BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

P275

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

"REAGENTES DE S, SE, TE E P EM SÍNTESE ORGÂNICA"

J. V. COMASSETO
TESE DE LIVRE-
DOCÊNCIA

SÃO PAULO

1984

"... It is a platitude to say that science today has become a political issue. Certainly, the individual scientist must still, just as always, cultivate the theoretical aloofness; he must have learned to disregard himself, his wishes, expectations, and hopes in his work. At the same time, however, science as a whole has been integrated into the system of human needs, their administration and satisfaction. ... A modern scientist's dilemma becomes apparent here. Unless he is extremely naive, he knows that he is integrated into the modern world's system of needs and their satisfaction... But, at the same time, he is well aware of another fact : If he abandoned his science as science, then he would allow himself to be integrated into this system of needs with no reservation whatsoever..."

Wolfgang Wielland, Angew.Chem.Int.Ed., 20, 617 (1981).

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. N. Petragnani, pelo incentivo durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. J.T.B. Ferreira, pelos vários anos de trabalho em colaboração, que resultaram em grande parte desta "Tese".
- À Dr^a H.M.C. Ferraz, por todas as críticas e brigas...
- Aos meus estudantes, por seu entusiasmo, dedicação e... paciência para trabalhar comigo.
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos e ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo por terem posto suas instalações à nossa disposição.
- Às agências financiadoras (CAPES, CNPq, FAPESP, FAVH e FINEP) pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

III.
BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

Pág.

- INTRODUÇÃO	01
- CAPÍTULO I - Catálise por transferência de fase - Princípios gerais e algumas aplica- ções à química de elementos não metá- licos	05
- Introdução	07
- Fatores que afetam a distribuição do cátion do ca- talisador entre a fase aquosa e a fase orgânica	12
- O catalisador de transferência de fase - disponibi- lidade e preparação	21
- Aplicações da catálise por transferência de fase em síntese orgânica	27
- Aplicação da catálise por transferência de fase à química dos elementos não metálicos	28
- CAPÍTULO II - Aplicações sintéticas de fosforanas estabilizadas	84

- Introdução	85
- Discussão dos Resultados	91
- CAPÍTULO III - Tricloreto de aril telúrio como agentes de ciclização de substra tos insaturados	109
- Introdução	110
- Tricloreto de aril telúrio como agentes de ci- clofuncionalização	115
- APÊNDICE - Espectros de ressonância magnética pro tônica e no infra-vermelho de teluro- lactonas e teluroéteres	141

INTRODUÇÃO

Nesta "Tese" descrevemos os resultados dos trabalhos por nós realizados após nosso doutoramento. Alguns dos tópicos aqui abordados serão discutidos em detalhe; outros serão apresentados de maneira mais sucinta, uma vez que serão objeto de dissertações ou teses de nosso grupo. O objetivo desta "Tese" é o de oferecer uma visão geral de nossas atividades no período posterior ao doutoramento. Maiores comentários sobre esse aspecto faremos no memorial que acompanha esta "Tese".

No primeiro capítulo discutiremos a aplicação da catálise por transferência de fase à química de alguns elementos não metálicos. Esse é um aspecto da química orgânica dos elementos não metálicos bastante negligenciado, não tendo recebido até o presente a atenção devida. Como veremos, importantes transformações podem ser efetuadas utilizando essa técnica. Partindo de uma observação casual em nosso laboratório desenvolvemos uma nova metodologia para a síntese de sulfetos, selenetos e teluretos de aril alquila. Essa mesma técnica foi utilizada na síntese de selenetos vinílicos através de reações de Wittig e Horner-Emmons. Nesse trabalho relatamos uma das primeiras reações de aldeídos alifáticos em presença de hidróxido de sódio, sem que o aldeído sofresse reação de condensação aldólica. Como extensão desse trabalho foram pre

parados selenobutadienos, os quais podem ser transformados em compostos 1,4-dicarbonílicos, precursores de Jasmonóides, Retrolonas e Prostaglandinas.

No segundo capítulo discutiremos a utilização de fosforanas estabilizadas em síntese orgânica. Partindo de α -acil- α -tio- e selenometilidenotrifenilfosforanas preparamos tio- e selenoacetilenos, os quais foram transformados nos acetilenos livres de enxofre ou selênio.

Finalmente, no terceiro capítulo relatamos estudos sistemáticos que levam a telurolactonas e teluroéteres cíclicos, resultantes de reações de telurociclofuncionalização de substratos olefínicos que contêm um nucleófilo interno.

Gostaríamos de ressaltar que neste trabalho retomamos uma linha de pesquisa à qual o IQ-USP deu no passado uma contribuição notável. Nos últimos dez anos esse ramo da química orgânica experimentou, em nível internacional, um desenvolvimento verdadeiramente explosivo. Muitas reações e intermediários sintéticos desenvolvidos neste laboratório foram largamente explorados por laboratórios, que graças a esses trabalhos, são hoje reconhecidos internacionalmente. Infelizmente, nem sempre tem sido dado o crédito merecido aos trabalhos aqui desenvolvidos; Nem internacionalmente e muito menos dentro de nossa comunidade química orgânica brasileira.

Por motivos que não nos cabem analisar aqui, esse

ramo da química foi praticamente abandonado no IQ-USP, justamente no momento em que o mesmo se tornava (nas palavras de D.H. Barton) "respeitável". Ao reiniciarmos nossos trabalhos, após estágio de pós-doutoramento, inicialmente no DQ-UFSCar e mais tarde no IQ-USP, decidimos, apesar das críticas, e muitas vezes, pressões em contrário, revitalizar em nosso meio essa área da química orgânica, na qual já havíamos trabalhado durante nosso doutoramento. Foi nossa intenção inicial explorar sinteticamente reações "perdidas" na literatura mais antiga. Outra proposta foi a utilização de reações já desenvolvidas por nós, na síntese de produtos naturais ou precursores de produtos naturais. Esta "Tese" relata os primeiros resultados obtidos dentro dessas propostas.

Finalizando, gostaríamos de salientar que a química aqui relatada, apesar do curto espaço decorrido desde sua divulgação internacional, tem sido citada tanto em livros como em periódicos, tendo sido resumida em veículos não rotineiros de divulgação (p. exemplo : J.Org.Chem., 49, 1308, (1984); E.V. Dehmlow e S.S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim, 1983; "New Methods in Synthetic Organic Chemistry Selected from the Current Chemical Literature", Synthesis, Setembro 1983, p. 771; L.G. Wade e M.J. O'Donne, "Annual Reports in Organic Synthesis", Academic Press, N.Y., 1983, etc.). Isso não é, naturalmente, um atestado de excelência (pois o único juiz de um trabalho científico é o tempo),

mas demonstra que nossa intenção de fazer química orgânica sin
tética de bom nível internacional está sendo alcançada, apesar das precárias condições de trabalho com que contamos para essa finalidade.

CAPÍTULO I

CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE - PRINCÍPIOS GERAIS
E ALGUMAS APLICAÇÕES À QUÍMICA DE ELEMENTOS NÃO METÁLICOS.

A catálise por transferência de fase tem encontrado larga aplicação em síntese orgânica nos últimos anos. A discussão que se segue tem por objetivo apresentar os princípios gerais do método antes de relatarmos nossos próprios resultados nessa área. Não é nossa intenção fazer uma revisão ou entrar em detalhes sobre cada aspecto da técnica, mas dar uma visão geral da catálise por transferência de fase, que possa auxiliar aqueles que, sem serem especialistas, venham utilizar essa técnica.

I - INTRODUÇÃO

A expressão "catálise por transferência de fase" foi introduzida por Starks em 1971 [1] e engloba uma série de processos diferentes, envolvendo mecanismos de ação diversos [2]. No entanto, todos eles tem em comum a reação entre um reagente de uma fase líquida com um substrato de outra fase líquida ou entre um reagente de uma fase sólida com um substrato de uma fase líquida. Em ambos os casos ocorre um sensível aumento na reatividade do reagente, devido à presença de um catalisador. O catalisador de transferência de fase acelera a reação entre o reagente iônico e os substratos orgânicos insolúveis em água presentes no solvente orgânico. A função do catalisador é a de transferir os ânions da fase aquosa para a fase orgânica, na forma de pares iônicos. Na fase orgânica os ânions estão praticamente livres (não solvatados) e conseqüentemente muito reativos. O exemplo clássico é a reação entre cianeto de sódio aquoso e n-bromo octano: Agitando-se a mistura bifásica por dias não se observa reação a um nível perceptível. Entretanto, se adicionarmos quantidades catalíticas de brometo de tetrabutylamônio ao sistema, a reação se completa em poucos minutos.

Neste ponto gostaríamos de chamar atenção para o fato de que, embora o grande desenvolvimento desta técnica tenha se dado nas décadas de 60-70, já em 1926 foram feitas na

literatura química referências a esse tipo de catálise [4].

Nesta discussão vamos nos limitar à catálise envolvendo sais de -ônio e éteres coroa, já que os mesmos são os catalisadores de transferência de fase mais utilizados em síntese orgânica [2,3,5]. Analisaremos os vários fatores que determinam a escolha de um catalisador, substrato e solvente num processo em condições de transferência de fase.

As reações mais amplamente estudadas, e também utilizadas, são as que envolvem a ativação de ânions envolvidos em reações de substituição nucleofílica bimolecular. Por isso limitaremos nosso estudo às mesmas, lembrando, no entanto, que tudo o que será discutido também se aplica a outras reações, as quais serão citadas no fim deste estudo.

A maior parte das reações em condições de transferência de fase envolvem uma solução aquosa como uma das fases, e nisto reside um dos grandes méritos desta técnica. Reações que classicamente requeriam condições anidras podem ser efetuadas em presença de água com resultados excelentes. Vamos considerar neste estudo apenas as reações nas quais uma das fases é constituída por uma solução aquosa (contendo um reagente iônico) e a outra fase é um composto orgânico (contendo um substrato).

Dois mecanismos seriam possíveis para por em contato o reagente da fase aquosa (ou sólida) com o substrato da fase orgânica.

