UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA E DO
ESPECTRO VIBRACIONAL DE MERCAPTAIS

PAULO ROBERTO OLIVATO

TESE DE DOUTORAMENTO DIRIGIDA PELA
PROFESSORA DOUTORA BLANKA WLADISLAW

SÃO PAULO
1972

À minha falecida mãe

AOS MEUS TIOS QUE COM TANTA

SABEDORIA ME EDUCARAM

E

AO MEU PAI

À MINHA ESPÓSA

E

À MINHA FILHA

À Profª.Drª. Blanka Wladislaw,
o meu profundo reconhecimento pela
orientação e interesse dispensados
à execução dêste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Osvaldo Sala, pelas medidas dos espectros Raman.

Aos Profs.:Dr.Nicola Petragnani, Dr. Luciano do Amaral, Dr. Luiz Pitombo, pela doação de alguns reagentes.

Ao Dr. Hans Viertler, pela determinação dos cromatogramas.

Ao Dr. Roberto Rittner pela determinação dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Sr. José Atilio Vanin, pela correção do manuscrito.

A Sra. Neyde A. Mathias, pela execução dos trabalhos dactilográficos.

Aos meus amigos do Departamento de Química, pela colaboração prestada à realização do presente trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Pesquisas, pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	Pag.
<u>INTRODUÇÃO</u>	
<u>CAPÍTULO I</u> - Absorção no Infra-Vermelho e Raman de algumas classes de compostos de enxô- fre.	1
A - Hidrocarbonetos alifáticos	1
B - Hidrocarbonetos aromáticos monosubstituídos	8
C - Compostos alifáticos oxigenados.	10
D - Frequências vibracionais em compostos de en- xôfre	12
1) Frequências vibracionais de S-H e fre- quências de estiramento C-H.	13
a) Frequências vibracionais do grupo S-H	13
b) Frequências de estiramento de C-H. . .	16
2) Frequências de deformação de C-H	19
3) Frequências esqueléticas	26
<u>CAPÍTULO II</u> - Sínteses e estudo vibracional dos mer- captais e mercaptóis	38
A - Sínteses de mercaptais e mercaptóis: Apresen- tação e discussão dos resultados.	38
B - Estudo comparativo dos espectros vibracio- nais dos mercaptais e mercaptóis	46
1) Apresentação dos resultados	46
a) Caracterização do anel aromático . . .	46
b) Caracterização de cadeias alifáticas .	53

2) Discussão	59
<u>CAPÍTULO III</u> - Parte Experimental	68
A - Aparelhos	68
B - Descrição das medidas dos espectros no In- fra-Vermelho	69
1) Condições de operação	69
2) Medidas de frequência	70
3) Avaliação das intensidades de absorção.	70
a) Regiões sem interferência do solvente	70
b) Regiões com interferência do solvente	72
C - Medidas no Raman	72
D - Sínteses de mercaptais, ortotioésteres e ace- tais	73
Descrição dos procedimentos gerais emprega- dos nas preparações de mercaptais e mercap- tóis	73
Procedimento A	73
Procedimento B	73
Experiência nº 1	
Síntese do dietilmercaptopal do acetaldeído (Procedimento A)	74
Experiência nº 2	
Síntese do dibenzilmercaptopal do acetaldeí- do (Procedimento A)	74
Experiência nº 3	
Síntese do difenilmercaptopal do acetaldeído (Procedimento A)	75
Experiência nº 4	
Síntese do dietilmercaptopal do butiraldeído (Procedimento A)	75

Experiência nº 5	
Síntese do dietilmercaptopal do benzaldeído (Procedimento A)	75
Experiência nº 6	
Síntese do difenilmercaptopal do benzaldeído (Procedimento A)	76
Experiência nº 7	
Síntese do etilenomercaptopal do benzaldeído	76
1) Etilenotiol	76
2) Reação do etilenotiol com benzaldeído (Procedimento A)	77
Experiência nº 8	
Síntese do dietilmercaptopal do p-tolualdeído (Procedimento A)	77
Experiência nº 9	
Síntese do dietilmercaptopal do p-anisalaldeído (Procedimento A)	77
Experiência nº 10	
Síntese do dietilmercaptopal do p-nitrobenzalaldeído (Procedimento A)	78
Experiência nº 11	
Síntese do dietilmercaptopal da acetona (Procedimento A)	78
Experiência nº 12	
Síntese do dibenzilmercaptopal da acetona (Procedimento A)	78

Experiência nº 13	
Síntese do difenilmercaptol da acetona (Procedimento A)	79
Experiência nº 14	
Síntese do dietilmercaptol da benzofenona (Procedimento A)	79
Experiência nº 15	
Síntese do dibenzilmercaptol da benzofenona (Procedimento A)	79
Experiência nº 16	
Síntese do difenilmercaptol da benzofenona	80
Experiência nº 17	
Síntese do etilenomercaptol da benzofenona	80
Experiência nº 18	
Síntese do dietilmercaptol do benzaldeído	
a) Ortotioformiato de etila	80
b) 1ª Reação do benzaldeído com ortotiofor- miato de etila (Procedimento B)	81
c) 2ª Reação do benzaldeído com ortotiofor- miato de etila	81
Experiência nº 19	
Síntese do dibenzilmercaptol do benzaldeído	81
a) Ortotioformiato de benzila	82
b) Reação do ortotioformiato de benzila com o benzaldeído (Procedimento B)	82
Experiência nº 20	
Tentativa de obtenção do difenilmercaptol do benzaldeído	82

a) Ortotioformiato de fenila	82
b) Reação do ortotioformiato de fenila com benzaldeído (Procedimento B)	82
Experiência nº 21	
Síntese do dietilmercaptol do p-anisaldeído (Procedimento B)	82
Experiência nº 22	
Síntese do dietilmercaptol do p-nitrobenzal deído (Procedimento B)	83
Experiência nº 23	
Síntese do dietilmercaptol da acetona (Pro- cedimento B)	83
Experiência nº 24	
Síntese do dietilmercaptol da acetofenona (Procedimento B)	83
Experiência nº 25	
Tentativa de obtenção do dietilmercaptol da benzofenona (Procedimento B)	84
Experiência nº 26	
Reação do cloral com etanotiol	84
Experiência nº 27	
1ª Reação do cloral com ortotioformiato de etila (Procedimento B)	85
Experiência nº 28	
2ª Reação do cloral com ortotioformiato de etila (Procedimento B)	86
Experiência nº 29	
3ª Reação do cloral com ortotioformiato de etila	86

Experiência nº 30	
Reação entre anisol e ortotioformiato de etila	87
Experiência nº 31	
Hidrólise do produto da reação entre anisol e ortotioformiato de etila	87
Experiência nº 32	
Síntese do dibenzilmercaptopal do benzaldeído	88
Experiência nº 33	
Síntese do dietiltio-(fenil)-metano-d	89
Experiência nº 34	
Síntese do dietilacetal do benzaldeído.	90
Experiência nº 35	
Síntese do dietoxi-(fenil)-metano-d	90
a) Hidrólise do composto bissulfítico do benzaldeído deuterado	90
b) Reação do benzaldeído deuterado com ortotioformiato de etila	90
Experiência nº 36	
Síntese do ortotioacetato de etila	91
E - Compostos empregados para fins comparativos nas medidas espectrométricas	91
1) Hidrocarbonetos e compostos clorados	91
2) Sulfetos e dissulfetos	92
Síntese do benziletilsulfeto	92
Síntese do benzidrilfenilsulfeto	92

INTRODUÇÃO

A presente tese faz parte de uma das linhas de pesquisa mais antiga da Orientadora - compostos de enxôfre. É interessante observar que a idéia do estudo da absorção no infravermelho de mercaptais surgiu em consequência de um outro estudo do infravermelho, que tinha sido efetuado por Wladislaw e col.^{1,2} com os acetais. Enquanto êste tinha finalidades exclusivamente analíticas, no caso de mercaptais tentou-se também relacionar algumas das frequências observadas com a simetria das vibrações, resultando daí a necessidade de se recorrer ao espectro Raman.

Além dos aspectos espectroscópicos, vários aspectos químicos, de síntese e de reatividade, são abordados neste trabalho. Esperamos ter trazido com êle alguma contribuição para a química e espectroscopia de compostos de enxôfre.

* * *

CAPÍTULO I

ABSORÇÃO NO INFRA-VERMELHO E RAMAN DE ALGUMAS CLASSES DE COMPOSTOS DE ENXÔFRE

O objeto dêste capítulo é de relatar os trabalhos da literatura mais significativos tanto sôbre as vibrações das ligações C-H e C-C na presença de enxôfre, como das ligações S-S, C-S e S-H. Inicialmente, porém, para fins de comparação, forneceremos os dados existentes sôbre as vibrações de C-H e C-C na presença de carbono e de C-H na presença de oxigênio. No caso de hidrocarbonetos, em que as atribuições já são bem estabelecidas, os dados foram colhidos dos diversos livros ^{3,4,5} e de uma monografia⁶. No caso de compostos oxigenados, recorreremos também a alguns trabalhos da literatura^{2,7-10}.

A - Hidrocarbonetos Alifáticos

Sheppard e Simpson⁶ distinguem dois tipos de vibrações características de parafinas: as que envolvem o esqueleto da molécula e as que envolvem principalmente os átomos de hidrogênio dos grupos CH_3 , CH_2 e CH . De acôrdo com os autores, estas últimas vibrações pertencem a duas categorias: a) vibrações internas, que dão origem a frequências bastante constantes e que aparecem mesmo se o grupo em questão for isolado; b) vibrações externas, cujas frequências são variáveis e dependentes da estrutura da molécula, o que se explicaria pela interação mecânica entre o mesmo grupo e o resto da molécula.

Os Esquemas I e II indicam êstes dois tipos de vibrações, sendo que tôdas as vibrações de estiramento dos grupos CH_3 , CH_2 e $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-H}$, as deformações assimétrica e simétrica do CH_3 e a deformação simétrica do CH_2 constituem as vibrações internas. O rocking (ou wagging) e o modo torsional do grupo CH_3 , o wagging, twisting e rocking do grupo CH_2 e o wagging do grupo C-H compreendem as vibrações externas.

ESQUEMA I

Modos Vibracionais de Estiramento C-H 5b,d

CH_3

assimétrico (duplamente degenerado)

simétrico

CH_2

assimétrico

simétrico

- = o átomo não se altera

ESQUEMA II

Modos Vibracionais de Deformação C-H 5b,d

assimétrico (duplamente degenerado)

simétrico

rocking

torsão

simétrico

wagging

twisting

rocking

F = diminuição do ângulo; A = aumento do ângulo; ⊕ = deslocamento para fora, perpendicular ao plano do papel; ⊖ = deslocamento para dentro, perpendicular ao plano do papel.

As vibrações de estiramento (Esquema I), que nos hidrocarbonetos alifáticos aparecem no intervalo de frequência 3000-2800 cm^{-1} , estão indicadas na Tabela I. Devemos salientar que estas fornecem bandas intensas no Infra-Vermelho e linhas intensas no Raman.

TABELA I

Frequências Características de Estiramento C-H no
Infra-Vermelho (cm^{-1}) ^{4a}

Grupos	Assim.	Sim.
$-\text{CH}_3$	$2962 \pm 10(\text{F})^a$	$2872 \pm 10(\text{F})$
$-\text{CH}_2-$	$2926 \pm 10(\text{F})$	$2853 \pm 10(\text{F})$
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$		$2890 \pm 10(\text{Fr})$

F = forte; Fr = fraca; ^a duplamente degenerada

Sheppard e Simpson ⁶ mencionam que, além destas bandas fundamentais, aparecem ainda, no intervalo de 2934-2700 cm^{-1} , várias outras, as quais os autores interpretam como harmônicos ou frequências de combinação das deformações de CH_3 e CH_2 . Algumas destas bandas seriam intensificadas devido à interação com as bandas fundamentais próximas de estiramento CH da mesma classe de simetria.

Os valores das frequências de deformação CH, que se situam no intervalo de frequência 1500-600 cm^{-1} , são apresentados na Tabela II.

TABELA II

Frequências Características das Vibrações de Deformação C-H e Esqueletais no

Infra-Vermelho (cm^{-1}) 4a, b, c, 6

Grupo	Assim.	Sim.	Esqueletais	Wagging(W), Twisting(T) ou Rocking(R)
$\text{CH}_3\text{-C}$	$1450 \pm 20(\text{M})$	$1375 \pm 5(\text{F})$	1150-850	-
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$	$1450 \pm 20(\text{M})$	$1385-80(\text{F})$ $1372-65(\text{F})$	$1170 \pm 5(\text{F})^a$ $1155 \pm 15(\text{F})$ 815 ± 25	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C-}$	$1450 \pm 20(\text{M})$	$1405-85(\text{M})$ $1372-65(\text{F})$	$1250 \pm 5(\text{F})$ $1250-1200(\text{F})$ $415(?)$	-
$\text{-CH}_2\text{-}$	-	$1465 \pm 20(\text{M})$	-	$1350-1150(\text{Fr})$ W e T $750-20(\text{F})$ R
$\begin{array}{c} \\ \text{-C-H} \\ \end{array}$	-	-	-	$\sim 1340(\text{Fr})$ W

M = média; ^a no caso de $(\text{CH}_3)_2\text{C} \diagup \text{C} \diagdown$ aprox. 1195cm^{-1}

Sheppard e Simpson⁶ chamam a atenção para o fato que dos três modos internos de deformação do grupo CH_3 (Tabela II), somente os dois assimétricos degenerados aparecem no Infra-Vermelho e no Raman. A deformação simétrica do CH_3 aparece somente no Infra-Vermelho. A Tabela II demonstra também que quando mais de um grupo CH_3 está ligado ao mesmo átomo de carbono, a banda correspondente à deformação simétrica sofre um desdobramento dando duas bandas, cujas frequências e intensidades são características do número de grupos metila. Cada grupo CH_3 tem três vibrações de deformação externa, a saber: dois rocking (ou wagging) e um modo torsional ao redor da sua ligação com o carbono (Esquema II). As frequências de rocking do CH_3 variam consideravelmente nas diferentes classes de parafinas e podem estar acopladas com as vibrações esqueléticas. Geralmente são confinadas ao intervalo de $1250\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ e podem originar intensas linhas Raman e fortes bandas no Infra-Vermelho. O modo torsional do CH_3 , por corresponder a uma rotação impedida, se encontra na região de baixa frequência ($<300\text{ cm}^{-1}$). Esta banda parece ser pouco intensa tanto no Raman como no Infra-Vermelho e é portanto dificilmente localizada.

O grupo CH_2 apresenta quatro modos vibracionais de deformação (Esquema II). A deformação do ângulo (simétrica), ocorrente no intervalo de $1465 \pm 20\text{ cm}^{-1}$, pertence ao tipo de vibração interna. Apesar de ser ativa, tanto no I.V. como Raman, é geralmente de limitada utilidade pelo fato de coincidir com a vibração de deformação assimétrica do grupo CH_3 . Os três modos restantes de deformação do CH_2 (wagging, twisting e rocking) são deformações externas. As bandas de wagging e twisting ($1350\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$), de fraca ou média in

tensidade no I.V. são de pouca utilidade para a identificação do referido grupo. Foi observado que alguns destes modos originam intensas linhas Raman na proximidade de 1300cm^{-1} . Entretanto, o rocking que aparece ao redor de 720cm^{-1} nos espectros de n-parafinas no I.V., somente quando o número de grupos CH_2 for superior a dois, é de certa utilidade analítica. O coeficiente de extinção da banda correspondente ao rocking aumenta proporcionalmente com o aumento do número destes grupos. Em consequência disso, os compostos polimetilênicos apresentam intensas bandas na região de $770-720\text{cm}^{-1}$. É digno de nota que estas vibrações não podem ser identificadas no Raman. Os compostos contendo cadeias polimetilênicas frequentemente exibem outras bandas fracas na região de $1100-700\text{cm}^{-1}$ possivelmente devido ao acoplamento entre grupos CH_2 vizinhos.

O grupo $\begin{array}{c} | \\ -\text{C} - \text{H} \\ | \end{array}$ apresenta dois modos de vibração de deformação que se situam no intervalo de frequência de $1350-30\text{cm}^{-1}$, dos quais somente um pode ser identificado tanto no I.V. como no Raman devido à proximidade da absorção intensa correspondente à deformação simétrica do CH_3 . No caso de moléculas simétricas (por exemplo: isobutano) esta banda se situa ao redor de 1340cm^{-1} e é duplamente degenerada.

As frequências esqueléticas de estiramento nas parafinas ramificadas encontram-se no intervalo de $1300-650\text{cm}^{-1}$. Apesar de que, como já frisamos, o rocking de CH_3 se encontrar também nesta região, esta é considerada como sendo a região das vibrações esqueléticas de estiramento (Tabela II). Os modos esqueléticos de deformação e as vibrações torsionais aparecem abaixo de 600cm^{-1} .

B - Hidrocarbonetos Aromáticos Monosubstituídos

Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam um grande número de bandas características, correspondentes às vibrações de estiramento de C-H e C=C e às vibrações de deformação C-H no plano e fora do plano^{3a,4d}. As modificações em certas regiões que resultam da substituição no anel são dependentes não da natureza dos substituintes mas do seu número e das posições em que se encontram. Trataremos exclusivamente das frequências características do anel aromático monosubstituído (Tabela III).

TABELA III

Frequências Características no Infra-Vermelho (cm^{-1})
das Vibrações do Anel Aromático Monosubstituído^{3b,4e}

Grupos	Modos de Vibração	Frequências
C - H	Estiramento	3100-3000(M)
C - H	Deformações no plano	1175-1125(Fr), 1110-1070(Fr) e 1070-1000(Fr)
C - H	Deformações fora do plano	770-730(FF) e 710-690(F)
C = C	Esqueletais	1600(M), 1590-80(Fr) 1500(F) e 1450(M)

FF = muito forte

A região de $3100-3000\text{cm}^{-1}$, correspondente ao estiramen

to de C-H, contém, geralmente, um triplete centralizado ao redor de 3058cm^{-1} . Em quase todos os casos, uma dessas bandas é consideravelmente mais intensa do que as outras. Foi sugerido^{3c} que este sistema de múltiplas bandas consiste de uma absorção fundamental contida entre $3079-3030\text{cm}^{-1}$, acompanhada por duas bandas satélites de fraca intensidade, que seriam provenientes de combinações das várias absorções na região de $1600-1400\text{cm}^{-1}$.

A região de $1600-1450\text{cm}^{-1}$, contendo quatro bandas esqueléticas do anel, conjuntamente com a banda em 3030cm^{-1} (estiramento C-H) fornecem, geralmente, um meio rápido de identificação dos compostos aromáticos. Nos monosubstituídos a banda em 1500cm^{-1} é a mais intensa das quatro (Tabela III). Convém ressaltar que a banda de média intensidade em 1450cm^{-1} é pouco característica do anel aromático monosubstituído, pelo fato de estarem contidas aproximadamente na mesma frequência as deformações assimétrica do CH_3 e simétrica do metileno.

As intensas bandas de absorção, encontradas na região de $950-650\text{cm}^{-1}$, devidas às vibrações de deformação de C-H fora do plano do anel, são altamente características do grau de substituição e fornecem o melhor método para a identificação e caracterização de derivados benzênicos.

Os aromáticos monosubstituídos (Tabela III) são caracterizados por duas bandas uma em 770cm^{-1} , que sofre desdobramento devido a efeitos estéricos ou interações intermoleculares e que é também muito sensível ao efeito de massa, e uma outra forte banda em 690cm^{-1} .

A região de $1175-1000\text{cm}^{-1}$, correspondente à deformação

no plano das ligações C-H nos compostos aromáticos, não é empregada para fins analíticos por conter bandas de fraca intensidade.

Hibben¹¹ sugere a presença de sete linhas características nos espectros Raman de anéis aromáticos monosubstituídos que aparecem nas seguintes regiões de frequência: $612-25\text{cm}^{-1}$, $990-1020\text{cm}^{-1}$, $1020-40\text{cm}^{-1}$, $1150-60\text{cm}^{-1}$, $1200-10\text{cm}^{-1}$, $1570-1610\text{cm}^{-1}$ e $3050-70\text{cm}^{-1}$. Estas, com exceção daquela de frequência maior que é de intensidade média ou forte, são tôdas fracas.

C - Compostos Alifáticos Oxigenados

As frequências características de estiramento de C-H na presença de oxigênio foram estudadas extensivamente por Pozefzky⁸, Henbest e col.⁹ em álcoois e éteres, por Barker⁷ em dioxolanos e por Wladislaw e col.² em acetais. Os valores obtidos encontram-se na Tabela IV.

