-se 1,02 g de um líquido amarelo (Rend.: 66,9%).

O rendimento da reação, calculado pelo método cromatográfico empregando-se adipato de etila como padrão interno, foi de 67,6%.

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,63(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$); 1,80(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,03(3H,s, SCH_3); 6,90-7,22(4H,m, C_6H_4)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{S}$: C= 62,1%; H= 6,2%

Encontrado: C= 62,15%; H= 6,1%

IV (cm^{-1} , filme): 1602 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

3.5.4. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-4-metil-benzil-i-propilsulfona (220c)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 1,04 g (4,03 mmols) de α -metiltio-4-metilbenzil-i-propilsulfona 220c, dissolvidos em 20 mL de tetracloreto de carbono e 20 mL de t-butanol, com 4,52 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente, obtiveram-se 0,49 g de um líquido amarelo (Rend.: 63,3%).

O rendimento da reação, calculado pelo método cromatográfico empregando-se adipato de etila como padrão interno, foi de 68,4%.

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,64(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$); 1,80(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,02(3H,s, SCH_3); 2,34(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$);
7,10(4H,sl, C_6H_4)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}$: C= 74,9%; H= 8,4%
Encontrado: C= 75,2%; H= 8,5%

IV (cm^{-1} , filme): 1609 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

3.5.5. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-4-nitro-benzil-i-propil-sulfona (220d)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, por 60 horas em banho de água a 65°C, 1,02 g (3,53 mmols) de α -metiltio-4-nitro-benzil-i-propilsulfona 220d, dissolvidos em 20 mL de tetracloreto de carbono e 20 mL de t-butanol, com 3,22 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente, obtiveram-se 0,172 g de um líquido amarelo (Rend.: 21,8%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,66(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$); 1,80(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,05(3H,s, SCH_3); 7,22(2H,d,J9,C H_4);
8,02 (2H,d,J9,C H_4);

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$: C= 59,2%; H= 5,9%
Encontrado: C= 59,5%; H= 6,0%

IV (cm^{-1} , filme): 1598 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

3.5.6. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-4-metóxi-benzil-i-propilsulfona (220f)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 0,493 g (1,80 mmols) de α -metiltio-4-metóxi-benzil-i-propilsulfona 220f, dissolvidos em 15 mL de tetracloreto de carbono e 15 mL de t-butanol, com 2,22 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se uma mistura de n-hexano e acetona como eluente (iniciou-se com n-hexano, aumentando-se gradativamente a proporção de acetona na mistura), obtiveram-se 0,242 g de um líquido amarelo (Rend.: 65,4%).

O rendimento da reação, calculado pelo método cromatográfico empregando-se adipato de etila como padrão interno, foi de 69,9%.

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{CCl}_4)$: 1,65(3H,s, $\underline{\text{H}}_3\text{CC}=\text{C}$); 1,80(3H,s, $\underline{\text{H}}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,03(3H,s, SCH_3); 3,81(3H,s, $\underline{\text{H}}_3\text{COC}_6\text{H}_4$);
6,86(2H,d,J8, $\text{C}_6\underline{\text{H}}_4$); 7,14(2H,d,J8, $\text{C}_6\underline{\text{H}}_4$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$: C= 69,2%; H= 7,7%
Encontrado: C= 69,2%; H= 7,4%

IV (cm^{-1} , filme): 1604 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

3.5.7. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-benzil-i-propilsulfona (220a) em condições de catálise por transferência de fase¹²⁶

A um balão de três bocas de 50 mL, munido de condensador de refluxo e agitador mecânico, contendo 0,441 g (1,81 mmols) de α -metiltio-benzil-i-propilsulfona 220a, dissolvidos em 10 mL de tetracloreto de carbono e 10 mL de diclorometano, adicionaram-se 10 mL de solução de hidróxido de sódio 10% e 0,078 g de ALIQUAT 336. Refluxou-se por 2 horas sob vigorosa agitação e, após resfriamento, separaram-se as fases. Efetuou-se a extração com diclorometano (2vezes). Posteriormente, reuniram-se as fases orgânicas as quais foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio (2 vezes) e secadas com sulfato de magnésio. Após evaporação dos solventes, obtiveram-se 0,422 g de um óleo marrom cujo espectro de RMN de ^1H , se bem que indicou a ausência de sinal referente ao próton benzílico da sulfona sulfenilada de partida 220a, mostrou tratar-se de uma mistura complexa. Purificou-se a mistura reacional por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente. Obtiveram-se 0,055 g de um líquido amarelo cujo espectro de RMN de ^1H era idêntico ao obtido no experimento 3.5.2. (pg. 108) (Rend.: 17,1%).

O rendimento da reação, calculado pelo método cromatográfico empregando-se adipato de etila como padrão interno, foi de 29,3%.

3.5.8. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-benzil-metilsulfona (223a)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 0,252 g (1,17 mmols) de α -metiltio-benzil-metilsulfona 223a, dissolvidos em 5,0 mL de tetracloreto de carbono e 5,0 mL de t-butanol, com 1,23 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo marrom cujo espectro de RMN de ^1H não apresentou sinal na região de próton olefinico. Após passagem do óleo por coluna de sílica gel, empregando uma mistura de n-hexano e acetona (iniciou-se com n-hexano aumentando-se gradativamente a proporção de acetona), obtiveram-se 0,049 g de um líquido amarelo que correspondia ao 1-metiltio-1-fenil-2,2-dicloro-ciclopropano (227a) (Rend.: 18,1%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,99(1H,d,J3,CH $\overline{\text{H}}$ "CCl $_2$);
2,15(1H,d,J3,CH $\overline{\text{H}}$ "CCl $_2$);
2,06 (3H,s,SCH $_3$);
7,35(5H,sl,C $_6$ H $_5$)

E.M. (e/z): 232(13%;C $_{10}$ H $_{10}$ Cl $_2$ S $^+$); 197(15%;C $_{10}$ H $_{10}$ ClS $^+$);
161(19%;C $_{10}$ H $_{10}$ S $^+$); 150(75%;C $_9$ H $_{10}$ S $^+$);
121(100%;C $_7$ H $_5$ S $^+$); 115(30%;C $_9$ H $_7^+$);
83(4%;CCl $_2^+$); 77(15%;C $_6$ H $_5$ S $^+$)

3.5.9. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-benzil-etilsulfona (223b)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 0,241 g (1,05 mmols) de α -metiltio-benzil-etilsulfona 223b, dissolvidos em 4,0 mL de tetracloreto de carbono e 4,0 mL de t-butanol, com 1,24 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo marrom cujo espectro de RMN de ^1H (vide espectro 10, pg. 132) indicava a presença de próton olefínico. A cromatografia gasosa mostrou ser uma mistura de produtos sendo que a espectrometria de massas indicou que os dois principais produtos poderiam ser o 1-fenil-1-metiltio-propeno 226b e o 1-fenil-1-metiltio-2-metil-3,3-dicloro-ciclopropano 227b.