1º Reação na interface

Nesta primeira possibilidade, a reação ocorreria na fronteira que separa a fase aquosa da fase orgânica. A velocidade da reação, portanto, dependeria em grande extensão da velocidade de agitação da mistura reacional. No entanto, mesmo utilizando velocidades de agitação bastante elevadas, normalmente não se observa reação na ausência de catalisador. Como já notamos anteriormente, adição de um sal de amônio quaternário em quantidades catalíticas à mistura bifásica faz com que a reação passe a se processar a uma velocidade consideravelmente maior. Isso levou à proposição de um mecanismo alternativo;

2º Reações em que uma espécie "transporta" o reagente da fase aquosa (ou sólida) para a fase orgânica

Segundo esta proposição, as reações em sistemas bifásicos envolvem pelo menos duas etapas :

- a) Transferência do reagente da fase aquosa (ou sólida) para a fase orgânica;
- b) Reação entre o reagente "transferido" com o substrato da fase orgânica.

O esquema 1 ilustra esse processo.

ESQUEMA 1*

* O cátion Q^+ pode ser o cátion de um sal de ônio (amônio, fosfônio ou arsônio) ou um éter coroa. Neste último caso o cátion inorgânico (M^+) seria "preso" no interior do éter coroa, conferindo-lhe carga positiva, conforme mostrado abaixo :

Como será discutido mais tarde, a existência de éteres coroa com "cavidade" de dimensões diferentes, confere a essa classe de catalisadores grande seletividade; os cátions tenderão a "complexar" com éteres coroa cuja cavidade seja da mesma ordem de grandeza de seu diâmetro iônico.

Como podemos observar, o processo de transferência do ânion Y^- para a fase orgânica envolve 3 equilíbrios, sendo o agente transportador Q^+ , um sal de ônio ou um éter coroa.

Uma vez na fase orgânica o ânion Y^- deverá reagir com o agente alquilante RX , fornecendo o produto RY . A eficiência da transformação $RX \rightarrow RY$ dependerá basicamente dos 3 equilíbrios mostrados no esquema 1. Para maior compreensão examinemos cada equilíbrio separadamente :

1. No meio aquoso temos o sal de ônio na forma Q^+X^- (quantidade catalítica); esse sal está em equilíbrio com o reagente M^+Y^- (excesso), podendo formar o par iônico Q^+Y^- , que uma vez formado poderá passar para a fase orgânica;
2. Uma vez na fase orgânica Q^+Y^- poderá voltar para a fase aquosa ou reagir com RX ;
3. Neste caso se formará Q^+X^- que poderá voltar para a fase aquosa e reagir com M^+Y^- , gerando mais Q^+Y^- , que repetirá o processo, ou uma vez na fase aquosa, poderá novamente voltar para a fase orgânica, o que interromperá o ciclo.

O principal fator a influir nesses 3 equilíbrios é a constante de partição do catalisador entre as duas fases, o que, por sua vez, depende da natureza dos ânions Y^- e X^- , da natureza do solvente orgânico e da estrutura do catalisador.

A seguir discutiremos separadamente cada uma dessas variáveis.

II - FATORES QUE AFETAM A DISTRIBUIÇÃO DO CÂTION DO CATALISADOR ENTRE A FASE AQUOSA E A FASE ORGÂNICA

Vários fatores têm influência sobre a constante de partição do catalisador, (neste estudo vamos considerar apenas os sais de ônio. A mesma análise seria válida para os êteres coroa). Uma distribuição ideal seria aquela na qual a velocidade de reação do ânion Y^- e do agente alquilante RX (k_0 , Esquema 1) fosse igual à velocidade de regeneração do catalisador na forma Q^+Y^- (k_1 , Esquema 1). Como o ânion a ser transportado (Y^-) se encontra na fase aquosa, o catalisador na forma Q^+X^- deverá passar com relativa facilidade para a fase aquosa, isto é, k_3 deverá ser pelo menos igual a k_2 (Esquema 1). Isso significa que Q^+ deve apresentar características estruturais adequadas, de modo a permitir sua solubilização tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa.

Como a constante de partição do catalisador depende de vários fatores, vamos discutí-los separadamente :

A. Influência da estrutura orgânica do cátion do catalisador

Conforme já dissemos, a distribuição do catalisador entre a fase aquosa e a fase orgânica depende da natureza dos radicais orgânicos ligados ao átomo central. Na Tabela I é dado um exemplo desse fato, sendo α a razão entre a quantidade de sal na fase orgânica e na fase aquosa

Tabela I - Dependência de α ($\frac{|QX|_{\text{orgânica}}}{|QX|_{\text{aquosa}}}$) da natureza dos grupos R ligados ao átomo central [6].

Cátion	α		
	Cl^-	Br^-	I^-
$\phi_3P^+CH_3$	0,01	0,10	1,7
$\phi_3P^+C_2H_5$	0,02	0,17	3,6
$\phi_3P^+n-C_3H_7$	0,04	0,52	6,9
$\phi_3P^+n-C_5H_{11}$	0,18	1,7	9,5

Devemos lembrar que sais de-ônio contendo 1 grupo alquila longo e três grupos metila são maus agentes de transferência de fase, pois tendem a formar micélas e permanecer

na fase aquosa, ao invés de se transferir para a fase orgânica (Fig. 1).

Figura 1 - Formação de micela.

Esse fato é ilustrado pelos dados da Tabela II.

Tabela II - Influência dos grupos orgânicos ligados ao nitrogênio na constante de partição do Q^+OH^- [7].

Câtion	nº de átomos de carbono	$ OH^- _{\text{benzeno}}/ OH^- _{\text{água}}$
$(CH_3)_4N^+$	4	0,027
$(n-C_3H_7)_4N^+$	12	0,11
$n-C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$	19	0,15
$(n-C_4H_9)_4N^+$	16	0,68

Como podemos notar (Tabela II), o câtion tetrametilamônio é um mau agente de transferência de fase, devido a sua baixa lipofilicidade. Já o câtion tetrapropilamônio apresenta uma maior capacidade de transferência. A habilidade do câtion cetil-trimetilamônio em transferir ânions é bem menor do que a do câtion tetrabutilamônio, embora este último apresente um número menor de átomos de carbono. Isso está ligado à capacidade do primeiro em formar micelas, o que dificulta sua passagem para a fase orgânica.

Por outro lado, a estrutura do resto orgânico do câtion não afeta unicamente sua capacidade de transportar o ânion para a fase orgânica, mas exerce, também, profunda influência na reatividade do mesmo com o substrato orgânico: A interação entre o câtion e o ânion diminui à medida em que o raio do primeiro aumenta (Tabela III). Isso faz com que o ânion Y^- fique mais disponível para atacar o substrato RX .

Podemos notar que no solvente com constante dielétrica maior, a interação câtion-ânion é menor. Quanto menor a interação entre o câtion e o ânion, maior será a reatividade do último frente ao substrato orgânico. A Tabela IV ilustra a variação de reatividade com a variação do volume do câtion e com a constante dielétrica do meio.

Tabela III - Energia de interação entre o ânion brometo e vários cátions (calculada) em dioxano e em acetoni-
trila |2|.

Cátion	Raio do cátion Å	Energia de interação cátion - íon brometo Kcal/mol	
		$\epsilon = 2,2^a$	$\epsilon = 39^b$
Li^+	0,60	5,8	0,33
Na^+	0,90	5,2	0,30
K^+	1,33	4,5	0,26
Rb^+	1,48	4,3	0,25
Cs^+	1,69	4,1	0,23
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	2,85	3,1	0,18
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	3,48	2,8	0,16
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	3,98	2,5	0,14
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	4,37	2,4	0,13

a) em dioxano;

b) em acetonitrila (ϵ = constante dielétrica)

Tabela IV - Influência da constante dielétrica do meio e do volume do cátion na reatividade entre Q^+Y^- e $RX|2|$.

Cátion	Reatividades relativas(calcul.) ^a		Valor experimental para a reação entre ϕS^- e n-BuBr em benzeno
	$\epsilon = 1$	$\epsilon = 2$	
$RNMe_3^+$	0,01	0,13	0,04
$RNEt_3^+$	0,13	0,36	0,13
$RNPr_3^+$	0,45	0,67	—
$RNBu_3^+$	(1,00)	(1,00)	(1,00)

a) ϵ = constante dielétrica do meio; raio do ânion = $1\text{\AA}$

Resumindo : um bom catalisador de transferência de fase deve ser catiônico e possuir uma estrutura orgânica que lhe permita estar eficientemente distribuído entre a fase orgânica e a fase aquosa. Ao mesmo tempo, a interação entre o cátion e o ânion na fase orgânica deve ser suficientemente fraca, de modo a conferir ao último uma elevada reatividade. Voltaremos mais adiante a falar sobre a estrutura do catalisador, ao discutirmos os critérios que levam à seleção de determinado catalisador para um processo específico.

B. Influência do ânion associado ao cátion do catalisador

A facilidade de hidratação de um ânion está associada à relação carga/volume do mesmo. Quanto menor for o ânion, mais concentrada estará a carga negativa, maior será sua capacidade de hidratação e, conseqüentemente, menor será a associação desse ânion com o cátion Q^+ , o que dificulta a passagem do primeiro para a fase orgânica (Esquema 1). Na Tabela V mostramos a distribuição de vários sais de fosfônio e arsônio entre água e clorofórmio. Essa distribuição reflete o grau de solvatação do ânion considerado, uma vez que os cátions são os mesmos em todos os casos.

Tabela V - Distribuição de sais de tetrafenilfosfônio e arsônio entre água e clorofórmio [2].

Ânion X^-	$\alpha = \frac{ X^- _{\text{orgânico}}}{ X^- _{\text{aquoso}}}$	
	$\phi_4^+PX^-$	$\phi_4^+AsX^-$
F^-	<0,005	<0,01
Cl^-	0,18	0,19
Br^-	3,4	4,8
I^-	54	>300
ClO_3^-	100	>150
ClO_4^-	>200	>200
MnO_4^-	>300	>300
ReO_4^-	>600	>200

Voltemos ao Esquema 1. Considerando o equilíbrio k_1 , vemos que quanto mais solvatado estiver o ânion X^- (pertencente originalmente ao catalisador), mais facilmente o ânion a ser transferido, Y^- , se ligará ao cátion Q^+ e maior será k_1 , favorecendo o processo que leva ao produto R-Y (k_o). Em outras palavras, ânions X^- pequenos, com elevada concentração de carga (F^- , Cl^- , Br^-) são muito solvatados, deixando o cátion Q^+ livre para transferir o ânion Y^- para a fase orgânica; ânions volumosos (I^- , ClO_4^- , etc.) são pouco solvatados, ficando, portanto, unidos ao cátion Q^+ , impedindo, com isso, o transporte dos íons Y^- para a fase orgânica e desfavorecendo a formação do produto R-Y. Por isso cloretos e brometos deônio são preferidos sobre os iodetos como catalisadores, embora estes últimos sejam mais facilmente preparados.