TABELA IV

Algumas Frequências Características no Infra-Vermelho(cm^{-1}) de Estiramento de C-H na presença de Oxigênio

Grupos	Assim.	Ref.	Sim.	Ref.
$\text{CH}_3\text{O}-$	$2990-75(\text{F})$	8, 9	$2840\pm 10(\text{M})$ $2867-97(\text{F})$	2, 9 5 ^c
$-\text{CH}_2\text{O}-$	$2930\pm 10(\text{F})$	8, 9	$2875\pm 5(\text{F})$	2, 9
$>\text{CHO}$	-		não identificada	8

Nota-se que a banda correspondente ao estiramento assimétrico de CH_3 em OCH_3 é deslocada para frequências maiores em relação aq do grupo CH_3 em hidrocarbonetos (vide pg. 4). Deve-se ressaltar o fato que o mesmo ocorre com o CH_3 em OC_2H_5 ^{2,9}. Existe uma divergência quanto ao estiramento simétrico de CH_3 em OCH_3 (Tabela IV). Enquanto Henbest e col.⁹ sugeriram uma banda em 2840cm^{-1} , Wiberley e col.¹² indicaram uma absorção em $2897\text{-}2867\text{cm}^{-1}$. A banda em 2840cm^{-1} foi considerada, posteriormente, como harmônico da deformação de CH_3 ^{5c}. Entretanto, Wladislaw e col.² atribuíram a banda em 2840cm^{-1} , de média intensidade, que só aparecia nos dimetil acetais, à vibração de estiramento simétrica de CH_3 em OCH_3 . No mesmo trabalho os autores sugeriram, baseando-se nos estudos anteriores⁹, que a banda em 2875cm^{-1} , de forte intensidade, que aparece nos dietilacetais mas que é ausente em dimetilacetais, é devida ao estiramento simétrico de CH_2 em OC_2H_5 .

A frequência de estiramento de $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$, adjacente ao átomo de oxigênio, não podia ser caracterizada devido a ocorrência nesta região de fortes absorções de outros grupos C-H ⁸.

A Tabela V contém alguns valores de frequências, encontradas na literatura, da deformação de C-H adjacente ao átomo de oxigênio.

TABELA V

Algumas Frequências Características de Deformação C-H(cm^{-1})
na Presença de um ou dois átomos de Oxigênio

Grupos	Assim.	Ref.	Sim.	Ref.	Wagging	Ref.
$\text{CH}_3\text{O}-$	1470-80(M)	5c, 10	1450-60(M)	5c, 10	-	-
$-\text{CH}_2\text{O}-$	-		1475-45(M)	5e	1390-80(F)	2
$>\text{CHO}-$	-		-		1349-45(M)	2
$-\text{CHO}_2$	-		-		1396-60(F)	2

As frequências de deformação simétrica e assimétrica de CH_3 em OCH_3 foram determinadas através do estudo do metanol¹⁰ e as de wagging de CH_2 em OC_2H_5 através do estudo de acetais². Nota-se que a banda correspondente à deformação simétrica de CH_3 em OCH_3 é deslocada para frequências maiores em relação aos hidrocarbonetos (vide pg.5). Wladislaw e col.² observaram que o wagging de $-\overset{|}{\text{CH}}$, quando vizinho a um átomo de oxigênio, isto é, em éteres, aparece ao redor de 1345cm^{-1} como uma banda de média intensidade, mas, quando ligado a dois oxigênios, ou seja, em acetais, desloca-se para a região de $1396-60\text{cm}^{-1}$ e aumenta de intensidade.

D - Frequências Vibracionais em Compostos de Enxôfre

Agruparemos os dados bibliográficos, encontrados para tióis, tioéteres, dissulfetos e mercaptais, dentro de três tipos de vibrações distintas a saber: 1) Frequências Vibracionais de S-H e frequências de estiramento C-H. 2) Frequências de deformação C-H. 3) Frequências esqueléticas.

1) Frequências Vibracionais de S-H e Frequências de Estiramento C-H

No caso do grupo S-H trataremos conjuntamente dos seus modos de estiramento e de deformação.

a) Frequências Vibracionais do Grupo S-H

Bell^{13,14}, em 1927-28 efetuou uma distinção entre tióis alifáticos e aromáticos dos correspondentes sulfetos pela banda em $3,8-3,9\mu$. Nesta mesma época Ellis¹⁵ sugeriu que a referida banda era devida ao grupo S-H. Ellis estudou também o espectro dos tióis na região de $0,58-2,8\mu$, atribuindo à banda em $1,99-2,00\mu$ ao primeiro harmônico da banda do S-H em $3,8\mu$. Além disso, o autor observou que estas duas bandas eram mais intensas nos espectros do tiofenol e do α -toluenotiol do que nos tióis alifáticos.

Em 1930, Venkateswaran¹⁶ estudou no Raman vários tióis com os seguintes grupos: metila, etila, propila, butila, isobutila, isoamila e fenila. O autor observou que todos estes compostos apresentavam uma linha ao redor de 2573cm^{-1} e atribuiu esta frequência à vibração do grupo S-H.

Kohlrausch e Köppl¹⁷, em 1933, apresentaram uma tabela contendo as linhas Raman dos tióis ramificados e não ramificados incluindo para fins de comparação as do ácido sulfídrico. Os autores verificaram que a frequência de vibração do grupo S-H nestes compostos encontra-se em aproximadamente 2572cm^{-1} , sendo portanto independente da natureza do grupo alquila. Este valor de frequência coincide com o da frequência observada no ácido sulfídrico líquido. Deve-se salientar que este modo vibracional dá uma linha Raman bastante intensa.

Williams¹⁸, em 1938, estudou a região de $3-4\mu$ no I.V. de alguns tióis, medindo as frequências de S-H com maior precisão do que as determinadas anteriormente por Bell^{13,14}. Assim, as bandas em 2600 , 2610 e 2630cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento em respectivamente α -toluenotiol, n-propanotiol e n-butanotiol. Williams, ao comparar estes dados no I.V. com os de Raman de Venkateswaran¹⁶ tirou as seguintes conclusões: Ao contrário do que acontece com os álcoois, a banda do grupo S-H nos tióis líquidos é estreita e portanto demonstra ausência de associação. A vibração do grupo S-H origina uma linha bastante intensa no Raman mas uma fraca banda no I.V., ao contrário do que acontece com a vibração do grupo O-H nos álcoois.

Thompson e Skerrett¹⁹, em 1940, efetuaram uma análise vibracional completa do metanotiol na fase de vapor, comparando os seus dados no I.V. com os do Raman já existentes^{16,20}. Além de terem atribuído a frequência em 2597cm^{-1} à vibração de estiramento do S-H, os autores sugeriram que a frequência em 803cm^{-1} é devida à deformação no plano do mesmo grupo. A frequência correspondente ao modo torsional (rotação impedida) não foi encontrada pelos autores.

Trotter e Thompson²¹, em 1946, estudaram os espectros no I.V. de um grande número de tióis, sulfetos e dissulfetos alifáticos, como também de dissulfetos aromáticos. Apesar de os autores empregarem instrumentos de maior poder de resolução, os dados obtidos não foram substancialmente diferentes dos apresentados anteriormente, por outros autores.

Em 1949, Sheppard²² fez uma análise vibracional completa do etanotiol em forma de vapor. O autor atribuiu a forte

linha Raman e fraca banda no I.V. em 2575cm^{-1} ao estiramento do grupo S-H, confirmando assim os resultados obtidos anteriormente. Uma linha, encontrada ao redor de 838cm^{-1} , foi por êle atribuída à deformação no plano do mesmo grupo. No mesmo trabalho, baseando-se na semelhança entre os espectros Raman de tióis e cloretos de alquila correspondentes o autor indica a região de $800-900\text{cm}^{-1}$ como a de deformação no plano do grupo S-H, e observa que êste modo vibracional origina geralmente uma fraca linha no Raman e uma fraca ou às vezes não observável banda no I.V.

No ano seguinte Sheppard²³, confirmando os seus resultados anteriores, salienta o fato de que a vibração de deformação do S-H não pode ser inequívocamente caracterizada devido à sua ocorrência na região das frequências esqueléticas. O autor sugere também que a deformação fora do plano do grupo S-H deve ocorrer num valor de frequência provavelmente inferior a 400cm^{-1} .

Scott e col.²⁴, em 1951, estudando no I.V. os isômeros rotacionais do metiletilsulfeto e comparando os seus resultados com os do etanotiol de Sheppard²², observaram que a fraca linha de Raman em 838cm^{-1} no etanotiol não deve ser uma frequência fundamental. Os autores atribuíram a banda em 870cm^{-1} no I.V. do mesmo composto, considerada por Sheppard como rocking de CH_3 , à deformação no plano do S-H.

Scott e Mc Cullough²⁵, em 1958, reunindo os dados das atribuições vibracionais de vários tióis, sulfetos e dissulfetos, apresentados por êles anteriormente^{24,26-33}, observaram que a região de $800-870\text{cm}^{-1}$ é característica da deformação no plano do S-H tanto nos tióis de cadeia reta como

ramificada.

Em 1960, Jan, Hadzi e Modena³⁴ verificaram que, nos tiofenóis, existe uma relação linear entre as frequências da banda de estiramento S-H e a função ρ da Equação de Hammett.

b) Frequências de Estiramento de C-H

Serão relatados os trabalhos nos quais são sugeridas as atribuições das frequências de estiramento dos grupos CH_3 , CH_2 e CH ligados ao enxôfre.

Se bem que diversos autores^{16,35,36,37,38} tinham medido o espectro Raman de vários tióis, sulfetos e dissulfetos alifáticos, somente em 1933 Thatte e Ganesan³⁹ atribuíram as linhas em 1454, 2870, 2932 e 2970cm^{-1} , encontradas nos diversos sulfetos, às vibrações de C-H.

Thompson e Skerrett¹⁹, em 1940, comparando o espectro no I.V. do metanotiol(vapor) com os dados do Raman de Venkateswaran¹⁶ e de Wagner²⁰ e também com os espectros no I.V. do metanol e do cloreto de metila, atribuíram as frequências em 3000cm^{-1} e 2870cm^{-1} respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico do metila.

Sheppard²², em 1949, ao comparar os valores de frequências dos vários modos de vibração do etanotiol com os dos haletos de etila, atribuiu as frequências em 2966cm^{-1} e 2870cm^{-1} respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico do CH_3 em SC_2H_5 . As frequências em 2930cm^{-1} e 2870cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do CH_2 em SC_2H_5 .

Em 1950, Scott e col.³⁰, baseando-se nos dados do Raman e I.V.²¹ para o dimetildissulfeto, efetuaram uma análise

se vibracional do referido composto. Embora uma avaliação detalhada do estiramento C-H não tenha sido efetuada devido ao fato de não serem tôdas as frequências bem resolvidas, a frequência em 2915cm^{-1} correspondente a duas vibrações foi atribuída ao estiramento simétrico do CH_3 e a em 2985cm^{-1} , correspondente a quatro vibrações, ao estiramento assimétrico do mesmo grupo.

Em 1951, Pozefsky e Coggeshall⁸ compararam regiões das frequências de estiramento de C-H por êles estudadas em diversos tióis, sulfetos e dissulfetos de cadeia reta e ramificada e em vários álcoois e éteres com os dados de Fox e Martin^{40,41} obtidos para hidrocarbonetos. Os autores verificaram que os primeiros membros nas classes de compostos de enxôfre e de oxigênio apresentam as frequências bastante deslocadas, tanto daquelas dos membros superiores como das atribuições para os hidrocarbonetos. Na Tabela VI encontram-se os valores médios, apresentados por Pozefsky e Coggeshall, das frequências encontradas nos homólogos superiores dos compostos de enxôfre em comparação com os compostos de oxigênio e com os hidrocarbonetos e na Tabela VII as bandas de absorção observadas pelos autores nos de compostos de enxôfre de baixo pêsso molecular.

TABELA VI

Valores Médios das Frequências de Estiramento C-H(cm^{-1})
dos Hidrocarbonetos, Compostos de Oxigênio e de Enxôfre

Compostos	CH ₃		CH ₂	
	Assim.	Sim.	Assim.	Sim.
Sulfurados	2966	2875	2930	2861
Oxigenados	2974	2880	2936	2861
Hidrocarbonetos	2962	2872	2934 2926	2853

TABELA VII

Frequências de Estiramento C-H(cm^{-1}) de Alguns
Compostos de Enxôfre de Baixo Pêso Molecular

Compostos	Regiões			
	2965(cm^{-1})	2930(cm^{-1})	2875(cm^{-1})	2861(cm^{-1})
CH ₃ CH ₂ SH	2972	2930	2872	2857sh
(CH ₃) ₂ S	2992 2972	2922	-	2860
CH ₃ SCH ₂ CH ₃	2974	2923	2876	2858
(CH ₃ CH ₂) ₂ S	2976	2928	2876	2858
(CH ₃) ₂ S ₂	2991	2920	-	2848
(H ₃ CCH ₂) ₂ S ₂	2975	2928	2873	-

sh = ombro

Pozefsky e Coggeshall não conseguiram identificar nos compostos por eles estudados a frequência correspondente à vibração de estiramento $\overset{|}{\text{C}}\text{-H}$ na vizinhança de enxôfre que nos hidrocarbonetos foi observada^{40,41} como uma banda fraca em 2893cm^{-1} (vide pg. 4).

Wiberley e col.¹², em 1960, baseando-se nos resultados de Pozefsky e Coggeshall⁸ sugerem os seguintes intervalos de frequências de estiramento C-H para grupos CH_3 e CH_2 em presença de oxigênio e enxôfre: CH_3 assim. - $2992\text{-}2995\text{cm}^{-1}$; CH_3 sim. - $2897\text{-}2867\text{cm}^{-1}$; CH_2 assim. - $2948\text{-}2922\text{cm}^{-1}$; CH_2 sim. - $2878\text{-}2846\text{cm}^{-1}$.

2) Frequências de Deformação C-H

Neste intervalo estão incluídas as frequências de deformações internas e externas do C-H, a saber: as deformações assimétrica e simétrica do CH_3 ; a deformação simétrica, wagging, twisting e rocking do CH_2 e wagging do grupo C-H.

Thompson e Skerrett¹⁹, em 1940, ao efetuarem a atribuição vibracional do metanotiol, encontraram os valores de 1475cm^{-1} e de 1430cm^{-1} para a deformação assimétrica do CH_3 e de 1335cm^{-1} para a deformação simétrica do mesmo grupo. Para os dois modos de rocking do grupo CH_3 os autores atribuíram os valores de 1060cm^{-1} e de 957cm^{-1} .

Thompson e Dupré⁴², em 1940, estudando os espectros vibracionais (Raman e I.V.) do sulfeto de etilena atribuíram as frequências em 1445cm^{-1} e 1390cm^{-1} , 1040cm^{-1} e 949cm^{-1} , 660cm^{-1} e 686cm^{-1} , respectivamente aos modos de deformação simétrica, wagging e twisting dos grupos CH_2 . Foi encontra-

do somente um dos modos de rocking em 823cm^{-1} .

Um ano mais tarde, Thompson⁴³ efetuou um estudo semelhante com o dimetilsulfeto encontrando os seguintes valores das frequências de deformação dos grupos metila: 1315 e 1325cm^{-1} para a deformação simétrica; 1426 e 1460cm^{-1} para a deformação assimétrica; 919 , 1040 , 1242 e 1274cm^{-1} para o rocking deste grupo. Estas frequências apresentam-se distribuídas nas várias classes de simetria.

Trotter e Thompson²¹ (1946) observaram que nos espectros do metiletilsulfeto e dietilsulfeto, aparece uma banda ao redor de 1375cm^{-1} que corresponde à deformação simétrica do metila nos hidrocarbonetos. Os autores observam porém que no dimetilsulfeto esta banda é deslocada para 1310cm^{-1} e constataram o mesmo no caso de dissulfetos correspondentes. Os autores concluíram que em geral nos tioéteres as bandas na região de 1460 - 1450cm^{-1} são devidas às deformações das ligações C-H.

Sheppard²², em 1949, atribuiu para as deformações assimétrica e simétrica de CH_3 em etanotiol as bandas em 1450 e 1385cm^{-1} respectivamente e para o rocking no plano e fora do plano do mesmo grupo as frequências de 1097 e 870cm^{-1} respectivamente. As atribuições para o grupo CH_2 no mesmo composto foram as seguintes: a deformação simétrica em 1450cm^{-1} , o wagging em 1269cm^{-1} , o twisting em 1049cm^{-1} e o rocking em 745cm^{-1} .

Um ano mais tarde o mesmo autor²³ observou que os sulfetos primários, que continham o grupo CH_2 ligado diretamente ao enxôfre, apresentavam bandas características de grande intensidade, que, no caso de n-propilsulfeto, eram loca-

lizadas ao redor de $1220\text{-}30\text{cm}^{-1}$ e no de n-butilsulfeto em 1270cm^{-1} . Pela comparação com a atribuição dada anteriormente para o etanotiol²² Sheppard sugeriu que este modo deveria ser o wagging do CH_2 .

Em 1951, Scott e col.²⁴ apresentam objeções para as atribuições de frequência do rocking do metila e do twisting do CH_2 efetuadas por Sheppard²². De acordo com os autores a banda correspondente ao rocking do CH_3 não seria localizada em 870cm^{-1} , mas sim em 1049cm^{-1} . A fraca banda em 1309cm^{-1} no I.V. do etanotiol líquido foi atribuída ao twisting do CH_2 ao invés da frequência em 1049cm^{-1} sugerida por Sheppard.

Sheppard⁴⁴, em 1955, efetuou um estudo sistemático da frequência correspondente ao modo de deformação simétrica do grupo CH_3 nos compostos de fórmula geral CH_3X (sendo X átomo pertencente ao grupo IV, V, VI ou VII da Tabela Periódica). O autor verificou que esta frequência dependia de dois fatores: 1º) eletronegatividade de X e 2º) período da Tabela Periódica ao qual X pertence (número quântico principal). Nos compostos de enxôfre o valor médio desta frequência mostrou ser de 1325cm^{-1} . No mesmo trabalho o autor apresenta um gráfico, no qual mostra que a frequência de deformação simétrica do metila varia linearmente com a eletronegatividade do átomo X no mesmo período. O autor chama a atenção para o fato de que como no mesmo período não há variação considerável das massas e dos tamanhos dos átomos, o deslocamento da frequência depende somente da variação da constante de força de deformação. Sheppard também observou que as frequências de deformação assimétrica de CH_3 ocorrem

na região de $1480-1380\text{cm}^{-1}$, mas a sua variação é menor do que a das simétricas.

É de interesse citar o trabalho de Hayashi e col.⁴⁵, de 1957, que no estudo dos isômeros rotacionais do metiletil-sulfeto pelos espectros Raman e I.V. atribuíram as bandas na região de $1410-1426\text{cm}^{-1}$ e ao redor de 1110cm^{-1} , encontradas somente nos espectros Raman, respectivamente à deformação simétrica do CH_2 e ao twisting do mesmo grupo. Convém salientar o fato de que estes resultados diferam dos encontrados por Sheppard²² (vide pg. 20).

Menefee e col.⁴⁶, em 1957, com a finalidade de interpretar os espectros no I.V. de alguns tiofosfatos de alquila, que continham os grupos CH_3S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}$ e $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$, efetuaram um estudo comparativo dos espectros no I.V. destes compostos com os dos tióis, sulfetos e dissulfetos contendo os mesmos grupos. Os autores sugeriram que a banda ao redor de $8,0\mu$, característica do grupo etiltio, pode ser devida ao wagging ou ao twisting do CH_2 . A banda ao redor de 7.65μ nos espectros dos metiltio compostos foi atribuída à deformação assimétrica do mesmo grupo.