E.M. (%; e/z) (1-fenil-1-metiltio-propeno 226b):

164(46%; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}^+$); 149(18%; $\text{C}_9\text{H}_9\text{S}^+$); 134(10%; $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}^+$);
121(9%; $\text{C}_7\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_5\text{S}^+$); 115(100%; C_9H_7^+); 105(20%; C_8H_9^+);
91(23%; C_7H_7^+); 77(24%; C_6H_5^+); 65(10%; C_5H_3^+)

E.M. (%; e/z) (1-fenil-1-metiltio-2-metil-3,3-dicloro-ciclopropano 227b):

246(5%; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}^+$); 211(19%; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClS}^+$); 196(11%; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClS}^+$);
195(92%; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClS}^+$); 175(62%; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{S}^+$); 160(100%; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}^+$);
128(50%; $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$); 127(31%; $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$); 121(27%; $\text{C}_7\text{H}_5\text{S}^+$);
115(39%; C_9H_7^+); 102(21%; C_8H_6^+); 89(14%; C_7H_5^+); 77(47%; C_6H_5^+);
63(18%; C_5H_3^+)

3.5.10. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-dibenzil-sulfona (223c)¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, à temperatura ambiente, 0,212 g (0,726 mmols) de α -metiltio-dibenzilsulfona 223c, dissolvidos em 3,0 mL de tetracloreto de carbono e 3,0 mL de t-butanol, com 1,05 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo marrom cujo espectro de RMN de ^1H (vide espectro 12, pg. 135) indicava a presença de próton olefínico. A cromatografia gasosa mostrou ser uma mistura de produtos sendo que a espectrometria de massas indicou que os dois principais produtos poderiam ser o 1,2-difenil-1-metiltio-eteno (226c) e o 1,2-difenil-1-metiltio-3,3-dicloro-ciclopropano (227c).

E.M. (%;e/z) (1,2-difenil-1-metiltio-eteno 226c):

226(71%; $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}^+$); 211(47%; $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{S}^+$); 179(41%; $\text{C}_{14}\text{H}_{11}^+$);
178(100%; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$); 135(16%; $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}^+$); 91(17%; C_7H_7^+);
77(28%; C_6H_5^+); 63(17%; C_5H_3^+)

E.M. (%;e/z) (1,2-difenil-1-metiltio-3,3-dicloro-ciclopropano 227c):

309(inexistente; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{S}^+$); 238(2%; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}^+$); 226(89%; $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}^+$);
211(54%; $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{S}^+$); 179(35%; $\text{C}_{14}\text{H}_{11}^+$); 178(100%; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$);
135(27%; $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}^+$); 91(16%; C_7H_7^+); 77(30%; C_6H_5^+); 63(19%; C_5H_3^+)

3.6. Oxidações dos vinil sulfetos (221 a,b,f)

3.6.1 Procedimento geral¹²⁷

Para cada 1,00 mmol de vinil sulfeto 221, dissolvido em 3,0 mL de metanol, adicionaram-se 7,3 mL de solução aquosa de metaperiodato de sódio 0,42 M. Agitou-se por 4 horas em banho de gelo e água. Após filtração, verteu-se a mistura reacional sobre solução saturada de cloreto de sódio e efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes). Lavaram-se os extratos com solução saturada de cloreto de sódio e água destilada. Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação do solvente, purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se como eluente o solvente adequado para cada caso.

3.6.2 Oxidação do 1-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno (221a)¹²⁷

Seguindo-se o procedimento 3.6.1. (pg. 117), fizeram-se reagir 1,24 g (6,97 mmols) de 1-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno 221a, dissolvidos em 20 mL de metanol, com 50 mL (21,0 mmols) de solução aquosa de metaperiodato de sódio 0,42 M. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se uma mistura de n-hexano e acetona como eluente (iniciou-se com n-hexano, aumentando-se gradativamente a proporção de acetona na mistura), obtiveram-se 0,84 g de um sólido branco (P.F.: 70-72°C) (Rend.: 62,2%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,66(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$); 2,20(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,28(3H,s, SCH_3); 6,97-7,36(5H,m, C_6H_5)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$: C= 68,0%; H= 7,3%
Encontrado: C= 67,9%; H= 7,2%

IV (cm^{-1} , KBr): 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1045 ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$)

3.6.3. Oxidação do 1-4-cloro-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno (221b)¹²⁷

Seguindo-se o procedimento 3.6.1 (pg.117), fizeram-se reagir 0,256 g (1,20 mmols) de 1-4-cloro-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno 221b, dissolvidos em 4,0 mL de metanol, com 7,0 mL (29,4 mmols) de solução aquosa de metaperiodato de sódio 0,42 M. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se uma mistura de n-hexano e acetona como eluente (iniciou-se com n-hexano, aumentando-se gradativamente a proporção de acetona na mistura), obtiveram-se 0,196g de um líquido incolor (Rend.: 71,5%).