Esse fato explica, também, porque iodetos de alquila, geralmente, não são utilizados como agentes alquilantes em reações ocorrendo sob condições de transferência de fase: Os íons iodeto formados (k_o , Esquema 1) associam-se ao cátion Q^+ , inativando-o.

Concluindo, podemos dizer que o ânion originalmente ligado ao catalisador e o ânion formado na substituição (X^- , Esquema 1) devem ter uma afinidade menor pelo cátion Q^+ do que o ânion a ser transportado (Y^- , Esquema 1) pois do contrário o catalisador é rapidamente inativado, interrompendo o ciclo.

C. Influência da concentração do sal inorgânico na fase aquosa

Dois fatos devem ser considerados : 1º) Um aumento na concentração do sal inorgânico na fase aquosa aumenta a tendência do sal orgânico em passar para a fase orgânica, por efeito de "salting out"; 2º) Quanto maior o número de íons na fase aquosa, menor a quantidade de água disponível para hidratação, o que facilita sua associação com o cátion e, consequentemente, sua passagem para a fase orgânica. Normalmente as reações catalisadas por transferência de fase são efetuadas utilizando-se soluções aquosas saturadas do reagente inorgânico.

D. Influência do solvente

A passagem do cátion Q^+ (mais precisamente, do par iônico Q^+Y^-) para a fase orgânica depende muito da natureza do solvente. Muitas vezes pequenas mudanças na polaridade deste altera dramaticamente o coeficiente de partição do par iônico Q^+Y^- . Os solventes usualmente empregados em reações sob condições de transferência de fase são os apróticos, de baixa polaridade, tais como cloreto de metileno ($\epsilon = 8,9$), clorofórmio ($\epsilon = 4,7$), éter dietílico ($\epsilon = 4,2$), benzeno ($\epsilon = 2,3$) e hexano ($\epsilon = 1,9$). Desses os mais comumente utilizados são o cloreto de metileno e o clorofórmio. No entanto, a escolha

do solvente dependerá de cada reação em particular e uma grande variedade de solventes tem sido utilizada [3,5].

III - O CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE - DISPONIBILIDADE E PREPARAÇÃO

A escolha do catalisador de transferência de fase a ser utilizado em determinada transformação dependerá de vários fatores, tais como : facilidade de preparação, custo, facilidade de remoção do meio reacional ou de recuperação, necessidade de meio anidro, etc. Assim, dependendo da natureza da reação, diferentes catalisadores poderão ser utilizados. No quadro 1 são mostrados vários tipos de compostos que podem ser utilizados como catalisadores de transferência de fase.

De todos esses compostos, os sais quaternários (especialmente os de amônio) e os éteres coroa têm sido os mais estudados e aplicados em síntese orgânica. Comentaremos a seguir, brevemente, esses dois tipos de catalisadores. A Tabela VI ilustra as diferenças entre as duas classes de substâncias.

Um exame da referência [4] nos mostra que os sais de amônio quaternários são os que têm sido mais utilizados como catalisadores de transferência de fase. Entre eles o cloreto de benziltriethylamônio e o cation tetrabutylamônio asso-

Quadro 1 - Estrutura de alguns catalisadores de transferência de fase.

Sais Quaternários

Éteres Coroa e Criptatos

"Compostos Polvo"

Éteres

$$n \geq 5$$

N-Alquil Fosforamidas

Óxidos de fósforo e enxofre ligados por pontes metilênicas.

Tabela VI - Comparação entre sais de amônio quaternários e éteres coroa.

Fator	Sal quaternário	Éter coroa
Atividade	Geralmente elevada, <u>de</u> pende da estrutura do catalisador.	Geralmente elevada, <u>de</u> pende da estrutura do éter.
Estabilidade	Geralmente estável até 150°C. A estabilidade diminui em presença de bases fortes (<70-80°C).	Estável
Preparação	Vários são comerciais. Preparação fácil.	Alguns são comerciais. Preparação difícil.
Recuperação	Os de peso molecular baixo são facilmente recuperáveis. Os de <u>pe</u> so molecular elevado são de difícil <u>recupe</u> -ração.	Fácil
Custo	Baixo	Elevado
Necessidade de <u>ã</u> -gua para dissolver	Usualmente necessária (mas não sempre)	Não é necessária
Câtion inorgânico	A natureza do cation, geralmente, não é importante.	Dependendo do éter, um cation específico deve ser usado.
Outros aspectos	Alguns sais podem <u>for</u> mar emulsões. Sais oticamente ativos <u>in</u> troduzem atividade <u>ótica</u> nos produtos.	Não formam emulsões. Éteres coroa quirais podem ser usados para efetuar resoluções.

ciado a vários ânions, são os mais comumente empregados. Nesse compêndio [4] é citado o uso de alguns sais de fosfônio (principalmente o do brometo de cetiltriethylfosfônio) e de arsônio (haletos de tetrafenilarsônio). No entanto, o uso desses catalisadores tem sido bastante restrito. Certamente a preferência pelos sais de amônio citados se dá em decorrência de sua fácil preparação e baixo custo, uma vez que, em muitos casos, os sais de fosfônio apresentam vantagens sobre os de amônio, em vista de sua maior atividade em certas reações [2, 7]. No entanto, seu custo é bastante elevado com relação aos análogos de nitrogênio.

A preparação de sais de ônio é bastante simples, consistindo, geralmente, na reação entre uma amina, fosfina ou arsina terciária com um agente alquilante apropriado. O procedimento experimental é simples e os rendimentos, via de regra, elevados. Esse tipo de reação é bem conhecido, tendo sido revisado [8].

Já a preparação de éteres macrocíclicos é bem mais laboriosa, sendo os rendimentos geralmente baixos, o que se reflete no custo elevado desses catalisadores. A seguir mostramos algumas rotas sintéticas que levam a éteres e compostos nitrogenados macrocíclicos (Quadro 2) [9].

Quadro 2 - Algumas rotas sintéticas que levam a compostos macrocíclicos.

Finalizando estes comentários sobre éteres coroa, cabe mencionar que os mesmos são específicos para diferentes cátions. No Quadro 3 podemos observar que as dimensões das "cavidades" dos éteres-6-coroa-18, -5-coroa-15 e -4-coroa-12 aproximam-se respectivamente dos diâmetros iônicos do K^+ , Na^+ e Li^+ . Assim o éter-6-coroa-18 apresenta uma "cavidade" de 2,6-3,2 Å, aproximada do diâmetro iônico do K^+ , o que faz com que esse éter coroa "complexe" mais eficientemente com o cátion potássio do que com os cátions sódio ou lítio. Isso não quer dizer, no entanto, que o éter coroa-18 não "complexe", também, com esses dois cátions; apenas o éter-6-coroa-18 é mais específico para o cátion potássio do que para os cátions sódio ou lítio.

Quadro 3 - Diâmetros iônicos de alguns cátions e diâmetros das "cavidades" de alguns éteres coroa [2].

éter-6-coroa-18

éter-5-coroa-15

éter-4-coroa-12

diâmetros iônicos de alguns cátions (Å)

Li^+ 1,28

Cs 3,66

Na^+ 1,93

NH_4^+ 3,60

K^+ 2,66

Ag^+ 2,39

Rb^+ 2,96

IV - APLICAÇÕES DA CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE EM SÍNTESE ORGÂNICA

Uma revisão sobre as aplicações da técnica cujos princípios acabamos de expor está fora dos objetivos deste trabalho. Vários artigos de revisão e alguns livros tem se ocupado do assunto. Salientamos aqui, apenas, que praticamente todas as transformações clássicas da química orgânica têm sido efetuadas utilizando-se esta técnica. Entre as reações mais estudadas, podemos citar :

- a) Substituições nucleofílicas alifáticas;
- b) Reações de eliminação;
- c) Reações de formação de ligação C-C;
- d) Reações de oxidação;
- e) Reações de redução.

Recomendamos especialmente a consulta às referências |2,4,5| com relação ao uso de sais de ônio em síntese orgânica e às referências |5,9,10,11,12| com relação a éteres coroa e similares.

V - APLICAÇÃO DA CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE À QUÍMICA DOS ELEMENTOS NÃO METÁLICOS

Até o início dos estudos que passaremos a relatar, a técnica da catálise por transferência de fase havia sido muito pouco aplicada à química dos compostos orgânicos de selênio e telúrio. Uma observação casual em nosso laboratório nos levou ao desenvolvimento de um novo processo de geração de ânions aril-tiolato, -selenolato e -telurolato e dos respectivos sulfetos, selenetos e teluretos de aril alquila.

Ao tentarmos alquilar o ânion fenilselenolato, gerado a partir de selenofenol e hidróxido de sódio, em sistema bifásico, em presença de cloreto de benziltriethylamônio (TEBA) observamos o rápido desaparecimento da coloração amarela, típica de disseleneto de difenila, que sempre impurifica o selenofenol (Equação 1).

Repetindo a experiência nas mesmas condições, mas utilizando apenas disseleneto de difenila, notamos também o rápido desaparecimento da coloração amarela. Análise do produto indicou a presença do seleneto de fenil clorometila (Equação 2).

Consultando a literatura mais antiga, observamos que a geração de ânions arilselenolato a partir da reação entre disselenetos de diarila e hidróxidos alcalinos, fora descrita no início do século [3]. Nesses trabalhos os autores efetuam a reação com hidróxido de sódio ou potássio em água ou etanol à temperatura de ebulição. Posterior acidificação do meio leva ao aril selenol correspondente.

Essas condições claramente não são adequadas para finalidades sintéticas, pois as condições drásticas de reação podem levar a produtos indesejáveis. A técnica de transferência de fase constituiria, como já relatamos, uma alternativa vantajosa para essa transformação. A seguir passaremos a discutir nossos resultados na ordem em que foram obtidos.