Scott e Mc Cullough²⁵, em 1958, reunindo dados das atribuições vibracionais de quinze compostos de enxôfre (tióis, sulfetos e dissulfetos)^{24,26-33}, contendo tais grupos como CH_3S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$. Verificaram que as frequências características de um grupo alquila ligado ao enxôfre alteram-se pouco pela presença de um segundo grupo ligado ao mesmo átomo de enxôfre. Os autores apontam algumas frequências mais características para cada um dos mencionados grupos. Assim, CH_3S mostra a banda de deformação

simétrica em 1320cm^{-1} e dois modos de rocking que aparecem aproximadamente em 960 e 1060cm^{-1} , ambos fortes no I.V. e de intensidade fraca ou média no Raman. O grupo $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ é caracterizado por bandas intensas no I.V. e Raman em 1260 e 750cm^{-1} , correspondentes ao wagging e rocking de CH_2 , e pela deformação simétrica de CH_3 que aparece, como usualmente, em 1385cm^{-1} , sendo uma forte banda no I.V. e fraca linha Raman. A frequência em 1310cm^{-1} , fraca no Raman e no I.V., foi sugerida como provável twisting do CH_2 . Se bem que os autores reconheçam que faltam provas para esta última atribuição, eles afirmam que esta vibração não pode ter um valor tão baixo (1110cm^{-1}) como foi sugerido por Hayashi e col.⁴⁵ (vide pg.22). As duas frequências de rocking do grupo CH_3 estão ao redor de 1040 e 1075cm^{-1} , sendo observadas no Raman mas geralmente omitidas no I.V. O grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ dá origem a duas deformações simétricas de CH_3 em 1365 e em 1380cm^{-1} , ambas fortes no I.V., porém sendo no Raman a primeira ausente e a segunda fraca. Outras características do referido grupo são quatro frequências de rocking em 925 , 1060 , 1110 e 1155cm^{-1} e dois wagging em 1245 e em 1320cm^{-1} . Os modos de rocking, com exceção daquele em 1110cm^{-1} que é fraco ou omitido, são bandas fortes no I.V. A forte banda em 925cm^{-1} é a única não observada no Raman. Os modos de wagging aparecem com intensidade moderada em ambos os espectros. O grupo $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ deveria apresentar seis modos de rocking, porém somente quatro foram observados em 935cm^{-1} (duplete), 960cm^{-1} , 1030cm^{-1} (duplete) e em 1160cm^{-1} . Não existem suficientes dados para poder concluir sobre as atividades e intensidades destas frequências. Dos três modos de de

formação simétrica dêste grupo somente um, ao redor de 1365cm^{-1} , foi considerado característico pelos autores.

Fuhrer e Günthard⁴⁷, em 1962, estudaram os espectros Raman e I.V. de nove etilenotioacetais de vários compostos carbonílicos, tais como, formaldeído, acetaldeído, acetona e cetonas cíclicas de cinco a dez átomos de carbono fornecendo uma atribuição parcial de frequências para os modos dos grupos metilena no composto mais simples da série, isto é, o 1,3-ditiolano. Os autores sugerem que as deformações simétricas aparecem no intervalo de $1430-1400\text{cm}^{-1}$ achando-se, portanto, deslocadas para frequências menores em relação às dos cicloalcanos, o wagging no intervalo de $1280-1240\text{cm}^{-1}$, o twisting em $1180-1100\text{cm}^{-1}$ e o rocking em $1050-970\text{cm}^{-1}$.

Welti e Whittaker⁴⁸, em 1962, tendo em vista o estudo de isômeros rotacionais, examinaram os espectros no I.V. dos ditióis e ditioéteres (I) e de mercaptais e mercaptóis (II)

Os autores observaram que a forte banda ao redor de 1200cm^{-1} era devida ao wagging dos grupos CH_2 internos em SCH_2S e em $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ dos metanos disubstituídos e dos isômeros trans dos etanos 1,2-substituídos respectivamente e verificaram que esta banda não ocorre quando nestes últimos compostos o número de CH_2 internos for maior que dois. O in

tervalo da frequência de deformação simétrica de CH_2 interno nos metanos dissubstituídos é de $1390\text{-}80\text{cm}^{-1}$, enquanto que o valor correspondente nos etanos 1,2 substituídos é de $1430\text{-}18\text{cm}^{-1}$. As frequências de twisting nestas duas classes de compostos foram encontradas em $1220\text{-}1110\text{cm}^{-1}$. Os valores de rocking acham-se no intervalo de $770\text{-}860\text{cm}^{-1}$ nos metanos dissubstituídos e no de $710\text{-}760\text{cm}^{-1}$ nos etanos 1,2 substituídos. Os autores salientam o fato de que a presença concomitante de uma banda em 1380cm^{-1} , devida à deformação simétrica do grupo CH_2 interno e de uma outra em 1200cm^{-1} , devida ao wagging deste grupo, é uma boa evidência da existência de um metano dissubstituído. Welti e Whittaker comparando os espectros de dimetil e dietilmercaptais do acetaldeído com os correspondentes mercaptóis da acetona atribuíram os dupletes em 1194 , 1182cm^{-1} e 1191 , 1177cm^{-1} a um dos modos de deformação do grupo S-CH-S nestes compostos. Os autores chamam a atenção para o fato de que os espectros destes mercaptais são semelhantes aos do 1,1-dicloroetano, com a diferença que a banda correspondente à deformação de C-H neste último composto não é desdobrada. Welti e Whittaker verificaram que as atribuições de frequências dos grupos alquiltio externos concordam com as dos autores anteriores. É digno de nota que os autores não conseguiram identificar a banda correspondente ao twisting do CH_2 em SC_2H_5 que normalmente encontra-se em aproximadamente 1300cm^{-1} .

Em 1968, Doerffel e Adler⁴⁹, estudando o I.V. e o Raman de vários sulfetos de benzila, no intervalo de $1600\text{-}100\text{cm}^{-1}$, observaram que o wagging do CH_2 no benziltio grupo situa-se no intervalo de $1230\text{-}48\text{cm}^{-1}$, apresentando no

Raman uma linha intensa e polarizada. Os autores chamam a atenção para o fato que a intensidade e a frequência destas vibrações diminui com o aumento da massa da cadeia lateral. Doerffel e Adler atribuem o modo de deformação simétrica do CH_2 , no benziltio grupo, ao intervalo de frequência de $1420\text{-}30\text{cm}^{-1}$ e o do twisting ao intervalo de $1315\text{-}30\text{cm}^{-1}$. Os vários modos de rocking do mesmo grupo situam-se nos intervalos de $1100\text{-}900$, $800\text{-}805$ e $770\text{-}790\text{cm}^{-1}$. Os valores das deformações simétrica e assimétrica das frequências do grupo CH_3 no metilbenzilsulfeto são respectivamente de 1320 e de 1438cm^{-1} .

3) Frequências Esqueletais

Neste relato bibliográfico apresentaremos dois tipos de frequências esquelais: o de estiramento e o de deformação. Enquanto que as vibrações de estiramento envolvem dois átomos pesados a saber, S-S, C-S e C-C, as de deformação envolvem três átomos pesados a saber, C-S-S, C-S-C, C-C-S e C-C-C.

Venkateswaran¹⁶, em 1930, examinando os espectros Raman de vários tióis, atribuiu as linhas em 739 e 657cm^{-1} às vibrações do grupo C-S. No ano seguinte o mesmo autor³⁸ estudando os espectros Raman de vários sulfetos e dissulfetos atribuiu duas linhas encontradas nos espectros de sulfetos, em 691cm^{-1} de forte intensidade e em 746cm^{-1} difusa e de fraca intensidade, como devidas à ligação C-S. Uma linha em 512cm^{-1} que se destaca nos espectros dos dissulfetos foi atribuída pelo autor à vibração da ligação S-S.

Em 1933, Kohlrausch e Köppl¹⁷, estudando comparativa-

mente os espectros Raman de vários tióis (vide pg.13) verificaram que a vibração C-S aparece como uma forte linha ao redor de 680cm^{-1} . Os autores observaram também que os espectros dos tióis eram bastante semelhantes aos dos cloretos de alquila correspondentes e verificaram que em ambas as classes de compostos a frequência de estiramento da ligação C-X (X=Cl e S) diminui com o aumento da ramificação da cadeia lateral.

Thompson e Skerrett¹⁹, em 1940, encontraram o valor de 704cm^{-1} para a frequência de estiramento C-S no metanotiol. Um ano mais tarde Thompson⁴³ efetuando a análise vibracional do dimetilsulfeto, atribuiu as frequências em 691cm^{-1} e em 742cm^{-1} , às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-S-C. O valor da frequência da deformação simétrica do mesmo grupo foi encontrada em 285cm^{-1} .

É digno de nota o fato de que somente a frequência de 691cm^{-1} foi encontrada no I.V. e no Raman, enquanto que as outras foram somente encontradas neste último espectro.

Alguns anos mais tarde, Trotter e Thompson²¹ verificaram que a frequência de estiramento C-S na série de tióis alifáticos examinados por eles, variava no intervalo de $705-587\text{cm}^{-1}$, indo-se do tiol menos ramificado até o mais ramificado. Apesar de que no I.V. dos homólogos superiores dos tióis há aparecimento de outras bandas no intervalo de frequências acima citado, a banda devida à vibração de estiramento C-S é facilmente distinguida pelo fato de fornecer uma intensa linha Raman. No caso do dimetilsulfeto, Trotter e Thompson sugerem que a banda no I.V., ao redor de 694cm^{-1} , é devida ao estiramento simétrico do esqueleto C-S-C e que

a correspondente vibração assimétrica aparece em 742cm^{-1} somente como uma linha Raman despolarizada. No caso do dietil sulfeto e do metiletilsulfeto os autores encontraram os valores de 640 e 652cm^{-1} respectivamente e atribuíram os mesmos ao estiramento simétrico de C-S-C. As correspondentes frequências assimétricas não foram encontradas. Em dimetil-, dietil e dipropildissulfetos as bandas correspondentes às vibrações de C-S são respectivamente de 690 , 642 e 631cm^{-1} e as correspondentes à vibração de S-S são respectivamente de 517 , 509 e de 500cm^{-1} . De acordo com os autores a frequência em 570cm^{-1} , que aparece no espectro de I.V. do dibenzildissulfeto pode ser correspondente ao estiramento de C-S.

Sheppard²², em 1949, atribuiu as frequências de 978 , 660 e 332cm^{-1} às vibrações esqueléticas de estiramento C-C, de estiramento C-S e de deformação C-C-S respectivamente. A absorção em 978cm^{-1} mostrou-se de intensidade média no I.V. e forte no Raman, a em 660cm^{-1} forte nos dois espectros e a em 332cm^{-1} , somente medida no Raman, mostrou-se de forte intensidade. No ano seguinte o mesmo autor²³ determinou no I.V. os espectros de um grande número de compostos de enxofre tais como, tióis, sulfetos e dissulfetos que não tinham sido estudados anteriormente por meio deste método espectroscópico. As frequências correspondentes as vibrações de estiramento de C-S e S-S, já caracterizadas anteriormente no Raman foram por ele encontradas em 710 - 570cm^{-1} e ao redor de 500cm^{-1} respectivamente. O autor verificou que a regra de Kohlrausch e Köppl¹⁷ sobre a diminuição das frequências de estiramento de C-S com o aumento da ramificação da

cadeia nos tióis constatada no Raman (vide pg.26) pode ser aplicada para o I.V. Sheppard divide as frequências encontradas nos espectros, em quatro tipos que corresponderiam aos seguintes grupos alquiltio: $\text{CH}_3\text{-S-}$, $\text{RCH}_2\text{-S-}$, $\text{RR}'\text{CH-S-}$ e $\text{RR}'\text{R}''\text{C-S}$. Assim a vibração de estiramento de C-S em metiltiogrupos foi atribuída à frequência de $705\text{-}685\text{cm}^{-1}$, em n-alquiltio à $660\text{-}630\text{cm}^{-1}$, em i-propiltio à $630\text{-}600\text{cm}^{-1}$ e em terc-butiltio à $600\text{-}570\text{cm}^{-1}$. Estas regras mostraram-se igualmente aplicáveis aos sulfetos e dissulfetos. Sheppard sugeriu que a intensa linha Raman polarizada e a correspondente banda no I.V., que aparece nos sulfetos no intervalo de frequência de $700\text{-}600\text{cm}^{-1}$, é devida ao estiramento simétrico do grupo C-S-C. A correspondente frequência assimétrica, que, no caso do dimetilsulfeto⁴³, aparece como uma fraca linha Raman em 742cm^{-1} (vide pg.27), não podia ser caracterizada nos sulfetos homólogos devido à ocorrência, nesta região, do rocking do CH_2 . Nos dissulfetos, dois modos vibracionais são possíveis nos quais as ligações C-S vibram em fase ou fora de fase. As frequências características observadas no intervalo de $700\text{-}570\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações em fase de C-S.

Sheppard verificou por meio de cálculos que nos tióis a diminuição do valor da frequência da ligação C-S com o aumento da ramificação do grupo alquila ligado, é devida à diminuição da constante de força da referida ligação. O autor concluiu que o mesmo deve ocorrer nos sulfetos e dissulfetos. Sheppard fez analogia entre os tióis por ele estudados e os cloretos de alquila que, de acordo com vários autores, apresentam igualmente uma diminuição de frequência quando se passa do grupo metila ao terciobutila, atribuindo este fato

à diminuição da energia de ligação (energia de dissociação). Passando para o estudo da vibração de estiramento da ligação de S-S nos dissulfetos Sheppard verificou que esta, caracterizada anteriormente no Raman por uma linha intensa ao redor de 500cm^{-1} (vide pg.26), se encontra no I.V. dos dimetil, dietil e diciclohexildissulfetos em 517, 510 e 510cm^{-1} , respectivamente. A baixa intensidade destas bandas no I.V. foi por ele atribuída ao fato de que esta ligação envolve pequena variação do momento de dipolo. O autor salienta que, em geral, as frequências de estiramento de S-H, C-S e S-S correspondem a intensas linhas Raman e a fracas absorções no I.V.

Cymerman e Willis⁵⁰, em 1951, mediram os espectros no I.V. de alguns dissulfetos aromáticos. Entretanto, apesar de observarem bandas na região de $600-700\text{cm}^{-1}$, não puderam dar uma atribuição correta à vibração de C-S devido à ocorrência de uma banda do anel benzênico monosubstituído ao redor de 700cm^{-1} . Os autores atribuíram uma banda fraca e mal definida na região de $490-430\text{cm}^{-1}$ à vibração de S-S.

Josien e Lebas⁵¹, em 1956, caracterizaram a banda em 699cm^{-1} no tiofenol como vibração de estiramento de C-S, chamando atenção para a semelhança com a frequência da vibração correspondente da ligação C-Cl no clorobenzeno (703cm^{-1}).

Um ano mais tarde, Menefee e col.⁴⁶ calcularam o valor aproximado da frequência da vibração de C-S em SCH_3 obtendo o valor de $14,2\mu$, valor este que concordou com o observado que era de $14,4\mu$. As outras bandas de absorção de aproximadamente $15,6$ e $16,4\mu$ foram atribuídas ao estiramento de C-S nos grupos SC_2H_5 e $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ respectivamente.

No mesmo ano, Hayashi e col.⁴⁵, estudando os espectros do metiletilsulfeto (vide pg.22) efetuaram as seguintes atribuições das frequências esqueléticas d'êste composto: $218-66\text{cm}^{-1}$, devida à deformação do grupo $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2$; $350-60\text{cm}^{-1}$ à deformação do grupo $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}$; $650-60\text{cm}^{-1}$ ao estiramento do grupo CH_3-S ; e $950-70\text{cm}^{-1}$ ao estiramento do grupo CH_3-CH_2 e ao rocking do CH_3 .

Em 1958, Scott e Mc Cullough²⁵, no trabalho já citado anteriormente (vide pg.22), estudaram também as frequências esqueléticas características dos compostos de enxôfre. A frequência correspondente à deformação do grupo C-S-C foi observada num intervalo de frequência de $187-282\text{cm}^{-1}$, a vibração de deformação de C-C-S no intervalo de 270 a 381cm^{-1} e a deformação do grupo C-C-C na região de $368-427\text{cm}^{-1}$. Os autores atribuíram a frequência de estiramento de C-S nos tióis ao intervalo de $708-587\text{cm}^{-1}$ e as frequências correspondentes nos sulfetos em $640-695\text{cm}^{-1}$ e $695-750\text{cm}^{-1}$. Um par de bandas não resolvidas na região de $640-700\text{cm}^{-1}$ nos dissulfetos foi atribuído ao mesmo modo vibracional. Os autores observaram ainda que a vibração de estiramento de S-S nestes compostos ocorre ao redor de 500cm^{-1} . Scott e Mc Cullough verificaram que o grupo $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ apresenta somente um modo de estiramento da ligação C-C ao redor de 975cm^{-1} . Entretanto o grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ tem dois modos de estiramento da mesma ligação, sendo um deles ao redor de 880cm^{-1} característico no Raman e no I.V. A atribuição do outro foi sugerida, com certas restrições, como ocorrendo ao redor de 1100cm^{-1} . O grupo $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ que, no caso do isobutano, apresenta três modos vibracionais de estiramento C-C, dos quais

dois são duplamente degenerados, quando ligado ao enxôfre mostra uma linha intensa no Raman e moderada banda no I.V. ao redor de 820cm^{-1} (correspondente à vibração não degenerada deste grupo). A frequência ao redor de 1200cm^{-1} , praticamente não desdobrada, foi considerada como sendo a vibração degenerada.

Em 1960, Boonstra e Rinzema⁵² estudaram no I.V. uma série de alquiltio compostos, incluindo entre estes alguns mercaptais e ortotioésteres. Os resultados das atribuições de frequências efetuadas pelos autores mostraram-se, em geral, concórdantes com os de Menefee e col.⁴⁶ e os de Scott e Mc Cullough²⁵ e, no caso do estudo do estiramento da ligação C-S nestes compostos, com os de Sheppard²³.

Wolti e Whittaker⁴⁸, em 1962, estudaram também a vibração de estiramento da ligação C-S nos dialquiltio-metanos e etanos substituídos (vide pg.24), observando, em geral bandas de média ou fraca intensidade na região de $750-600\text{cm}^{-1}$. Os autores chamam atenção para o fato que as principais bandas no I.V. devidas a esta vibração seguem o padrão usual da diminuição da frequência com o aumento do tamanho do grupo ligado (vide pg.28). Os espectros de compostos que contém o grupo $\text{CH}_3\text{S-}$ mostram as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-S no intervalo de $725-745\text{cm}^{-1}$. Os dados apresentados pelos autores indicam que nos dialquiltio-metanos existem diversas bandas que podem ser atribuídas à vibração C-S do CH_2 em SCH_2S . Os valores mais altos entre estas bandas foram atribuídas pelos autores à existência de um caráter de dupla parcial entre os átomos de carbono e enxôfre como consequência de uma provável hiperconjugação.

ção. No caso da vibração da ligação C-S em 1,2-dialquiltio-
etanos, que aparece no intervalo de $740-600\text{cm}^{-1}$, a diminui-
ção da frequência da mesma é semelhante à dos sulfetos.

Kresze e col.⁵³, em 1963, estudando os tioéteres, sul-
fóxidos e sulfonas que continham os grupos: Ar-S-, Ar-SO- e
ArSO₂-, observaram o aparecimento de uma banda ao redor de
 1080cm^{-1} , a qual consideraram característica do anel aromá-
tico monosubstituído. Nos ariltioéteres investigados os au-
tores encontraram também uma outra banda, ao redor de
 720cm^{-1} , de fraca ou média intensidade no I.V. e forte no
Raman, que foi por eles atribuída à vibração da ligação C-S.
Kresze e col. chamaram a atenção para o fato de que a mesma
frequência nos tioéteres alifáticos aparece no intervalo de
frequência de $700-650\text{cm}^{-1}$.

Doerffel e Adler⁴⁹, em 1968, efetuando a atribuição vi-
bracional dos benzilalquilsulfetos, observaram, tanto no
I.V. como no Raman, três bandas na região de $720-596\text{cm}^{-1}$
correspondentes à vibração de C-S, ao invés de duas seriam
esperadas, fato este que foi explicado pela ocorrência de
vários isômeros rotacionais. Estas bandas mostraram-se de
forte ou média intensidade em ambos os espectros e parcial
ou totalmente polarizados no Raman. Os autores observaram
também nestes compostos uma diminuição de frequência com o
aumento da ramificação da cadeia alifática.