RMN de ^1H $\delta_{\text{H}}(\text{DCCl}_3)$: 1,68(3H,s,H₃CC=C); 2,14(3H,s,H₃CC=C);
2,21(3H,s,OSCH₃); 7,09(2H,d,J8,C₆H₄);
7,37(2H,d,J8,C₆H₄)

Análise Elementar :

Calculado para C₁₁H₁₃ClOS: C= 57,8%; H= 5,7%
Encontrado: C= 57,7%; H= 5,8%

IV (cm⁻¹, filme): 1641 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1042 ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$)

3.6.4. Oxidação do 1-4-metóxi-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno (221f)¹²⁷

Seguindo-se o procedimento 3.6.1. (pg. 117), fizeram-se reagir 0,245 g (1,18 mmols) de 1-4-metóxi-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno 221f, dissolvidos em 7,0 mL de metanol, com 7,2 mL (3,02 mmols) de solução aquosa de metaperiodato de sódio 0,42 M. Após evaporação do solvente e purificação do produto por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se n-hexano como eluente, obtiveram-se 0,167 g de um líquido incolor (Rend.: 63,5%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,86(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$); 2,18(3H,s, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$);
2,22(3H,s, OSCH_3); 3,82(3H,s, $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$);
6,94(2H,d,J8, C_6H_4); 7,12 (2H,d,J8, C_6H_4)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: C= 64,6%; H= 6,7%
Encontrado: C= 64,15%; H= 6,7%

IV (cm^{-1} , filme): 1604 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1034 ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$)

3.7. Sínteses das α -metilsulfinil benzil i-propil sulfonas (228a-e)

3.7.1. Procedimento geral¹²⁸

Para cada 1,00 mmol de α -metiltio benzil i-propil sulfona 220, dissolvido em 2,5 mL de metanol, adicionaram-se 1,00 mmol de dióxido de selênio, 1,20 mmols de água oxigenada (peridrol 50%) e 2,0 mL de água destilada. Após agitar por 15 minutos, verteu-se a mistura reacional sobre 15 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Efetuou-se a extração com diclorometano (3 vezes) e lavou-se os extratos orgânicos com solução saturada de cloreto de sódio e água destilada. Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação do solvente, recristalizou-se o produto empregando-se o solvente adequado para cada caso.

3.7.2. α -Metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a)¹²⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.7.1. (pg. 120), fizeram-se reagir 0,500 g (2,10 mmols) de α -metiltio-benzil-i-propilsulfona 220a com 0,233 g (2,10 mmols) de dióxido de selênio e 0,175 g (2,57 mmols) de peridrol 50%. Após evaporação dos solventes e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 0,391 g de um sólido branco (P.F.: 99-101°C) (Rend.: 71,4%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,22(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3'$); 1,25(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3''$); 1,36(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3'''$); 1,39(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3''''$); 2,35(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3'$); 2,61(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3'$); 3,04(1H,h,J7,CH' $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}_3$); 3,67(1H,h,J7,CH''CH $\underline{\text{H}}_3$); 4,96(1H,s,CH' $\underline{\text{H}}$ C $\underline{\text{H}}_5$); 5,08(1H,s,CH''C $\underline{\text{H}}_5$); 7,33-7,56(5H,m,C $\underline{\text{H}}_5$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}_2$: C= 50,8%; H= 6,2%
Encontrado: C= 50,9%; H= 6,0%

IV (cm^{-1} , KBr): 1130 e 1300 (ν_{SO_2}); 1060 (ν_{SO})

3.7.3. α -Metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b)¹²⁹

Seguindo-se o procedimento geral 3.7.1. (pg. 120), fizeram-se reagir 0,500 g (1,80 mmols) de α -metiltio-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 220b com 0,199 g (1,79 mmols) de dióxido de selênio e 0,228 g (2,01 mmols) de peridrol 50%. Após evaporação dos solventes e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 0,382 g de um sólido branco (P.F.: 121-124°C) (Rend.: 72,1%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,29(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3'$); 1,32(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3''$); 1,44(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3'''$); 1,46(3H,d,J7,CHCH $\underline{\text{H}}_3''''$); 2,45(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3'$); 2,73(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3''$); 3,08(1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}'$ CH $\underline{\text{H}}_3$); 3,79(1H,h,J7,CH $\underline{\text{H}}''$ CH $\underline{\text{H}}_3$); 4,94(1H,s,CH $\underline{\text{H}}'$ C $\underline{\text{H}}_4$); 5,10(1H,s,CH $\underline{\text{H}}''$ C $\underline{\text{H}}_4$); 7,43(4H,sl,C $\underline{\text{H}}_4'$); 7,51(4H,sl,C $\underline{\text{H}}_4''$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_2$: C= 44,8%; H= 5,1%
Encontrado: C= 45,0%; H= 5,2%

IV (cm^{-1} , KBr): 1128 e 1304 (ν_{SO_2}); 1072 (ν_{SO})

3.7.4. α -Metilsulfinil-4-metil-benzil-i-propilsulfona (228c)¹²⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.7.1. (pg. 120), fizeram-se reagir 0,270 g (1,01 mmols) de α -metiltio-4-metil-benzil-i-propilsulfona 220c com 0,130 g (1,17 mmols) de dióxido de selênio e 0,084 g (1,2 mmols) de peridrol 50%. Após evaporação dos solventes e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 0,237 g de um sólido branco (P.F.: 107-110°C) (Rend.: 82,4%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,23-1,48(6H,m,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 2,38(3H,s,C $\underline{\text{H}}_4$ CH $\underline{\text{H}}_3'$); 2,40(3H,s,C $\underline{\text{H}}_4$ CH $\underline{\text{H}}_3''$); 2,44(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3'$); 2,73(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3''$); 2,99-3,13(1H,m,CH' $\underline{\text{H}}_3$); 3,74-3,81(1H,m,CH'' $\underline{\text{H}}_3$); 4,96(1H,s,CH' $\underline{\text{H}}_4$); 5,11(1H,s,CH'' $\underline{\text{H}}_4$); 7,23-7,50(4H,sl,C $\underline{\text{H}}_4$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$: C= 52,6%; H= 6,6%
Encontrado: C= 52,5%; H= 6,7%

IV (cm^{-1} , KBr): 1130 e 1308 (ν_{SO_2}); 1068 (ν_{SO})