A. Geração de ânions arilselenolato em condições de transferência de fase - Síntese de selenetos de aril alquila

Ânions arilselenolatos são importantes intermediários sintéticos [14,15], podendo ser gerados de várias maneiras. Entre eles podemos citar :

a) Reação de arilselenóis com bases adequadas [16];

- b) Redução de disselenetos de diarila com hidretos complexos |17|;
- c) Redução de disselenetos de diarila com metais alcalinos |17|;
- d) Reação entre disselenetos de diarila e hidreto de sódio ou potássio |18|;
- e) Desproporcionamento de disselenetos de diarila com hidróxidos alcalinos em etanol ou água |13,19|.

Os primeiros métodos têm sido amplamente discutidos na literatura. O último foi muito pouco explorado. Em 1932 Behaghel e Seibert |13c| propuseram o seguinte mecanismo para explicar a formação do ânion arilselenolato (Esquema 2).

Esquema 2

A reação envolveria um ataque inicial do íon hidróxido ao selênio, formando um ânion arilselenolato e ácido selenênico, instável, o qual desproporcionaria rapidamente, levando a um ânion arilselenolato e um ânion arilseleninato. Dessa forma 3/4 do disseleneto de difenila seriam transformados

no ânion arilselenolato e 1/4 se transformaria no ânion arilseleninato. Podemos supor que a primeira etapa (ataque do íon OH^- ao átomo de selênio) é a etapa lenta e a segunda (desproporcionamento do ácido selenênico) é rápida. Até o presente não foi efetuado um estudo cinético da reação. Estas considerações são, portanto, meramente especulativas.

No presente estudo utilizamos como catalisador de transferência de fase o cloreto de dimetildialquilamônio (Herquat 2HT) [20]. No sistema bifásico por nós empregado, a primeira etapa (lenta) seria grandemente acelerada pela ativação exercida pelo sal de amônio quaternário (Esquema 3).

A espécie $\text{R}_2\text{NMe}_2^+|\phi\text{Se}^-$ poderia passar para a fase aquosa. No entanto, em vista da elevada lipofilicidade e nucleofilicidade do íon arilselenolato e da presença do agente alquilante RX , o equilíbrio k_3 deve estar muito deslocado, favorecendo a permanência do íon arilselenolato na fase orgânica, onde o mesmo reage com o agente alquilante, formando o seleneto de aril alquila e regenerando o catalisador, o qual passa para a fase aquosa, repetindo o ciclo.

O Esquema 3 é uma simplificação do processo, pois várias reações estão ocorrendo concomitantemente, e uma análise detalhada seria difícil sem contarmos com um estudo cinético rigoroso. No entanto, baseados no raciocínio abaixo, podemos sugerir que a primeira etapa é a etapa determinante da velocidade do processo global.

Esquema 3

FASE ORGÂNICA FASE AQUOSA

Repetimos que essas considerações são especulativas. Passaremos a seguir a comentar os aspectos sintéticos do processo, que é o objetivo deste trabalho.

Como podemos notar na Tabela VII, os ânions arilselenolato reagiram rapidamente à temperatura ambiente ou a 50°C com agentes alquilantes primários ou secundários alílicos, fornecendo os selenetos de aril alquila com bons rendimentos. Brometo de ciclo-hexila não reagiu nessas condições.

Os ânions arilselenolato podem ser gerados em várias combinações de solvente-catalisador de transferência de fase. No entanto, o melhor sistema que encontramos foi o tetra-hidrofurano como solvente e o Herquat 2HT-75 como catalisador. Esse catalisador é constituído por uma mistura de cloretos de dimetildialquilamônio [20], sendo utilizado na preparação de produtos comerciais [22].

Foi observado que a coloração da solução, devida ao disseleneto de diarila, desaparece mais rapidamente quando a mistura é aquecida a 50°C. No entanto, acima dessa temperatura, observou-se a formação de seleneto de fenil metila. Nessas condições ocorre um ataque do ânion aril selenolato ao catalisador, demetilando-o. Como podemos ver na Tabela VII, o volume de solução de hidróxido de sódio usado, bem como a quantidade de catalisador, influem na velocidade da reação. Conforme já mencionado, uma aceleração na velocidade da rea-

ção também foi observada ao introduzirmos um átomo de cloro no anel aromático ligado ao selênio.

Salientamos que a ausência do catalisador de transferência de fase, a reação não ocorreu a um nível perceptível; após vários dias sob agitação, a mistura permaneceu com a coloração original. Pequenas quantidades de produtos de alquilação foram observadas.

Quando a reação foi efetuada utilizando-se dicloro- ou dibrometano como solvente, apenas os selenetos de fenil-cloro ou -bromo metila foram formados (Equação 5). Uso de THF como solvente e de dicloro- ou dibrometano como agentes alquilantes levou à mistura de selenetos de fenil-cloro- ou -bromometila e de fenilseleno acetal (Equação 6).

X = Br, Cl

Selenetos de aril-halometila, os quais já haviam sido sintetizados em nosso laboratório por outros métodos [23], são equivalente sintéticos do grupo metileno, conforme mostra do no esquema 4 [24].

Esquema 4

No esquema 2 observamos que 1/4 do disseleneto de diarila é transformado em seleninato de sódio e, sob nossas condições experimentais, fica dissolvido na fase aquosa. Esse material pode facilmente regenerar o disseleneto de diarila de partida, por tratamento da fase aquosa com ácido clorídrico, seguido de adição de sulfato de hidrazina [16].

A seguir apresentamos um procedimento típico para a preparação de selenetos de aril alquila em condições de transferência de fase [25].

Experimental : O disseleneto de diarila ($2,0 \times 10^{-3}$ mol) e o catalisador de transferência de fase ($1,0 \times 10^{-4}$ mol) foram dissolvidos no solvente orgânico (15ml). A seguir adicionou-se à mistura, sob forte agitação, uma solução de hidróxido de sódio 50%. Após 1 hora de agitação à temperatura ambiente ou a 50°C , o agente alquilante ($4,0 \times 10^{-3}$ mol) foi adicionado e a mistura resultante foi agitada até o desaparecimento da co-

loração amarela. Continuou-se a agitação por mais 1 hora. A mistura reacional foi então diluída com água e extraída com hexano, secada com Na_2SO_4 e evaporada. O resíduo foi purificado por filtração através de uma coluna de gel de sílica, usando hexano como eluente. Evaporação do solvente em evaporador rotatório e do excesso de agente alquilante em bomba de alto vácuo forneceu os selenetos de aril alquila. Em todos os casos os espectros de ressonância magnética protônica e no infravermelho dos produtos obtidos mostraram-se de acordo com as estruturas propostas (Tabela VIII). (Rendimentos e influência das condições de reação no rendimento : ver Tabela VII).

Tabela VII - Reação de disselenetos de diarila com hidróxido de sódio em presença de agentes alquilantes sob condições de transferência de fase [25].

(ArSe) ₂	RX	ArSeR	Tempo de reação (horas)	Rendimento (%)	
				a	b
$\phi\text{Se})_2$	$\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	$\phi\text{SeCH}_2\phi$	2,67 ^c	71	94
			1,00 ^d	56	86
			0,33 ^e	68	90
			0,02 ^f	67	89
$\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	3,92 ^c	72	96
			0,58 ^e	60	80
$\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OTs}$	$\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,42 ^e	60	80
$\phi\text{Se})_2$		$\phi\text{Se}-$	2,25 ^c	73	97
			0,58 ^e	62	82
$\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1,25 ^c	65	86
			0,17 ^e	58	77
$\phi\text{Se})_2$	CH_2Cl_2	$\phi\text{SeCH}_2\text{Cl}$	2,28 ^h	66	88
$\phi\text{Se})_2$	CH_2Br_2	$\phi\text{SeCH}_2\text{Br}$	6,0 ^e	72	96
		+			
		$\phi\text{SeCH}_2\text{Se}\phi$	1 ⁱ	55	73
$\phi\text{Se})_2$		$\phi\text{SeCH}_2\text{Br}$			
		—	20 ^e	—	—

Continuação - Tabela VII

$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	$\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\phi$	$0,10^e$	70	93
$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$0,18^e$	61	81
$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OTs}$	$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$0,12^e$	72	96
$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	Br	$p\text{-Cl}\phi\text{Se}$	$0,07^e$	72	96
$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$0,03^e$	65	86
$p\text{-Cl}\phi\text{Se})_2$	Br	—	—	—	—

-
- a) Rendimento baseado no número de moles de disseleneto de diarila utilizado;
- b) Rendimento baseado no número de moles teórico de arilse-lenolato de sódio formado, de acordo com a estequiometria da reação;
- c) Tempo necessário para o desaparecimento da coloração amrela da solução, após a adição do agente alquilante;
- d) THF, 2ml de NaOH, temperatura ambiente;
- e) THF, 10ml de NaOH, temperatura ambiente;
- f) THF, 10ml de NaOH, 50°C ;
- g) THF, 10ml de NaOH, temperatura ambiente, 1 eq. 2HT-75;
- h) CH_2Cl_2 como solvente, TEBA como catalisador, 2ml de NaOH, temperatura ambiente;
- i) 7,5ml CH_2Br_2 , 10ml NaOH, 50°C .

Tabela VIII - Dados de ressonância magnética protônica de selenetos de aril alquila.

Selenetos	$^1\text{HRMP}$, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$ * TMS referência interna
$\phi\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,30(d,J7,2H); 4,5-5,1(m,2H); 5,4-6,2(m,1H); 6,9-7,6(m,5H)
$\phi\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,0-2,3(m,6H); 3,6-4,0(m,1H); 5,3-5,9(m,2H); 6,8-7,6(m,5H)
$\phi\text{SeCH}_2\text{Cl}$	4,70(s,2H); 6,9-7,6(m,5H)
$\phi\text{SeCH}_2\phi$	3,80(s,2H); 6,7-7,4(m,10H)
$\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,5-2,0(m,7H); 2,71(t,J7,2H); 6,8-7,6(m,5H)
$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,6-2,0(m,7H); 2,71(t,J7,2H) 7,05(dd,J9, 4H)
$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\text{Cl}$	4,87(s,2H)
$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,35(d,J7,2H); 4,5-5,1(m,2H); 5,4-6,2(m,1H); 7,11(dd,J9, 4H)
$p\text{-Cl}\phi\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,0-2,7(m,6H); 3,5-4,2(m,1H); 5,4-6,0(m,2H); 7,20(dd, J8, 4H)
$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\phi$	3,85(s,2H); 6,7-7,3(m, 9H).

