

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE CALCOGENETOS VINÍLICOS E
3,4-DI-HIDRO-2H-CALCOGENOPIRANOS**

TESE DE DOUTORADO

Francieli Rinaldi

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

SÍNTESE DE CALCOGENETOS VINÍLICOS E 3,4-DI-HIDRO-2*H*-CALCOGENOPIRANOS

Francieli Rinaldi

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SÍNTESE DE CALCOGENETOS VINÍLICOS E
3,4-DI-HIDRO-2H-CALCOGENOPIRANOS**

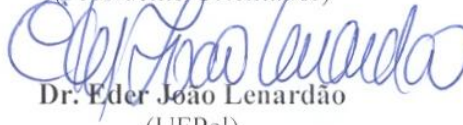
elaborada por
Francieli Rinaldi

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Dr. Claudio da Cruz Silveira
(Presidente/Orientador)



Dr. Eder João Lenardão
(UFPel)



Dra. Elena Vitalievna Goussevskaia
(UFMG)



Dr. Helmoz Roseniaim Appelt
(UNIFRA)



Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues
(UFSM)

Santa Maria, 27 de Janeiro de 2011.

Aos meus pais, irmãos, avós e ao meu namorado Rafael.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio C. Silveira, pela orientação durante a realização deste trabalho e pela oportunidade concedida.

Ao Prof. Dr. Teodoro S. Kaufman pela imensa colaboração e sugestões nos trabalhos aqui apresentados.

À Mariana pela amizade, apoio e colaboração neste trabalho.

Aos colegas e amigos de laboratório: Margiani, Samuel, Lucas, Guilherme, Fabiana, Francieli Maria, Francieli Iza, Gabrieli e Liziê pela amizade e auxílio nas atividades de laboratório.

Aos professores Dr. Oscar E. D. Rodrigues, Dr. Aloir A. Merlo, Dr. Helio G. Bonacorso, Dr. Helmoz R. Appelt, Dr. Eder J. Lenardão e à Prof.^a Dra. Elena V. Goussevskaia, pelas contribuições e por participarem da banca examinadora e/ou exame de qualificação desta tese.

Aos professores Dr. Gilson Zeni e Dr. Antonio L. Braga.

Aos colegas e amigos dos laboratórios do Prof. Oscar e do Prof. Gilson.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.

Às agencias financiadoras CNPq e CAPES, pelas bolsas e auxílios concedidos.

A todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

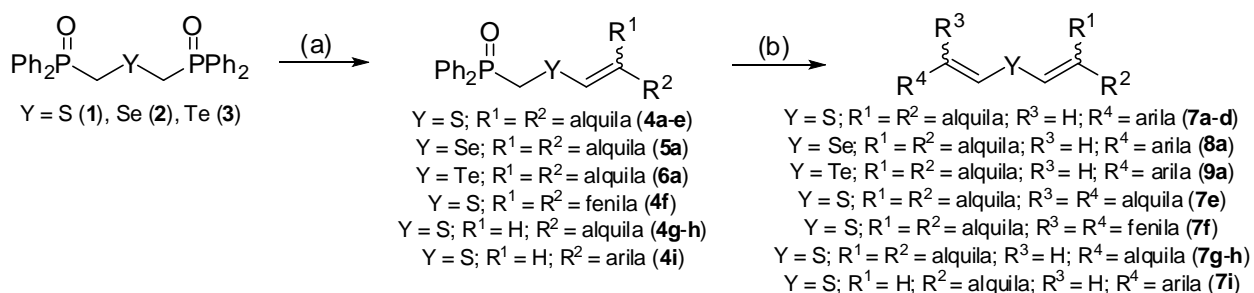
Tese de Doutorado
Programa de Pós Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

**SÍNTESE DE CALCÓGENETOS VINÍLICOS E
3,4-DI-HIDRO-2H-CALCÓGENOPIRANOS**

AUTORA: Francieli Rinaldi

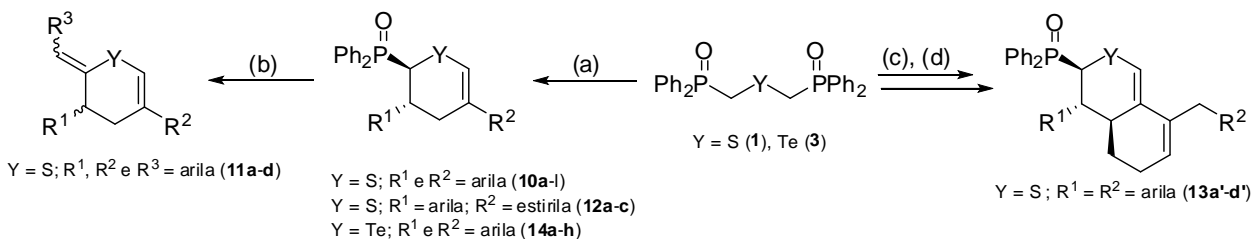
ORIENTADOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira
Santa Maria, 27 de Janeiro de 2011.

Neste trabalho, desenvolvemos um método para preparação de calcogenetos de vinil (difenílfosfinoil)metila (**4-6**), e a partir destes a preparação de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (**7-9**), através da reação de Wittig-Horner (Esquema 1).



Esquema 1. Condições reacionais e reagentes: (a) 1) NaH, THF, t.a.; 2) R¹R²CO, 3-24 h, t.a. ou 60°C dependendo de R¹, R² e Y. (b) 1) NaH, THF, t.a.; 2) R³R⁴CO, 3-24 h, t.a. ou 60°C dependendo de R³, R⁴ e Y.

Outra metodologia, baseada em uma reação sequencial de adição de Michael seguida por uma reação tipo Wittig-Horner intramolecular, foi desenvolvida para obtenção de 3,4-di-hidro-2H-calcogenopiranos e derivados (**10, 12-14**) em rendimentos de 51-88% (Esquema 2). A reação de Wittig-Horner entre 2-difenílfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos (**10d e 10l**) e aldeídos aromáticos forneceu os compostos **11** em rendimentos de 51-60%.



Esquema 2. Condições reacionais e reagentes: (a) 1) NaH, THF, t.a.; 2) Cetonas α,β -insaturadas; Y = S, R¹ e R² = arila: 6 h, 60°C; Y = Te, R¹ e R² = arila: 24 h, t.a.; Y = S, R¹ = arila e R² = estirila: 24 h, 60°C. (b) 1) *n*-BuLi, THF, 0°C, 1 h; 2) R³CHO, 24 h, t.a.. (c) 1) NaH, THF, t.a.; 2) Cetonas α,β -insaturadas, 24 h, 60°C. (d) MeOH:DCM 1:1, refluxo 24 h.

Palavras-chave: Reação de Wittig-Horner. Calcogenetos vinílicos.
3,4-Di-hidro-2H-calcogenopiranos.

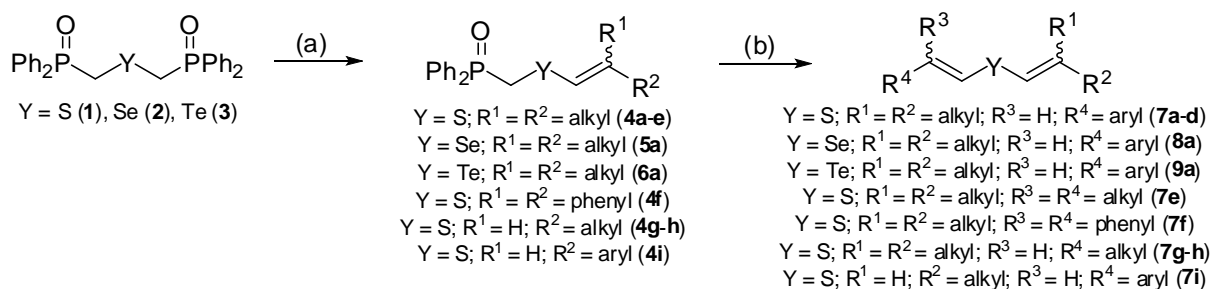
ABSTRACT

Tese de Doutorado
Programa de Pós Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS OF VINYLIC CHALCOGENIDES AND 3,4-DIHYDRO-2H-CHALCOGENOPYRANS

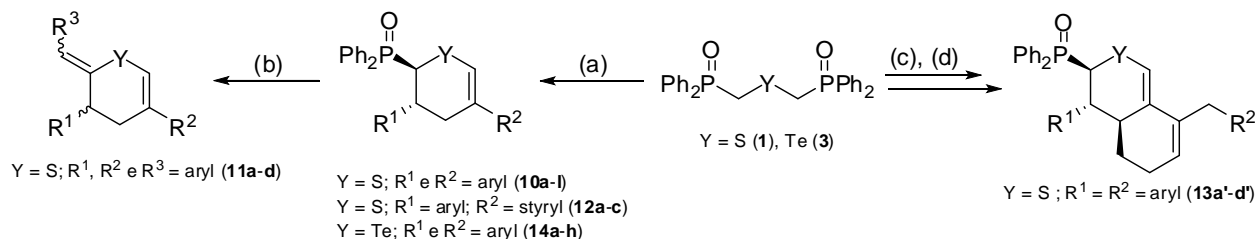
AUTHOR: Francieli Rinaldi
ACADEMIC ADVISOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira
Santa Maria, January 27th, 2011.

In this work, we developed a methodology to prepare (diphenylphosphinoyl)methyl vinyl chalcogenides (**4-6**) and their divinyl chalcogenides derivatives unsymmetrically substituted (**7-9**), based the Horner-Wittig reactions (Scheme 1).



Scheme 1. Conditions and reagents: (a) 1) NaH, THF, r. t.; 2) R¹R²CO, 3-24 h, r. t. or 60°C depending on R¹, R² and Y. (b) 1) NaH, THF, r. t.; 2) R³R⁴CO, 3-24 h, r. t. or 60°C depending on R³, R⁴ and Y.

Another methodology, based on tandem Michael addition/intramolecular Horner-Wittig reaction, was developed to obtain 3,4-dihydro-2H-chalcogenopyrans and their derivatives (**10**, **12-14**) in 51-88% yield (Scheme 2). Horner-Wittig reaction of 2-diphenylphosphinoyl-3,5-(diaryl)-3,4-dihydro-2H-thiopyrans (**10d** and **10l**) with aromatic aldehydes afforded compounds **11** in 51-60% yield.