Pareceu-nos indicado, com o intuito de facilitar a comparação com os dados para hidrocarbonetos e compostos oxigenados (vide Tabelas I-V, pgs. 4,5,8,10,12) reunir as frequências mais importantes e mais prováveis dos compostos de enxôfre no I.V. e Raman em diversas tabelas (Tabelas VIII a XII

TABELA VIII

Frequências de Estiramento de C-H(cm⁻¹)
em Presença de Enxôfre

Grupos	Assim.	Sim.	Ref.
S-CH ₃	3000-2985 M(R)	2920-2870 M-F(R)	8, 19, 30
S-CH ₂ -	2930-28 F(R, IV)	2870-60 F(R, IV)	8, 22
$\begin{array}{c} \\ \text{S}-\text{CH} \\ \end{array}$	-	não ident.	8

R - Raman; IV - Infra-Vermelho; M-F - média ou forte

TABELA IX

Frequências de Deformação de $\text{CH}_3(\text{cm}^{-1})$ em Compostos de Enxôfre

Grupos	Assim.	Sim.	Rocking
-SCH ₃	1450-38 25,49 M(R, IV)	1320 25,44 M-F(R), F(IV)	960 25 M-Fr(R), F(IV)
-S-CH ₂ CH ₃	~1450 22	1385 25 Fr(R), F(IV)	1040 25 At(R), Fr-OM(IV)
-S-CH(CH ₃) ₂	~1450(4) 27 M-Fr(R), F(IV)	1365 25 F(IV) 1380 Fr(R), F(IV)	1110 25 At(R), Fr-OM(IV) 1060 1155 At(R), F(IV)
-S-C(CH ₃) ₃	~1450 28	1365(2) 25 1390	935(2) 25 960 1160

At = ativa; Fr-OM = fraca ou omitida; Número entre parêntesis = número de vibrações;

M-Fr = média ou fraca

TABELA X

Frequências de Deformação de CH_2 e $\text{CH}(\text{cm}^{-1})$ na Vizinhança de Enxôfre

Grupos	Sim.	Wagg.	Twist.	Rock.
$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$1420-30^{49}$ M(IV)	$1260-70^{22,25}$ M(R) F(IV)	1310^{25} Fr(R, IV)	$750^{22,25}$ Fr(R, IV)
$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$	$1380-90^{48}$ M-Fr(IV)	$1200-20^{48}$ F(IV)	$1130-1220^{48}$ M-Fr(IV)	$770-860^{48}$ M(IV)
$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-	1245^{25} M(R, IV) 1320 M(R, IV)	-	-
$\begin{array}{c} -\text{S}-\text{CHCH}_3 \\ -\text{S}- \end{array}$	-	$1190, 1180(\text{dupl})^{48}$ M(IV), M(IV)	-	-

dupl. = duplete

TABELA XIFrequências Esqueletais de Estiramento emCompostos de Enxôfre

Grupos	cm ⁻¹	R	I.V.	Ref.
S-H	2600-2570	F	Fr	18,22
C-S	710-570(sim) 740-50(assim)	F Fr	M-Fr	22,23,43
S-S	520-500	F	Fr	23
C-C-S	980-70	F	M	22,25
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \diagdown \text{C-S} \\ \\ \text{C} \end{array}$	880 1100	At -	At -	25 -
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-S} \\ \\ \text{C} \end{array}$	820 1200(2)	F -	M -	25

TABELA XIIFrequências Esqueletais de Deformação*em Compostos de Enxôfre

Grupos	cm ⁻¹
C-S-S	180-272 ²⁵
C-S-C	187-282 ²⁵
C-C-S	270-381 ²⁵
C-S-H	800-900 ²² Fr(IV), Fr(R)

* IV e Raman

CAPÍTULO II

SÍNTESES E ESTUDO VIBRACIONAL DOS MERCAPTAIS E MERCAPTÓIS

Pelo exposto no capítulo anterior (vide pgs. 24,25) ficou patente que foram efetuados os estudos no I.V. e Raman com um número bastante reduzido de mercaptais a saber, dialquiltio derivados do formaldeído, acetaldeído e acetona. Pelo que nos consta, não se acham descritos na literatura os espectros vibracionais de mercaptais e mercaptóis contendo anel aromático.

O presente capítulo compõe-se de duas partes. Na primeira relatamos as sínteses de mercaptais e de mercaptóis e na segunda apresentamos um estudo comparativo dos espectros no I.V. e Raman dos mesmos compostos. Queremos frisar que, em certos casos, para fins comparativos, era necessário medir os espectros de tioéteres e de hidrocarbonetos aromáticos.

A - Sínteses de Mercaptais e Mercaptóis: Apresentação e Discussão dos Resultados

Se bem que existem diversos métodos de obtenção de mercaptais⁵⁴, o método usualmente empregado para a preparação destes compostos é o de Baumann^{55,56}, que data de 1885-6. Este método consiste na reação de compostos carbonílicos com tióis em presença de HCl gasoso e, em alguns casos, também de cloreto de zinco, à temperatura baixa. Pelo emprego deste método, sintetizamos dez mercaptais (Tabela XIII, 1-4,

8, 10, 11 e 17-19) e sete mercaptóis (Tabela XIII, 5-7 e 13-16) em rendimentos de 46-76% e 10-82%, respectivamente. Devido ao fato de que ao passar a corrente de HCl havia perda de tiol por volatilização e por ser a manipulação contínua destes tióis desagradável, achamos interessante recorrer ao método de Post⁵⁷, que havia sido descrito para a preparação de mercaptais do acetaldeído e no qual o tiol foi substituído pelo ortotioformiato apropriado. A reação deste reagente com acetaldeído, na proporção molar de 1:2, à temperatura ambiente e na presença de traços de ácido sulfúrico concentrado, forneceu os mercaptais em baixos rendimentos (9-33%).

Achamos de interesse verificar a possibilidade de aplicar este método para a obtenção de mercaptais de aldeídos menos voláteis e também de mercaptóis, pois nestes casos poderia se efetuar a reação a quente e em consequência melhorar o rendimento. Realmente, quando fizemos reagir os benzaldeídos com os diversos ortotioésteres obtivemos os mercaptais em rendimento de 60-75% (Tabela XIII, 8, 9, 18 e 19). Entretanto, no caso dos mercaptóis, somente o dietilmercaptol da acetona (5) foi obtido em bom rendimento (62%). A acetofenona conduziu ao dietilmercaptol correspondente (12) em apenas 3% de rendimento, ao lado de resinas, enquanto que a benzofenona não reagiu.

TABELA XIII

Sínteses de Mercaptais e Mercaptóis

Compostos	Pelo Emprêgo de			
	Tióis (%)	Exp. nº	Ortotio-ésteres(%)	Exp. nº
1 - $\text{H}_3\text{CCH}(\text{SEt})_2$	63,4	1	-	
2 - $\text{H}_3\text{CCH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	56,1	2	-	
3 - $\text{H}_3\text{CCH}(\text{S}\emptyset)_2$	53,5	3	-	
4 - $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{SEt})_2$	70,7	4	-	
5 - $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{SEt})_2$	60,7	11	62,0	23
6 - $(\text{H}_3\emptyset)_2\text{C}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	10,0	12	-	
7 - $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{S}\emptyset)_2$	22,3	13	-	
8 - $\emptyset\text{-CH}(\text{SEt})_2$	50,0	5	71,9; 65,6	18
9 - $\emptyset\text{-CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	-		59,9	19
10 - $\emptyset\text{-CH}(\text{S}\emptyset)_2$	75,9	6	óleo	20
11 - $\emptyset\text{-CH} \begin{array}{c} \text{S-CH}_2 \\ \\ \text{S-CH}_2 \end{array}$	66,8	7	-	
12 - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \emptyset\text{-C}(\text{SEt})_2 \end{array}$	-		2,9	24
13 - $\emptyset_2\text{C}(\text{SEt})_2$	22,6	14	não reagiu	25
14 - $\emptyset_2\text{C}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	63,4	15	-	
15 - $\emptyset_2\text{C}(\text{S}\emptyset)_2$	81,1	16	-	
16 - $\emptyset_2\text{C} \begin{array}{c} \text{S-CH}_2 \\ \\ \text{S-CH}_2 \end{array}$	42,7	17	-	
17 - $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{SEt})_2$	62,3	8	-	
18 - $\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{SEt})_2$	46,2	9	75,0	21
19 - $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{SEt})_2$	62,6	10	66,0	22

Era de nosso interesse aplicar este método à preparação do dietilmercaptopal do cloral, que pelo emprêgo do método de Schrader⁵⁸, foi obtido como produto ligeiramente impuro em rendimento de 50,6%, o qual foi identificado pelo espectro de R.M.N. (Exp.nº26,pg.84). O método de Schrader é descrito para a preparação dos diarilmercaptopais do cloral e consiste na reação do cloral com tiol, em presença de excesso de ácido sulfúrico concentrado, a frio. A reação do cloral com o ortotioformiato de etila, pelo método de Post, conduziu ao mercaptopal desejado, em 91,0% de rendimento, o qual foi identificado pela comparação do seu espectro no I.V. com o do produto da reação anterior. Entretanto, a análise elementar indicou que se tratava de um produto ligeiramente impuro (Exp.nº27,pg.85). Na suposição que o insucesso desta reação fosse devido ao aquecimento demais prolongado (6h.), que poderia eventualmente conduzir a produtos secundários, repetimos a mesma reação empregando um tempo menor (2h.) (Exp.nº28,pg.86). Entretanto, novamente obtivemos o mercaptopal do cloral impuro. Uma outra tentativa de evitar a provável decomposição do mercaptopal do cloral, efetuando-se a reação a frio, mas, empregando-se um excesso de ácido sulfúrico concentrado (Exp.nº29,pg.86), conduziu também ao dietilmercaptopal do cloral impuro, em rendimento de apenas 38%.

A reação de adição de tióis aos compostos carbonílicos em meio ácido, foi examinada por Campaigne⁵⁹ que a considerou análoga à da formação de acetais a partir de compostos carbonílicos e álcoois. Ela consiste de dois passos: 1º) Adição reversível do tiol ao grupo carbonila com formação de hemimercaptopal (I). 2º) Reação do hemimercaptopal com a se-

gunda molécula do tiol, sob catálise ácida, dando mercaptal (II).

Campaigne chama a atenção para duas características que distinguem a reação de formação de mercaptais da de acetais e que seriam: a maior reatividade de tióis do que de álcoois e a maior estabilidade de hemimercaptais e mercaptais em relação à de seus análogos oxigenados. Se bem que a cinética da adição de tióis aos compostos carbonílicos, não tinha sido estudada, Hauptmann e Moura Campos⁶⁰, na base de impedimento estérico, sugeriram dois mecanismos distintos. Assim a formação de um simples mercaptal envolveria um ataque de tiol ao hemimercaptal protonado pelo mecanismo SN_2 , enquanto que um mercaptal cíclico seria formado por uma reação SN_1 intramolecular.

Pudemos verificar que a reação de obtenção de mercaptais a partir de compostos carbonílicos e ortotioformiato, em meio ácido não foi objeto de estudos mecanísticos. Porém, Post⁵⁷, devido ao fato de ter isolado na reação de aldeídos com ortotioésteres, ao lado de mercaptais, os tioformiatos de alquila, sugeriu que a reação ocorria através de um in-

intermediário (I) que sofreria decomposição posterior dando o mercaptal e o tioformiato de acordo com o seguinte esquema:

II

I

A sequência de passos, propostos por Post, envolveria: 1) Formação de um intermediário catiônico (II) a partir do ortotioéster. 2) Obtenção do intermediário (I), o qual o autor considera semelhante a um hemimercaptal. 3) Decomposição de (I) dando mercaptal e tioformiato de etila.

Se bem que as reações de ortotioésteres, em meio ácido não foram objeto de estudos, o mecanismo da hidrólise ácida de ortoésteres foi estudada por Cordes⁶¹ que, na base de estudos cinéticos, sugeriu que ela ocorre através da formação de um íon de carbônio (III), formado pela perda de álcool do ortoéster protonado (IV).

Provamos que também no caso de ortotioésteres há for-

mação de um intermediário catiônico (II), quando obtivemos o dietilmercaptopal de p-anisalaldeído, em 10% de rendimento, pela reação do tipo Friedel-Crafts entre anisol e ortotioformiato de etila (Exp.nº 30 e nº 31, pg.87).

A formação do intermediário catiônico (II) a partir de ortotioésteres, em presença de quantidades catalíticas do ácido sulfúrico, é a única prova da qual dispomos no momento sobre a reação do composto carbonílico com ortotioformiato de etila.

Parece-nos razoável admitir que, no primeiro passo desta reação, este intermediário se adicione ao oxigênio carbonílico. Queremos frisar que qualquer sugestão que fizemos sobre os passos seguintes, só poderá ter caráter hipotético.

Parece-nos provável que ocorra o ataque intramolecular do par solitário de elétrons do enxôfre ao carbono deficiente em elétrons com formação de um intermediário cíclico instável (VI) e que este se decompõe, dando tioformiato e íon de carbônio (VII). A reação prosseguiria com a adição deste íon de carbônio a uma nova molécula do ortotioformiato com a formação do complexo de adição (VIII), cuja decomposição renderia o mercaptal (V) e o intermediário catiônico (II) que entraria novamente na reação.

ção do intermediário (VIII).

Queremos ressaltar que a reação do tipo Friedel-Crafts, por nós estudada com a finalidade de esclarecimento de mecanismo, é uma reação nova. A sua aplicabilidade para a síntese de mercaptais aromáticos dependerá de um estudo posterior que terá por finalidade estabelecer as condições apropriadas para a obtenção destes compostos em bom rendimento.

B - Estudo Comparativo dos Espectros Vibracionais dos Mercaptais e Mercaptóis

1) Apresentação dos Resultados

Em vista da região das frequências de estiramento C-H, em presença de enxôfre já ter sido extensivamente estudada (vide Cap.I, pgs.16-19), o nosso interesse foi dirigido para a região contida no intervalo de $1600-1000\text{cm}^{-1}$ que contém vibrações de estiramento do anel aromático, as deformações no plano dos hidrogênios do anel aromático e a maioria das deformações das ligações C-H da cadeia alifática^{62,63}. A região do Infra-vermelho mais afastada ($750-600\text{cm}^{-1}$), contendo as vibrações de estiramento C-S, era de difícil identificação nos compostos aromáticos que constituíram a maioria dos compostos por nós estudados, devido à ocorrência, na mesma região, das vibrações de deformação fora do plano de C-H do anel.

a) Caracterização do Anel Aromático

Os dados no Infra-vermelho para as vibrações esquele-

tais de estiramento C=C do anel aromático de alguns mercaptais e mercaptóis são apresentados na Tabela XIV. Podemos verificar que os espectros de compostos, que contém os grupos $C_6H_5CH_2S$, $C_6H_5CHS_2$ e $(C_6H_5)_2CS_2$ (1-4), nos quais o anel aromático não está ligado diretamente ao átomo de enxôfre, mostram como a maioria dos compostos aromáticos monosubstituídos, um grupo de quatro bandas (A, B, C e D) na região de $1610-1430cm^{-1}$ (Espectro nº 1, pg.93).

No entanto, os espectros dos difenilmercaptais do acetaldeído e acetona (5 e 6), apresentam algumas diferenças. A banda A, é ausente, as bandas C e D são deslocadas para frequências menores ($10-15cm^{-1}$) e a banda B é intensificada. Assim, um grupo de três fortes bandas nesta região (B, C e D), parece ser característica para o grupo C_6H_5S (Espectro nº 2, pg.93). Absorção semelhante foi verificada no metilfenilsulfeto (9), difenilsulfeto (10) e difenildissulfeto(11). É digno de nota o fato de que os difenilmercaptais do benzaldeído e benzofenona (7 e 8), o quais contém os grupos C_6H_5S , $C_6H_5CHS_2$ e $(C_6H_5)_2CS_2$ mostram uma série de seis bandas (Espectro nº 3, pg.94).

TABELA XIV

Frequências de Estiramento C=C do Anel Aromático no
Infra-Vermelho(cm^{-1}) de Alguns Mercaptais e de Compostos
Relacionados

Compostos	A	B	C	D
1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1605 (M)	1590(Fr)	1490(FF)	1450(FF)
2) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1605(M)	1590(Fr)	1490(FF)	1450(FF)
3) $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1610(M)	1595(Fr)	1495(F)	1455(FF)
4) $\emptyset_2\text{C}(\text{SEt})_2$	1605(M)	1590(M)	1490(FF)	1450(FF)
5) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$		1580(F)	1475(FF)	1435(FF)
6) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\emptyset)_2$		1585(F)	1480(FF)	1435(FF)
7) $\emptyset\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$	1595(Fr)	1585(FF)	1490(M)	1450(F)
			1480(FF)	1435(FF)
8) $\emptyset_2\text{C}(\text{S}\emptyset)_2$	1595(Fr)	1580(Fr)	1480(M)	1450(M)
			1470(F)	1440(FF)
9) $\emptyset\text{SCH}_3$		1590(M)	1480(F)	1440(F)
10) $\emptyset\text{S}\emptyset$		1585(F)	1480(F)	1440(F)
11) $\emptyset\text{SS}\emptyset$		1590(F)	1485(F)	1440(F)
12) $\emptyset\text{SCH}_2\emptyset$	1600(Fr)	1585(F)	1490(F)	1445(F)
			1480(FF)	1435(F)
13) $\emptyset_2\text{CHS}\emptyset$	1600(M)	1595(M)	1490(M)	1445(F)
			1480(F)	1435(F)
14) $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}\emptyset$		1590(M)	1485(M)	1440(M)

Fr - Fraca; M - Média; F - Forte; FF - Muito Forte

Os valores do Raman para a mesma região do espectro encontram-se na Tabela XV. Os compostos (1-4), que não contêm um anel aromático ligado diretamente ao átomo de enxôfre, apresentam uma única banda em 1605cm^{-1} (A) e os compostos contendo o grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ (5, 6, 8 e 9) uma única banda em 1585cm^{-1} (B). Sòmente esta última, de forte intensidade, é polarizada. Ambas as bandas (A e B) são presentes nos compostos contendo dois tipos de aneis aromáticos, um ligado diretamente ao enxôfre e outro distanciado do mesmo (7 e 13). É digno de nota que as bandas de frequências mais baixas (Tabela XIV, C e D) não aparecem no espectro Raman.

TABELA XV

Frequências de Estiramento C=C do Anel Aromático no Raman(cm^{-1}) de Alguns Mercaptais e de Compostos Relacionados

Compostos ^a	A	Compostos	A	B
1	1610(M)	5		1580(F)
2	1605(Fr)	6		1580(F)
3	1600(M)	7	1610(Fr)	1585(F)
4	1600(M)	8		1585(F)
		9		1585(F)
		13	1610(M)	1590(F)

^aOs compostos estão numerados como na Tabela XIV

Os dados de I.V. para as deformações de C-H no plano do anel aromático, contidas na região de $1100-1000\text{cm}^{-1}$ em alguns mercaptais, sulfetos e dissulfetos, são apresentados na Tabela XVI. Esta indica que há aparecimento, em geral, de bandas de média e forte intensidade. Este fato não é usual, pois como já tinha sido mencionado (vide pg.9) nos hidrocarbonetos aromáticos, estas bandas são muito fracas.

A comparação dos espectros dos compostos (4,5 e 11), contendo os grupos $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$, respectivamente com os de tolueno (1), difenilmetano(2) e dibenzilo (3) permite fazer algumas observações interessantes. Assim, no caso do tolueno (1), o qual mostra duas bandas fracas em 1090cm^{-1} (B) e em 1040cm^{-1} (C) um pequeno deslocamento para frequências menores e a intensificação de ambas as bandas ocorrem quando dois átomos de hidrogênio são substituídos por dois etiltio grupos, resultando o mercaptal do benzaldeído (4) (Espectro nº 4, bandas B e C, pg.94). Semelhante substituição no difenilmetano (2), que conduz ao mercaptol da benzofenona (5), resulta em intensificação somente da banda C. (Espectro nº 5, pg.95). É digno de nota que a substituição de um único átomo de hidrogênio no tolueno (1), o que conduz ao etilbenzilsulfeto (8), origine um pequeno deslocamento para frequências menores e um discreto aumento de intensidade das bandas (B e C) (Espectro nº 6, pg.95). Se bem que a comprovação em maior número de compostos é necessária, parece-nos que a presença de uma banda de forte intensidade em 1035cm^{-1} e de uma outra de média intensidade em 1080cm^{-1} , nos dietil e etilenomercaptóis da benzofenona (5 e 7) poderá se constituir num método de identificação dos mercaptóis.

da benzofenona. A comparação dos dibenzilmercaptais (9 e 10) (Espectro nº 7, bandas B e C, pg.96) com o dibenzilo (3) o qual mostra a banda em 1070cm^{-1} (B) mais fraca do que a em 1035cm^{-1} (C), indica a ocorrência de um considerável aumento de intensidade da banda B. Semelhante alteração foi observada no espectro do dibenzildissulfeto(11) e é, portanto, característica do grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$.

Entretanto, maiores modificações na região de deformação de C-H no plano ocorrem quando o átomo de enxôfre é ligado diretamente ao anel aromático. A Tabela XVI mostra que a principal característica do espectro no I.V. dos difenilmercaptais (12 e 13), (Espectro nº 8, bandas A, B e C, pg.96) é a presença de uma terceira banda em aproximadamente 1090cm^{-1} (A) e de uma forte banda C deslocada para frequências menores (1020cm^{-1}). A banda B em 1070cm^{-1} , de média intensidade, assemelha-se às dos outros mercaptais. As mesmas modificações são observadas nos espectros do difenildissulfeto (14) e metilfenilsulfeto (15). Assim, podemos concluir que elas são características do grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$. O deslocamento para frequência menor e a intensificação da banda C é comprovada pelo espectro do benzilfenilsulfeto (16) (Espectro nº 9, banda C, pg. 97) que mostra duas bandas, uma fraca em 1030cm^{-1} e outra forte em 1025cm^{-1} que devem corresponder aos grupos benziltio e feniltio respectivamente.