* Espectro registrado em espectrômetro Perkin Elmer Hitachi R-20.

B. Geração do ânion feniltiolato em condições de transferência de fase - Síntese de sulfetos de fenil alquila

A hidrólise alcalina de dissulfetos de diarila, descrita pela primeira vez em 1876 [26], ao contrário da de disselenetos de diarila, já foi bastante estudada sob o ponto de vista mecanístico [27]. Em estudo recente, Fendler e Hinze [28] concluíram que a hidrólise alcalina de dissulfetos de diarila, catalisada por sais de amônio quaternários, ocorre de acordo com o mecanismo mostrado no esquema 5.

Esquema 5

Esse mecanismo corresponde basicamente ao proposto para a hidrólise alcalina de disselenetos de diarila [13].

Apesar dos vários estudos mecanísticos sobre esta reação, a mesma não mereceu, até o início deste trabalho atenção sob o ponto de vista sintético. Sabe-se que sulfetos orgânicos são geralmente preparados através da reação entre tiolatos alcalinos com haletos de alquila em solventes polares

orgânicos [29]. Recentemente foi descrito um método que emprega um solvente apolar como meio de reação, utilizando 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como base [30]. Ambos os métodos utilizam tióis como material de partida, os quais, como sabemos, são voláteis, tóxicos e exalam mau cheiro. Seu manuseio é geralmente bastante problemático. Os dissulfetos correspondentes, ao contrário, são consideravelmente mais fixos e de odor bem menos desagradável. Em vista dos bons resultados obtidos na reação de hidrólise alcalina de disselene de diarila em condições de transferência de fase, decidimos submeter dissulfeto de difenila às mesmas condições de reação, de modo a obter sulfetos de fenil alquila.

A reação foi efetuada em tetra-hidrofurano, à temperatura de refluxo, usando como catalisador brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Foi empregada uma relação molar de 1:2 entre dissulfeto de difenila e o agente alquilante (Equação 7).

O isolamento do produto foi efetuado por evaporação do solvente e do excesso de agente alquilante, seguida de filtração em coluna de gel de sílica, usando hexano como eluente. No caso de agentes alquilantes menos voláteis foi necessário purificar o produto por cromatografia em camada delgada preparativa.

Convém salientar que na ausência de catalisador a reação não se processou.

Por meio desta reação foram preparados sulfetos de fenil alquila, derivados de agentes alquilantes primários e secundários alílicos em bons rendimentos. Novamente, a semelhança da reação com disselenetos de diarila, o brometo de ciclohexila não forneceu o sulfeto correspondente.

O método de síntese de sulfetos de fenil alquila que acabamos de descrever apresenta vantagens sobre os demais descritos na literatura, tais sejam : utilização de dissulfetos ao invés de tióis para gerar ânions fenil tiolato; uso de reagentes de baixo custo e condições simples de reação. A seguir apresentamos um procedimento típico para a preparação de sulfetos de aril alquila em condições de transferência de fase [31].

Experimental : A uma mistura de dissulfeto de difenila ($0,43g$, $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$), CTAB ($5 \times 10^{-4} \text{ mol}$) e do agente alquilante recentemente destilado ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) em tetra-hidrofurano ($7,5 \text{ ml}$) foi adicionada uma solução recentemente preparada de hidróxido de sódio 50% ($7,5 \text{ ml}$). A mistura foi agitada sob atmosfera de nitrogênio, à temperatura de refluxo pelo tempo indicado na Tabela VIII (a reação foi acompanhada por cromatografia gás-líquido). Após esse tempo a mistura de reação foi diluída com éter etílico, as fases foram separadas e a fase

orgânica foi lavada com água e secada com sulfato de sódio. Evaporação do solvente forneceu um resíduo que foi filtrado através de gel de sílica usando hexano como eluente. Evaporação do solvente forneceu os sulfetos de fenil alquila com os rendimentos mostrados na Tabela IX. Em alguns casos (compostos 3, 4, 8 e 9), o produto foi purificado por cromatografia em camada delgada preparativa. Os sulfetos de fenil alquila se apresentaram como líquidos incolores ou levemente amarelados.

Os produtos obtidos apresentam espectros de ressonância magnética protônica e no infravermelho de acordo com as estruturas propostas (Tabela X).

C. Geração de ânions arilteluroatos em condições de transferência de fase - Síntese de teluretos de aril alquila

Ao contrário da hidrólise alcalina de dissulfetos de diarila e disselenetos de diarila, a hidrólise alcalina de diteluretos de diarila ainda não foi descrita na literatura. Isso se deve certamente à instabilidade dos ânions arilteluroato nas condições em que classicamente eram efetuadas as reações de desproporcionamento. Utilizando-se condições de transferência de fase foi possível a captura dos ânions arilteluroato com haletos de alquila apropriados, obtendo-se, dessa

Tabela IX - Reação de dissulfeto de difenila com hidróxido de sódio em presença de agentes alquilantes sob condições de transferência de fase [31].

RX	ϕ SR	Tempo de reação (horas)	Rendimento (%)	
			a	b
1. $\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	ϕSCH_2	2,50	72	96
2. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	2,16	72	96
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OTs}$	$\phi\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1,67	66	88
4. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	1,50	60	81
5. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0,50	70	93
6.		2,50	68	91
7.	—	—	—	—
8. $\phi\text{SeCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{SeCH}_2\text{S}\phi$	2,00	61	81
9. $p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\text{Br}$	$p\text{-Cl}\phi\text{SeCH}_2\text{S}\phi$	1,50	60	80

a) Rendimento baseado no número de moles de dissulfeto de difenila utilizados;

b) Rendimento baseado no número de moles teóricos de fenil tiolato formado, de acordo com a estequiometria da reação;

c) Quando do tempo de reação foi superior a 1 hora, ocorreu o rearranjo : $\phi\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \phi\text{SCH}=\text{CHCH}_3$ e o único produto isolado foi o sulfeto vinílico.

Tabela X - Dados de ressonância magnética protônica de sulfetos de aril alquila.

Sulfetos	¹ HRMP, δ (ppm), JHz TMS referência interna *
$\phi\text{SCH}_2\text{S}\phi$	4,10 (s, 2H); 6,8-7,4 (m, 10H)
$\phi\text{SCH}_2\phi$	3,90 (s, 2H); 6,8-7,3 (m, 10H)
$\phi\text{SCH}_2\text{Se}\phi$	4,06 (s, 2H); 6,9-7,6 (m, 10H)
$\phi\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,6-1,8 (m, 7H); 2,77 (t, J7, 2H); 6,8-7,4 (m, 5H)
$\phi\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,5-1,9 (m, 19H); 2,76 (t, J7, 2H); 6,8-7,2 (m, 5H)
$\phi\text{SCH}=\text{CHCH}_3$	1,76 (d, J6, 3H); 5,3-6,1 (m, 2H); 6,7-7,3 (m, 5H)
$\phi\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,35 (d, J7, 2H); 4,7-6,1 (m, 3H); 6,8-7,3 (m, 5H)
ϕS	1,2-2,5 (m, 6H); 3,5-3,9 (m, 1H); 5,5-5,9 (m, 2H); 6,7-7,4 (m, 5H)

* Espectro registrado em espectrômetro Perkin Elmer Hitachi R-20.

forma, os teluretos de aril alquila correspondentes.

Os métodos de obtenção de ariltelurolos alcalinos descritos na literatura consistem em :

- a) Redução da ligação TeTe com hidretos complexos [32,33,34].
- b) Redução da ligação TeTe com metais alcalinos em solventes apropriados [35,36].

Conforme já mencionamos, a hidrólise alcalina de diteluretos de diarila não se encontra descrita na literatura. Neste trabalho, observamos que diteluretos de diarila reagem rapidamente em tetra-hidrofurano, à temperatura ambiente, com solução aquosa 50% de hidróxido de sódio, em presença de um catalisador de transferência de fase e de um haleto de alquila. O desaparecimento da coloração vermelho tijolo da mistura reacional é uma indicação de que a reação se completou.

O catalisador utilizado foi o Herquat 2HT-75 [20]. Após o desaparecimento da coloração vermelha, as fases foram separadas e a fase aquosa extraída com cloreto de metileno. As fases orgânicas foram secadas e evaporadas e o resíduo cromatografado em coluna de gel de sílica, usando-se hexano como

eluente. Destilação à pressão reduzida forneceu os teluretos de aril alquila puros. Em alguns casos foi necessário purificar o produto por cromatografia em camada delgada preparativa (a fim de retirar o excesso de haleto de alquila).

O uso de cloreto de metileno como solvente (30 ml de CH_2Cl_2 por mmol de ditelureto de difenila) levou à formação exclusiva do telureto de fenil metila. Uso de uma quantidade menor de cloreto de metileno (15 ml de CH_2Cl_2 por mmol de ditelureto de difenila) levou a uma mistura de telureto de fenil clorometila e de difenilteluro acetal numa proporção de 6:1.

Os teluretos mostrados na Tabela XI são óleos amarelo claros, com exceção do composto 17, que é sólido. Teluretos de aril alquila são relativamente estáveis. No entanto, os teluretos benzílicos e alílicos decompõem-se facilmente durante o isolamento em contato com o ar, fornecendo compostos carbonílicos α,β -insaturados os quais são formados por oxidação da posição alílica ou benzílica ligada ao telúrio [37]. Esse comportamento já havia sido observado por Tschugaeff [38] e por Vicentini [39] no caso de teluretos benzílicos. As equações (9), (10) e (11) mostram alguns resultados preliminares por nós obtidos.

Os subprodutos contendo telúrio são de difícil identificação. No entanto, entre eles foi detectado ditelureto de difenila. Com relação ao mecanismo das transformações podemos fazer alguns comentários especulativos : Os teluretos benzílicos e alílicos sofreriam oxidação espontânea em contato com o ar, fornecendo os teluróxidos correspondentes. Esses teluróxidos se encontrariam hidratados [40,41] (Equação 12).