Scheme 2. Conditions and reagents: (a) 1) NaH, THF, r. t.; 2) α,β -Unsaturated ketones; Y = S, R¹ and R² = aryl: 6 h, 60°C; Y = Te, R¹ and R² = aryl: 24 h, r. t.; Y = S, R¹ = aryl and R² = styryl: 24 h, 60°C. (b) 1) *n*-BuLi, THF, 0°C, 1 h; 2) R³CHO, 24 h, r. t.. (c) 1) NaH, THF, r. t.; 2) α,β -Unsaturated ketones, 24 h, 60°C. (d) MeOH:DCM 1:1, reflux 24 h.

Keywords: Horner-Wittig reaction. Vinylic Chalcogenides.
3,4-Dihydro-2H-chalcogenopyrans.

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos	xiii
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
1.1 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig e Wittig-Horner	07
1.1.1 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig	07
1.1.2 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig-Horner	09
1.2 Síntese de compostos cíclicos através de adição de Michael seguida por reação de Wittig intramolecular	12
1.3 Síntese de 3,4-di-hidro-2<i>H</i>-tiopiranos e derivados	14
1.3.1 Síntese de 3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos e derivados através da reação de hetero Diels-Alder	14
1.3.2 Síntese de 3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos através de ciclização radicalar	20
1.4 Síntese de teluropiranos	20
1.4.1 Síntese de 3,6-di-hidro-2 <i>H</i> -teluropiranos	21
1.4.2 Síntese de 4 <i>H</i> -teluropiran-4-onas e derivados.....	22
CAPÍTULO II: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	28
2.1 Introdução	29
2.2 Preparação dos materiais de partida	30
2.3 Síntese de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila e calcogenetos bis-vinílicos não simétricos via reação de Wittig-Horner	32
2.3.1 Síntese de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila via reação de Wittig-Horner	32
2.3.2 Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos via reação de Wittig-Horner	36
2.3.3 Mecanismo da reação de Wittig-Horner.....	39
2.4 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2<i>H</i>-tiopiranos e derivados e 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2<i>H</i>-teluropiranos	40

2.4.1 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos através da reação entre sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas	40
2.4.2 Síntese de 3-(fenil)-2-(arildeno)-5-aryl-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos	43
2.4.3 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos e 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3 <i>H</i> -isotiocromenos	45
2.4.4 Síntese de difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -teluropiranos através da reação entre telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas.....	47
2.4.5 Mecanismo da reação sequencial: adição de Michael seguida por reação de Wittig-Horner intramolecular.....	50
2.5 Apresentação e discussão dos dados espectrais	52
2.5.1 Discussão do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da mistura de isômeros 4g (<i>E</i>) e 4g (<i>Z</i>).....	53
2.5.2 Discussão do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 10g	56
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL	60
3.1 Materiais e Métodos	61
3.1.1 Solventes e Reagentes	61
3.1.2 Rota-evaporadores	61
3.1.3 Destilador Horizontal	61
3.1.4 Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	61
3.1.5 Cromatografia em Coluna (CC)	62
3.1.6 Ponto de Fusão	62
3.1.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	62
3.1.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	62
3.1.9 Espectrometria de Massas	62
3.1.10 Análise Elementar.....	63
3.1.11 Difração de Raios X	63
3.2 Procedimentos Experimentais	63
3.2.1 Preparação da difenilfosfina (107)	63
3.2.2 Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (108)	63
3.2.3 Preparação do (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (109)	64
3.2.4 Preparação do sulfeto de sódio anidro (Na_2S).....	65
3.2.5 Preparação do sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1).....	65

3.2.6	Preparação do seleneto de sódio anidro (Na ₂ Se).....	66
3.2.7	Preparação do seleneto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (2).....	66
3.2.8	Preparação do telureto de sódio anidro (Na ₂ Te).....	67
3.2.9	Preparação do telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (3)	67
3.2.10	Procedimento geral para preparação de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (4a-f , 5a e 6a)	68
3.2.11	Procedimento geral para preparação de sulfetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (4g-h) ...	72
3.2.12	Procedimento geral para preparação de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (7a-d , 7i , 8a e 9a)	74
3.2.13	Procedimento geral para preparação de sulfetos bis-vinílicos não simétricos (7e-f)	77
3.2.14	Procedimento geral para preparação de sulfetos bis-vinílicos não simétricos (7g-h)	78
3.2.15	Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (10a-l)	80
3.2.16	Procedimento geral para preparação de 3-(fenil)-2-(arilideno)-5-aryl-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (11a-d)	86
3.2.17	Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (12a-c)	88
3.2.18	Procedimento geral para preparação de 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3 <i>H</i> -isotiocromenos (13a'-d')	89
3.2.19	Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -teluropiranos (14a-h)	91
	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	ANEXO I: ESPECTROS SELECIONADOS	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Síntese do composto 4a	33
Tabela 2 - Síntese de sulfetos de vinil (difenílfosfinoil)metila (4g-h)	35
Tabela 3 - Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (7a-i, 8a, 9a)	37
Tabela 4 - Otimização da síntese de 2-(4-metilbenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos	43
Tabela 5 - Síntese de 2-difenílfosfinoil-3-(2-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -teluropirano (14b)	48
Tabela 6 - Constante de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto 4g (<i>E</i>)	55
Tabela 7 - Constante de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto 10g	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (4a-f , 5a , 6a).....	34
Figura 2 - 2-Difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (10a-l).....	42
Figura 3 - 3-(Fenil)-2-(arildeno)-5-aril-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (11a-d).....	44
Figura 4 - (<i>E</i>)-2-Difenilfosfinoil-3-fenil-5-estiril-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -tiopiranos (12a-c).....	45
Figura 5 - 8-(Benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3 <i>H</i> -isotiocromenos (13a'-d').....	47
Figura 6 - 2-Difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2 <i>H</i> -teluropiranos (14a-h).....	49
Figura 7 - Difração de raios X em monocristal do composto 10a	52
Figura 8 - Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) da mistura de isômeros 4g (<i>E</i>) e 4g (<i>Z</i>).....	53
Figura 9 - Expansão da região entre 5,4 e 6,0 ppm do espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) da mistura de isômeros 4g (<i>E</i>) e 4g (<i>Z</i>).....	54
Figura 10 - Espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz) da mistura de isômeros 4g (<i>E</i>) e 4g (<i>Z</i>).....	55
Figura 11 - Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do composto 10g	56
Figura 12 - (a) Espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz) em CDCl ₃ do composto 10g . (b) DEPT 135° CH e CH ₃ para cima, CH ₂ para baixo.....	57
Figura 13 - (a) Expansão da região entre 124 e 133 ppm do espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz) em CDCl ₃ do composto 10g . (b) DEPT 135° CH e CH ₃ para cima, CH ₂ para baixo.....	59

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico
CCD	Cromatografia em camada delgada
d	Dubleto
dd	Dubleto de dubletos
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
m	Multiplete
NPM	<i>N</i> -Fenilmaleimida
quart.	Quarteto
quint.	Quinteto
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	Singleto
sext.	Sexteto
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
Ts	<i>p</i> -Toluenossulfonila

INTRODUÇÃO E

OBJETIVOS

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dentre os compostos organocalcogênicos,¹ os sulfetos vinílicos são valiosos precursores sintéticos e reagentes químicos, podendo ser considerados como equivalentes sintéticos de várias funcionalidades.² São materiais de partida para reações de formação de ligações C-C catalisadas por metais de transição,³ podem ser usados como aceptores de Michael⁴ ou dienófilos⁵ e são importantes intermediários na síntese de oxetanas,⁶ ciclopentanonas⁷ e ciclopentanos.⁸

Os sulfetos vinílicos podem ser preparados por adições iônicas e radicalares de mercaptanas em acetilenos.⁹ Também foi relatada a hidrotiolação anti-Markovnikov em alcinos com tióis e tiofenóis catalisada por metais de transição.¹⁰ Podem ser sintetizados por acoplamento de haletos vinílicos com tióis,¹¹ alquilidenação de tioésteres, tiodessulfonilação de vinilsulfonas, reação de eliminação em tioacetais e tiocetais¹² e reações de alquenil cupratos com dissulfetos.¹³

¹ (a) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032; (b) Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, 1613; (c) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373; (d) Petraghani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897.

² (a) Trost, B. M.; Lavoie, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075; (b) Trost, B. M. e Ornstein, P. L. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 748; (c) Takei, H.; Sugimura, H.; Miura, M.; Okamura, H. *Chem. Lett.* **1980**, 1209; (d) Okamura, H.; Miura, M.; Takei, H., *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 43; (e) Wenkert, E.; Ferreira, T. W.; Michelotti, E. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 637.

³ Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7674.

⁴ (a) Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 72; (b) Pyne, S. G.; Chapman, S. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1688.

⁵ (a) Takayama, H.; Hayashi, K.; Koizumi, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5509; (b) Solladie, G.; Monine, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6097; (c) Alonso, I.; Cid, M. B.; Carretero, C. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1193.

⁶ Morris, T. H.; Smith, E. H.; Walsh, R. *Chem. Commun.* **1987**, 964.

⁷ Magnus, P.; Quagliato, D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621.

⁸ Mizuno, H.; Domon, K.; Masuya, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2648.

⁹ (a) Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2818; (b) Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Navacchia, M. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6783; (c) Kondoh, A.; Takami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6468; (d) Carson, J. F.; Boggs, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 673; (e) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Srinivas, B.; Rao, K. R. *Synlett* **2006**, 3495.

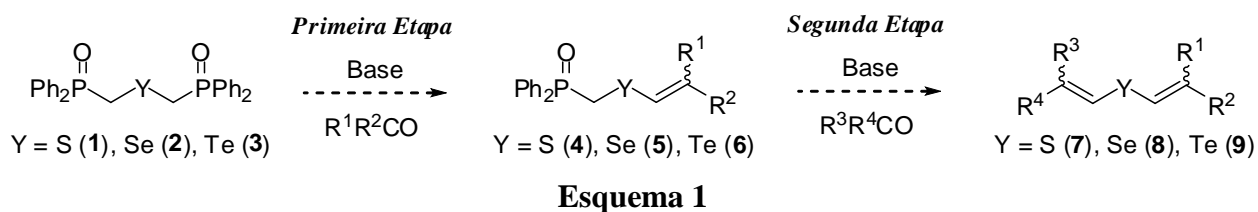
¹⁰ (a) Kondo, T.; Mitsudo, T.-A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205; (b) Shoai, S.; Bichler, P.; Kang, B.; Buckley, H.; Love, J. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5778; (c) Silva, M. S.; Lara, R. G.; Marczewski, J. M.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1927; (d) Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y.; Timofeeva, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7252; (e) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Srinivas, B.; Rao, K. R. *Synlett* **2006**, 3495.