TABELA XVI

Frequências de Deformação no plano de C-H do Anel Aromático
no Infra-Vermelho(cm^{-1}) de Alguns Mercaptais Aromáticos e
de Compostos Relacionados

Compostos	A	B	C
1 - ØCH_3		1090(Fr)	1040(Fr)
2 - $\text{Ø}_2\text{CH}_2$		1080(M)	1035(M)
3 - $\text{ØCH}_2\text{CH}_2\text{Ø}$		1070(Fr)	1035(M)
4 - $\text{ØCH}(\text{SEt})_2$		1070(M)	1030(M)
5 - $\text{Ø}_2\text{C}(\text{SEt})_2$		1080(M)	1035(F)
6 - $\text{ØCH} \begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$		1075(M)	1030(M)
7 - $\text{Ø}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$		1080(M)	1030(F)
8 - $\text{ØCH}_2\text{SEt}$		1070(M)	1030(M)
9 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\text{Ø})_2$		1070(M)	1030(M)
10 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ø})_2$		1070(M)	1030(M)
11 - $\text{ØCH}_2\text{SSCH}_2\text{Ø}$		1075(M)	1030(M)
12 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SØ})_2$	1090(M)	1065(M)	1020(FF)
13 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SØ})_2$	1090(F)	1070(M)	1020(F)
14 - ØSSØ	1080(Fr)	1070(Fr)	1020(F)
15 - ØSCH_3	1095(M)	1075(Fr)	1020(M)
16 - $\text{ØSCH}_2\text{Ø}$	1090(M)	1070(M)	1030sh(Fr) 1025(F)

Os espectros Raman dos compostos contendo os grupos $C_6H_5CHS_2$, $(C_6H_5)_2CS_2$, $C_6H_5CH_2S$ e C_6H_5S mostram, como os da maioria dos compostos aromáticos, uma banda intensa e polarizada em aproximadamente $1000cm^{-1}$, que é porém fraca e insignificante no I.V. A banda observada no I.V. em $1070cm^{-1}$ não aparece no espectro Raman, a em $1030cm^{-1}$ é presente e de intensidade média nos compostos contendo o átomo de enxôfre afastado do anel aromático, ou muito intensa quando o átomo de enxôfre é ligado ao anel. A banda observada no I.V. em $1090cm^{-1}$, característica do grupo C_6H_5S , aparece no espectro Raman como uma banda forte e polarizada em $1095cm^{-1}$.

b) Caracterização de Cadeias Alifáticas

Os modos de deformação de CH_3 e CH_2 , em presença de um ou dois átomos de enxôfre, acham-se descritos na literatura (vide pgs.19-26). O nosso interêsse dirigiu-se para as atribuições de frequência do wagging do CH_2 , rocking do CH_3 e deformação do $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$ na presença de dois átomos de enxôfre.

A Tabela XVII contém as frequências que podem ser atribuídas no wagging do CH_2 e ao rocking do CH_3 na vizinhança do átomo de enxôfre. Os dados demonstram que os modos de wagging do CH_2 em dietilmercaptais (1-4) e em dibenzilmercaptais (5-8) aparecem em 1265 e $1240cm^{-1}$, respectivamente. Estes resultados estão de acôrdo com os obtidos para o mesmo modo vibracional em outros compostos de enxôfre contendo grupos SC_2H_5 e $SCH_2C_6H_5$ (vide pgs.23 e 25). É digno de nota que o espectro do etilbenzilsulfeto (12) apresenta duas bandas, uma em $1265cm^{-1}$ e outra em $1235cm^{-1}$ (Espectro nº 6, bandas E e F, pg.95). Ambas as bandas são polarizadas no Raman e, em muitos casos, as suas intensidades são invertidas quan

do comparadas com as bandas no I.V.

TABELA XVII

Frequências de Wagging de CH_2 e Rocking do CH_3 nos
Espectros Infra-Vermelho e Raman de alguns Mercaptais
e de Compostos Relacionados

Compostos	CH_2 (wagging)		CH_3 (rocking)	
	I.V.	R	I.V.	R
1 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SEt})_2$	1265(F)	1265(M)	1060(F)	1055(F)
2 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SEt})_2$	1265(M)	1265(Fr)	1050(Fr)	1055(Fr)
			1110(F)	
			1150(M)	1155(Fr)
3 - $\text{CH}(\text{SEt})_2$	1265(F)	1270(Fr)	1050(Fr)	1055(M)
4 - $\text{C}(\text{SEt})_2$	1265(F)		1050(Fr)	1050(Fr)
5 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2$	1240(M)	1245(M)	1050(F)	
6 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2$	1245(M)	1240(Fr)	1110(F)	
			1150(M)	1155(M) ^b
7 - $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2^c$	1240(Fr)	1240(M)		
8 - $\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2$		1235(F)		
9 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2)_2$			1045(F)	
10 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SCH}_2)_2$			1110(Fr)	
			1155(M)	1155(M) ^b
11 - $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2^a$	1235(M)			
12 - CH_2SEt^a	1265(M)		1050(Fr)	
	1235(M)			
13 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}(\text{CH}_3)_2$			1050(Fr)	1060(M)
			1150(M)	

^aEspectro Raman não foi medido; ^bencoberta pela deformação de C-H no plano (vide pg.8); ^cpreparado pela hidrólise do α -clorobenzilsulfeto⁶⁴ (Experiência nº 32, pg.88).

A banda em 1050cm^{-1} (Tabela XVII), que aparece em todos os dietilmercaptais (1-4) pode ser atribuída, em analogia à atribuição dada no caso de outros compostos de enxôfre (vide pg.23) ao rocking do CH_3 em $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$. A presença desta banda em dibenzil e difenilmercaptais do acetaldeído (5 e 9) indica que ela também corresponde ao rocking de CH_3 em CH_3CHS_2 . É interessante ressaltar que neste último caso (5 e 9) ela é uma banda de forte intensidade, enquanto que no de dietilmercaptais (2-4) e no etilbenzilsulfeto (12) é de fraca intensidade (Espectro nº 8, banda D, pg.96 e Espectro nº 6, banda D, pg.95). A exceção constitui o dietilmercaptopal do acetaldeído (1) no qual esta banda é de forte intensidade devido à existência de ambos os grupos, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ e CH_3CHS_2 (Espectro nº 10, banda D, pg.97).

A Tabela XVII também mostra que a banda em 1050cm^{-1} não aparece nos espectros dos dibenzil e difenilmercaptóis da acetona (6 e 10) e portanto não corresponde ao rocking de CH_3 em $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2$. Verificamos, porém, que os espectros no I.V. dos mercaptóis da acetona (2, 6 e 10), contém uma banda de forte intensidade ao redor de 1110cm^{-1} e uma de média intensidade em aproximadamente 1150cm^{-1} (Espectro nº 7, bandas G e H, pg.96). Ambas as bandas podem ser atribuídas, em analogia à atribuição dada nos compostos contendo o grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ (vide pg.23), aos modos de rocking do CH_3 em $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2$. Entretanto como nos sulfetos e dissulfetos a banda em 1150cm^{-1} é descrita como intensa e a em 1110cm^{-1} como fraca ou às vezes omitida, podemos considerar esta última de forte intensidade, por nós encontrada em mercaptóis da acetona, como característica do grupo $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ligado a dois

átomos de enxôfre. Isso aliás é confirmado pelo espectro do diisopropilsulfeto (13), no qual a banda em 1150cm^{-1} é presente, mas a em 1110cm^{-1} ausente (Espectro nº 11, banda H, pg.98). Temos assim em mãos um método de identificação de qualquer mercaptol da acetona.

Notamos que de tôdas as frequências correspondentes aos modos de rocking de CH_3 no I. V., sòmente a de 1055cm^{-1} , nos dietilmercaptais (Tabela XVII, 1-4), característica do grupo $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, é observada no Raman. O mesmo modo de vibração em mercaptais do acetaldeído (5 e 9) e portanto correspondente ao grupo $\text{CH}_3\text{-CHS}_2$ é ausente no Raman. A banda em 1110cm^{-1} nos mercaptóis da acetona (2,6 e 10), característica do grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2$, é também ausente no Raman. É digno de nota que a banda em 1155cm^{-1} nos mesmos compostos é observada no Raman.

As frequências de deformação de C-H nos mercaptais encontram-se na Tabela XVIII. A presença de um duplete, ao redor de 1190 e 1175cm^{-1} , no espectro de I.V. do dietilmercaptol do acetaldeído (1) (Espectro nº 10, banda M, pg.97), confirma o resultado de Welti e Whittaker⁴⁸ (Capítulo I, pg.25). A atribuição de frequências aos modos de deformação de C-H nos dibenzil e difenilmercaptais do acetaldeído (2 e 3) foi por nós efetuada pela comparação dos espectros destes compostos com os dos mercaptóis correspondentes. Verificamos que os mencionados mercaptais se distinguem dos correspondentes mercaptóis por duas bandas, bem distanciadas, uma fraca ou média em aproximadamente 1260cm^{-1} e outra de média intensidade ao redor de 1180cm^{-1} (Espectro nº 12, bandas N e M, pg.98) e pareceu-nos razoável supor que ambas as bandas deve-

riam ser correspondentes à deformação de C-H.

Em analogia com os mercaptais do acetaldeído, atribuímos as frequências em 1240 e 1170cm^{-1} , de fraca e média intensidade respectivamente, aos modos de deformação de C-H no dietilmercaptopal do butiraldeído (4).

Foi bastante difícil localizar este modo vibracional nos mercaptais do benzaldeído (5,7 e 8). Suspeitamos, no caso do dietilmercaptopal do benzaldeído (5) de duas bandas, uma fraca em 1225cm^{-1} e outra de intensidade média em 1155cm^{-1} (Espectro nº 4, bandas N e M, pg.94) pois a primeira era ausente e a segunda de intensidade muito fraca no espectro do mercaptopal correspondente. Entretanto, a confirmação por deuteração nos pareceu necessária. A síntese do dietiltio-(fenil)-metano-d (6) foi por nós efetuada de acordo com o procedimento empregado por Seebach e col.⁶⁵ na preparação de um mercaptopal cíclico deuterado e que consistia na reação do sal, obtido a partir do dietilmercaptopal do benzaldeído e butil lítio, com água pesada (Exp.nº 33, pg.89). Como indica a Tabela XVIII as bandas em 1225 e 1155cm^{-1} acham-se ausentes no espectro do composto deuterado (6) que apresenta duas bandas novas em 945cm^{-1} e 885cm^{-1} (Espectro nº 13, bandas N e M, pg.99). Desta maneira ficou provada a atribuição das frequências de deformação de C-H às bandas em 1225 e 1155cm^{-1} . Parece-nos razoável admitir que as fracas bandas em 1230 e 1155cm^{-1} no difenilmercaptopal do benzaldeído (8), ausentes no mercaptopal correspondente da benzofenona sejam devidas aos modos de deformação de C-H. Como no dibenzilmercaptopal do benzaldeído (7) a banda de deformação em 1240cm^{-1} é encoberta pela de wagging do CH_2 , a banda em 1155cm^{-1} se-

ria a única característica da deformação de C-H.

Nos mercaptais dos benzaldeídos substituídos em posição para por grupos metila, metoxila e nitro (9-11) não verificamos sensíveis diferenças em relação aos do benzaldeído não substituído, pois observamos a existência de duas bandas em aproximadamente 1225 e 1155cm^{-1} . As bandas em 1155cm^{-1} são menos intensas nos mercaptais do anisaldeído e p-nitrobenzaldeído do que no benzaldeído, não havendo variação no caso do p-tolualdeído. Devemos porém ressaltar que a banda em 1225cm^{-1} nestes mercaptais de benzaldeídos substituídos não é característica do grupo C-H, devido à ocorrência nesta região de fracas absorções originadas das deformações de C-H no plano do anel aromático 1,4-dissubstituído^{3b,4e}

TABELA XVIII

Frequências de Deformação C-H(cm^{-1}) no Infra-Vermelho de Alguns Mercaptais Alifáticos e Aromáticos

Compostos	I.V.
1 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SEt})_2$	1190(F), 1175(F)
2 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1260(M), 1180(M)
3 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$	1260(Fr), 1180(M)
4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{SEt})_2$	1245sh(Fr), 1170(M)
5 - $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1225(Fr), 1155(M) ^b
6 - $\emptyset\text{CD}(\text{SEt})_2$	945(Fr), 885(F)
7 - $\emptyset\text{CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1240(M) ^a , 1155(Fr) ^b
8 - $\emptyset\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$	1230(Fr), 1155(Fr) ^b
9 - p- CH_3 - $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1225(Fr), 1155(M)
10 - p- CH_3O - $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1225(Fr), 1155(Fr)
11 - p- O_2N - $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1225(Fr), 1155(Fr)

^aencoberta pelo wagging do CH_2 (vide pg.25); ^bencoberta pela banda de deformação no plano de C-H do anel aromático (vide pg.8).

2) Discussão

A atribuição das frequências de wagging de C-H na vizinhança de dois átomos de enxôfre necessita ser discutida em detalhes. Tínhamos demonstrado que nos mercaptais de aldeídos aromáticos estas vibrações ocorrem em duas frequências bem distintas -1230 e 1150cm^{-1} , e que nos mercaptais do acetaldeído elas são deslocadas para frequências maiores -1260 e 1180cm^{-1} . No entanto, a exceção constitui o dietilmercaptal do acetaldeído que, de acôrdo com o que foi descrito na literatura⁴⁸ e por nós confirmado, mostra um duplete centralizado em 1185cm^{-1} . Esta divergência, porém, a nosso ver, pode ser explicada pelo fato que, no caso deste composto, o modo vibracional de deformação de C-H em frequência maior é provavelmente encoberto pelo wagging de CH_2 em SC_2H_5 que ocorre na mesma região (vide pg.23).

A existência de dois modos vibracionais de deformação de C-H, simétrico e assimétrico nos mercaptais pareceu-nos justificável levando-se em consideração que estes compostos apresentam, em um dos seus possíveis isômeros rotacionais, um plano de simetria (Esquema III). Assim, na deformação simétrica o átomo de hidrogênio se deslocaria no plano de simetria e na assimétrica perpendicularmente a este plano.

ESQUEMA IIIModos Vibracionais de Deformação C-H

sim.

assim.

→ = deslocamento do átomo no plano do papel;
 ⊕ e ⊖ = deslocamento do átomo perpendicularmente ao plano do papel, para fora e para dentro respectivamente.

As medidas do espectro Raman (Tabela XIX) nos indicaram qual dos dois modos de deformação é simétrico e qual o assimétrico. As bandas em frequências ao redor de 1180cm^{-1} nos mercaptais do acetaldeído (1-3), mostraram-se fracas ou mesmo não existentes e as correspondentes nos mercaptais do benzaldeído em 1160cm^{-1} (4-6) de intensidade média, mas não polarizadas. As bandas em frequências maiores em 1260 e 1230cm^{-1} em mercaptais alifáticos e aromáticos respectivamente, mostraram-se polarizadas. Em vista disso pode-se concluir que as bandas em frequências maiores correspondem à deformação simétrica do grupo C-H. O espectro Raman do dietilmercaptopal do acetaldeído (1) nos deu uma comprovação da existência do segundo modo de deformação de C-H em 1250cm^{-1} .

TABELA XIX

Frequências de Deformação C-H(cm^{-1}) no Raman
de Alguns Mercaptais Alifáticos e Aromáticos

Compostos	1ª	2ª
1 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SEt})_2$	1250sh	1190(Fr), 1180(Fr)
2 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1260sh	-
3 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$	1265(Fr)	-
4 - $\emptyset\text{CH}(\text{SEt})_2$	1230(M)	1160(M) ^a
5 - $\emptyset\text{CH}(\text{SCH}_2\emptyset)_2$	1240(M) ^b	1160(M) ^a
6 - $\emptyset\text{CH}(\text{S}\emptyset)_2$	1230(Fr)	1165(M) ^a

^aencoberta pela banda de deformação no plano de C-H do anel aromático (vide pg. 8); ^bencoberta pelo wagging do CH_2 (vide pg. 25).

As frequências mais elevadas das deformações simétricas são provavelmente devidas à interação entre o átomo de hidrogênio, que se desloca no plano de simetria, e os átomos de enxôfre. Esta interação ocorre em menor intensidade na deformação assimétrica, resultando assim uma diferença energética considerável que justifica uma diferença de ca. 80cm^{-1} entre os dois modos de deformação. Se bem que tanto os mercaptais de aldeídos alifáticos como aromáticos apresentem no espectro do I.V. ambos os modos de deformação de C-H observa-se (Tabela XX) um deslocamento para frequências menores de cerca de 25cm^{-1} , de deformações simétricas e assimétricas, ao se passar de mercaptais alifáticos (1) para os aromáticos (2). Semelhante deslocamento verifica-

mos no dietilmercaptal do cloral (3) (Espectro nº 14, bandas N e M, pg.99) no qual as duas bandas correspondentes à deformação de C-H aparecem em 1225cm^{-1} e como um duplete em $1160-1140\text{cm}^{-1}$.

TABELA XX

Valores de Frequências (cm^{-1} no Infra-Vermelho de
Modos de Deformação de C-H

Compostos	I.V.
1 - $\text{H}_3\text{CCH}(\text{SR})_2$	1260-50(M-Fr); 1190-80(M)
2 - $\text{ØCH}(\text{SR})_2$	1240-30(Fr) ; 1160-50(M)
3 - $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{SEt})_2$	1225(M) ; 1160-40(Fr)
4 - $\text{H}_3\text{CCH}(\text{OEt})_2$	1390(F) ²
5 - $\text{ØCH}(\text{OEt})_2$	1375(M); 1350(M); 1335(M)
6 - $\text{ØCD}(\text{OEt})_2$	970(F); 930(Fr); 895(Fr)

M-Fr = média ou fraca

É provável que em ambos os casos o deslocamento para menores frequências seja devido ao efeito de massa.

Pareceu-nos interessante comparar as atribuições das bandas de deformação de C-H em mercaptais com as de acetais² (vide pg.12). Verificamos que, da mesma forma como nos mercaptais, há um deslocamento para frequências menores e que a diferença é da mesma ordem de grandeza (ca.de 30cm^{-1}) ao se passar de acetais de aldeídos alifáticos (4) para os de aldeídos aromáticos (5).

Devido ao fato que no caso de acetais foi encontrada apenas uma banda de deformação de C-H², determinamos o es-

pectro do dietilacetal do benzaldeído que foi por nós preparado (Exp.nº 34, pg.90). Notamos a presença de três bandas de média intensidade em 1375 , 1352 e 1335cm^{-1} e provamos que elas são devidas à vibração de deformação de C-H, quando o espectro do acetal correspondente deuterado (6) por nós preparado (Exp.nº 35, pg.90) demonstrou a ausência destas bandas e o aparecimento de três novas em 970 , 930 e 895cm^{-1} (Espectro nº 15, triplete T, pg.100 e Espectro nº 16, pg.100).

A pequena diferença em frequência entre os modos de deformação de C-H em acetais ($25-40\text{cm}^{-1}$) é provavelmente devida ao menor volume dos átomos de oxigênio em comparação com os de enxôfre, resultando em menor interação no decorrer da deformação simétrica. Comparando-se o valor para deformação de C-H em isobutano (vide pg.7) com o correspondente para o acetal (4), verifica-se que há um deslocamento da deformação de C-H para frequências maiores de $\text{ca. } 50\text{cm}^{-1}$ ao se passar de hidrocarboneto para o acetal. Entretanto, nós observamos, agora, que no caso de mercaptais ocorre um deslocamento para frequências menores em relação com as de hidrocarbonetos. Enquanto que os deslocamentos para frequências maiores no caso de acetais se justificam pela eletronegatividade de dois átomos de oxigênio, os para frequências menores, no caso de mercaptais, devem ser provenientes do efeito de massa de dois átomos de enxôfre, ou melhor, do aumento de raios atômicos ao se passar de átomos de carbono para os de enxôfre. Bellamy⁶⁶ sugere para o caso de deformação de CH_3 em CH_3X que tal aumento de raios atômicos do átomo X diminui as forças repulsivas entre os hidrogênios e o átomo

X não ligados entre si.