3.7.5. α -Metilsulfinil-4-nitro-benzil-i-propilsulfona (228d)¹²⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.7.1. (pg. 120), fizeram-se reagir 0,301 g (1,04 mmols) de α -metiltio-4-nitro-benzil-i-propilsulfona 220d com 0,121 g (1,09 mmols) de dióxido de selênio e 0,080 g (1,2 mmols) de peridrol 50%. Após evaporação dos solventes e recristalização de clorofórmio e n-hexano, obtiveram-se 0,211 g de um sólido branco (P.F.: 147-149°C) (Rend.: 66,4%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,21-1,50(6H,m,CHCH $\underline{\text{H}}_3$); 2,61(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3'$); 2,75(3H,s,OSCH $\underline{\text{H}}_3''$); 2,98-3,10(1H,m,CH $\underline{\text{H}}$ CH $\underline{\text{H}}_3$); 5,57(1H,s,CH $\underline{\text{H}}'\text{C}_6\text{H}_4$); 5,65(1H,s,CH $\underline{\text{H}}''\text{C}_6\text{H}_4$); 7,72-8,10(4H,m,C $\underline{\text{H}}_6\text{H}_4$)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}_2$: C= 43,3%; H= 4,9%

Encontrado: C= 43,6%; H= 5,0%

IV (cm^{-1} , KBr): 1128 e 1310 (ν_{SO_2}); 1066 (ν_{SO})

3.7.6. α -Metilsulfinil-4-ciano-benzil-i-propilsulfona (228e)¹²⁸

Seguindo-se o procedimento geral 3.7.1. (pg. 120), fizeram-se reagir 0,300 g (1,12 mmols) de α -metiltio-4-ciano-benzil-i-propilsulfona 220e com 0,133 g (1,20 mmols) de dióxido de selênio e 0,86 g (1,26 mmols) de peridrol 50%. Após evaporação dos solventes e recristalização de acetato de etila e n-hexano, obtiveram-se 0,199 g de um sólido branco (P.F.: 128-130°C) (Rend.: 62,3%).

RMN de ^1H δ_{H} (DCCl_3): 1,25-1,58(6H,m, CHCH_3); 2,54(3H,s, OSCH_3); 2,66(3H,s, OSCH_3); 3,03-3,14(1H,m, CHCH_3); 5,52(1H,s, $\text{CH}^*\text{C}_6\text{H}_4$); 5,68(1H,s, $\text{CH}^*\text{C}_6\text{H}_4$); 7,60-7,94(4H,m, C_6H_4)

Análise Elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$: C= 50,5%; H= 5,3%
Encontrado: C= 50,9%; H= 5,5%

IV (cm^{-1} , KBr): 1128 e 1308 (ν_{SO_2}); 1063 (ν_{SO})

3.8. Rearranjos de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil benzil i-propilsulfonas (228a,b)

3.8.1. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a)

3.8.1.1. Pelo método de Meyers¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 117), fizeram-se reagir, por 2 horas em banho de água a 50°C, 0,208 g (1,17 mmols) de α -metilsulfinil-benzil-i-propil-sulfona 228a, dissolvidos em 8,0 mL de tetracloreto de carbono e 8,0 mL de t-butanol, com 1,02 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo marrom cujo espectro de RMN de ^1H (vide espectro 13, pg 135) indicou não haver a presença de sinais referentes a sulfona de partida 228a e ao 1-metilsulfinil-1-fenil-2-metil-propeno 222a desejado. A cromatografia gasosa mostrou ser uma mistura de produtos sendo que a espectrometria de massas indicou que os dois principais produtos poderiam ser α,α' -dicloro- α -metilsulfinil-benzil-i-propil-sulfona (229a) e o α,α -dicloro-benzil-i-propilsulfona (230a).

E.M. (%;e/z) (α,α' -dicloro- α -metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona 229a):

329(14%; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}_2^+$); 266(7%; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}^+$);
215(6%; $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClO}_2\text{S}^+$); 179(54%; $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}^+$); 165(61%; $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^+$);
153(12%; $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_2\text{S}^+$); 139(41%; $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}_2\text{S}^+$);
125(100%; $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2\text{S}^+$); 115(60%; C_9H_7^+); 91(37%; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}^+$);
77(27%; C_6H_5^+); 63(21%; C_5H_3^+)

E.M. (%;e/z) (α,α -dicloro-benzil-i-propil-sulfona 230a):

267(1%; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}^+$); 171(8%; $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClOS}^+$);
105(88%; $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^+$); 91(55%; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}^+$); 89(10%; C_7H_5^+);
77(100%; C_6H_5^+); 65(16%; C_5H_3^+);

3.8.1.2. Pelo método de catálise por transferência de fase¹²³

A um balão de três bocas de 50 mL, munido de condensador de refluxo e agitador mecânico, contendo 0,178 g (0,679 mmols) de α -metilsulfinil-benzil-i-propil-sulfona 228a, dissolvidos em 6,0 mL de tetracloreto de carbono e 6,0 mL de diclorometano, adicionaram-se 5,0 mL de solução de hidróxido de sódio 10% e 0,051 g de brometo de cetil trimetilamônio. Refluxou-se por 6 horas e 30 minutos sob vigorosa agitação e após resfriamento, separaram-se as fases. Efetuou-se a extração da fase aquosa com diclorometano (2 vezes). Posteriormente, reuniram-se as fases orgânicas e estas foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio (2 vezes). Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação dos solventes, obtiveram-se 0,215 g de um óleo cujos espectros de RMN de ^1H (vide espectro 14, pg 135) e de massas indicaram ser o 1-cloro-1-fenil-2-metil-propeno 231a.

E.M. (%;e/z) (1-cloro-1-fenil-2-metil-propeno 231a):

166(72%; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}^+$); 151(7%; $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}^+$); 131(100%; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$);
116(30%; C_9H_8^+); 115(60%; C_9H_7^+); 103(10%; C_8H_7^+); 91(45%; C_7H_7^+);
89(15%; C_7H_5^+); 77(10%; C_6H_5^+).