¹¹ (a) Kabir, M. S.; Van Linn, M. L.; Monte, A.; Cook, J. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3363; (b) Yatsumonji, Y.; Okada, O.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9981; (c) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Mendes, S. R.; Braga, A. L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3787; (d) Prakash Reddy, V.; Swapna, K.; Vijay Kumar, A.; Rama Rao, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 293; (e) Zheng, Y.; Du, X.; Bao, W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1217.

¹² (a) Woodland, C. A.; Crawley, G. C.; Hartley, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1227; (b) Cohen, T.; Ruffner, R. J.; Shull, D. W.; Fogel, E. R.; Falck, J. R. *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 737; (c) Sacasa, P. R.; Zayas, J.; Wu, S. F.

Outro método bastante empregado para a síntese de sulfetos vinílicos é através de reações de Wittig e Wittig-Horner.¹⁴

Devido ao nosso interesse em obter novos calcogenetos vinílicos, planejou-se desenvolver uma metodologia para síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (**7-9**) a partir dos calcogenetos de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**1-3**). Em uma primeira etapa planejou-se desenvolver uma metodologia para preparação de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (**4-6**), baseada na reação de Wittig-Horner (Esquema 1, Primeira Etapa). Na segunda etapa planejou-se utilizar os compostos obtidos na primeira etapa para sintetizar os calcogenetos bis-vinílicos não simétricos, também baseado na reação de Wittig-Horner. Na primeira etapa a reação seria realizada entre os calcogenetos (**1-3**) e aldeídos ou cetonas e na segunda etapa a reação seria realizada entre os compostos **4-6** e aldeídos ou cetonas diferentes dos utilizados na primeira etapa.

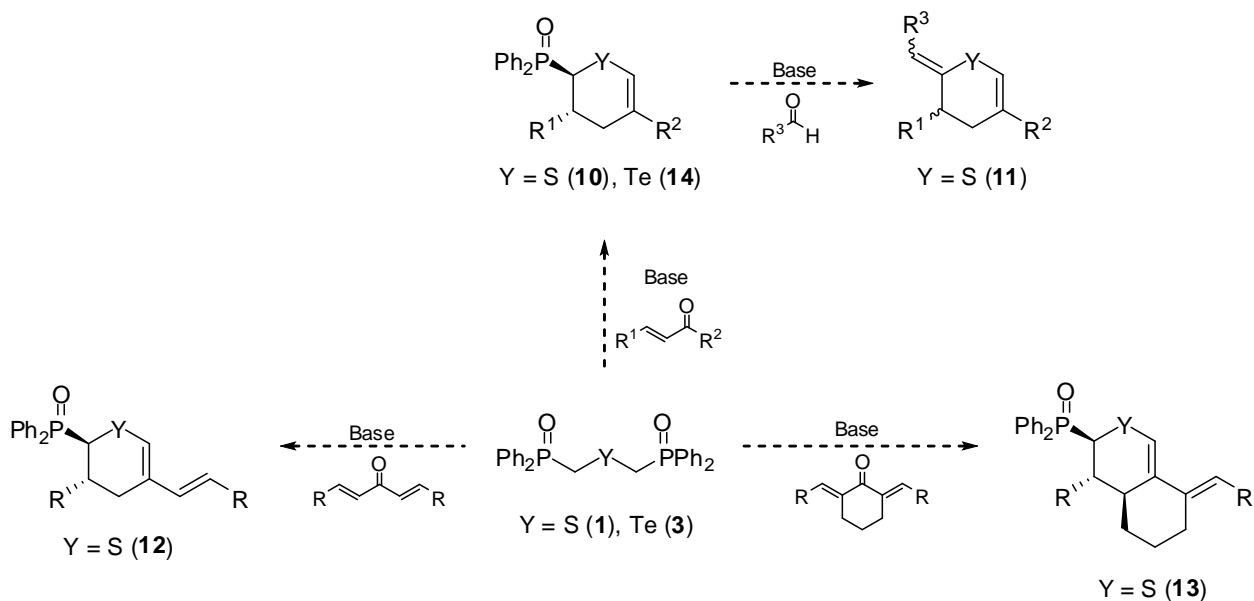


Percebendo-se a versatilidade sintética dos calcogenetos de bis[(difenilfosfinoil)metila], objetivou-se a síntese de compostos heterocíclicos de seis membros de enxofre e telúrio, através de uma reação sequencial: adição de Michael seguida por uma Wittig-Horner intramolecular. A reação seria realizada utilizando-se o correspondente calcogeneto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas (Esquema 2), com o intuito de sintetizar os correspondentes compostos heterocíclicos de seis membros (**10**, **12**, **13** e **14**). Objetivou-se também a síntese de 2-(4-metilbenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**11**) através da reação de Wittig-Horner entre 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**10**) e aldeídos aromáticos.

Tetrahedron Lett. **2009**, *50*, 5424; (d) Bartels, B.; Hunter, R.; Simon, C. D. e Tomlinson, G. D., *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2985; (e) Denis, J. N.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 3407.

¹³ Alexakis, A.; Cahiez, G.; Normant, J. F.; Villieras, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 693.

¹⁴ Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, *172*, 309.



Esquema 2

Os 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos são uma classe de sulfetos cíclicos pouco estudada, com poucos métodos de preparação.¹⁵ Esses compostos podem ser produzidos pela eletrorredução de 4*H*-tiopiranos,¹⁶ ciclização radicalar e por reações hetero Diels-Alder. Entretanto, a maioria dos métodos disponíveis é para preparação de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiran-4-onas.¹⁷

O principal interesse nesses derivados heterocíclicos de seis membros contendo enxofre resulta da possibilidade de apresentarem importância farmacológica.¹⁸

Por outro lado, a síntese e reações de compostos heterocíclicos de telúrio são ainda menos estudadas.¹⁹ As propriedades distintas do átomo de telúrio resultam, muitas vezes, em grandes

¹⁵ *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; McKillop, A., Ed.; Elsevier: Oxford, **1996**, vol. 5.

¹⁶ (a) Rondeau, D.; Raoult, E.; Tallec, A.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Imbert, A.; Pradère, J. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2623; (b) Rondeau, D.; Raoult, E.; Tallec, A.; Pradère, J. P. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2185.

¹⁷ (a) Oh, K.; Kim, H. J.; Cardelli, F.; Bwititi, T.; Martynow, A. M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2432; (b) Minami, Y.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *Org. Lett.* **2008**, *12*, 2469; (c) Rosiak, A.; Christoffers, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5095; (d) Vedejs, E.; Galante, R. J.; Goekjian, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3613.

¹⁸ (a) Lawson, K. R.; McDonald, B. P.; Mills, O. S.; Steele, R. W.; Sutherland, J. K.; Wear, T. J.; Brewster, A.; Marsham, P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 663; (b) McDonald, B. P.; Steele, R. W.; Sutherland, J. K.; Leslie, B. W.; Brewster, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 675; (c) Renslo, A. R.; Luehr, G. W.; Lam, S.; Westlund, N. E.; Gómez, M.; Hackbarth, C. J.; Patel, D. V.; Gordeev, M. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3475; (d) Al-Nakib, T.; Bezjak, V.; Meegan, M.; Chandy, R. *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 455; (e) Al-Nakib, T.; Bezjak, V.; Rashid, S.; Fullam, B.; Meegan, M. *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, *26*, 221; (f) van Vliet, L. A.; Rodenhuis, N.; Dijkstra, D.; Wikstrom, H.; Pugsley, T. A.; Serpa, K. A.; Meltzer, L. T.; Heffner, T. G.; Wise, L. D.; Lajiness, M. E.; Huff, R. M.; Svensson, K.; Sundell, S.; Lundmark, M. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2871.

¹⁹ (a) Sadekov, I. D.; Minkin, V. I. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1995**, *63*, 1; (b) Irgolic, K. Y. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry* (ed. Klamann D.). 4. ed. Stuttgart: Georg Thieme, **1990**. vol. E12b; (c) Petragnani N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis (Best Synthetic Methods)*. London: Academic Press, **2007**.

diferenças entre os métodos para a preparação de compostos acíclicos e cíclicos de telúrio em comparação com seus análogos de enxofre e selênio. Ao mesmo tempo, as características distintas dos compostos organotelúrio tornam possível empregá-los para a preparação de compostos incomuns para a química dos organossulfurados e compostos organosselênio.

Compostos heterocíclicos insaturados de seis membros contendo telúrio têm importância como materiais fotocondutores e fotossensíveis,²⁰ materiais para gravação óptica de dados,²¹ catalisadores²² e condutores orgânicos.²³ Também foi descrita a preparação de heterocíclos exibindo importantes propriedades de óptica não linear.²⁴

²⁰ (a) Sadekov, I. D.; Minkin, V. L.; Garnovskii, A. D. *Sulphur Rep.* **1985**, *4*, 63; (b) Doddi, G.; Ercolani, G. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1994**, *60*, 65; (c) Kuthan, J.; Sevek, P.; Bohm, S. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1994**, *59*, 180.

²¹ (a) Detty, M. R.; Fleming, J. C. *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 48; (b) Detty, M. R.; Fleming, J. C. U.S. Patent 5, 300, 385, **1994**; (c) Detty, M. R.; Thomas, H. T. U.S. Patent 4, 584, 258, **1986**; (d) Ogawa, Y. U.S. Patent 5, 572, 492, **1996**.

²² (a) Detty, M. R.; Gibson, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4086; (b) Detty, M. R. *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, *4*, 367; (c) Detty, M. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 702; (d) Detty, M. R.; Gibson, S. L. *Organometallics* **1992**, *11*, 2147.

²³ (a) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1146; (b) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2123; (c) Detty, M. R.; Murray, B. J.; Perlstein, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 539; (d) Detty, M. R.; Hassett, J. W.; Murray, B. J.; Reynolds, G. A. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4853; (e) Le Costumer, G.; Mollier, Y. *Sulfur Rep.* **1993**, *15*, 67.