Um rearranjo 1,2 do teluróxido levaria a um produto oxigenado no carbono ligado ao telúrio. O grau de oxidação desse carbono dependeria de espécies oxidantes presentes no meio (possivelmente espécies oxidantes contendo telúrio [42, 43] (Equação 13).

A presença de fenil vinil cetona (Equação 11) poderia ser explicada como sendo devida a um rearranjo sigmatrôpico 1,3 do teluróxido, semelhantes ao rearranjo sigmatrôpico de sulfóxidos e selenóxidos alílicos [44]. Novamente, espécies

oxidantes presentes no meio levariam à cetona (Equação 14).

Um estudo mais completo foi planejado, visando à elucidação do mecanismo dessas transformações.

Os teluretos de aril alquila benzílicos ou alílicos puderam ser isolados na ausência de oxigênio.

Haletos secundários não ativados não reagiram com ditelureto de difenila nas condições aqui descritas. Brometo de ciclohexila não formou telureto de fenil ciclohexila, mesmo após 20 horas de reação. No caso do 1,3-dibromobutano, apenas o carbono primário foi atacado pelo ânion fenilteluroolato. No entanto, 3-bromo ciclohexeno reage rapidamente nas condições empregadas, dando origem ao telureto de fenil ciclohexenila.

Todas as reações foram efetuadas com os haletos de alquila e os diteluretos de diarila numa relação molar de 2:1.

No caso dos haletos de alquila menos voláteis foi possível recuperar de 17-22% do material não reagido. Por outro lado, neutralização da fase aquosa com ácido clorídrico concentrado, levou à precipitação de anidrido telurínico [45,46,47], o qual foi reduzido a ditelureto de difenila com metabissulfito de potássio [48] num sistema bifásico. Esses fatos nos fazem propor para esta transformação um mecanismo semelhante ao da hidrólise básica de dissulfetos e disselenetos, discutido anteriormente (Esquema 6).

Esquema 6

Na ausência de um haleto de alquila, quando a reação foi efetuada em presença de oxigênio, o único produto obtido foi o anidrido telurínico. Nessas condições, o fenil telurolato formado foi, certamente, oxidado a ditelureto de difenila, o qual novamente sofreu hidrólise, conforme mostrado no Esquema 7.

Esquema 7

Além do interesse sistemático da reação de desproporcionamento dos diteluretos de diarila, que constitui uma nova reação dessa classe de compostos, a mesma apresenta interesse sintético, pois representa uma maneira econômica e prática de preparação de teluretos de aril alquila.

Experimental : Síntese de teluretos de aril alquila em condições de transferência de fase. Procedimento geral [49].

A uma solução de ditelureto de diarila ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) em tetra-hidrofurano (7,5ml), sob atmosfera de nitrogênio, foram adicionados o catalisador de transferência de fase (30mg), solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% (7,5ml) e o haleto de alquila ($2,0 \times 10^{-3}$ mol). A mistura reacional foi agitada vigorosamente à temperatura ambiente pelo tempo indicado na Tabela XI. Após esse tempo as fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída com cloreto de metileno (30 ml). As fases orgânicas combinadas foram secadas com Na_2SO_4 e o solvente evaporado. O excesso de haleto de alquila foi remo-

vido à vácuo e o resíduo filtrado através de coluna de gel de sílica, para remover o catalisador, usando hexano como eluente. O eluente foi evaporado e o resíduo destilado em kugelhöhren, fornecendo teluretos de aril alquila (Tabela XI).

A fase aquosa da preparação do telureto de fenil butila foi resfriada em banho de gelo e tratada com ácido clorídrico concentrado até a neutralização. Ocorreu a precipitação de anidrido telurínico, o qual foi secado sob vácuo a 100°C por 1 hora. Recristalização de ácido acético glacial forneceu cristais que fundiram a $224\text{--}226^{\circ}\text{C}$ (literatura |45| $220\text{--}225^{\circ}$).

Reação entre ditelureto de difenila e hidróxido de sódio em condições de transferência de fase - Anidrido feniltelurínico.

Uma mistura de ditelureto de difenila, $(2,0\text{g}, 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol})$ e 2HT-75 $(1,5 \times 10^{-1}\text{g})$ em tetra-hidrofurano (38ml) foi agitada vigorosamente em béquer aberto. Após 3 horas de agitação a mistura inicialmente vermelho-escura tornou-se branco-leitosa. Nesse ponto adicionaram-se, sob agitação, 60ml de éter etílico e 60ml de água. As fases foram separadas e a fase aquosa foi resfriada em banho de gelo e tratada com ácido clorídrico concentrado até a neutralização. Observou-se precipitação de anidrido feniltelurínico, na forma de um pó branco, o qual foi secado a vácuo a 100°C por 1 hora (rendimento

2,0g, 89%). Após recristalização de ácido acético glacial, o material fundiu a $224-226^{\circ}\text{C}$ (literatura [45], $220-225^{\circ}\text{C}$). O espectro no infravermelho não mostrou absorções a 3060cm^{-1} [46] ou a 2900cm^{-1} e 2270cm^{-1} [47] atribuídas ao estiramento OH em ácidos telurínicos.

Redução do anidrido feniltelurínico a ditelureto de difenila.

A uma suspensão de anidrido feniltelurínico (2,0g, $4,3 \times 10^{-3}$ mol) em água (20ml) foram adicionados metabissulfito de potássio (2,2g, $1,0 \times 10^{-2}$ mol) e éter (20ml). A mistura bifásica foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e então diluída com água (30ml) e extraída com éter. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio e evaporada, fornecendo ditelureto de difenila (1,6g, 94%) p.f. 64° (literatura [50] 67°).

Tabela XI - Reação entre diteluretos de diarila com hidróxido de sódio em presença de haletos de alquila sob condições de transferência de fase [49].

ArTeTeAr	RX	ArTeR	Tempo de reação (horas)	Rendimento (%)	
				a	b
1. $\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^c$	1,3	66	88
2. $p\text{-CH}_3\text{O}\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-CH}_3\text{O}\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3^c$	1,3	58	77
3. $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-C}_2\text{H}_5\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^c$	1,3	72	96
4. $p\text{-CH}_3\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-CH}_3\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^c$	1,3	60	80
5. 2-naftila Te) $_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	2-naftila TeCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3^c$	2,0	64	85
6. $\phi\text{Te})_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^c$	1,3	65	86
7. $\phi\text{Te})_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^c$	1,3	57	76
8. $\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3^c$	1,3	61	81
9. $\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3^d$	1,3	57	76
10. $\phi\text{Te})_2$	$\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	$\phi\text{TeCH}_2\phi$	0,5	56	74
11. $\phi\text{Te})_2$	CH_2Cl_2	$\phi\text{TeCH}_2\text{Cl}$	2,0	52	75
12. $\phi\text{Te})_2$	$\phi\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\phi^c$	1,3	60	80

Continuação - Tabela XI

13. $\phi\text{Te})_2$			0,5	59	78
14. $\phi\text{Te})_2$	$\phi\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}=\text{CH}\phi$	0,5	61	81
15. $\phi\text{Te})_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0,5	60	80
16. $\phi\text{Te})_2$	$\phi\text{SeCH}_2\text{Br}$	$\phi\text{TeCH}_2\text{Se}\phi^{e,f}$	0,8	56	74

- a) Rendimento baseado no número de moles de ditelureto de diarila utilizado;
- b) Rendimento baseado no número de moles teórico de aril telurolato formado, de acordo com a estequiometria da reação;
- c) Destilado em "Kugelrohrfen" após filtração em coluna de sílica;
- d) Purificado por cromatografia em camada delgada preparativa, usando éter de petróleo (30-60) como eluente;
- e) Recristalizado de éter de petróleo (30-60) a -78° .
- f) Selenoteluroacetais constituem uma nova classe de compostos e foram por nós recentemente descritos [51].

Tabela XII - Dados de ressonância magnética protônica de teluretos de aril alquila.

Teluretos	$^1\text{HRMP}$, δ (ppm), J(Hz) TMS referência interna
$\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,86(t,J7,3H); 1,4-1,9(m,4H); 2,84(t,J7,2H); 6,9-7,8(m,5H) ^c
$p\text{-CH}_3\text{O}\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,85(t,J7,3H); 1,1-1,8(m,4H); 2,82(t,J7,2H); 3,82(s,3H); 6,80(d,J9,2H); 7,72(d,J9,2H) ^b
$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,80(t,J7,3H), 1,0-2,0(m,7H); 2,60(t,J7,2H); 3,46(q,J7,2H); 6,04(d,J9,2H), 7,33(d,J9,2H) ^a
$p\text{-CH}_3\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,71(t,J5,3H); 1,0-2,0(m,4H); 2,10(s,3H); 2,66(t,J7,2H); 6,63(d,J8,2H); 2H) ^a
$2\text{-naftila TeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,70(t,J5,3H); 0,8-2,0(m,4H); 2,66(t,J7,2H); 6,8-7,6(m,6H); 7,90(s,1H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,84(d,J7,6H); 1,4-1,8(m,3H); 2,7-3,0(m,2H); 7,0-7,2(m,3H); 7,5-7,8(m,2H) ^b
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,98(d,J6,6H); 1,7-2,3(m,1H); 2,86(d,J7,2H); 7,0-7,2(m,3H); 7,6-7,8(m,2H) ^c
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$	1,63(d,J7,3H); 1,9-2,4(m,2H); 2,7-3,3(m,2H); 3,9-4,4(m,1H); 7,1-7,4(m,3H); 7,6-7,9(m,2H) ^b

Continuação - Tabela XI

$\phi\text{TeCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,6-2,0(m,19H); 2,80(t,J7,2H); 6,8-7,3(m,3H); 7,4-7,6(m,2H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\phi$	4,00(s,2H); 6,7-7,1(m,8H); 7,2- 7,5 (m,2H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\text{Cl}$	4,66(s,2H); 6,7-7,2(m,3H), 7,3- 7,8 (m,2H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}_2\phi$	3,16(s,4H); 7,0-7,5(m,8H); 7,6- 7,9 (m,2H) ^b
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,30(d,J8,2H); 4,2-4,7 (m,2H); 5,3-6,1(m,1H);6,7-7,1(m,3H); 7,2- 7,6 (m,2H) ^a
$\phi\text{Te}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,3-2,3(m,6H); 3,8-4,2(m,1H);5,1- 6,0 (m,2H); 6,8-7,1(m,3H); 7,3- 7,8 (m,2H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\text{CH}=\text{CH}\phi$	3,53(d,J7,2H);5,5-6,5(m,2H); 6,7- 7,3 (m,6H); 7,3-7,7 (m,4H) ^a
$\phi\text{TeCH}_2\text{Se}\phi$	4,00(s,2H); 6,8-7,7 (m,10H) ^a .

a) Espectro registrado em espectrômetro Perkin Elmer Hitachi R-20;

b) Espectro registrado em espectrômetro Varian EM-390;

c) Espectro registrado em espectrômetro XL-100.