Se a comparação da deformação de C-H em $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ com a de C-H em $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ ou com a de C-H em $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$ envolve a diferença em eletronegatividade ou em raios atômicos respectivamente, a comparação da deformação de C-H em $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ com a de C-H em $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$ envolve ambos os fatores. Esta deve ser a causa da grande diferença em frequências dêste modo vibracional entre acetais (4 e 5) e mercaptais (1 e 2).

Achamos de interesse comparar as frequências de deformação de C-H ligado aos átomos de enxôfre com as de C-H ligado aos átomos de cloro, pois nêste caso seria envolvida apenas a diferença em eletronegatividade e a diferença em frequência não deveria ser grande. Na Tabela XXI reunimos os valores de frequências de C-H em sulfêto (1), mercaptais (2 e 3) e ortotioformiato (4) ao lado dos valores nos cloretos correspondentes (5-8). As bandas no ortotioformiato de etila foram identificadas pela comparação do espectro dêste composto com o do ortotioacetato de etila por nós preparado (Exp.nº 36, pg.91), enquanto que os valores para compostos clorados são da literatura⁶⁸⁻⁷⁰

TABELA XXI

Frequências de Deformação C-H (cm⁻¹) no Infra-Vermelho de Alguns Compostos de Enxôfre e de Cloro Análogos

Compostos	Frequências	Valores médios	Compostos	Frequências	Valores médios
1) (CH ₃) ₂ CHSCH(CH ₃) ₂	1260sh(Fr), 1240(F)	1250	5) (H ₃ C) ₂ CHCl	1260(F) ^{67a}	1260
2) CH ₃ CH(SCH ₂ Ø) ₂	1260(M), 1180(M)	1225	6) CH ₃ CHCl ₂	1280(F), 1230(FF) ⁶⁸	1255
3) ØCH(SC ₂ H ₅) ₂	1225(Fr), 1155(M)	1190	7) ØCHCl ₂	1255(F), 1195(F) ⁶⁹	1225
4) CH(SC ₂ H ₅) ₃	1175(Fr), 1145(Fr)	1160	8) CHCl ₃	1210(F) ⁷⁰	1210

A Tabela XXI indica que os valores médios de frequências do sulfeto (1) e do monoclouro derivado (5) diferem em apenas 10cm^{-1} . Ficamos surpresos com tão pequena diferença, uma vez que foi encontrada por Sheppard⁴⁴ (vide pg.21) a diferença de 35cm^{-1} entre a deformação simétrica de CH_3 em CH_3Cl e de CH_3 em CH_3S . Entretanto, passando-se do mercaptal alifático (2) ou aromático (3) para os correspondentes dicloroderivados (6 e 7) há um deslocamento para frequências maiores de ca. 30cm^{-1} . É digno de nota que um deslocamento de 50cm^{-1} para frequências maiores resulta ao se passar de ortotioformiato (4), para o cloroformio (8).

Entretanto, quando comparamos as frequências de deformação no plano de C-H do anel benzênico nos sulfetos ou mercaptais aromáticos com as de compostos clorados correspondentes, verificamos que elas são praticamente as mesmas. A Tabela XXII indica que o clorobenzeno (1), em analogia aos compostos contendo o grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}$ (Vide XVI, pg.52) apresenta um conjunto de três bandas (A,B e C) em 1080, 1070 e 1020cm^{-1} . Os compostos nos quais os átomos de cloro não estão ligados diretamente ao anel aromático (2-4) mostram, semelhantemente aos compostos que contém o benziltio-grupo e aos mercaptais de benzaldeído e benzofenona, apenas duas bandas em 1075 e 1035cm^{-1} (B e C) (vide Tabela XVI, pg.52).

TABELA XXII

Frequências de Deformação C-H no Plano do Anel no
Infra-Vermelho(cm^{-1}) de Alguns Cloretos e Dicloretos

Compostos	A	B	C
1 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1080(M)	1070(Fr)	1020(M)
2 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$		1075(Fr)	1035(Fr)
3 - $\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$		1075(M)	1035(M)
4 - $\text{C}_6\text{H}_2\text{CCl}_2$		1075(Fr) ^{67b}	1035(Fr) ^{67b}

Não podemos deixar de mencionar que Josien e Lebas⁵¹ encontraram também frequências análogas na região de $1610\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ dos espectros do clorobenzeno e benzenotiol.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

A - Aparelhos

Os espectros no Infra-Vermelho foram registrados em dois tipos de instrumentos Perkin-Elmer, a saber: um modelo 221 com prisma de cloreto de sódio e outro 337 munido com grade de difração. No primeiro aparelho foram obtidos os espectros quantitativos e no segundo, os qualitativos.

Os espectros quantitativos foram determinados em solução de tetracloreto de carbono, empregando-se uma cela, com janelas de cloreto de sódio, de 0,1mm de espessura. Os espectros qualitativos de substâncias líquidas foram determinados em filme, empregando-se pastilhas de cloreto de sódio e, em alguns casos, de brometo de potássio. Os espectros qualitativos de substâncias sólidas foram determinados por meio de pastilhas de brometo de potássio na proporção aproximada de 1mg de substância para 200mg de KBr.

Os espectros Raman de amostras líquidas e sólidas foram registrados usando-se um espectrômetro (Raman-Laser) Yarrell-Ash modelo 25-300, usando-se a linha excitante de $4880\text{\AA}$, obtida de um laser argônio-criptônio.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear foram registrados pelo emprêgo de um instrumento Perkin-Elmer modelo R-10, operando na frequência de 60MHz.

As análises cromatográficas foram realizadas por meio de um modelo C.G., equipado com um detector de condutividade térmica. O aparelho era munido de um programador linear

de temperatura. O gás de arraste era hidrogênio.

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

A maior parte das análises elementares foi efetuada no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

B - Descrição das Medidas dos Espectros no Infra-Vermelho

1) Condições de Operação

Modêlo 221: a) tempo de desenvolvimento do espectro: 32 minutos; b) supressão: 4; c) expansão da escala: 1 x; d) resolução: atenuador de velocidade - 11, ganho do amplificador - 4; programação da fenda - 927; e) fonte de energia: 0,3 Amp ; f) energia relativa: 0,8.

A região do espectro registrada foi de $1 - 15\mu$ ($10000 - 650\text{cm}^{-1}$), sendo a escala linear em comprimento de onda. Logo após a introdução da cela, contendo uma solução da substância a ser determinada em tetracloreto de carbono, numa concentração de aproximadamente $0,15\text{g}/\text{cm}^3$ (0,4-1,0M), acertava-se com o auxílio dos controles apropriados do aparelho o zero % e aproximadamente o 100% de transmitância. Em seguida fazia-se o registro do espectro.

Modêlo 337: a) fenda - normal (N); b) ganho e balanço - ajustados para esta fenda; c) tempo de desenvolvimento do espectro - 48 minutos.

As regiões registradas foram de $2,5 - 8,3\mu$ ($4000 - 1200\text{cm}^{-1}$) e de $7,5 - 25$ ($1333 - 400\text{cm}^{-1}$), sendo a

escala linear em número de onda.

2) Medidas de Frequência

Os espectros obtidos nos modelos 221 e 337 foram calibrados pelo emprêgo de um filme de poliestireno.

As frequências foram medidas por leitura direta dos espectros obtidos em ambos os aparelhos. Os valores apresentados no trabalho são os que foram obtidos no modelo 337. Neste a exatidão em cada medida de frequência está relacionada com um erro (especificado para este aparelho) de $\pm 6\text{cm}^{-1}$ ($\pm 0,12\mu$) no intervalo de $4000-1200\text{cm}^{-1}$ ($2,5-8,3\mu$) e de $\pm 2\text{cm}^{-1}$ no intervalo de $1333-400\text{cm}^{-1}$ ($7,5-25\mu$).

3) Avaliação das Intensidades de Absorção

Duas maneiras distintas foram adotadas para a avaliação das intensidades de bandas ocorrentes nas diferentes regiões do espectro dos compostos estudados.

a) Regiões sem interferência do solvente (CCl_4) - Para as bandas das regiões em que não havia absorção do solvente foi medida a porcentagem de transmitância (I/I_0), que foi transformada posteriormente no valor de absorbância correspondente pelo emprêgo de uma tabela de conversão (Transmissão-Absorbância). Substituindo-se o valor da absorbância assim obtido na equação da lei de Beer (1) obteve-se a absorptividade de cada banda.

$$\epsilon = \frac{M \cdot A}{C \cdot l} \quad (1) \quad \text{onde } A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

sendo: M - peso molecular da substância; A - absorbância;

C - concentração da substância em tetracloreto de carbono (g/ml); l - espessura da cela (mm); T - transmitância (%); I e I_0 - intensidade da luz transmitida e incidente respectivamente.

A porcentagem de transmitância (I/I_0) foi medida pelo emprêgo do método da linha base^{5a}. Este consiste no seguinte: traça-se uma linha reta tangente aos dois bordos da banda (P_1 e P_2) e uma outra (r), perpendicular ao eixo das frequências que passa pelo máximo de absorção correspondente à frequência (Figura 1). Desta maneira determina-se as alturas P e P_0 e o quociente (P/P_0) que multiplicado por 100 corresponde à porcentagem de transmitância.

FIGURA 1

Determinação da Transmitância e Absorbância
pelo "Método da Linha Base"

As intensidades foram finalmente avaliadas adotando-se o seguinte critério: 1 - 20 (Fraca); 20 - 40 (Média); 40 - 55 (For

te); >55 (Muito Forte). Os valores de absorptividade calculados para os compostos estudados encontram-se dentro do intervalo de $0,1 - 0,7 \times 10^4$ ou $10 - 70 \times 10^2$.

b) Regiões com interferência do solvente (CCl_4) - No caso de bandas ocorrentes nas regiões em que havia absorção do solvente ($1620-1480\text{cm}^{-1}$, $1290-1200\text{cm}^{-1}$ e $1020-950\text{cm}^{-1}$) não foram feitas as determinações quantitativas. As intensidades das referidas bandas foram avaliadas através dos espectros em filme ou em pastilha, tomando-se por base de comparação as bandas no mesmo espectro cujas intensidades tinham sido determinadas quantitativamente. O critério adotado foi o mesmo do apresentado anteriormente (item a).

C - Medidas no Raman

O erro na leitura da frequência foi estimado em $\pm 2\text{cm}^{-1}$. Os valores das medidas de intensidade são relativos, e foram avaliados em relação à banda mais forte do espectro. As medidas de polarização foram efetuadas em relação a um fator de polarização $\rho = 0,7$. Foram consideradas polarizadas todas as bandas que apresentavam um $\rho < 0,7$ e não polarizadas, as de $\rho \approx 0,7$.

D - Sínteses de Mercaptais, Ortotioésteres e Acetais

Descrição dos procedimentos gerais empregados nas preparações de mercaptais e mercaptóis

Procedimento A^{55,56,71,72}

Uma mistura de quantidades estequiométricas de tiol e aldeído, na proporção molar de 2:1, foi saturada com gás clorídrico seco, sob resfriamento. Em alguns casos empregou-se como solvente o ácido acético glacial, e em vários casos cloreto de zinco anidro. Depois de voltar à temperatura ambiente, a mistura de reação foi deixada em repouso por uma noite. Posteriormente o balão de reação foi guardado durante 24 horas num dessecador a vácuo, contendo hidróxido de potássio. Após este período o produto foi jogado em água gelada, extraído 3 vezes com éter etílico, lavado algumas vezes com água gelada e em seguida seco sob sulfato de sódio anidro. Após a destilação do éter o produto bruto era fracionado no vácuo ou recristalizado de um solvente apropriado.

Procedimento B

Num balão de reação efetuou-se uma mistura do composto carbonílico e de ortotioéster na proporção molar de 2:1, na presença de uma ou duas gotas de ácido sulfúrico concentrado. No caso de um reagente sólido, empregou-se o excesso do outro reagente. A mistura da reação foi aquecida em banho de óleo a 80°C durante 6 horas, em atmosfera de nitrogênio, em seguida jogada em água e gelo e neutralizada com uma solu-

ção de carbonato de sódio (3%). O produto separado foi extraído com éter, lavado algumas vezes com água gelada, seco sob sulfato de sódio e evaporado. O resíduo do éter foi submetido à destilação no vácuo ou recristalizado de um solvente apropriado.

Experiência nº 1

Síntese do dietilmercaptopal do acetaldeído (Procedimento A)

Partindo-se de 2,3g (0,052 moles) de acetaldeído (Eastman-Kodak, P.E. 20°C/760mmHg) e de 6,4g (0,10 moles) de etanotiol (Eastman-Kodak, P.E. 34,5-35,5°C), foram obtidos 5,0g (63,4%) de um líquido de P.E. 55-6°C/11mmHg (lit.⁷³ P.E. 73°C/19mmHg)

Análise:

Calculado para $C_6H_{14}S_2$: S = 42,66%

Encontrado : S = 42,36%

Experiência nº 2

Síntese do dibenzilmercaptopal do acetaldeído (Procedimento A)

Partindo-se de 2,0g (0,045 moles) de acetaldeído e de 11,2g (0,090 moles) de α -toluenotiol (Eastman-Kodak P.E. 115-117°C/5mmHg) foram obtidos 7,0g (56,1%) de um líquido de P.E. 178-9°C/1mmHg (lit.⁷⁴ P.E. 200-5°C/5mmHg)

Análise:

Calculado para $C_{16}H_{18}S_2$: S = 26,35%

Encontrado : S = 26,40%

Experiência nº 3

Síntese do difenilmercaptopal do acetaldeído (Procedimento A)

10,0g (0,031 moles) de tiofenol (Eastman - Kodak, P.E. 62-3°C/15mmHg) e 2,0g (0,045 moles) de acetaldeído forneceram 6,0g (53,5%) de um líquido de P.E. 165 - 7°C/1mmHg (Lit.⁷⁵ 166-71°C/1,2mmHg).

Experiência nº 4

Síntese do dietilmercaptopal do butiraldeído (Procedimento A)

Partindo-se de 3,0g (0,041 moles) de butiraldeído (Eastman-Kodak, P.E. 74-75°C) e de 5,2g (0,083 moles) de etanotiol foram obtidos 5,3g (70,7%) de um líquido de P.E. 77°C/10mmHg (lit.⁷⁵ 107-9°C/23mmHg).

Análise:

Calculado para $C_8H_{18}S_2$: S = 17,97%

Encontrado : S = 17,68%

Experiência nº 5

Síntese do dietilmercaptopal do benzaldeído (Procedimento A)

3,0g (0,028 moles) de benzaldeído (Eastman-Kodak , P.E. 75-6°C/16mmHg) e 3,5g (0,056 moles) de etanotiol forneceram 3,0g (50,0%) de um líquido de P.E. 129 - 30°C/4mmHg (lit.⁷⁶ 129°C/3mmHg).

Experiência nº 6Síntese do difenilmercaptal do benzaldeído (Procedimento A)

Partindo-se de 1,9g (0,018 moles) de benzaldeído e de 4,2g(0,037 moles) de tiofenol na presença de 0,15g (0,0011 moles) de cloreto de zinco anidro, foram obtidas 4,2g (75,9%) de um sólido de P.F. 48,5-51,0°C (recristaliza do de etanol) (lit.⁷⁷ 48,5-51,0°C).

Experiência nº 7Síntese do etilenomercaptal do benzaldeído

1) Etilenotiol⁷⁸. a) Brometo de etileno bis-isotiturônio-Foi aquecida, sob refluxo, uma mistura de 38,0g (0,49 moles) de tiouréia (Eastman-Kodak P.F. 174-6°C), 46,5g(0,24 moles) de brometo de etileno (Eastman-Kodak, P.F. 9-10°C) e 25cm³ de água. Depois de 2 horas, tendo desaparecido a linha de separação entre as duas camadas líquidas, deixou-se esfriar, pelo que se formou um produto sólido. Este foi filtrado, lavado com uma mistura de álcool metílico-gêlo moído e depois seco. Foram obtidas 75,0g(87,1%) do brometo de etileno bis-isotiturônio de P.F. 223-5°C (com decomposição) (lit.⁷⁸ 225-7°C).

b) Hidrólise do sal de isotiturônio - Foi aquecida sob refluxo durante duas horas, uma mistura de 40,0g (0,12 moles) de brometo de etileno bis-isotiturônio e 100,0g (1,78 moles) de hidróxido de potássio em 210cm³ de água. Em seguida adicionou-se ácido sulfúrico diluído (10%) e destilou-se o óleo obtido com vapor, em atmosfera de nitrogênio. O destilado foi extraído com éter, seco com cloreto de cálcio e destila

do. Foram obtidas 6,0g (54,2%) do etilenotiol de P.E. 45°C/13mmHg (lit.⁷⁹ 46-7°C/16mmHg). Tanto o extrato etéreo quanto o produto bruto foram destilados em atmosfera de nitrogênio.

2) Reação do etilenotiol com benzaldeído (Procedimento A) - Partindo-se de 1,5g (0,016 moles) de etilenotiol e de 1,7g (0,016 moles) de benzaldeído em 0,7cm³ de ácido acético glacial, foram obtidas 1,95g (66,8%) do etilenomercaptal do benzaldeído de P.E. 129-30°C/1,5mmHg (lit.⁸⁰ P.F. 29°C).

Análise:

Calculado para C₉H₁₀S₂ : C = 59,34% H = 5,48%

Encontrado : C = 59,77% H = 5,46%

Experiência nº 8

Síntese do dietilmercaptal do p-tolualdeído (Procedimento A)

4,8g (0,039 moles) de p-tolualdeído (Eastman-Kodak, P.E. 78-80°C/9mmHg) e 5,0g (0,080 moles) de etanotiol forneceram 5,5g (62,3%) de um líquido de P.E. 115-20°C/ 0,5mmHg (lit.⁸¹ 125-30°C/0,35mmHg).

Experiência nº 9

Síntese do dietilmercaptal do p-anisaldeído (Procedimento A)

Partindo-se de 4,4g (0,032 moles) de p-anisaldeído (Eastman-Kodak P.F. 0-1°C) e de 4,0g (0,064 moles) de etanotiol, foram obtidas 3,6g(46,2%) de um líquido de P.E.152°C/0,8mmHg(lit.⁸² 132°C/1mmHg), que ao resfriar se solidificava, apresentando após a recristalização do metanol um P.F. 42-3°C.

Análise:

Calculado para $C_{12}H_{19}S_2O$: S = 26,08%

Encontrado : S = 26,08%

Experiência nº 10

Síntese do dietilmercaptol do p-nitrobenzaldeído (Procedimento A)

3,0g (0,020 moles) de p-nitrobenzaldeído (B. D. H. P.F. 105-107°C) e 2,9g (0,047 moles) de etanotiol, forneceram 3,2g (62,6%) de um líquido de P.E. 157°C / 0,3 mmHg (lit.⁸¹ 173-6°/1,0mmHg).

Análise:

Calculado para $C_{11}H_{16}S_2NO_2$: S = 24,90%

Encontrado : S = 25,15%

Experiência nº 11

Síntese do dietilmercaptol da acetona (Procedimento A)

Partindo-se de 3,0g (0,051 moles) de acetona (Fisher Scientific Company P.E. 56,1°C) e de 6,4g (0,10 moles) de etanotiol, foram obtidas 5,2g (60,7%) de um líquido de P.E. 72-3°C/12mmHg (lit.⁸³ 75°C/12mmHg).

Experiência nº 12

Síntese do dibenzilmercaptol da acetona (Procedimento A)

1,6g (0,028 moles) de acetona e 6,9g (0,056 moles) de α -toluenotiol forneceram 0,8g (10,0%) de um líquido de

P.E. 185-9°C/2mmHg (lit.⁷⁴ 195°C/5mmHg).

Experiência nº 13

Síntese do difenilmercaptol da acetona (Procedimento A)

Partindo-se de 3,8g (0,034 moles) de tiazfenol e de 1,0 (0,017 moles) de acetona foram obtidas 1,0g (22,3%) de um sólido que recristalizado de éter de petróleo (P.E. 30-50°C) fundiu a 50,5-51,5°C (lit.⁵⁶ P.F. 56°C)

Experiência nº 14

Síntese do dietilmercaptol da benzofenona (Procedimento A)

Efetou-se a mistura de 4,2g (0,023 moles) de benzofenona (B.D.H. 47-48°C) dissolvida em 12,5g (0,21 moles) de ácido acético glacial, com 3,2g (0,052 moles) de etanotiol. A esta mistura adicionaram-se 2,5g (0,018 moles) de cloreto de zinco anidro. Saturou-se com gás clorídrico seco, sob resfriamento, obtendo-se 1,5g (22,6%) de um líquido de P.E. 170°C/1mmHg (lit.⁸¹ 165-171°C/0,7-0,9mmHg).