3.8.2. Rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b)

3.8.2.1. Pelo método de Meyers ¹¹

Seguindo-se o procedimento geral 3.5.1. (pg. 107), fizeram-se reagir, por 2 horas em banho de água a 50°C, 0,449 g (1,52 mmols) de α -metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 228b, dissolvidos em 20,0 mL de tetracloreto de carbono e 20,0 mL de t-butanol, com 2,14 g de hidróxido de potássio pulverizado. Após evaporação do solvente, obteve-se um óleo marrom cujo espectro de RMN de ¹H (vide espectro 15, pg. 136) indicou não haver a presença de sinais referentes à sulfona de partida 228b e ao 1-metilsulfinil-4-cloro-fenil-2-metil-propeno 222b desejado. A cromatografia gasosa mostrou ser uma mistura de produtos sendo que a espectrometria de massas indicou que os dois principais produtos poderiam ser α,α -dicloro-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 230b e o 1-cloro-1-4-cloro-fenil-2-metil-propeno 231b.

E.M. (%;e/z) (α,α -dicloro-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 230b):

302(inexistente;C₁₀H₁₁Cl₃O₂S⁺); 231(5%;C₁₀H₁₁ClO₂S⁺);
206(8%;C₇H₄Cl₂OS⁺); 124(15%;C₇H₄Cl⁺); 91(100%;C₂H₃O₂S⁺);
89(41%;C₇H₅⁺); 77(23%;C₆H₅⁺)

E.M. (%;e/z) (1-cloro-1-4-cloro-fenil-2-metil-propeno 231b):

202(55%;C₁₀H₁₀Cl₂⁺); 200(85%;C₁₀H₈Cl₂⁺); 167(27%;C₁₀H₁₀Cl⁺);
165(89%;C₁₀H₈Cl⁺); 151(12%;C₉H₈Cl⁺); 149(35%;C₉H₆Cl⁺);
130(84%;C₁₀H₁₀⁺); 129(100%;C₁₀H₉⁺); 115(50%;C₉H₇⁺);
101(10%;C₈H₅⁺); 89(11%;C₇H₅⁺); 77(10%;C₆H₅⁺)

3.8.2.2. Pelo método de catálise por transferência de fase¹²³

A um balão de três bocas de 50 mL, munido de condensador de refluxo e agitador mecânico, contendo 0,440 g (1,48 mmols) de α -metilsulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona 228b, dissolvidos em 20,0 mL de tetracloreto de carbono e 20,0 mL de diclorometano, adicionaram-se 20,0 mL de solução de hidróxido de sódio 10% e 0,17 g de brometo de cetil trimetilamônio. Refluxou-se por 6 horas e 30 minutos sob vigorosa agitação e após resfriamento, separaram-se as fases. Efetuou-se a extração (2 vezes) da fase aquosa com diclorometano. Posteriormente, reuniram-se as fases orgânicas e estas foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio (2 vezes). Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação dos solventes, obtiveram-se 0,415 g de um óleo cujos espectros de RMN de ^1H (vide espectro 16, pg. 136) e de massas (idêntico ao obtido no experimento 3.8.2.1.) indicaram ser o 1-cloro-1-4-cloro-fenil-2-metil-propeno 231b.

ESPECTRO 1: RMN de ^1H do benzil-i-propilsulfeto (217a).

ESPECTRO 2: RMN de ^1H da benzil-i-propilsulfona (216a).

ESPECTRO 3: RMN de ^1H da α -metiltio-benzil-i-propilsulfona (220a).

ESPECTRO 4: RMN de ^1H do 1-fenil-1-metiltio-2-metil-propeno (221a).

ESPECTRO 5: RMN de ^1H do 1-fenil-1-metilsulfinil-2-metil-propeno (222a).

ESPECTRO 6: RMN de ^1H da α -metilsulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a).

ESPECTRO 9 : RMN de ^1H do α -metiltio-benzil-etilsulfona (223b)

ESPECTRO 10: RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-benzil-etilsulfona (223b).

ESPECTRO 11 : RMN de ^1H da α -metiltio-dibenzilsulfona (223c).

ESPECTRO 12 : RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metiltio-dibenzilsulfona (223c).

ESPECTRO 13: RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metilssulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a) pelo método de Meyers.

ESPECTRO 14: RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metilssulfinil-benzil-i-propilsulfona (228a) por transferência de fase.

ESPECTRO 15: RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metilssulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b) pelo método de Meyers.

ESPECTRO 16: RMN de ^1H do produto do rearranjo de Ramberg-Bäcklund da α -metilssulfinil-4-cloro-benzil-i-propilsulfona (228b) por transferência de fase.

4. BIBLIOGRAFIA

1. B.Wladislaw, L.Marzorati; An.Acad.Bras.Cienc., 51, 245 (1979).
2. B.Wladislaw, L.Marzorati, R.B.Uchôa, H.Viertler; Synthesis, 553 (1985).
3. B.Wladislaw, L.Marzorati, R.B.Uchôa; Synthesis, 964 (1986).
4. R.B.Uchôa; *"Um novo método de obtenção de compostos carbonílicos aromáticos. Aplicação para síntese de benzaldeídos deuterados"*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1986.
5. B.Wladislaw, L.Marzorati, G.Eberling; Phosphorus, Sulfur Silicon, 48, 163 (1990).
6. G.Ebeling; *"Síntese e reatividade de α -metiltio sulfonas benzílicas orto e meta substituídos"*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1992.
7. B.Wladislaw, L.Marzorati, C.DiVitta; Phosphorus, Sulfur Silicon, 74, 403, (1993).
8. B.Wladislaw, L.Marzorati, C.L.Donnici; J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 3167 (1993).
9. C.L.Donnici; *"Caminhos sintéticos para obtenção de ésteres e tioésteres- α -metilsulfonyl- α -metiltio substituídos, precursores dos derivados α -ceto-carboxílicos correspondentes"*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo , 1993.
10. F.C.Biaggio; *"Estudos de sulfenilação de alguns sulfóxidos funcionalizados. Reações de Pummerer, catalisada e térmica, de β -ceto, α -metiltio sulfóxidos"*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.