²⁴ (a) Le Bihan, J.-Y.; Faux, N.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Le Poul, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5517; (b) Faux, N.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Le Poul, P.; Nakatani, K.; Ishow, E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4982.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

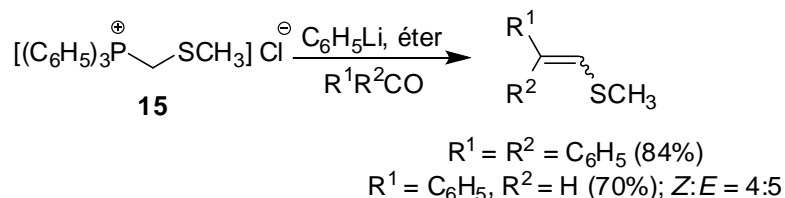
1.1 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig e Wittig-Horner

Os métodos de síntese de calcogenetos vinílicos desenvolvidos por metodologia tipo Wittig e Wittig-Horner estão baseados na reação entre uma calcogenofosforana, calcogenofosfinóxido ou calcogenofosfonato e um composto carbonílico, fornecendo os calcogenetos vinílicos de estereoquímica *E* ou *Z* preferencial.

Neste capítulo serão revisados somente os métodos de síntese de sulfetos vinílicos e que utilizam reações de Wittig e Wittig-Horner.

1.1.1 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig

A primeira metodologia descrita para obtenção de sulfetos vinílicos empregando sais de fosfônio foi relatada em 1961 por Wittig e Schlosser,²⁵ que descreveram a reação a partir dos sais de α -metiltio fosfônio **15** e fenil-lítio, seguida da adição do composto carbonílico (Esquema 3).

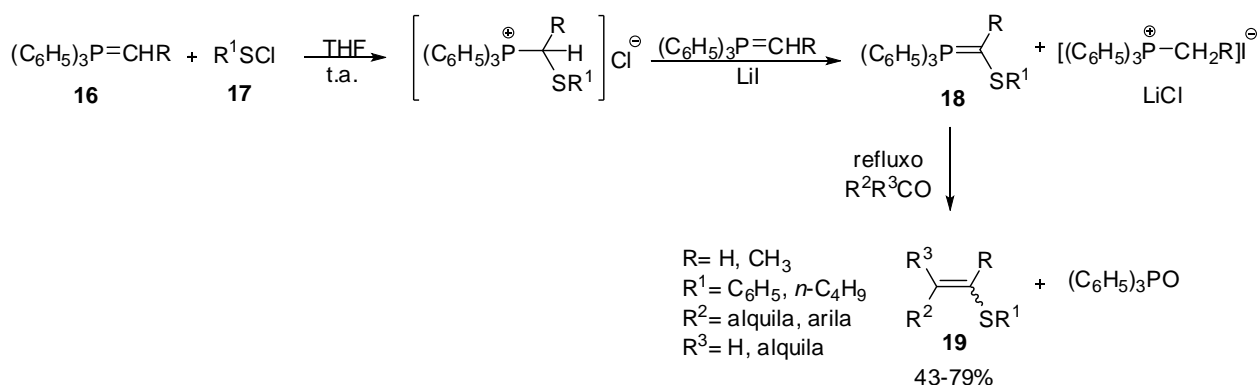


Esquema 3

Em 1968, Mukayama e col.²⁶ descreveram uma variação desta metodologia, baseada na obtenção da tiosforana **18** a partir da fosforana **16** e cloreto de fenilsulfenila **17** (Esquema 4). A reação posterior com aldeídos e cetonas leva aos correspondentes sulfetos vinílicos **19**.

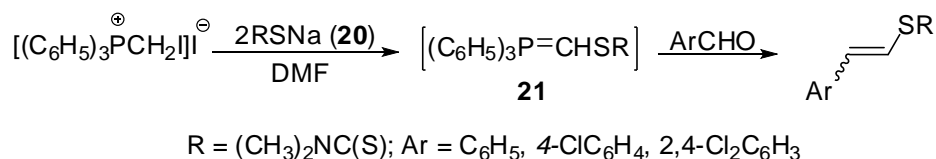
²⁵ Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.

²⁶ Mukayama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3787.



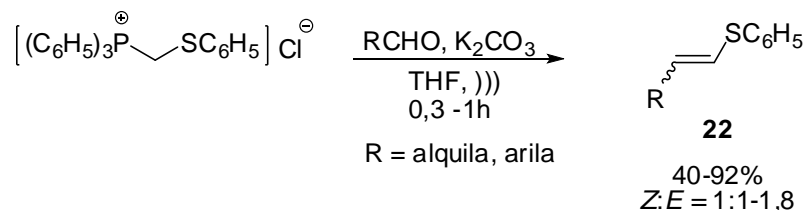
Esquema 4

A tiofosforana **21**, gerada *in situ* a partir do respectivo sal de fosfônio e dois equivalentes do sulfeto de sódio **20**, reage com aldeídos aromáticos fornecendo sulfetos de estirila com configuração preferencial *E* (Esquema 5).²⁷



Esquema 5

Em outra metodologia,²⁸ sulfetos vinílicos foram obtidos usando técnicas de sonicação, em tempos de reação bastante curtos, utilizando como base K_2CO_3 e procedimentos experimentais bastante simples. Os sulfetos vinílicos do tipo **22** são obtidos, preferencialmente, com configuração *E* (Esquema 6).

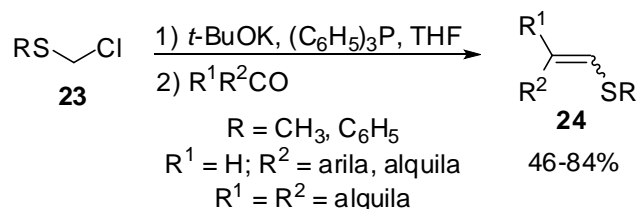


Esquema 6

²⁷ Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5349.

²⁸ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.

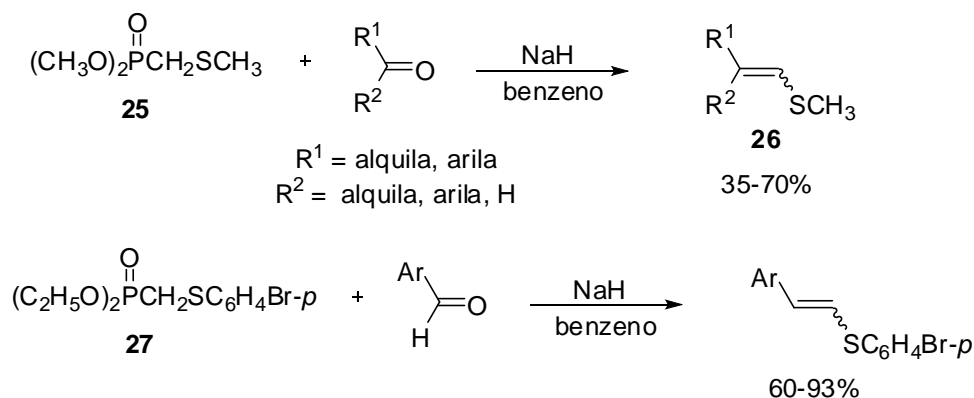
Uma modificação desta metodologia descrita por Silveira e col.,²⁹ mostra que a tiofosforana pode ser formada através da simples mistura do cloreto **23**, *t*-BuOK e trifenilfosfina em THF. A posterior reação com aldeídos e cetonas leva aos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **24** em bons rendimentos (46-84%), preferencialmente de configuração *Z* (Esquema 7). Esta metodologia também foi aplicada para a síntese dos compostos análogos de selênio e telúrio, porém, com rendimentos menores e somente com a formação dos produtos derivados de aldeídos aromáticos.



Esquema 7

1.1.2 Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig-Horner

A reação de Wittig-Horner foi utilizada na preparação de sulfetos vinílicos **26**, preferencialmente com configuração *E*, a partir do ânion gerado do fosfonato **25** com NaH e posterior reação com aldeídos e cetonas.³⁰ A mesma reação foi realizada com o fosfonato **27**; entretanto, neste caso, a reação ocorreu apenas com aldeídos aromáticos (Esquema 8).³¹



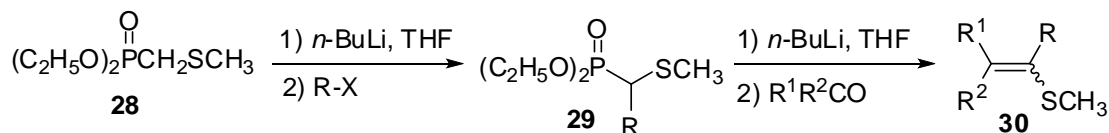
Esquema 8

²⁹ Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.

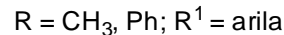
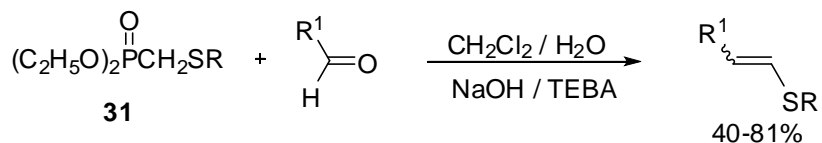
³⁰ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.

³¹ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.

Olefinas tetrassubstituídas foram obtidas através de uma reação semelhante por Corey e Shulman.³² Inicialmente, a reação envolve a alquilação do ânion derivado de **28** através da reação com *n*-BuLi e um cloreto alquílico. O posterior tratamento do fosfonato **29** com *n*-BuLi e um aldeído ou cetona permite a formação dos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **30**, de configuração preferencial *E* (Esquema 9).


Esquema 9

A reação de Wittig-Horner foi realizada em condições de transferência de fase, por Mikolajczyk e col.³³ utilizando o composto **31**, para a obtenção de sulfetos vinílicos de configuração *E*, preferencialmente (Esquema 10). Entretanto, esta reação leva a formação dos produtos apenas a partir de aldeídos aromáticos, uma vez que cetonas e aldeídos alifáticos podem sofrer enolização.³⁴


Esquema 10

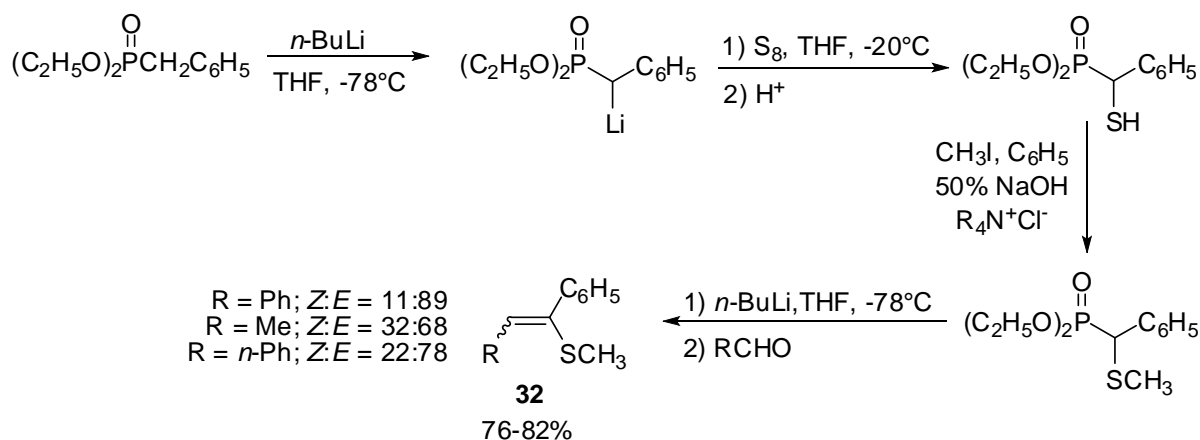
Em 1979, Mikolajczyk e col.,³⁵ descreveram uma metodologia complementar que permite a obtenção de sulfetos vinílicos do tipo **32**, com um grupamento fenila na posição α ao átomo de enxofre (Esquema 11).

³² Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777.

³³ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.

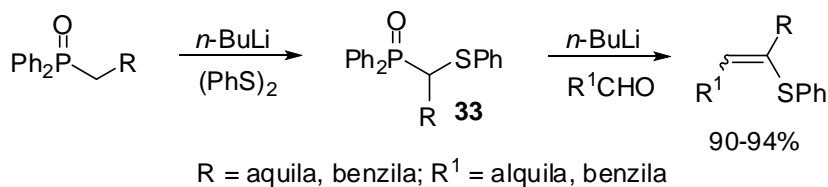
³⁴ Brocksom, T. J.; Petragani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. *Synthesis* **1975**, 396.

³⁵ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chefczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967.



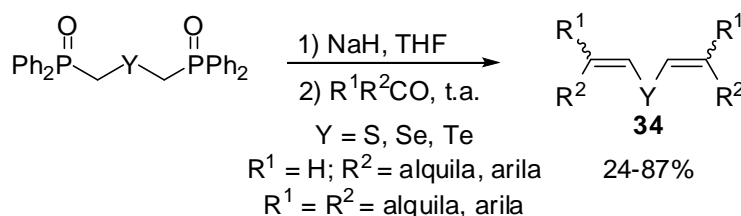
Esquema 11

Warren e col.³⁶ descreveram a preparação de sulfetos vinílicos através da reação entre o difenilfosfinóxido **33**, *n*-BuLi e aldeídos (Esquema 12).



Esquema 12

Em 2005, foi descrita a preparação de calcogenetos bis-vinílicos³⁷ **34** de configuração *E,E*, preferencialmente, empregando como materiais de partida calcogenetos de bis[(difenilfosfinoil)metila], em condições de reação do tipo Wittig-Horner (Esquema 13).



Esquema 13

³⁶ Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 547.

³⁷ Guadagnin, R. C.; *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2005**.

1.2 Síntese de compostos cíclicos através de adição de Michael seguida por reação de Wittig intramolecular

Neste tópico serão revisadas algumas reações envolvendo uma reação sequencial de adição de Michael seguida por uma reação de Wittig intramolecular, já que foi esta a metodologia utilizada para a síntese dos compostos cíclicos desta tese.

As estratégias envolvendo reações sequenciais estão entre as mais poderosas metodologias para conversão de substâncias simples em moléculas orgânicas estruturalmente mais complexas através de um processo simples. Essas sequências são geralmente bastante eficientes porque a formação de novas ligações carbono-carbono ou carbono-heteroátomo é atingida em uma série sucessiva sem isolar intermediários. Além disso, essas reações normalmente procedem com alta regioseletividade. Portanto, as reações sequenciais se mostram de grande valor para a síntese de compostos cíclicos ou policíclicos multifuncionalizados.³⁸

Fujimoto e col. relataram uma série de artigos para preparação de ciclo-heptenos multifuncionalizados, através de uma reação sequencial: adição de Michael seguida de uma Wittig intramolecular, conforme revisão a seguir.

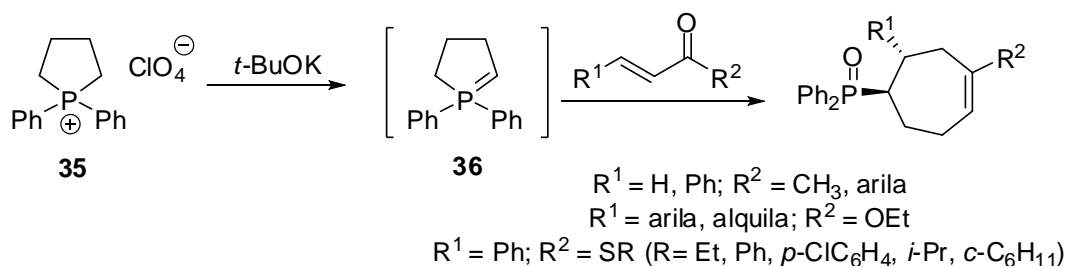
O ilídeo cíclico de fósforo de cinco membros (**36**), gerado a partir do composto **35** e *tert*-butóxido de potássio reage, através de uma adição de Michael, com o respectivo composto carbonílico. O intermediário gerado reage através de uma Wittig intramolecular fornecendo os correspondentes ciclo-heptenos multifuncionalizados (Esquema 14). Os seguintes compostos carbonílicos foram utilizados: cetonas α,β -insaturadas,³⁹ ésteres α,β -insaturados⁴⁰ e tioésteres α,β -insaturados⁴¹ (Esquema 14).

³⁸ (a) Tietze, L. F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; (b) Denmark, S. E.; Thorarensen, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137; (c) Winkler J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167; (d) Parsons, J.; Penkett, C. S.; Shell, A. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195; (e) Wang, K. K.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207; (f) Padwa, A.; Weingarten M. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223; (g) Bunce, R. A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13103; (h) Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.

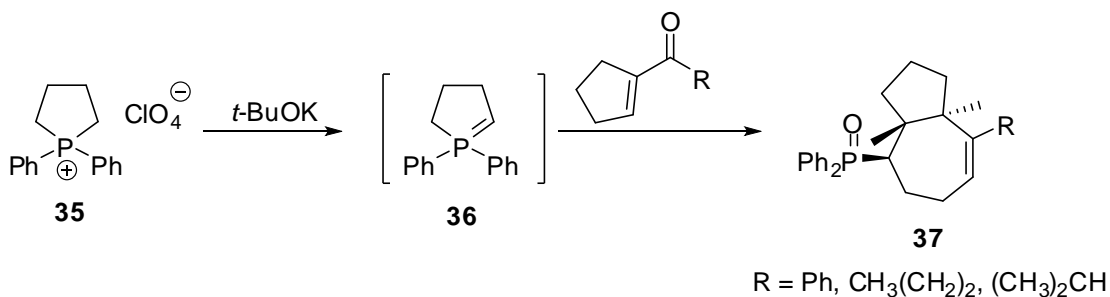
³⁹ Fujimoto, T.; Takeuchi, Y.; Kai, K.; Hotei, Y.; Ohta, K.; Yamamoto, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1263.

⁴⁰ Fujimoto, T.; Kodama, Y.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6627.

⁴¹ Kishimoto, N.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5988.


Esquema 14

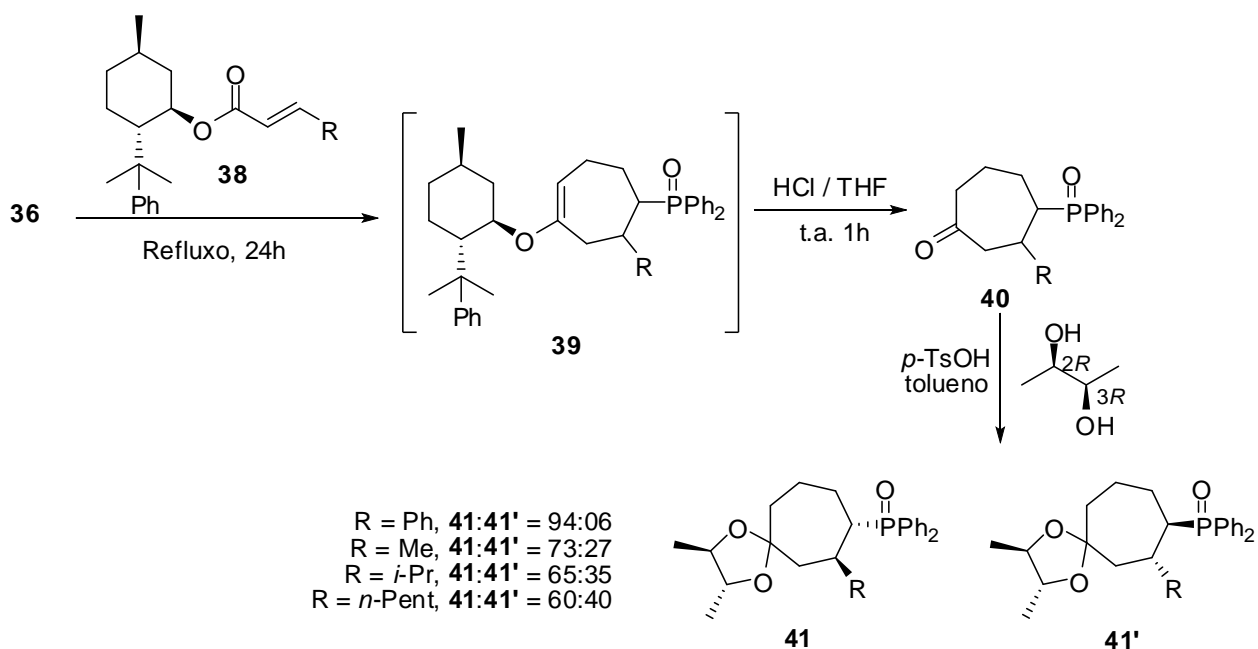
Quando cetonas cíclicas α,β -insaturadas foram utilizadas como compostos carbonílicos, obteve-se os correspondentes *trans*-hidroazulenos⁴² (**37**) em rendimentos de 53-66% (Esquema 15).