Experiência nº 15

Síntese do dibenzilmercaptol da benzofenona (Procedimento A)

A mistura de 3,0g (0,016 moles) de benzofenona dissolvida em ácido acético glacial e de 4,2g (0,034 moles) de α -toluenotiol adicionaram-se 0,3g de cloreto de zinco anidro. Saturou-se com gás clorídrico seco, sob resfriamento, obtendo-se 4,3g (63,4%) de um sólido de P.F. 148,5-150,5°C (re

crystalizado de etanol) (lit.⁷² P.F. 144°C).

Análise:

Calculado para $C_{21}H_{20}S_2$: C = 78,65% H = 5,82%

Encontrado : C = 78,67% H = 5,87%

Experiência nº 16

Síntese do difenilmercaptol da benzofenona⁵⁵

Misturaram-se 1,0g (0,055 moles) de benzofenona, 1,2g (0,11 moles) de tiofenol e 0,15g de cloreto de zinco anidro. Através desta mistura fez-se passar uma corrente de gás clorídrico seco durante 5 minutos à temperatura de 50-60°C. Foram obtidas 2,5g (81,1%) de um sólido de P.F. 140,0-141,5°C (recristalizado de acetona) (lit.⁵⁵ 139°C).

Experiência nº 17

Síntese do etilenomercaptol da benzofenona⁸⁰

Efetuuou-se a reação de 1,1g (0,012 moles) de etilenotiol com 2,14g (0,012 moles) de benzofenona, em presença de 0,2g de cloreto de zinco anidro, passando-se gás clorídrico seco a 50°C. Foram obtidas 1,3g (42,7%) de um sólido de P.F. 105,5-106,5°C (recristalizado de etanol absoluto) (lit.⁸⁰ P.F. 106°C).

Experiência nº 18

Síntese do dietilmercaptol do benzaldeído

a) Ortotioformiato de etila⁸⁴ -Efetuuou-se a mistura de 40,0g

(0,65 moles) de etanotiol com 24,0g (0,32 moles) de formiato de etila (Carlo Erba, P.E.54-6°C) e saturou-se, sob resfriamento, com gás clorídrico sêco. Depois de voltar a mistura da reação à temperatura ambiente, foi deixada em repouso por algumas horas. Em seguida, o produto foi jogado em água gelada, extraído três vezes com éter etílico, este lavado com água gelada e sêco sob cloreto de cálcio anidro. Após a evaporação do éter e destilação no vácuo do produto bruto, obtiveram-se 30,0g (71,2%) de um líquido de P.E. 119-20°C/12mmHg (lit.⁸⁴ 119°C/12mmHg). b) 1ª Reação do benzaldeído com ortotioformiato de etila (Procedimento B) - Partindo-se de 3,2g (0,030 moles) de benzaldeído e de 3,0g (0,015g) moles de ortotioformiato de etila foram obtidas 2,3g (71,9%) do dietilmercaptopal do benzaldeído de P.E. 129-30°C/3mmHg (lit.⁷⁶ 129°C/3mmHg). c) 2ª Reação do benzaldeído com ortotioformiato de etila - Misturaram-se sob resfriamento, 1,6g (0,015 moles) de benzaldeído com 3,0g (0,015 moles) de ortotioformiato de etila, e 1,48g (0,015 moles) de ácido sulfúrico concentrado. A mistura de reação foi deixada à temperatura ambiente, durante 48 horas. Após este período jogou-se o produto bruto em água gelada, neutralizou-se com uma solução de hidróxido de sódio 10% e extraiu-se com éter. O extrato etéreo foi sêco com sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do éter e destilação do produto bruto no vácuo, foram obtidas 2,1g (65,6%) do dietilmercaptopal do benzaldeído de P.E. 129°C/4mmHg (lit.⁷⁶ 129°C/3mmHg).

Experiência nº 19

Síntese do dibenzilmercaptopal do benzaldeído

a) Ortotioformiato de benzila⁸⁴ - Partindo-se de 1,2g (0,16 moles) de formiato de etila e de 4,0g (0,32 moles) de α -toluenotiol foram obtidas 3,0g (78,5%) de um sólido de P.F. 101,5-103,0°C (recristalizado de metanol) (lit.⁸⁵ P.F. 98-102,5°C. b) Reação do ortotioformiato de benzila com benzaldeído (Procedimento B) - Partindo-se de 1,4g (0,0039 moles) de ortotioformiato de benzila e de 6,0g (0,057 moles) de benzaldeído foram obtidas 0,8g (59,9%) do dibenzilmercaptopal do benzaldeído de P.F. 60-2°C (recristalizado de etanol absoluto) (lit.⁶⁴ 62-3°C).

Experiência nº 20

Tentativa de Obtenção do Difenilmercaptopal do benzaldeído

a) Ortotioformiato de fenila⁸⁴ - Partindo-se de 2,7g (0,36 moles) de formiato de etila e de 8,0g (0,72 moles) de tiofenol foram obtidas 2,0g (58,8%) de um sólido de P.F. 39-41°C (recristalizado em éter de petróleo, P.E. 30-50°C) (lit.⁸⁶ P.F. 39,5°C). b) Reação do ortotioformiato de fenila com benzaldeído (Procedimento B) - 5,0g (0,047 moles) de benzaldeído e 1,6g (0,0047 moles) de ortotioformiato de fenila renderam após a destilação do benzaldeído que não reagiu, um sólido impuro que se transformava em óleo, depois de tentativas de recristalização de vários solventes (etanol absoluto, éter de petróleo 30-50°C, benzeno, acetona.)

Experiência nº 21

Síntese do dietilmercaptopal do p-anisalaldeído (Procedimento B)

Partindo-se de 4,5g (0,033 moles) de p-anisalaldeído e de 3,2g (0,016 moles) de ortotioformiato de etila, foram obtidas 3,0g (75,4%) de um líquido de P.E. 145 - 6°C / 0,25 mmHg (lit.⁸² 132°C/1mmHg).

Experiência nº 22

Síntese do dietilmercaptol do p-nitrobenzalaldeído (Procedimento B)

6,0g (0,031 moles) do ortotioformiato de etila e de 9,2g (0,061 moles) do p-nitrobenzalaldeído, forneceram 5,2g (66,0%) de um líquido de P.E. 160°C / 0,35 mmHg (lit.⁸¹ 173-6°C/1,0 mmHg).

Experiência nº 23

Síntese do dietilmercaptol da acetona (Procedimento B)

A partir de 4,3g (0,074 moles) de acetona e de 7,0g (0,036 moles) de ortotioformiato de etila foram obtidas 3,7g (62,0%) de um líquido de P.E. 73-4°C / 12 mmHg (lit.⁸³ 75°C/12 mmHg).

Experiência nº 24

Síntese do dietilmercaptol da acetofenona (Procedimento B)

3,7g (0,031 moles) de acetofenona e 2,5g (0,013 moles) de ortotioformiato de etila, forneceram após a destilação no alto vácuo (0,15 mmHg, temp. do banho 135°C) 0,2g (2,9%) de um líquido (lit.⁸⁷ P.E. 100-5°C/0,25 mmHg). No claisen so

brou um óleo não destilável que se transformou em resina ao resfriar.

Análise:

Calculado para $C_{12}H_{18}S_2$: S = 28,31%

Encontrado : S = 28,01%

Experiência nº 25

Tentativa de obtenção do dietilmercaptol da benzofenona(Procedimento B)

Fizeram-se reagir 7,6g (0,042 moles) de benzofenona (Eastman-Kodak, P.F. 47-8°C) com 4,2g (0,021 moles) de ortotioformiato de etila (P.E. 119-20°C/12mmHg). Pela destilação fracionada do produto bruto foram obtidas duas frações: 1ª) 3,8g de um líquido de P.E. 102-5°C/3mmHg, cujo espectro no I.V. mostrou-se idêntico ao do ortotioformiato de etila. 2ª) 7,2g de um líquido de P.E. 130°C/2mmHg que solidificou posteriormente (P.F. 42-7°C; P.F. de mistura com a benzofenona de partida 42-7°C).

Experiência nº 26

Reação do cloral com etanotiol 58

Misturaram-se 3,0g (0,020 moles) de cloral (Eastman-Kodak P.E. 97-8°C), 2,5g (0,040 moles) de etanotiol e 2,0g (0,021 moles) de ácido sulfúrico concentrado. A mistura de reação foi resfriada (reação exotérmica) e posteriormente deixada em repouso à temperatura ambiente por 2 dias. A destilação no vácuo forneceu duas frações: 1ª) 1,4g de um lí-

quido de P.E. $75-6^{\circ}\text{C}/12\text{mmHg}$. 2ª) 2,6g de um líquido de P.E. $136^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$. O espectro no I.V. da 1ª fração mostrou a presença de uma intensa banda de $-\text{OH}$ (3600cm^{-1}). O espectro de R.M.N. da 2ª fração mostrou os seguintes sinais (τ): um singlete em 5.70ppm; um quadriplete em 7.15ppm e um triplete em 8.70ppm sendo a relação das áreas integradas 1:4:6, correspondendo a um grupo CH , 2 grupos CH_2 e 2 grupos CH_3 respectivamente, (Espectro nº 17, pg.101).

Análise da 2ª fração:

Calculado para

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2\text{Cl}_3$: C-28,38% H-4,34% S-25,24% Cl-41,90%

Encontrado : C-29,70% H-4,54% S-26,32% Cl-39,43%

Rendimento do dietilmercaptopal do cloral impuro: 50,6%

Experiência nº 27

1ª Reação de cloral com ortotioformiato de etila (Procedimento B)

Partindo-se de 4,6g (0,031 moles) de cloral e de 3,0g (0,025 moles) de ortotioformiato de etila foram obtidas 3,6g de um líquido de P.E. $138,5^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$.

Análise:

Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2\text{Cl}_3$: S = 25,24%

Encontrado : S = 26,32%

Rendimento do dietilmercaptopal do cloral impuro: 91,0%

O espectro no I.V. deste composto mostrou-se idêntico ao do produto obtido na experiência anterior.

Experiência nº 28

2ª Reação de cloral com ortotioformiato de etila (Procedimento B)

Partindo-se de 2,3g (0,016 moles) de cloral e de 3,0g (0,016 moles) de ortotioformiato de etila foram obtidas, usando-se um tempo de reação de 2h., 0,4g de um líquido de P.E. 75°C/12mmHg e 0,2g de um líquido de P.E. 138°C/11mmHg.

Análise da 2ª fração:

Calculado para $C_6H_{11}S_2Cl_3$: S = 25,24%

Encontrado : S = 26,12%

O espectro no I.V. deste composto mostrou-se idêntico ao do produto obtido na Experiência nº 26.

Experiência nº 29

3ª Reação do cloral com ortotioformiato de etila

Efetuuou-se a mistura de 2,3g (0,016 moles) de cloral, 3,0g (0,016 moles) de ortotioformiato de etila e de 1,4g (0,014 moles) de ácido sulfúrico concentrado. Esta foi resfriada e depois deixada em repouso à temperatura ambiente por 6 h. Após a destilação fracionada no vácuo, foram obtidas 1,5g de um líquido de P.E. 137°C/11mmHg.

Análise:

Calculado para $C_6H_{11}S_2Cl_3$: S = 25,24%

Encontrado : S = 26,25%

Rendimento do dietilmercaptopal do cloral impuro: 37,8%

O espectro no I.V. mostrou-se idêntico ao do produto obtido na Experiência nº 26.

Experiência nº 30

Reação entre anisol e ortotioformiato de etila

A mistura de 3,0g (0,015 moles) de ortotioformiato de etila (P.E. 119-20°C/12mmHg, Exp.nº 18) e de 5,1g (0,047 moles) de anisol (Eastman-Kodak, P.E. 152-4°C; redistilado, P.E. 49°C/10mmHg) na presença de duas gotas de ácido sulfúrico concentrado, contida num balão munido com um refrigerante de refluxo, protegido contra a umidade por meio de um tubo de drierite, foi aquecida durante 6 horas, sendo a temperatura do banho mantida a 100°C. Observou-se o desprendimento de etanotiol por meio de uma solução de acetato de chumbo conectada à saída do condensador.

A mistura de reação foi jogada em água gelada, neutralizada com carbonato de sódio (3%) e extraída com éter. Este, lavado algumas vezes com água, seco com sulfato de sódio anidro e evaporado, rendeu um produto, que, pela destilação no vácuo, foi liberado do anisol (P.E. 49°C/10mmHg) e do ortotioformiato de etila (P.E. 119-20°C/12mmHg) de partida. A destilação no alto vácuo rendeu 0,5g (10%) de uma fração de P.E. 145-6°C/0,25mmHg. O I.V. deste produto mostrou-se idêntico ao do dietilmercaptopal do p-anisalaldeído obtido nas Experiências nº 9 e nº 23.

Experiência nº 31

Hidrólise do produto da reação entre anisol e ortotioformiato de etila ⁸⁸

0,5g do produto obtido na experiência anterior foram

tratados com 10cm^3 de uma solução alcoólica-aquosa (50%), contendo 10% de ácido clorídrico concentrado. Após 3 horas de refluxo desapareceu a camada oleosa, indicando o término da hidrólise. Esta solução, depois de neutralizada com carbonato de sódio aquoso (10%), foi extraída com éter e o extrato seco com sulfato de sódio. A solução etérica concentrada foi analisada pela cromatografia de gás-líquido. Obteve-se somente um pico (cromatograma 1, pg.103). O cromatograma da mistura do produto da hidrólise com o p-anisalaldeído autêntico, mostrou o mesmo pico (cromatogr. 2, pg.103). O cromatograma da mistura do produto da hidrólise com o o-metoxibenzaldeído autêntico mostrou a presença de dois picos (cromatogr. 3, pg.104).

Experiência nº 32

Síntese do dibenzilmercaptal do benzaldeído ⁶⁴

a) α -Clorobenzilsulfeto - Foram dissolvidos 10,0g (0,047 moles) de dibenzilsulfeto (Eastman-Kodak P.F. 48-50°C) em 50ml de tetracloreto de carbono contidos num balão de três bocas, munido de agitador e de funil conta-gotas. Adicionaram-se, lentamente, à temperatura ambiente 7,5g (0,056 moles) de cloreto de sulfurila (Eastman-Kodak-Prat.) em 10ml de tetracloreto de carbono. Em seguida aqueceu-se a mistura em banho maria à 60°C. Após o término do desprendimento de gás clorídrico, destilou-se o tetracloreto de carbono, ficando um resíduo de 9,0g (77,3%). b) Hidrólise do α -clorobenzilsulfeto - Ao resíduo obtido foram adicionados 70ml de água e a mistura refluxada durante quatro horas. Em seguida extraiu-se

o produto bruto com éter e lavou-se o mesmo três vezes com água. O extrato etéreo após ter sido seco sobre hidróxido de potássio e evaporado rendeu um sólido, que, recristalizado de etanol absoluto, forneceu 2,8g (35,7%) do dietilmercaptal do benzaldeído de P.F. 63-4°C (lit.⁶⁴ P.F. 62-3°C).

Experiência nº 33

Síntese do dietiltio-(fenil)-metano-d⁶⁵

Dissolveu-se 1,0g (0,0047 moles) do dietilmercaptal do benzaldeído (Exp.nº 5) em 10 ml de tetrahidrofurano (B.D.H. P.E. 65-7°C) destilado de LiAlH_4 (Alpha Inorganic Ltd., doação do Prof. N.Petragnani). Estando a mistura agitada em atmosfera de nitrogênio a -15°C, adicionou-se, por meio de uma seringa, gota a gota, durante aproximadamente 1 minuto, 2,23ml (0,047 moles) de uma solução 2,2 molar de butil-lítio em n-hexano (Alpha Inorganic Ltd., doação do Prof. N.Petragnani). Deixou-se a mistura sob agitação a -10°C durante 30 minutos e adicionaram-se 2,0ml (0,11 moles) de água deuterada (E.Merck AG-Darmstadt). A mistura da reação foi deixada em repouso até voltar à temperatura ambiente e, em seguida, jogada em éter e lavada duas vezes com uma solução de água-sal (50%). Após a secagem do éter com sulfato de magnésio, este foi evaporado e o produto destilado no vácuo, dando 0,8g do dietilmercaptal do benzaldeído-d. O espectro de R.M.N. deste composto, comparado com o do dietilmercaptal do benzaldeído, demonstrou a ausência de um singlete em 5.08ppm (τ) correspondente ao próton do grupo $\phi\text{-CHS}_2$ (Espectros nº 18 e nº 19, pgs. 101 e 102).

Experiência nº 34

Síntese do dietilacetal do benzaldeído ⁸⁹

Uma mistura de 5,4g (0,036 moles) de ortoformiato de etila (P.E. 145-7°C), 3,6g (0,032 moles) de benzaldeído, etanol anidro e algumas gotas de uma solução de etanol saturada com gás clorídrico seco, foi deixada em repouso por uma noite à temperatura ambiente. Após este tempo, foi agitada com excesso de carbonato de sódio sólido por 15 minutos, diluída com igual volume de éter, filtrada e, em seguida, evaporada. Após a destilação no vácuo foram obtidas 4,0g (68,7%) de um líquido de P.E. 95°C/11mmHg (lit.² 93°C/10mmHg).

Experiência nº 35

Síntese do dietoxi-(fenil)-metano d

a) Hidrólise do composto bissulfítico do benzaldeído deuterado ⁹⁰ - A 4,0g (0,019 moles) do composto bissulfítico (doação do Prof. L.do Amaral), em atmosfera de nitrogênio foi adicionada, sob agitação, na temperatura ambiente, um excesso de uma solução de carbonato de sódio (10%). Após 1 hora a mistura de reação foi extraída com éter, lavada algumas vezes com água e seca sob sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do éter foram obtidos 1,8g (0,016 moles) do benzaldeído deuterado bruto. b) Reação do benzaldeído deuterado com ortoformiato de etila ⁸⁹ - A partir do benzaldeído deuterado bruto e de 2,7g (0,018 moles) de ortoformiato de etila, foram obtidos, pelo emprego do procedimento descrito na experiência anterior, 1,6g (55,0%) do dietoxi-(fenil)-meta-

ho-d de P.E. $94^{\circ}\text{C}/9\text{mmHg}$ (lit.² dietilacetal do benzaldeído, P.E. $93^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$).

Experiência nº 36

Síntese do ortotioacetato de etila ⁹¹

Misturaram-se 10cm^3 (0,13 moles) de etanotiol com $2,35\text{cm}^3$ (0,033 moles) de cloreto de acetila (B.D.H., P.E. $50,0-52,0^{\circ}\text{C}$) e adicionaram-se 0,5g de cloreto de zinco anidro. Sendo a reação extremamente exotérmica, foi necessário o resfriamento externo. Após ter-se observado a diminuição da velocidade da reação, adicionaram-se mais 8,5g de cloreto de zinco anidro. Deixou-se a mistura de reação por 24 horas em repouso, à temperatura ambiente e jogou-se a mesma em uma mistura de gelo-água. O extrato etéreo foi seco sob sulfato de sódio anidro e evaporado. A destilação do produto bruto no vácuo forneceu 5,0g (75,8%) de um líquido de P.E. $122-3^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$ (lit.⁹¹ $121^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$).

E - Compostos Empregados para Fins Comparativos nas Medidas Espectrométricas

1) Hidrocarbonetos e Compostos Clorados

Tolueno (Eastman-Kodak, P.E. $109-110^{\circ}\text{C}$); difenilmetano (B.D.H., P.F. $23-6^{\circ}\text{C}$); dibenzilo (Eastman-Kodak, P.F. $50-1^{\circ}\text{C}$); clorobenzeno (B.D.H., P.E. $130-133^{\circ}\text{C}$); cloreto de benzila (P.E. $75-77^{\circ}\text{C}/22\text{mmHg}$); cloreto de benzilidena (B. D. H., d ²⁰ 1,29) foi redistilado (P.E. $82^{\circ}\text{C}/4\text{mmHg}$); tetracloreto de carbono (Merck-Darmstadt, Uvasol).

2) Sulfetos e dissulfetos

Difenilsulfeto (Eastman-Kodak, P.E. 151-3°C/15mmHg; dibenzilsulfeto (Eastman-Kodak, P.F. 48-50°C); difenildissulfeto (Eastman-Kodak, P.F. 59-60°C); dibenzildissulfeto (B.D.H., P.F. 72-73°C).

Metilfenilsulfeto, isopropilfenilsulfeto, diisopropil e benzilfenilsulfeto (doação do Prof. L. Pitombo).