11. C.Y.Meyers; *"Topics in Organic Sulfur Chemistry"*, p.207 (M.Tisler ed.), Ljubljana, (1978).
12. L.Paquette, R.E.Moerck, B.Harirchian, P.D.Magnus; J.Am.Chem.Soc., 100, 1597 (1978).
13. H.Sugihara, R.Tanikaca, K.Tanaka, A.Kaji; Bull.Chem.Soc.Jpn., 51, 655 (1978).
14. R. A. McClelland; Can. J. Chem., 55, 548 (1977).
15. C.A.Brown; J.Org.Chem., 43, 3083 (1978).
16. S.Becker, Y.Forty, P.Caubere; J.Org.Chem., 55, 6194 (1990).
17. B. M. Trost, D. P. Curran; Tetrahedron Lett., 22, 1287 (1981).
18. L.B.Turner; Pat. U.S. 2,066,191 (1936), Chem.Abstr.; 31:P1038 (1937).
19. E.F.Landau, E.P.Irany; Pat. U.S. 2,490,875 (1949), Chem.Abstr.; 44:P4502 (1950).
20. E.R.Waard, H.R.Reus, H.O.Huisman; Tetrahedron Lett., 4315 (1973).
21. W.E.Parham, S.Kajigaeshi, S.H.Groen; Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 509 (1972).
22. L.Brandsma, P.Vermeer, J.G.A.Kooijman, H.Boelens, J.T.M.Maessen; Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 91, 729 (1972).
23. T.Cohen, G.Herman, J.R.Falck, A.J.Mura; J.Org.Chem., 40, 812 (1975).
24. T.Oida, S.Tanimoto, H.Ikehira, M.Okano; Bull.Chem.Soc.Jpn., 56, 959 (1983).

25. A.Krief, J.N.Denis; Tetrahedron Lett., 23, 3407 (1982).
26. A.Nickon, A.D.Rodriguez; Tetrahedron, 41, 4443 (1985).
27. B.M.Trost, A.C.Lavoie; J.Am.Chem.Soc., 105, 5075 (1983).
28. M.Kakimoto, T.Yamamoto, M.Okawara; Tetrahedron Lett., 623 (1979).
29. E.Campaigne, J.R.Leal; J.Am.Chem.Soc., 76, 1272 (1954).
30. S.Bernstein, L.Dorfman; J.Am.Chem.Soc., 68, 1152 (1946).
31. F.Akiyama; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 208 (1976).
32. A.Krief, L.Revesi, J.N.Denis, S.Desavaugue; Tetrahedron Lett., 22, 4009 (1981).
33. F.Montanari; Boll.Sci.Fac.Chim.Ind.Bol., 14, 55 (1956), Chem.Abstr.; 51:5723 (1957).
34. G. Schrader; Pat. Ger. 1,089,749 (1960), C.A.; 55:P17500.
35. W.E.Parhan, L.Chritensen, S.H.Groen, R.M.Dodson; J.Org.Chem., 29, 2211 (1964).
36. L.Brandtsma, J.Meijer, W.Verboon; Synthesis, 577 (1978).
37. P.Bakuzis, M.L.I.Bakuzis; J.Org.Chem., 46, 235 (1981).
38. R.Hunter, B.Bartels, C.D.Simon, G.D.Tomlison; Tetrahedron Lett., 28, 2985 (1987).
39. H.J.Bronstra, L.Brandtsma, A.M.Wiegman, J.F.Arens; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 78, 252 (1959).

40. G.A.Russell, L. A. Ochrymowycz; J.Org.Chem., 35, 764 (1970).
41. T.F.Doumani; Pat. U.S. 2,402,878 (1946), Chem.Abstr.; 40:P6496 (1946).
42. C.C.Price, R.G.Gillis; J.Am.Chem.Soc., 75, 4750 (1953).
43. E.J.Corey, B.W.Erickson, R.Noyari; J.Am.Chem.Soc., 93, 1724 (1971).
44. T.Takeda, H.Furukawa, M.Fujimori, K.Suzuki, T.Fujiwara; Bull.Chem.Soc.Jpn., 57, 1863 (1984).
45. K.Balenovic, A.Deljac; Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 92, 117 (1973).
46. B.Zwanenburg, G.E.Veenstra; Tetrahedron, 34, 1585 (1978).
47. B.M.Trost, M.J.Crimmin, D.Butler; J.Org.Chem., 43, 4549 (1978).
48. B.M.Trost, Y.Tamaru; J.Am.Chem.Soc., 97, 3528 (1975).
49. A.R.Katritzky, A.S.Afridi, W.Kuzmierkewicz; Helv.Chim.Acta, 74, 1931 (1991).
50. W.Reppe, F.Nicolai; Pat. Ger. 617-543 (1935), Chem.Abstr.; 30:P733 (1936).
51. M.F.Skostakovski, E.N.Prilozhcenc, N.I.Ivanova; Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk., 906 (1955), Chem.Abstr.;50:9278 (1956).
52. J.R.Snyder, J.J.Nedwick; Pat. U.S. 2,930,815 (1960), Chem.Abstr.; 54:P15245 (1960).
53. W.E.Truce, J.A.Simns; J.Am.Chem.Soc., 78, 2756 (1956).
54. W.E.Truce, R.F.Heine; J.Am.Chem.Soc., 79, 5311 (1957).

55. W.E.Truce, H.G.Klein, R.B.Kruse; J.Am.Chem.Soc., 83, 4636 (1961).
56. W.E.Truce, R.F.Heine; J.Am.Chem.Soc., 79, 1770 (1957).
57. W.E.Truce, D.L.Goldhamer; J.Am.Chem.Soc., 81, 5795 (1959).
58. H.J.Schneider, J.J.Bagnell, G.C.Murdoch; J.Org.Chem., 26, 1980 (1961).
59. H.J.Schneider, J.J.Bagnell, G.C.Murdoch; J.Org.Chem., 26, 1982 (1961).
60. H.J.Schneider; Pat. U.S. 3,061,648 (1962), Chem.Abstr.; 58:P3318 (1963).
61. H.J.Schneider; Pat. U.S. 3,062,892 (1962), Chem.Abstr.; 58:P10082 (1963).
62. B.A.Trofimov, S.V.Amosova, V.V.Nosyreva; Zh.Org.Khim., 19, 2044 (1983) Chem.Abstr.; 100:51170 (1984).
63. A.A.Oswald, K.Griesbaum, B.E.Hudson; J.Am.Chem.Soc., 86, 2877 (1964).
64. D.E.O'Connor, W.I.Lyness; J.Am.Chem.Soc., 86, 3840 (1964).
65. S.H.S.Weiland, J.S.Arens; Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 75, 1358 (1956).
66. H.O.House; *"Modern Synthetic Reactions"*, 2ed., p.682, W.A.Benjamin, New York, 1972.
67. J.Almog, I.Sharak; Synthesis, 170 (1969).
68. E.J.Corey, J.I.Shulman; J.Org.Chem., 35, 777 (1970).