D. Síntese de selenetos vinílicos em condições de transferência de fase através de reações de Wittig e Horner

Selenetos vinílicos têm encontrado aplicação em síntese orgânica. Não faremos maiores comentários sobre essa classe de compostos, pois recentemente esse assunto foi por nós revisado [52]. Resumiremos apenas, nos Esquemas 8 e 9, os métodos de preparação e as aplicações sintéticas de selenetos vinílicos. A seguir comentaremos um método de síntese dos mesmos, utilizando a técnica de transferência de fase. Discutiremos também algumas aplicações sintéticas desses intermediários, atualmente em desenvolvimento em nosso laboratório.

1. Introdução

Reações entre sais de fosfônio e aldeídos em presença de bases, sob condições de transferência de fase, têm sido bastante exploradas [2,4,5]. Essas reações não necessitam de uso de catalisador, pois o próprio sal de fosfônio age como tal (Equação 15).

Esquema 8 - Métodos de preparação de selenetos vinílicos [52].

Esquema 9 - Aplicações sintéticas de selenetos vinílicos [52].

Em trabalhos mais antigos [2] usava-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% como base. Mais recentemente outras bases foram empregadas, fazendo uso de um sistema bifásico sólido-líquido, utilizando éteres coroa como catalisadores [2,5]. Estudos mais atuais concluíram que a presença de éteres coroa não é necessária [53]. A escolha do sistema base/solvente dependerá da natureza dos compostos carbonílicos. Os sistemas mais usados são : K_2CO_3 /benzeno, KOt-Bu sólido/benzeno, KF/ CH_2Cl_2 , NaOH/água em pequena quantidade CH_2Cl_2 ou dioxano [54] e, em certos casos, utiliza-se ainda, com sucesso, solução de hidróxido de sódio a 50%/ CH_2Cl_2 .

Aldeídos aromáticos são os que fornecem melhores rendimentos. No entanto, aldeídos alifáticos e cetonas também podem reagir em condições de transferência de fase, dependendo do sistema base/solvente utilizado.

O fato da reação de Wittig não necessitar de um catalisador de transferência de fase foi recentemente interpretado da seguinte maneira : A desprotonação do sal de fosfônio ocorre na interface, fornecendo espécies neutras (fosforanas) que se difundem na fase orgânica [53]. Se isto realmente estiver ocorrendo, essas reações não envolvem catálise por transferência de fase. No entanto, como já mencionamos no início desta discussão, o termo catálise por transferência de fase engloba vários processos, envolvendo mecanismos de ação diferentes.

Sobre a utilização do sistema hidróxido de sódio/ "pequena quantidade de água" cabem alguns comentários :

Conforme já mencionado, reações de Wittig não requerem necessariamente o uso de catalisadores de transferência de fase. No entanto, em alguns casos, a presença dos mesmos no meio reacional aumenta a velocidade de reação, diminuindo a competição de reações secundárias, tais como a reação de Cannizzaro ou de condensação aldólica, aumentando com isso a seletividade da reação de Wittig. Foi observado que quando a reação é efetuada em sistema bifásico sólido-líquido, nos casos em que um catalisador é necessário para aumentar a eficiência da reação, éteres coroa podem ser substituídos por água em pequena quantidade. A proporção entre o volume de água e o número de moles do composto carbonílico utilizado é fundamental, conforme podemos ver na Figura 2. Aumentando-se

Figura 2 - Influência do volume de água no rendimento de reação de Wittig.

a proporção até determinado valor, o rendimento em olefina atinge um máximo, a partir do qual o rendimento passa a diminuir com o aumento do volume de água.

Isso foi explicado como sendo devido à ação de água sobre o par iônico betaína:sal de sódio (Esquema 10).

Esquema 10

A "complexação" do cátion sódio com a betaína leva a uma estabilização da mesma impedindo sua decomposição em olefina e fosfinóxido. O éter coroa deve agir de forma a se "complexar" com o cátion sódio, diminuindo a estabilidade da betaína [54]. A água, em pequena quantidade, agiria da mesma forma, solvatando preferencialmente o cátion sódio e provocando a dissociação do par iônico betaína-cátion sódio. Isso faz com que a betaína se decomponha rapidamente em olefina e tri-fenilfosfinóxido. Já um excesso de água solvataria a betaína,

dificultando sua decomposição em olefina e trifenilfosfinóxido, diminuindo assim o rendimento da reação.

Reação de fosfonatos com compostos carbonílicos, em presença de uma base, em condições de transferência de fase, não requer um catalisador para se processar. No entanto, os rendimentos são bem mais elevados quando são usados catalisadores [55]. Os éteres coroa são os mais eficientes, ao passo que sais de amônio quaternários levam a resultados menos satisfatórios. Aldeídos aromáticos e alifáticos, bem como cetonas, reagem com fosfonatos em condições de transferência de fase levando a olefinas (Equação 16).

2. Síntese de selenetos vinílicos em condições de transferência de fase

No presente trabalho exploramos a reação entre brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio (Equação 17) e (fenilseleno)metilfosfonato de dietila (Equação 18) com compostos carbonílicos sob condições de transferência de fase. Os produtos obtidos foram selentos vinílicos, que, como já vimos, são intermediários sintéticos de grande potencialidade [52].

A reação entre o sal de selenofosfônio com aldeído aromático foi efetuada dissolvendo-se o brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio e o aldeído em diclorometano. A es-
sa solução foi adicionada solução de hidróxido de sódio aquo-
so a 50%. Agitação a temperatura ambiente por ~1 hora levou
ao completo desaparecimento do aldeído (Tabela XIII). Nessas
condições os aldeídos alifáticos não seguiram uma reação de
Wittig, mas sofreram, preferencialmente, reação de condensa-
ção aldólica.

Alternativamente, a reação foi efetuada utilizando-
-se hidróxido de sódio sólido e pequena quantidade de água.
Nesse caso a reação levou ao produto de Wittig em bom rendi-
mento, tanto com aldeídos aromáticos como com aldeídos alifá-
ticos (Tabela XIII). Este trabalho constitui um dos poucos
exemplos em que um aldeído alifático reagiu em condições de
transferência de fase, seguindo uma reação de Wittig, ao in-
vês de sofrer condensação aldólica (outros exemplos são encon-
trados nas referências [54,55,56]). Ciclohexanona não reagiu
com brometo de (fenilselenu)metiltrifenilfosfônio nas condi-
ções empregadas neste trabalho.

Tabela XIII - Preparação de selenetos vinílicos sob condições de transferência de fase - Condições de reação e rendimento.

Composto carbonílico	Seleneto Vinílico	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (°C)	Rendimento (%)	Proporção Z/E ^f
1. ϕ CHO	ϕ CH=CHSe ϕ	1	t.a.	75 ^a	71:29
		2,33	t.a.	63 ^b	10:90
		5,60	60	34 ^c	3:97
		1	t.a.	34 ^d	44:56
2. p-CH ₃ ϕ CHO	p-CH ₃ ϕ CH=CHSe ϕ	1	t.a.	56 ^a	69:31
3. p-NO ₂ ϕ CHO	p-NO ₂ ϕ CH=CHSe ϕ	1	t.a.	77 ^a	59:41
4. CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₂ CH ₂ CH=CHSe ϕ	1	t.a.	70 ^e	68:32
		5	t.a.	não reage ^b	—
5. CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHSe ϕ	1	t.a.	40 ^e	51:49
6.		3	t.a.	não reage ^{a,b}	—
		3	60	não reage ^b	—

a) Reação de Wittig; sal de fosfônio ($2,8 \times 10^{-3}$ mol), composto carbonílico ($2,5 \times 10^{-3}$ mol), hidróxido de sódio aquoso a 50% (4,0 ml);

b) Reação de Horner; fosfonato ($2,8 \times 10^{-3}$ mol), composto carbonílico ($2,5 \times 10^{-3}$ mol), hidróxido de sódio aquoso a 50% (4,0 ml), TEBA (0,1 g);

c) Reação de Horner; as mesmas condições que em (b), mas sem calalisador;

d) Reação de Horner; hidróxido de sódio sólido (0,4 g) água (0,4 ml), TEBA (0,1 g);

e) Reação de Wittig; sal de fosfônio ($5,0 \times 10^{-3}$ mol), composto carbonílico (3×10^{-3} mol), hidróxido de sódio sólido (0,4 g), água (0,4 ml);

f) Determinada por cromatografia gás-líquido.

Como podemos observar na Tabela XIII, os selenetos vinílicos obtidos apresentaram preferencialmente a configuração Z, o que nos leva a concluir que a reação se processou sob controle cinético [57].

Por outro lado, (fenilseleno)metilfosfonato de dietila, em condições de transferência de fase, reage apenas com aldeídos aromáticos. Reação de (fenilseleno)metilfosfonato de dietila com benzaldeído em presença de hidróxido de sódio aquoso a 50% e de um catalisador de transferência de fase (TEBA) levou ao seleneto vinílico de configuração preferencial E, em 63% de rendimento. Observamos que na ausência de C.T.F., a reação também se processou, mas o rendimento caiu para 34%. O uso de hidróxido de sódio sólido e pequena quantidade de água não levou a um aumento do rendimento. Nessas condições, no entanto, observamos uma perda na estereosseletividade da reação; foram obtidas quantidades aproximadamente iguais de olefina de configuração Z e E. Propanal e ciclohexanona não reagiram com (fenilseleno)metilfosfonato de dietila nas condições empregadas.