Síntese do benziletilsulfeto ⁹²

Foram dissolvidos 0,9g (0,040 at-g) de sódio em 40cm³ de etanol absoluto. Juntaram-se 5,0g (0,040 moles) de α -toluenotiol e, em seguida 7,4g (0,047 moles) de iodeto de etila (B.D.H. d²⁰ 1,932-4). Esta mistura foi aquecida sob refluxo durante 4 horas. Destilou-se o álcool, adicionou-se água e, em seguida, extraiu-se com éter. O extrato etéreo foi seco sobre sulfato de sódio, o éter evaporado e o produto bruto destilado. Obtiveram-se 6,9g (95,3%) de um líquido de P.E. 93-4°C/6mmHg (lit.⁹³ 98-9°C/13mmHg).

Síntese do benzidrilfenilsulfeto ⁹³

Foram dissolvidos sob agitação e leve aquecimento 6,6g (0,036 moles) de benzidrol (Eastman-Kodak, P.F. 67-8°C) em ácido acético glacial. A esta solução foram adicionados 3,9g (0,036 moles) de tiofenol e em seguida ácido sulfúrico concentrado (1/3 do peso do ácido acético empregado.) Esta mistura foi aquecida em banho-maria até não ocorrer mais separação de óleo. Resfriando-se este óleo, houve cristalização, o sólido foi filtrado e lavado com ácido acético glacial. Foram obtidas 9,0g (92,0%) de benzidrilfenilsulfeto de P.F. 75-77°C (recristalizado de metanol) (lit.⁹⁴ P.F. 78°C).

ESPECTROS

Nº 1. Espectro no infravermelho do dietilmercaptopal do benzaldeído (Filme). A,B,C e D - estiramento C=C do anel aromático.

Nº 2. Espectro no infravermelho do difenilmercaptopal do acetaldeído (Filme). B,C e D - estiramento C=C do anel aromático.

Nº 3. Espectro no infravermelho do difenilmercaptopal da benzofenona (KBr). Estiramento de C=C do anel aromático.

Nº 4. Espectro no infravermelho do dietilmercaptopal do benzal_{deído} (Filme). B e C - deformações de C-H no plano do anel aromático; M e N - deformações do grupo metina.

Nº 5. Espectro no infravermelho do dietilmercaptol da benzo fenona (Filme). B e C - deformações de C-H no plano do anel aromático.

Nº 6. Espectro no infravermelho do etilbenzilsulfeto (Filme). B e C - deformações de C-H no plano do anel aromático; D - rocking do CH_3 ; E e F - wagging do CH_2 .

Nº 7. Espectro no infravermelho do dibenzilmercaptol da acetona (Filme). B e C - deformações de C-H no plano do anel aromático; H e G - rocking do CH_3 .

Nº 8. Espectro no infravermelho do difenilmercaptol do acetaldéido (Filme). Bandas A, B e C - deformações de C-H no plano do anel aromático; Banda D - rocking do CH_3 .

Nº 9. Espectro no infravermelho do benzilfenilsulfeto (KBr).

C - deformações de C-H no plano do anel aromático.

Nº 10. Espectro no infravermelho do dietilmercaptopal do acetaldéido (Filme). D - rocking do CH_3 ; M - deformações do grupo metina.

Nº 11. Espectro no infravermelho do diisopropilsulfeto (Filme) H - rocking do CH_3 .

Nº 12. Espectro no infravermelho do dibenzilmercaptopal do benzaldeído (Filme). N e M - deformações do grupo metina.

Nº 13. Espectro no infravermelho do dietilmercaptopal do benzal deído deuterado (Filme). N e M - deformações do grupo metina.

Nº 14. Espectro no infravermelho do dietilmercaptopal do cloral (Filme). N e M - deformações do grupo metina.

Nº 15. Espectro no infravermelho do dietilacetal do benzaldeído (Filme). T - deformações do grupo metina.

Nº 16. Espectro no infravermelho do dietilacetal do benzaldeído deuterado.

Nº 17. Espectro de R.M.N. do dietilmercaptal do cloral. Solução de CCl_4 com padrão interno $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{a})$.

Nº 18. Espectro de R.M.N. do dietilmercaptal do benzaldeído. Solução de CCl_4 com padrão interno de TMS.

Nº 19. Espectro de R.M.N. do dietilmercaptopal do benzaldeído deuterado. Solução de CCl_4 com padrão interno de TMS.

CROMATOGRAMAS.

Nº 1 - Cromatograma do produto de hidrólise do dietilmercaptopal do anisaldeído. Coluna de Apiezon-L, programada de 164°C a 200°C com velocidade de aquecimento de 7,5°C/minuto, velocidade do papel 0,5"/minuto, vazão de hidrogênio 58,5ml/minuto.

Nº 2 - Cromatograma do produto de hidrólise do dietilmercaptopal do anisaldeído em mistura com o p-anisaldeído autêntico. A programação foi idêntica à do cromatograma anterior.

Nº 3 - Cromatograma do produto de hidrólise do dietilmercap-
tal do anisaldeído em mistura com o o-metoxibenzaldeído. A
programação foi idêntica à do cromatograma nº 1.

SUMÁRIO

A presente tese descreve e discute as sínteses de alguns mercaptais e mercaptóis e apresenta atribuições a várias frequências do espectro vibracional.

Um apanhado bibliográfico sobre a absorção no Infra-Vermelho e Raman de tióis, sulfetos, dissulfetos e alguns mercaptais indica que acham-se descritas as frequências para os seguintes modos de vibração:

estiramento de C-H

deformação de CH_3 , CH_2 e CH

estiramento de S-H, C-S e S-S

deformação de C-S-S, C-S-C, C-C-S e C-S-H.

Para fins de comparação incluem-se também os dados da literatura referentes às frequências vibracionais de CH_3 , CH_2 e CH nos hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

São descritas as sínteses de 20 dialquil e diarilmercaptais de aldeídos e cetonas alifáticas e aromáticas pelo emprêgo de dois métodos:

- (1) Reação entre tiol e composto carbonílico na presença de gás clorídrico seco.
- (2) Reação entre ortotioformiato de alquila ou arila e composto carbonílico na presença de ácido sulfúrico concentrado.

É fornecida uma prova da formação do intermediário catiônico pela catálise ácida do ortotioformiato de etila como primeiro passo de (2) por meio da reação tipo Friedel Crafts

ts entre anisol e ortotioformiato, em presença de ácido sulfúrico concentrado, que conduziu ao dietilmercaptal do anisaldeído. É sugerido também um provável mecanismo para a reação do intermediário catiônico com o composto carbonílico. A reação do ortotioformiato com anisol, ainda não descrita na literatura, poderá se constituir futuramente num novo método de obtenção de mercaptais de aldeídos aromáticos.

Observa-se que:

Os espectros no Infra-Vermelho de compostos que contêm os grupos $C_6H_5-CH_2S$, $C_6H_5-CHS_2$ e $(C_6H_5)_2CS_2$, nos quais o anel aromático não está ligado diretamente ao enxôfre, mostram, como a maioria dos compostos aromáticos monosubstituídos, um grupo de quatro bandas na região de $1610-1450cm^{-1}$. Entretanto, o grupo C_6H_5S , presente em difenilmercaptais, difenilsulfeto e difenildissulfeto, é caracterizado por três bandas na região de $1590-1435cm^{-1}$.

As bandas correspondentes às vibrações de deformação no plano de C-H do anel aromático, na região de $1100-1000cm^{-1}$ do Infra-Vermelho são geralmente de fraca intensidade e de limitado uso analítico. Entretanto, nos espectros dos compostos contendo os grupos $C_6H_5-CHS_2$, $(C_6H_5)_2CS_2$ e $C_6H_5CH_2S$ nota-se a presença de duas bandas de média ou forte intensidade. No caso de compostos que contêm o grupo C_6H_5S , o número de bandas de média ou forte intensidade é aumentado para três.

Os grupos SC_2H_5 e $SCH_2C_6H_5$ nos mercaptais semelhante aos sulfetos e dissulfetos diferem entre si pelo wagging de CH_2 , em 1265 e $1240cm^{-1}$ respectivamente.

A banda em 1050cm^{-1} de fraca intensidade atribuída na literatura ao rocking de CH_3 em $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, é também característica do grupo CH_3CHS_2 , sendo porém neste último caso, de forte intensidade.

A banda de forte intensidade em 1110cm^{-1} nos espectros de Infra-Vermelho dos mercaptóis da acetona, que é fraca ou às vezes omitida nos sulfetos e disulfetos contendo o grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$, é característica do grupo $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ligado a dois átomos de enxôfre.

Os mercaptais de aldeídos alifáticos diferem dos correspondentes mercaptóis, no Infra-Vermelho pela presença de duas bandas em 1260 e 1180cm^{-1} de fraca e média intensidade respectivamente, correspondentes aos modos de deformação de C-H. As bandas em 1225 e 1155cm^{-1} , presentes no dietilmercaptopal do benzaldeído, mas ausentes no composto deuterado correspondente, são devidas aos modos de deformação de C-H nos mercaptais de aldeídos aromáticos.

As bandas em 1260 e 1230cm^{-1} , presentes em mercaptais de aldeídos alifáticos e aromáticos respectivamente, que se mostraram polarizados no espectro Raman, correspondem à deformação simétrica do grupo- $\text{C}-\text{H}$. As bandas em 1180 e 1155cm^{-1} , não polarizadas no espectro Raman, são correspondentes à deformação assimétrica do mesmo grupo.

Faz-se um estudo comparativo de:

frequências de deformação de C-H vizinho aos átomos de enxôfre com as de C-H vizinho aos átomos de carbono, oxigênio e cloro.

frequências de deformação no plano de C-H do anel aromático em compostos de enxôfre com as frequências correspondentes em compostos clorados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Wladislaw, B., Giora, A e Vicentini, G., Anais Assoc. brasil.Quim., 1965, 24, 33.
- (2) - Wladislaw, B., Giora, A. e Vicentini, G., J.Chem.Soc. (B), 1966, 586.
- (3) - Bellamy, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, John Wiley, New York, 1958, a) pg.64; b) pg.65; c) pg. 66.
- (4) - Rao, C.N.R., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York and London, 1963, a) pg. 131; b)pg.140; c)pg.141; d)pg.156; e)pg.157.
- (5) - Colthup, N.B., Daly, L.H. e Wiberley, S.E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York and London, 1964, a)pg.74; b)pg.192; c)pg.193; d)pg.196; e)pg.197.
- (6) - Sheppard, N. e Simpson, D.M., Quart.Rev., 1953, 7, 19.
- (7) - Barker, S.A., Bourne, E.J., R.M.Pinkard e Wiffen, D.H., J.Chem.Soc., 1959, 803, 807.
- (8) - Pozefsky, A. e Coggeshall, N.D., Analyt.Chem., 1951, 23, 1611.
- (9) - Henbest, H.B., Meakins, G.D., Nicholls, B. e Wagland, A.A., J.Chem.Soc., 1957, 1462.
- (10) - Borden, A. e Barker, E.F., J.Chem.Phys., 1938, 6, 553.
- (11) - Hibben, J.H., "The Raman Effect and its Chemical Applications", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939, pg.231.

- (12) - Wiberley, S.E., Bunce, S.C. e Bauer, W.H., *Analyt. Chem.*, 1960, 32, 217.
- (13) - Bell, F.K., *Chem.Ber.*, 1927, 60B, 1749.
- (14) - Bell, F.K., *Chem.Ber.*, 1928, 61B, 1918.
- (15) - Ellis, J.W., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1928, 50, 2113.
- (16) - Venkateswaran, S., *Indian J.Phys.*, 1930, 2, 219; *Chem. Abs.*, 1931, 25, 30.
- (17) - Kohlrausch, K.W.F e Köppl, F., *Monatsh*, 1933, 63, 255.
- (18) - Williams, D., *Phys.Rev.*, 1938, 54, 504.
- (19) - Thompson, H.W. e Skerrett, N.P., *Trans.Faraday Soc.* 1940, 36, 812.
- (20) - Wagner, J., *Z.phys.Chem. (Leipzig)*, 1938, B40, 36.
- (21) - Trotter, I.F. e Thompson, H.W., *J.Chem.Soc.*, 1946, 481.
- (22) - Sheppard, N., *J.Chem.Phys.*, 1949, 17, 79.
- (23) - Sheppard, N., *Trans.Faraday Soc.*, 1950, 46, 429.
- (24) - Scott, D.W., Finke, H.L., McCullough, J.P., Gross, M.E., Williamson, K.D., Waddington, G. e Huffman, H.M., *J.Amer. Chem.Soc.*, 1951, 73, 261.
- (25) - Scott, D.W. e McCullough, J.P., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1958, 80, 3554.
- (26) - McCullough, J.P., Scott, D.W., Finke, H.L., Gross, M.E., Williamson, K.D., Pennington, R.E., Waddington, G. e Huffman, H.M., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1952, 74, 2801.
- (27) - McCullough, J.P., Finke, H.L., Scott, D.W., Gross, M.E., Messerly, J.E., Pennington, R.E. e Waddington, G., *J. Amer.Chem.Soc.*, 1954, 76, 4796.

- (28) - McCullough, J.P., Scott, D.W., Finke, H.L., Hubbard, W.N., Gross, M.E., Katz, C., Pennington, R.E., Messerly, J.F. e Waddington, G., J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 1818.
- (29) - McCullough, J.P., Hubbard, W.N., Frow, F.R., Hossenlopp, I.A. e Waddington, G., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 561.
- (30) - Scott, D.W., Finke, H.L., Gross, M.E., Guthrie, G.B. e Huffman, H.M., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 2424.
- (31) - McCullough, J.P., Finke, H.L. Messerly, J.F., Pennington, R.E., Hossenlopp, I.A. e Waddington, G., J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 6119.
- (32) - Scott, D.W., Finke, H.L., Hubbard, W.N., McCullough, J.P., Oliver, G.D., Gross, M.E., Katz, C., Williamson, K.D., Waddington, G. e Huffman, H.M., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 4656.
- (33) - Scott, D.W., Finke, H.L., McCullough, J.P., Gross, M.E., Pennington, R.E. e Waddington, G., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 2478.
- (34) - Jan, J., Hadzi, D. e Modena, G., Ricerca Sci., 1960, 30, 1065; Chem.Abs., 1961, 55, 1185.
- (35) - Thatte, V.N. e Ganesan, A.S., Nature, 127, 306 (1931); Chem.Abs., 1931, 25, 2365.
- (36) - Meyer, J., Z.anorg.Chem., 1931, 203, 146; Chem.Abs. 1932, 26, 1860.
- (37) - Matossi, F. e Aderhold, H., Z.Physik, 1931, 68, 683; Chem.Abs., 1931, 25, 4794.

- (38) - Venkateswaran, S., Indian J.Phys., 1931, 6, 51; Chem. Abs., 1931, 25, 5094.
- (39) - Thatte, V.N. e Ganesan, A.S., Phil.Mag., 1933, 15, 51; Chem.Abs., 1932, 26, 1860.
- (40) - Fox, J.J. e Martin, A.E., Proc.Roy.Soc., 1938, A 167, 257.
- (41) - Fox, J.J. e Martin, A. E., Proc. Roy Soc., 1940, A 175, 208.
- (42) - Thompson, H.W. e Dupré, D.J., Trans.Faraday Soc., 1940, 36, 805.
- (43) - Thompson, H.W., Trans.Faraday Soc., 1941, 37, 38.
- (44) - Sheppard, N., Trans.Faraday Soc. 1955, 51, 1465.
- (45) - Hayashi, M,Shimanouchi, T. e Mizushima, San-Ichiro, J.Chem.Phys., 1957, 26, 608.
- (46) - Menefee, A., Alford, D.O., e Scott, C.B., J.Org.Chem., 1957, 22, 792.
- (47) - Fuhrer, H. e Günthard, Hs.H., Helv.Chim.Acta, 1962, 45, 2036.
- (48) - Welti, D. e Whittaker, D., J.Chem.Soc., 1962, 4372.
- (49) - Doerffel, K. e Adler, B., Wiss.Z.Tech.Hochsch.Chem., 1968, 10, 7.
- (50) - Cymerman, J. e Willis, J.B., J.Chem.Soc., 1951, 1332.
- (51) - Josien, M.L. e Lebas, J.M., Bull.Soc.chim.France, 1956,53.
- (52) - Boonstra, H.J. e Rinzema, L.C., Rec.Trav.chim., 1960, 79, 962.
- (53) - Kresze, G., Urlich, U., Ropte, E. e Schrader, B., Z.analyt. Chem., 1963, 197, 283.

- (54) - Hauptmann, H., Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (Química), 1947, nº 2,7
- (55) - Baumann, E., Chem.Ber., 1885, 18, 883.
- (56) - Baumann, E., Chem.Ber., 1886, 19, 2804.
- (57) - Post, H.W., J.Org.Chem., 1940, 5, 245.
- (58) - Schrader, G., G.P. 1063152/1959; Chem.Abs., 1961, 55, 13378.
- (59) - Campaigne, E., em "Organic Sulfur Compounds", Kharasch, N. (editor), Pergamon Press 1961, pg. 134.
- (60) - Hauptmann, H. e Campos, M.M., J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 1405.
- (61) - Cordes, E.H., em "The Chemistry of carboxylic acids and esters", Patai, S. (editor), Interscience Publishers, London-New York-Sidney-Toronto, 1969, pg.632.
- (62) - Wladislaw, B. e Olivato, P.R., Anais Acad.brasil.Cienc., 1970, 42, 691.
- (63) - Wladislaw, B., Olivato, P.R. e Sala, O., J.Chem.Soc.(B), 1971, 2037.
- (64) - Bohme, H. e Gran, H.J., Annalen, 1953, 581, 133.
- (65) - Seebach, D., Erickson, B.W. e Singh, G., J.Org.Chem., 1966, 31, 4303.
- (66) - Bellamy, L.J., "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen, London, 1968, pg. 10.
- (67) - "The Sadtler Standard Spectra", Published by Sadtler Research Laboratories, Filadelfia, 1967, vol.Q, espectro nº 243, b) vol.24, espectro nº 24272.

- (68) - Liang, C.Y. e Nielsen, J.R., J.Chem.Phys., 1954, 1293.
- (69) - Bellanato, J. e Smith, E.D., Anales real Soc.españ.Fis. Quim., 1960, 56(B), 949.
- (70) - Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D.Van Nostrand Company, Inc., New York, 1945, pg. 316.
- (71) - Posner, T., Chem.Ber., 1900, 33, 3168.
- (72) - Posner, T., Chem.Ber., 1902, 35, 2345.
- (73) - Reppe, W. e Freytag, A., G.P. 704.235/1941; Chem.Abs. 1942, 36, 1958.
- (74) - Fromm, E., Foster, A. e Scherscherwitzki, B., Annalen, 1912, 394, 343.
- (75) - Froling, A. e Arens, J.F., Rec.Trav.chim., 1962, 81, 1009.
- (76) - Mikhailov, B.M. e Ter-Sarkizyan, G.S., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim.Nauk, 1960, 1896; Chem.Abs., 1961, 55, 13355.
- (77) - Campos, M.M. e Hauptmann, H., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 2962.
- (78) - Mathias, S., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1941, 35.
- (79) - Simpson, S.D., Canad. J.Res., 1947, 25B 20.
- (80) - Fasbender, H., Chem.Ber., 1888, 21, 1473.
- (81) - Bessette, F., Brault, J. e Lalancetti, J.M., Canad.J. Chem., 1965, 43, 307.
- (82) - Le Floc'h, Y., Brault, A. e Kerfanto, M.Compt.rend., 1969, 268, 1718.

- (83) - Fichter, F. e Braun, F., Chem.Ber., 1914, 47, 1526.
- (84) - Holmberg, B., Chem.Ber., 1907, 40, 1740.
- (85) - Houben, J. e Schultze, K.M.L., Chem.Ber., 1911, 44, 3235.
- (86) - Gabriel, S., Chem.Ber., 1877, 10, 185.
- (87) - Mikhailov, B.M. e Fedetov, N.S., Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.,
Otdel.Khim.Nauk, 1961, 999; Chem.Abs., 1962, 57, 16643.
- (88) - Pacsu, E., Chem.Ber., 1925, 58, 509.
- (89) - Klein, J. e Bergmann, E.D., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 3452.
- (90) - Souza, J.A. e Margerun, J.D., J.Org.Chem., 1960, 25, 638.
- (91) - Kendall, J.D., U.S.P. 2389153/1945; Chem.Abs. 1946, 40, 1540.
- (92) - Büchi, J., Prost, M., Eichenberger, H. e Lieberherr, R.,
Helv.Chim.Acta, 1952, 35, 1527.
- (93) - Finzi, C. e Bellavita, V., Gazzeta, 1932, 62, 699.