69. E.J.Corey, J.I.Shulman; J.Am.Chem.Soc., 92, 5522 (1970).
70. M.Mikolajczyk, S.Grejszczak, K.Korbacz; Tetrahedron Lett., 22, 3097 (1981).
71. M.Mikolajczyk, S.Grejszczak, W.Midura, A.Zatorski; Synthesis, 278 (1975).
72. S.Warren, J.I.Grayson; J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 2263 (1977).
73. T.Fujimoto, Y.Hotei, H.Takeuchi, S.Tanaka, K.Ohta, I.Yamamoto; J.Org. Chem., 56, 4799 (1991).
74. S.E.Denmark, J.A.Sternberg; J.Am.Chem.Soc., 108, 8277 (1986).
75. T.Mukaiyama, S.Fukuiyama, T.Kumamoto; Tetrahedron Lett., 3787 (1968).
76. T.Mukaiyama, S.Fukuiyama, T.Kumamoto, T.Tagichi; Bull.Chem. Soc.Jpn., 43, 2870 (1970).
77. F.A.Carey, A.S.Court; J.Org.Chem., 37, 939 (1972).
78. T.Agawa, M.Ishikawa, M.Komatsu, Y.Ohshiho; Bull.Chem.Soc.Jpn., 55, 1205 (1982).
79. D.J.Ager; J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 183 (1986).
80. T.K.Rathinamy, V.Balich; Ind.J.Chem., 9, 220 (1971), Chem..Abstr.; 75:5393 (1971).
81. M.G.Voronkov, E.N.Deryagina, M.A.Kuznetsova; Zh.Org.Khim., 16, 1776 (1980), Chem.Abstr.; 94:30292 (1981).

82. U.Heinemann, P.E.Frohberger, W.Brandes; Pat.Ger.Offen.D.E. 3,216,416 (1983), Chem.Abst.; 100:P68302 (1984).
83. S.Murahashi, M.Yamamura, K.Yanagisawa, N.Mita, K.Kondo; J.Org. Chem., 44, 2408 (1979).
84. H.J.Cristau, B.Chabaud, R.Labaudiniere, H.Cristol; J.Org.Chem., 51, 875 (1986).
85. A.Arase, M.Hoshi, Y.Masuda; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1068 (1985).
86. F.G.Bordwell, P.S.Landis; J.Am.Chem.Soc., 79, 1593 (1957).
87. W.E.Truce, J.J.Breiter; J.Am.Chem.Soc., 84, 1623 (1962).
88. J.Meijer, H.Westmijze, P.Vermeer; Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 96, 194 (1977).
89. A.Alexakis, J.F.Normant; Synthesis, 72 (1985).
90. A.P.Kozikowski, A.Ames, H.Wetter; J.Organomet.Chem., 164, C33 (1979).
91. W.E.Parhan, R.Koncos; J.Am.Chem.Soc., 83, 4034 (1961).
92. A.Krief, J.N.Denis; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 544(1980).
93. V.Reutrakul, P.Poochaivatananon; Tetrahedron Lett., 24, 531 (1983).
94. R.D.Miller, D.R.Mckean; Tetrahedron Lett., 24, 2619 (1983).
95. R.D.Miller, R.Hässig; Tetrahedron Lett., 26, 2395 (1985).
96. D.S.Tarbell, M.A.McCall; J.Am.Chem.Soc., 74, 48 (1952).

97. K.Oshima, H.Yamamoto, H.Nozaki; Bull.Chem.Soc.Jpn., 48, 1567 (1975).
98. D.Seebach, K.Geiss, B.Scuring, R.Pieter; Angew.Chem., Int.Ed.Eng., 13, 479 (1974).
99. J.S.Swenton, L.Narasimhan, R.Sanitra; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 719 (1978).
100. J.Nakayama, S.Takeue, M.Hoshino; Tetrahedron Lett., 25, 2679 (1984).
101. D.N.Harpp, T.Aida, T.H.Chan; Tetrahedron Lett., 26, 1795 (1985).
102. A.Oku, T.Harada, A.Karasawa; J.Org.Chem., 51, 842 (1986).
103. T.Mukaiyama, K.Hosoi, T.Kumamoto; Bull.Chem.Soc.Jpn., 41, 2742 (1968).
104. M.B.Smith, T.W.Kwow; J.Org.Chem., 54, 4250 (1989).
105. Y.Hayashi, K.Narasaka; Chem.Lett., 1295 (1990).
106. L.Paquette; Org.React., 25, 1 (1977).
107. G.A.Russel, J.M.Pecoraro; J.Org.Chem., 44, 3990 (1979).
108. Y.Guidon, R.Frenete, R.Fortin, S.Rorco; J.Org.Chem., 48, 1357 (1983).
109. J.Shorter, "*Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*", p.483 (S.Patai e J.M.Stirling, eds), Wiley, New York (1988).
110. L.Ramberg, A.Bäcklund; Ark.Kemi Mineral. Geol., 27, 13A (1940), Chem.Abstr.; 34:4725 (1940).
111. F.G.Bordwell; Acc.Chem.Res., 3, 281 (1970).