Esquema 15

Reação do ílideo **36** com 8-fenilmentil-enoatos (**38**) forneceu o intermediário **39**, que foi hidrolisado ao composto **40** com rendimento de 66% (Esquema 16). Posterior reação com diol forneceu **41** em 92% de rendimento e alta diastereosseletividade.⁴³

⁴² Fujimoto, T.; Uchiyama, Y.; Kodama, Y.; Ohta, K.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7322.

⁴³ Nagao, T.; Suenaga, T.; Ichihashi, T.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Kakehi, A.; Iriye, R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 890.



Esquema 16

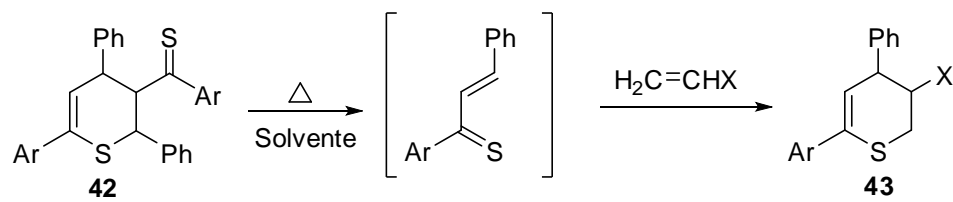
1.3 Síntese de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e derivados

A seguir serão revisados alguns métodos para preparação de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e derivados.

1.3.1 Síntese de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e derivados através da reação de hetero Diels-Alder

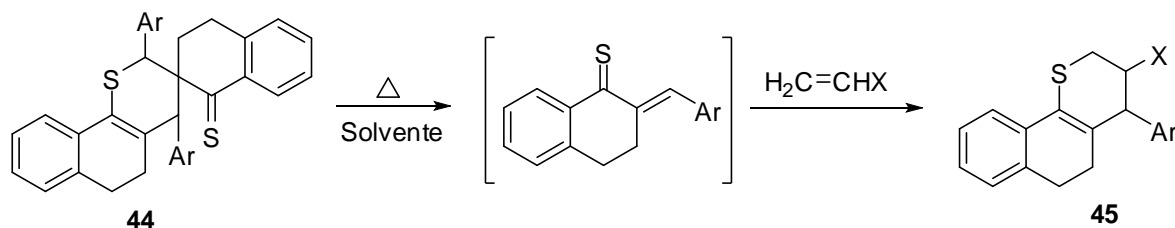
Karakasa e Motoki⁴⁴ descreveram a preparação de dímeros de tiocetonas (**42** e **44** Esquema 17 e 18) a partir da reação das correspondentes cetonas α,β -insaturadas e pentassulfeto de fósforo (P_4S_{10}). Quando esses dímeros foram aquecidos na presença de acrilonitrila ou acrilamida a tiocetona α,β -insaturada, gerada pela decomposição do dímero, reage com os respectivos compostos acrílicos fornecendo derivados de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**43**) (Esquema 17) ou 5,6-di-hidrobenzo[*h*]tiocromenos (**45**) (Esquema 18).

⁴⁴ Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4147.



Ar = C₆H₅, *p*-CH₃OC₆H₄; X = CN; Rend.: 44 e 74%
 Ar = C₆H₅, *p*-CH₃OC₆H₄; X = CONH₂; Rend.: 40 e 48%

Esquema 17



Ar = C₆H₅, *p*-ClC₆H₄; X = CN; Solvente: Acrilonitrila; Rend.: 53 e 59%
 Ar = C₆H₅, *p*-ClC₆H₄; X = CONH₂; Solvente: Benzeno; Rend.: 71 e 71%

Esquema 18

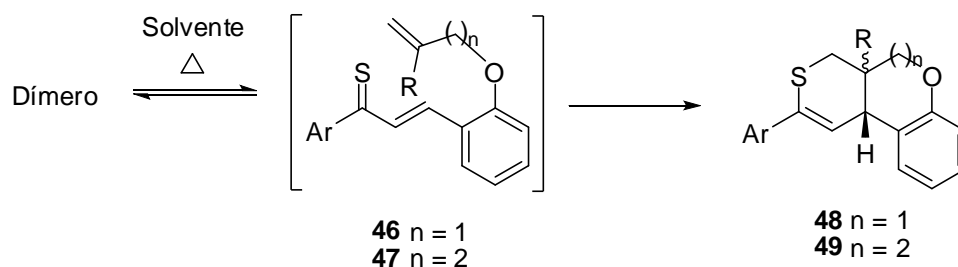
Novos compostos também foram sintetizados pelos mesmos autores⁴⁵ utilizando-se os dímeros **42** e **44** e como dienófilos: anidrido maleico, estireno, *n*-butil vinil éter, norborneno e norbornadieno. Em outro estudo⁴⁶ utilizou-se o dímero **42** e dienófilos quirais: derivados do (-)-mentol e (+)-borneol obtendo-se derivados de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos opticamente ativos.

Reação intramolecular de hetero Diels-Alder⁴⁷ das tiocetonas α,β -insaturadas **46**, **47** e **50**, geradas *in situ*, (Esquema 19 e 20) forneceu preferencialmente os compostos *trans*-**48**, *cis*-**49** e *cis*-**51**, em ótimos rendimentos.

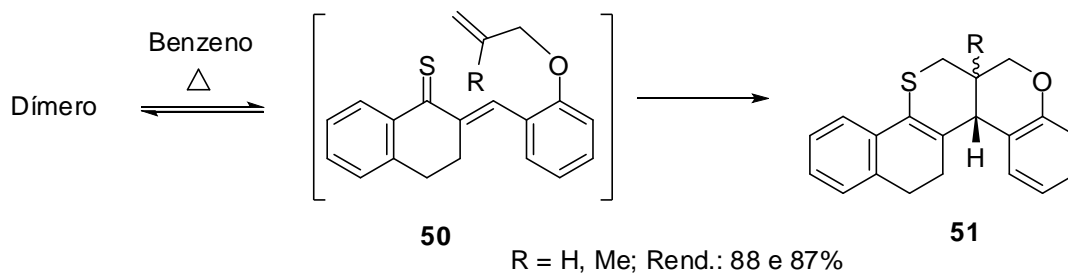
⁴⁵ Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4151.

⁴⁶ Saito, T.; Karakasa, T.; Fujii, H.; Furuno, E.; Suda, H.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1994**, 1359.

⁴⁷ Saito, T.; Nagashima, M.; Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1665.

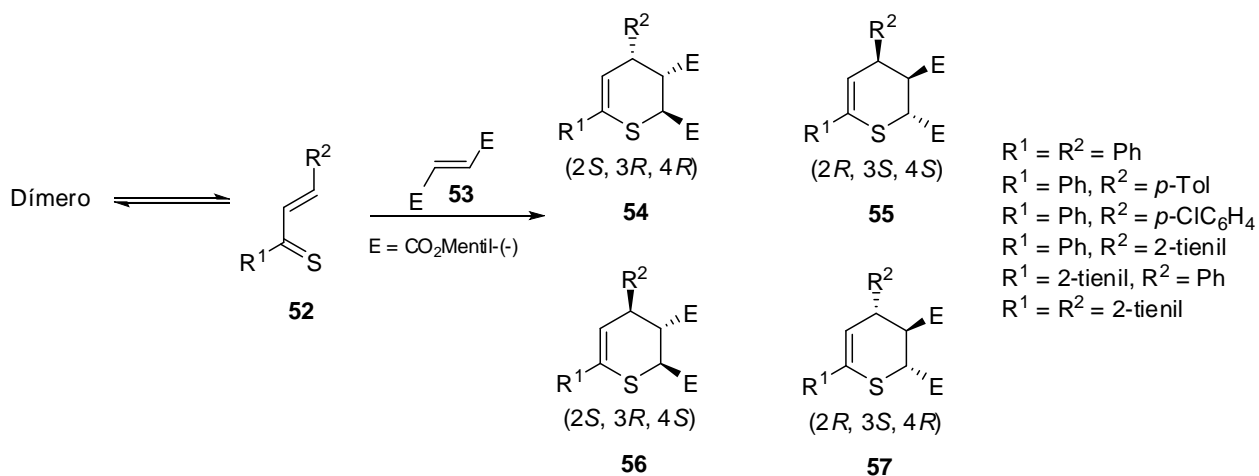


$n = 1$; Ar = C₆H₅, *p*-CH₃C₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄; R = H ou Me; Solvente: Benzeno; Rend.: 91-95%
 $n = 2$; Ar = C₆H₅; R = H; Solvente: Tolueno; Rend.: 58%

Esquema 19

Esquema 20

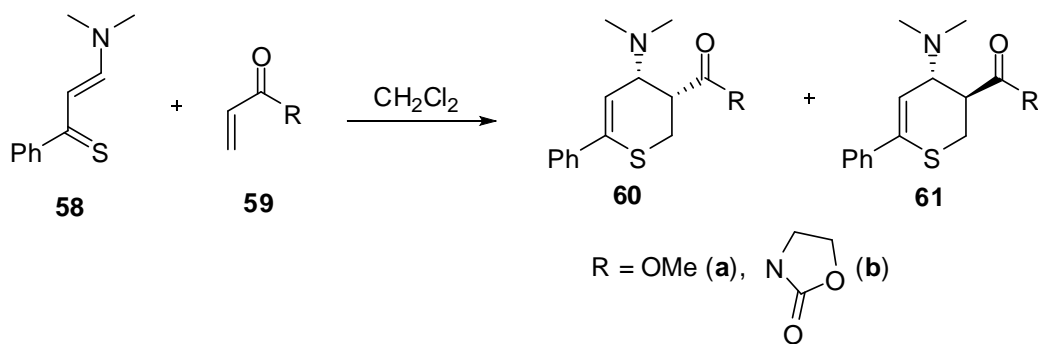
Reação assimétrica de hetero Diels-Alder (Esquema 21), entre tiochalconas (**52**) e di(-)-mentilfumarato (**53**), forneceu uma mistura de 3,4-*cis* (**54** e **55**) e 3,4-*trans*-di-hidrotiopiranos (**56** e **57**) em excelentes rendimentos (96-99%).⁴⁸ O diastereoisômero **54** foi obtido como produto principal e a relação *endo* (3,4-*cis*) : *exo* (3,4-*trans*) foi de 98-85:2-15. As reações realizadas à temperatura de 20-40°C sem catalisador apresentaram uma seletividade diastereo- π -facial de 10-48%, sendo que, quando ácido de Lewis foi utilizado este resultado foi melhorado para 62-71% (os melhores resultados foram obtidos com AlCl₃ e Et₂O como solvente e EtAlCl₂ e CH₂Cl₂ como solvente).