Experimental : Reação entre brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio, hidróxido de sódio e aldeídos sob condições de transferência de fase [58]

O brometo de (fenilseleno)metiltrifenilfosfônio* (1,4g,

$2,8 \times 10^{-3}$ mol) e o aldeído ($2,5 \times 10^{-3}$ mol) foram dissolvidos em diclorometano (4,0ml). A essa solução foi adicionada solução de hidróxido de sódio aquoso a 50% (4,0ml). A mistura foi agitada vigorosamente à temperatura ambiente por 1 hora. As fases foram separadas e a fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio e o solvente evaporado. O resíduo foi filtrado através de coluna de gel de sílica, usando éter de petróleo como eluente. Destilação do resíduo (ou recristalização; composto nº 3) forneceu os selenetos vinílicos puros (Tabela XIII).

Alternativamente, o brometo de (fenilseleno)metil-trifenilfosfônio ($2,5\text{g}$, $5,0 \times 10^{-3}$ mol) e o aldeído ($3,0 \times 10^{-3}$ mol) foram dissolvidos em diclorometano (4,0 ml) e à solução adicionaram-se hidróxido de sódio sólido ($0,4\text{g}$, $1,0 \times 10^{-2}$ mol) e água ($0,4\text{ml}$, $2,2 \times 10^{-2}$ mol). A mistura foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente, diluída com 10 ml de água e a seguir tratada conforme descrito no procedimento anterior (Tabela XIII).

Reação entre (fenilseleno)metilfosfonato de dietila, hidróxido de sódio e aldeídos sob condições de transferência de fase

O (fenilseleno)metilfosfonato de dietila* ($1,1\text{g}$, $2,8 \times 10^{-3}$ mol), o composto carbonílico ($2,5 \times 10^{-3}$ mol) e o

* A preparação desse reagente se encontra descrita na literatura [59].

catalisador de transferência de fase (TEBA) ($0,1g$, $4,0 \times 10^{-4} mol$) foram dissolvidos em diclorometano ($2,0 ml$). A essa mistura foi adicionado hidróxido de sódio aquoso a 50% ($4,0 ml$). A mistura bifásica foi agitada à temperatura ambiente ou a $60^{\circ}C$ pelo tempo indicado na Tabela XIII. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após o desaparecimento do aldeído, a mistura reacional foi diluída com água ($10 ml$). A fase orgânica foi lavada com água, secada com sulfato de magnésio e o solvente evaporado. Destilação do resíduo forneceu os selenetos vinílicos puros (Tabela XIII).

As condições simples de reação e o baixo custo dos reagentes empregados nos levaram a estender esta investigação, com vistas à sua aplicação na síntese de alguns intermediários de grande potencialidade sintética [60a]. A seguir discutiremos essas reações em linhas gerais, pois uma discussão detalhada das mesmas será publicada em breve [60b].

3. Síntese de selenobutadienos

Em trabalho anterior demonstramos que acetilenos não ativados reagem com selenofenol, levando a selenetos vinílicos de configuração Z [25]. Adição de selenofenol a alcóis e aldeídos propargílicos, não foi até o momento objeto de estudos mais aprofundados, existindo na literatura apenas dois trabalhos publicados em periódicos russos [61,62].

Recentemente foi investigada em nosso laboratório a adição de selenofenol ao álcool propargílico e determinadas as melhores condições de reação (Equação 19).

Foi observada a formação de uma mistura de regio-isômeros, predominando a olefina 1,2-disubstituída (II). Os isômeros podem ser separados por cromatografia em coluna de gel de sílica. Transformação do álcool (II) no brometo correspondente e posterior quaternização com trifetilfosfina, levou ao sal de fosfônio (III), o qual reagiu com aldeídos aromáticos e alifáticos, formando os selenobutadienos (IV) correspondentes, conforme mostrado no Esquema 11.

Esquema 11

Aldeídos propargílicos também reagem facilmente com selenofenol, com rendimentos elevados, fornecendo os selenetos vinílicos correspondentes [60]. Nesse caso não existem problemas de regioquímica, pois a adição ocorre via reação de Michael (Equação 20).

Os aldeídos (VI) reagem com sais de fosfônio em condições de transferência de fase, fornecendo os selenobutadienos correspondentes em bons rendimentos (Equação 21).

Observando as propriedades químicas dos selenetos vinílicos (Esquema 9) podemos concluir que os selenobutadienos seriam intermediários de grande potencialidade sintética, conforme podemos constatar no quadro 4.

Quadro 4 - Equivalentes sintéticos de selenobutadienos.

Essa classe de compostos tem sido, no entanto, muito pouco explorada [63]. Atualmente estamos investigando a possibilidade de utilizar os selenobutadienos como precursores de sistemas 1,4-dicarbonílicos (VII), os quais dão origem anéis pentagonais (VIII) [64,65] presentes em jasmonóides e prostaglandinas (Esquema 12).

Esquema 12

Por outro lado, os aldeídos (VI) poderiam ser tratados com carbânions de selenoacetais, levando aos alcoóiscorrespondentes, pois a reação desses intermediários com compostos carbonílicos α,β -insaturados ocorre de maneira 1,2 e não 1,4 [66]. Os produtos resultantes (IX) poderiam ser hidrolisados e a seguir ciclizados [67], levando a precursores de

prostaglandinas e retrolonas, conforme mostrado no Esquema 13.

Esquema 13

E. Conclusão

Os estudos que acabamos de relatar demonstram que a técnica da catálise por transferência de fase pode ser aplicada com sucesso à química dos compostos de enxofre, selênio e telúrio. Particularmente, reações de hidrólise alcalina de dichalcogenetos podem ser ainda exploradas sob vários aspectos, a saber : 1º Reação com dichalcogenetos de dialquila; 2º Reação de dichalcogenetos de dialquila ou diarila com substratos funcionalizados (haloésteres, halocetonas, haloálcoois,

etc.). Nesses casos poderíamos explorar o uso de condições anidras e de éteres coroa como catalisadores, a fim de evitar reações secundárias; 3º Uso de um agente redutor seletivo no meio reacional para reduzir os ânions RYO_2^- para RY^- e, dessa forma, aumentar o rendimento do processo; 4º Aplicação destas reações em substituições nucleofílicas aromáticas, de modo a obtermos chalcogenetos de diarila. Alguns desses tópicos estão sendo atualmente objeto de estudo em nosso laboratório.

REFERÊNCIAS

- 01. C.M. Starks, J.Am.Chem.Soc., 93, 195 (1971).
- 02. C.M. Starks e C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis - Principles and Techniques", Academic Press, New York, 1978.
03. H. Bawa, J.Indian Chem.Soc., 3, 101 (1926).
- 04. W.E. Keller, "Compendium of Phase Transfer Reactions and Related Synthetic Methods, Listed According to type of Compound Formed", Fluka Ag, CH- 9470 Buchs - 1979.
- 05. E.V. Dehmlow e S.S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis". Verlag Chemie, Weinheim - 1983.
06. N.A. Gibson e D.C. Weatherburn, Anal.Chim.Acta., 58, 160 (1972).
07. A.W. Herriott e D. Picker, J.Am.Chem.Soc., 97, 2345 (1975).
08. J. Goerdeler, "Methoden Org.Chem. (Houben Weyl)" vol. 11, Parte 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958.
09. a) J.S. Bradshaw e P.E. Stott, Tetrahedron, 36, 461 (1980).
b) M. Ouchi, Y. Inone, T. Kanzaki, T. Hakushi, J.Org. Chem., 49, 1408 (1984) e referências citadas.
10. E. Weber, Kontakte (Merck), 38 (1983).
11. G.W. Gokel e H.D. Durst, Aldrichimica Acta., 9, 3 (1976).

12. G.W. Gokel e S.H. Korzeniowski, "Macrocyclic Polyether Synthesis", Springer Verlag, Berlin, 1982.
13. a) H. Bauer, Ber., 46, 92 (1913);
b) O. Behaghel e M. Rollmann, J.Prakt.Chem., 123, 337 (1929);
d) O. Behaghel e H. Seibert, Ber., 65, 813 (1932);
c) H. Rheinboldt, "Methoden Org.Chem. (Houben Weyl)", Vol. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
14. D.L.J. Clive, Tetrahedron, 34, 1049 (1978).
15. H.J. Reich in "Oxidation in Organic Chemistry", Parte C W. Trahanovsky (Ed.) Academic Press, New York, 1978.
16. D.L. Klayman e W.H.H. Günther, "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology", Wiley - Interscience, New York, 1973.
17. D. Liotta, Acc.Chem.Res., 17, 28 (1984).
18. P. Dowd e P. Kennedy, Synth.Comm., 11, 935 (1981).
19. J. Gosselck e E. Wolters, Chem.Ber., 95, 1237 (1962).
20. I.M. Cuccovia, R.M.V. Aleixo, R.A. Mortara, P. Berci, J. B.S. Bonilha, F.H. Quina e H. Chaimovich, Tetrahedron Lett., 3065 (1979).
21. K.B. Sharpless e M.W. Young, J.Org.Chem., 40, 947 (1975).
22. Produto usado como amaciante de tecidos (Herga Indústrias Químicas S.A., Rio de Janeiro).

23. N. Petragnani, R. Rodrigues e J.V. Comasseto, J.Organometal. Chem., 114, 281 (1976).
24. Resultados não publicados obtidos em nosso laboratório.
25. J.V. Comasseto, J.T.B. Ferreira e N. Petragnani, J. Organometal.Chem., 216, 287 (1981).
26. R. Schiller e R. Otto, Chem.Ber., 9, 1637 (1976).
27. R.L. Blakeley, P.W. Riddles e B. Zerner, Phosphorus and Sulfur., 9, 127 (1980).
28. J.H. Fendler e W.L. Hinze, J.Am.Chem.Soc., 103, 5439 (1981).
29. E.E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. 3, Chemical Publishing Co, New York, 1960.
30. N. Ono, H. Miyake, T. Saito e A. Kaji, Synthesis, 952, (1980).
31. J.T.B. Ferreira, J.V. Comasseto e A.L. Braga, Synth. Commun., 12, 595 (1982).
32. J.L. Piette e M. Renson, Bull.Soc.Chim.Belg., 79, 353 (1970).
33. N. Petragnani e J.V. Comasseto, "The Organic Compounds of Tellurium" in Proceedings of the Fourth International Conference on the Organic Chemistry of Selenium and Tellurium, Eds., F.J. Berry e W.R. McWhinnie, The University of Aston in Birmingham, 1983, p. 98-214.