112. L. Paquette; Acc.Chem.Res., 1, 209 (1968).
113. F.G. Bordwell, G.D. Cooper; J.Am.Chem.Soc., 73, 5187 (1951).
114. F.G. Bordwell, J.M. Williams; J.Am.Chem.Soc., 90, 435 (1968).
115. L. Paquette, A. Wittenbrook; J.Am.Chem.Soc., 90, 6783 (1968).
116. F.G. Bordwell, M.D. Wolfinger; J.Org.Chem., 39, 2521 (1974).
117. N.P. Neureiter; J.Am.Chem.Soc., 88, 558 (1966).
118. F.G. Bordwell, E. Doomes, P.W.R. Corfield; J.Am.Chem.Soc., 92, 2581 (1970).
119. F.G. Bordwell, E. Doomes; J.Org.Chem., 39, 2526 (1974).
120. F.G. Bordwell, N.P. Neureiter; J.Am.Chem.Soc., 85, 1209 (1963).
121. C.Y. Meyers, A.M. Malte, W.S. Matthews; J.Am.Chem.Soc., 91, 7510 (1969).
122. C.Y. Meyers, W.S. Matthews, G.J. McCollum, J.C. Branca; Tetrahedron Lett., 1105 (1974).
123. C.Y. Meyers, C.L. Ho, G.J. McCollum, J.C. Branca; Tetrahedron Lett., 1843 (1973).
124. C.Y. Meyers, I. Sataty; Tetrahedron Lett., 4323 (1972).
125. C.Y. Meyers, L.L. Ho; Tetrahedron Lett., 4319 (1972).
126. S.E. Lauritzen, C. Romirg; Acta Chem.Scand., B35, 263 (1981).
127. D.A. Evans, C.A. Bryan, C.L. Sims; J.Am.Chem.Soc., 94, 2891 (1972).

- 128.J.Drabowicz, P.Luzwa, M.Mikolajczyk; Phosphorus and Sulfur, 17, 169 (1983).
- 129.D.L.Tuleen, T.B.Stephens; J.Org.Chem., 34, 31 (1969).
- 130.J.Bürchi, M.Prost, H.Erchenberger, R.Lierberhen; Helv.Chim.Acta, 35, 1527, (1952).
- 131.A.Vogel, "*Química Orgânica*", 3ed., vol.3, p.926, Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1978).
- 132.Handbook of Chemistry and Physics, 58ed., CRC, Cleveland (1977).
- 133.A.Vogel, "*Química Orgânica*", 3 ed., vol.2, p.835, Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1978).
- 134.A.Vogel, "*Química Orgânica*", 3ed., vol.2, p.840, Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1978).
- 135.A.Vogel, "*Química Orgânica*", 3ed., vol.2, p.845, Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1978).
- 136.M.Julia, F.Chastrette; Bull.Soc.Chim.Fr., 2247 (1962).
- 137.E.A.Fehnel, M.Carmack; J.Am.Chem.Soc., 71, 84 (1949).
- 138.M.A.Cecchini, E.Giesbrecht; J.Org.Chem., 21, 1217 (1956).
- 139.M.Uchiro, K.Suzuki, M.Sekiya; Chem.Pharm.Bull., 26, 1837 (1978).

RESUMO

A presente tese apresenta uma nova síntese de vários vinil sulfóxidos, importantes dienófilos e aceptores de Michael, a partir de matéria prima facilmente disponível - álcoois ou haletos benzílicos.

Dois passos novos nesta síntese, a sulfenilação de benzil i-propil sulfonas e o rearranjo de Ramberg-Bäcklund de α -metiltio sulfonas correspondentes resultantes da sulfenilação, são investigados.

Os vinil sulfetos, obtidos neste último passo, podem ser também sintetizados por outros métodos. Uma grande variedade dos mesmos foi recolhida da literatura e agrupada em diversas classes, considerando as reações envolvidas. A falta de um "review" deste tipo na literatura torna a nossa revisão bibliográfica de grande utilidade.

A síntese por nós desenvolvida pode ser apresentada pelo esquema abaixo indicado:

Este esquema mostra que além das duas principais reações por nós já mencionadas, sulfenilação e rearranjo de Ramberg-Bäcklund, podem ser também destacadas diversas reações de oxidação de sulfetos que diferem no emprego de reagentes oxidantes e de condições experimentais.

O esquema indica também que as tentativas de obtenção de vinil sulfóxidos pela oxidação prévia de sulfonas α -sulfeniladas aos sulfóxidos correspondentes e rearranjo de Ramberg-Bäcklund destes últimos, foram infrutíferas.

Um número considerável de compostos novos foram por nós sintetizados, entre eles cinco benzil i-propil sulfonas, nove sulfonas sulfeniladas, quatro vinil sulfetos, três vinil sulfóxidos e cinco α -sulfinil sulfonas, além de quatro sulfetos intermediários.

Além da parte sintética, a presente tese apresenta também uma discussão sobre as estabilidades e reatividades relativas de intermediários envolvidos nas duas reações investigadas: os α -sulfonil e α -metiltio α -sulfonil carbânions, destacando a influência do grupo metiltio.

ABSTRACT

This thesis presents a new synthesis of some vinyl sulfoxides, important dienophiles and Michael acceptors, starting from the easily available materials, benzylic alcohols or halides.

Two new reaction steps of this synthesis, sulfenylation of benzyl i-propyl sulfones leading to the corresponding α -methylthio sulfones and Ramberg-Bäcklund rearrangement of the latter to give vinyl sulfides, are investigated.

A great number of methods of synthesis of vinyl sulfides, described in the literature, were collected and selected according to the type of reaction which they involve. It is noteworthy that such literature review could not be found in the literature.

The scheme below shows the reaction steps of our synthesis of vinyl sulfides.

It may be seen in the scheme that, beside the already mentioned two main reactions, sulfenylation and Ramberg-Bäcklund rearrangements, several oxidations of sulfides were also performed, which differ in oxidating reagents and experimental conditions.

The scheme also indicates that the efforts to obtain the vinyl sulfoxides by previous oxidation of the α -sulfenylated sulfones to the corresponding sulfoxides and Ramberg-Bäcklund rearrangement of the latter, were unsuccessful.

A considerable number of new compounds were synthesized, between them five benzyl i-propyl sulfones, nine α -sulfenylated sulfones, four vinyl sulfides, three vinyl sulfoxides, five sulfinyl sulfones, and four intermediate sulfides.

The thesis presents also a discussion on the relative stability and reactivity of the reaction intermediates - α -sulfonyl and α -methylthio, α -sulfonyl carbanions, enhancing the influence of α -methylthio group.