⁴⁸ Saito, T.; Fujii, H.; Hayashibe, S.; Matsushita, T.; Kato, H.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1897.



Esquema 21

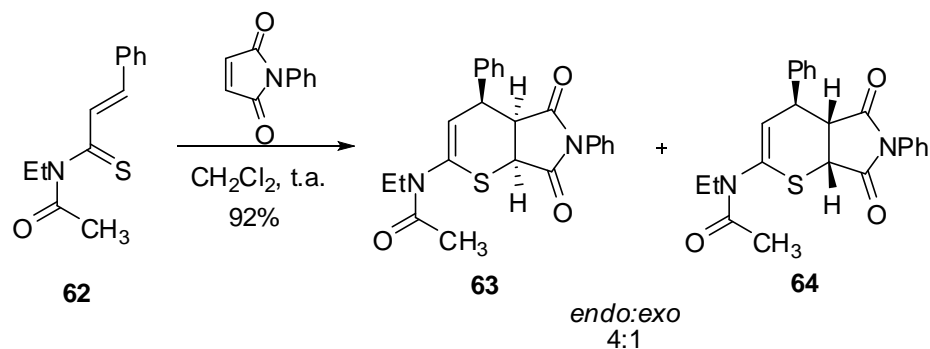
Marchand⁴⁹ descreveu a síntese dos compostos **60** e **61** (Esquema 22), pela reação de hetero Diels-Alder entre **58** e **59**. Quando a reação é realizada a -30°C , sem ácido de Lewis, obteve-se o composto **60** (*endo*) preferencialmente (**60:61** = 91-92:8-9). Obteve-se preferencialmente o composto *exo* (**60a:61a** ~ 0:100 e **60b:61b** = 10:90) quando a reação foi realizada a 80 e 0°C respectivamente, sem ácido de Lewis. Obteve-se melhor diastereosseletividade quando as reações foram realizadas sem ácidos de Lewis do que quando realizadas com Et_2AlCl e MgBr_2 .



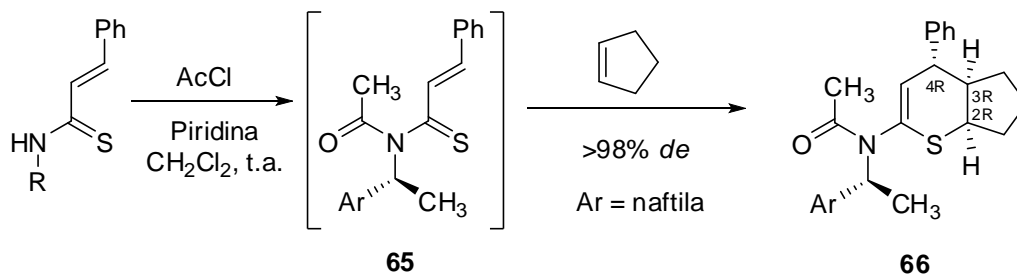
Esquema 22

⁴⁹ (a) Marchand, A.; Pradère, J.; Guingant, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1033; (b) Harrison-Marchand, A.; Collet, S.; Guingant, A.; Pradère, J.; Toupet, L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1827.

Bell e col.⁵⁰ descreveram a síntese regioseletiva de derivados de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**63** e **64**) através da reação de Diels-Alder entre 2-(*N*-acilamino)-1-tio-1,3-dieno (**62**) e NPM fornecendo uma mistura de produtos na proporção de 4:1 em 92% de rendimento (Esquema 23).



O uso do auxiliar quiral, derivado do 1-naftil, na posição R (composto **65**) forneceu o produto de cicloadição *exo* (**66**) com alto controle da diastereosseletividade^{50, 51} (Esquema 24).

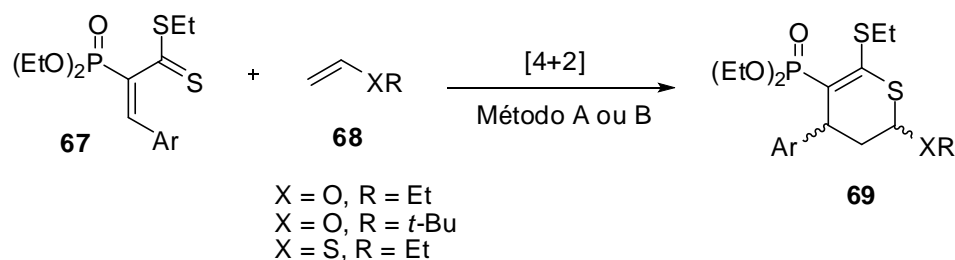


Cicloadição [4+2] do composto **67** com o composto **68** leva à formação de uma mistura de *cis* e *trans*-5-dietilfosfonil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**69**) (Esquema 25).⁵² A relação diastereoisomérica depende das condições reacionais e da estrutura dos reagentes. A reação é realizada a 125°C (método A) ou a 20°C sob pressão de 11 kbar (método B) e o dienófilo é usado em excesso, atuando também como solvente da reação.

⁵⁰ Bell, A. S.; Fishwick, C. W. G.; Reed, J. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3219.

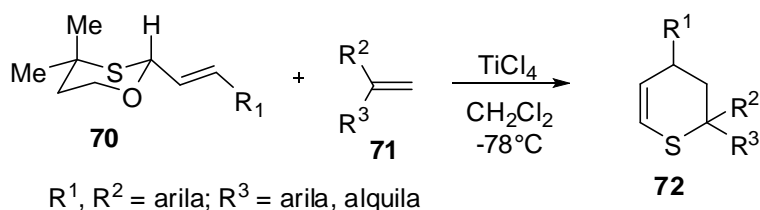
⁵¹ Bell, A. S.; Fishwick, C. W. G.; Reed, J. E. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 123.

⁵² Al-Badri, H.; Collignon, N.; Maddaluno, J.; Masson, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3909.



Esquema 25

A reação sequencial: cicloadição $[4^++2]$ seguida por eliminação^{53,54} foi descrita utilizando-se os compostos **70** (equivalentes sintéticos de tioaldeídos α,β -insaturados) e as olefinas **71** fornecendo os 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos **72**, de configuração *cis* preferencialmente variando de 10:1 a 1,2:1 (Esquema 26). Essa reação pode ser formalmente interpretada como sendo uma reação de hetero Diels-Alder entre um tioaldeído α,β -insaturado e olefinas.



Esquema 26

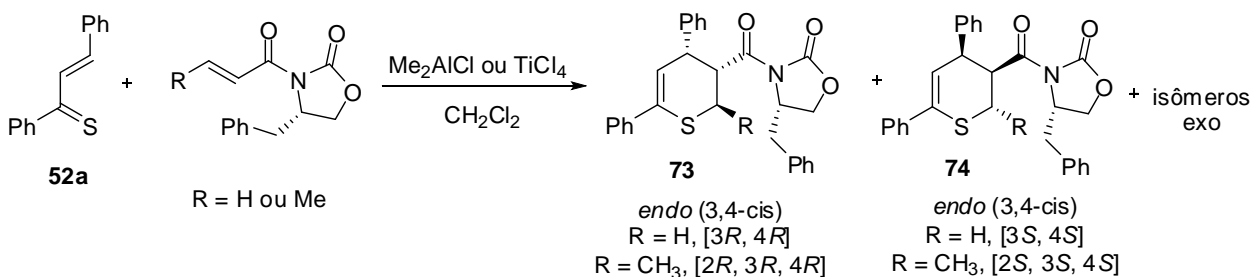
Reação assimétrica de hetero Diels-Alder, entre a tiochalcona (**52a**) e (*S*)-*N*-acrilóil e (*S*)-*N*-crotonil-4-benzil-1,3-oxazolidin-2-ona, forneceu o produto *endo* como principal e em excelentes rendimentos (Esquema 27). A indução assimétrica pode ser controlada pela relação estequiométrica do ácido de Lewis utilizado. Assim, obteve-se preferencialmente o diastereoisômero **74** na ausência de ácido de Lewis, enquanto que o diastereoisômero **73** foi obtido quando utilizou-se 1 equivalente de ácido de Lewis, com maior controle da seletividade diastereo- π -facial.⁵⁵ Em outro trabalho, Saito e col. descreveram a mesma síntese utilizando triflato de itérbio como ácido de Lewis.⁵⁶

⁵³ Ohsugi, S.; Nishide, K.; Node, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1859.

⁵⁴ Nishide, K.; Ohsugi, S.; Node, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 371.

⁵⁵ Saito, T.; Suda, H.; Kawamura, M.; Nishimura, J.; Yamaya, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6035.

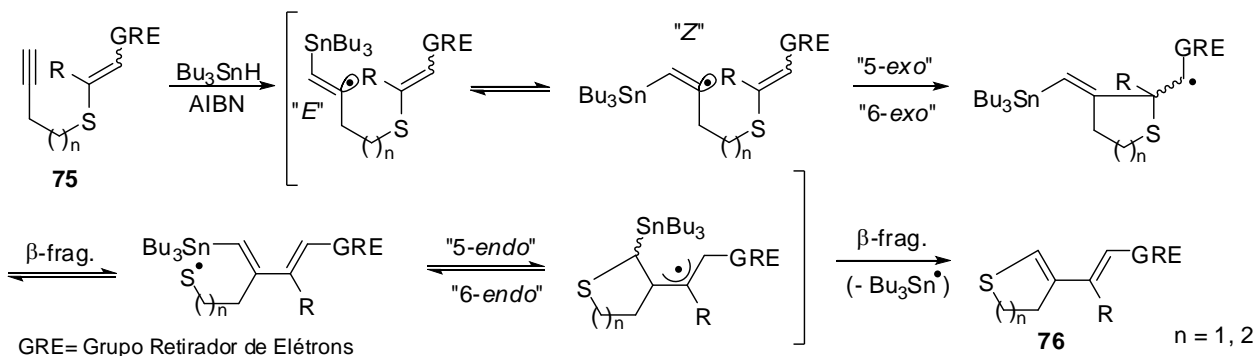
⁵⁶ Saito, T.; Kawamura, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3231.



Esquema 27

1.3.2 Síntese de 3,4-di-hidro-2H-tiopiranos através de ciclicação radicalar

Os compostos **76** foram sintetizados a partir dos compostos **75**, através de dupla ciclicação radicalar e β -fragmentação (Esquema 28).⁵⁷ Esta estratégia envolve cinco etapas: (i) adição intermolecular do radical estanila na tripla ligação terminal; (ii) ciclicação 5 ou 6-*exo trig* do radical vinílico Z; (iii) β -fragmentação; (iv) ciclicação 5 ou 6-*endo trig* do radical enxofre; e (v) β -fragmentação do radical estanila. Os compostos **76** foram obtidos em 73% (n = 1) e 78% (n = 2) de rendimento.



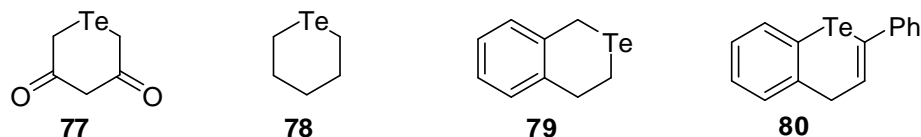
Esquema 28

1.4 Síntese de teluropiranos

A química de compostos heterocíclicos de seis membros de telúrio remonta do ano de 1920, quando Morgan sintetizou 2H-teluropiran-3,5(4H,6H)-diona (**77**, Esquema 29). Nos anos seguintes, ele sintetizou uma grande variedade de derivados do heterociclo, completando o seu

⁵⁷ Journet, M.; Rouillard, A.; Cai, D.; Larsen, R. D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8630.

trabalho em 1928 com a preparação de tetra-hidro-2*H*-teluropirano (**78**).⁵⁸ Até 1974, foram sintetizados apenas teluroisocromano (**79**) e teluroflavona (**80**) como compostos diferentes dos sintetizados anteriormente. Desde então, novos dados sobre a preparação e reações de compostos heterocíclicos de telúrio de seis membros tem sido relatados, em especial, aqueles relacionados aos sais de telura-pirílio.



Esquema 29

Compostos organotelúrio apresentam determinadas características de estrutura e reatividade peculiares, em comparação com os análogos de enxofre e selênio.⁵⁹ Essas peculiaridades são causados por baixos valores da energia de ligação de C-Te em vários tipos de compostos, a tendência de compostos de telúrio dicoordenado em sofrer reações de adição oxidativa, aumento da halogenofilicidade dos ânions RTe^- , alta eletrofilicidade dos grupos TeX_3 ($\text{X} = \text{Hal}$) e estabilidade termodinâmica de derivados de telúrio tetra-coordenados. Por essas razões, a síntese e reações de compostos heterocíclicos de telúrio apresentam, frequentemente, acentuado contraste com a de seus análogos de enxofre e selênio, sendo menos estudados.

A revisão bibliográfica, no tópico a seguir, será baseada na síntese e reações de teluropiranos.

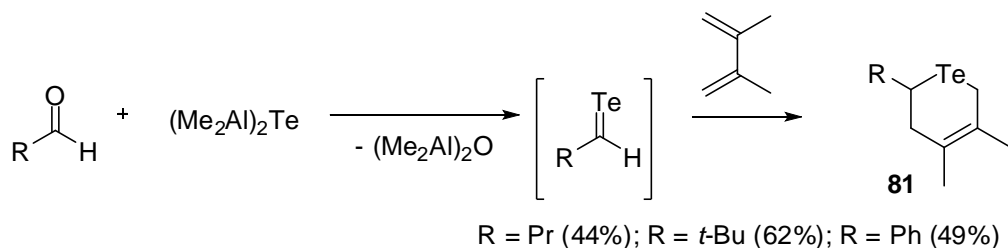
1.4.1 Síntese de 3,6-di-hidro-2*H*-teluropiranos

Os compostos 3,6-di-hidro-2*H*-teluropiranos (**81**) foram obtidos em rendimentos moderados através da reação de Diels-Alder entre teluroaldeídos (gerados *in situ*) e dimetilbutadieno (Esquema 30).⁶⁰

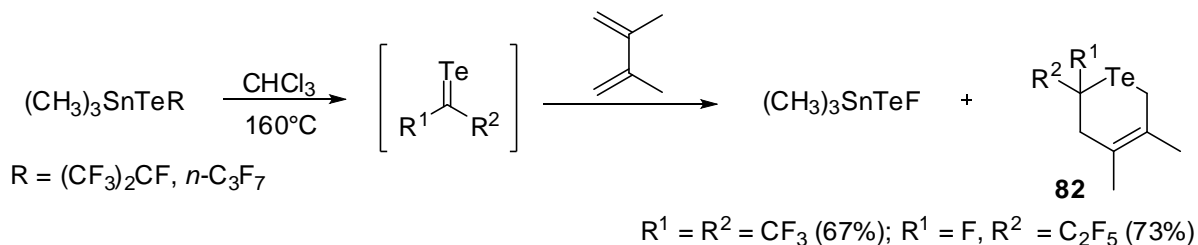
⁵⁸ Morgan, G. T.; Burgess H. *J. Chem. Soc.* **1928**, 321.

⁵⁹ Sadekov, I. D.; Maksirnenko, A. A.; Minkin, V. I. *Sulfur Rep.* **1990**, *9*, 359.

⁶⁰ (a) Erker, G.; Hock, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 181; (b) Segi, M.; Koyama, T.; Takata, Y.; Nakajima, T.; Suga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8749.


Esquema 30

Outro método,⁶¹ desenvolvido por Baun e colaboradores, reporta a síntese de 3,6-di-hidro-2*H*-teluropiranos fluorados (**82**) pela cicloadição [4+2] de telurocetonas (geradas *in situ*) e 1,3-butadieno (Esquema 31).


Esquema 31

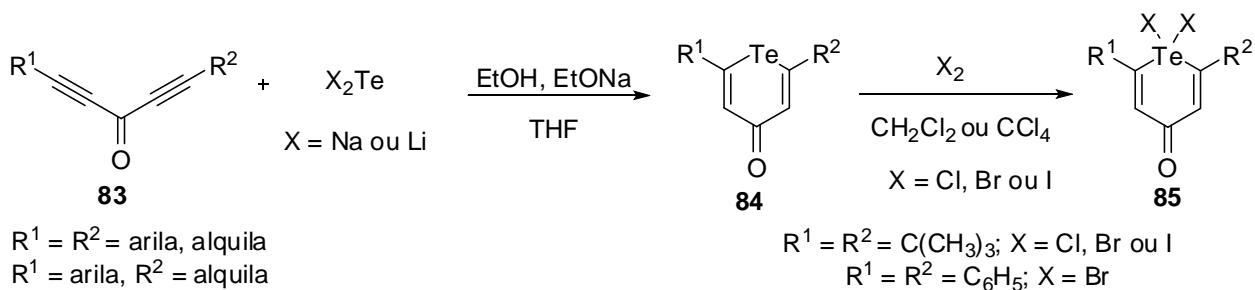
1.4.2 Síntese de 4*H*-teluropiran-4-onas e derivados

4*H*-Teluropiran-4-onas (**84**), simétricas e não simétricas, foram obtidas em 12-67% de rendimento através da adição nucleofílica de telureto de lítio⁶² ou sódio^{23(d),63} à (organoetil) cetonas (**83**) (Esquema 32). Reação similar com telureto de bis(*terc*-butildimetilsilil) como fonte de telúrio fornece menores rendimentos.⁶² Reação entre os correspondentes compostos **84** e cloro, bromo ou iodo, fornece os dialetos de diorganoífl telúrio **85**^{23(b)} em rendimentos de 40-79%.

⁶¹ Baum, M.; Beck, J.; Haas, A.; Herrendorf, W.; Monsé, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 11.

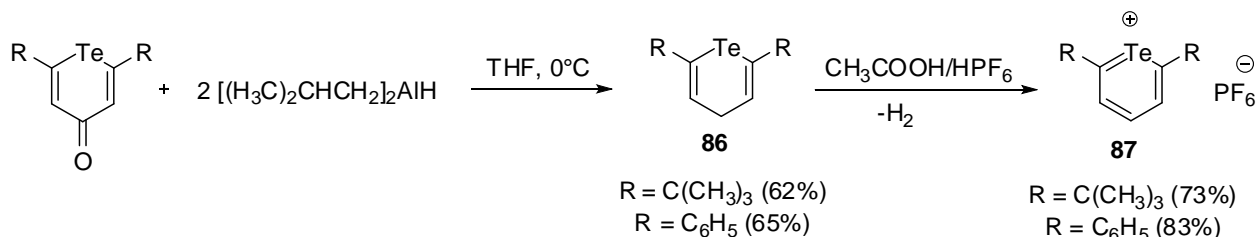
⁶² Detty, M. R.; Murray, B. J.; Seidler M. D. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1968.

⁶³ Wadsworth, D. H.; Geer, S. M.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3662.



Esquema 32

4*H*-Teluropiranos 2,6-dissubstituídos (**86**) foram obtidos por redução de 4*H*-teluropiran-4-onas 2,6-dissubstituídas com hidreto de diisobutil alumínio em THF a 0°C (Esquema 33).⁶⁴ Reações dos compostos **86** tem sido pouco estudadas. Quando aquecidos com HPF₆ na presença de ácido acético os compostos **86** eliminam hidrogênio, sendo convertidos em sais de telura-pirílio (**87**) (Esquema 33).⁶⁴

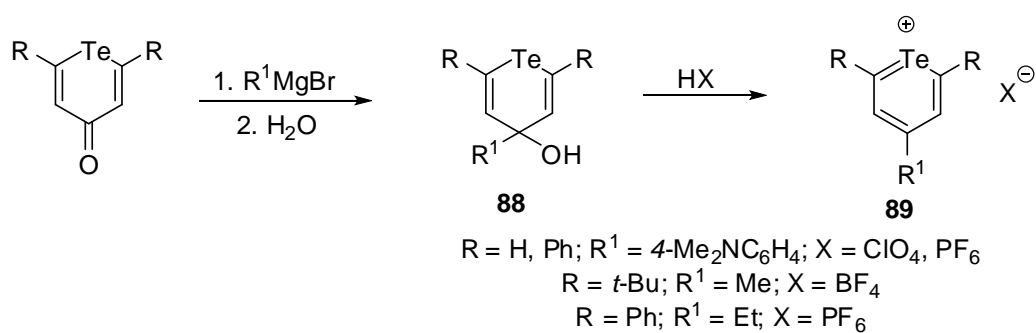


Esquema 33

Reações das 4*H*-teluropiran-4-onas 2,6-dissubstituídas tem sido estudadas em mais detalhes. Reação com brometos de arilmagnésio fornece os álcoois correspondentes **88**, que são convertidos para os sais telura-pirílio (**89**) com ácidos minerais fortes (Esquema 34).⁶⁵

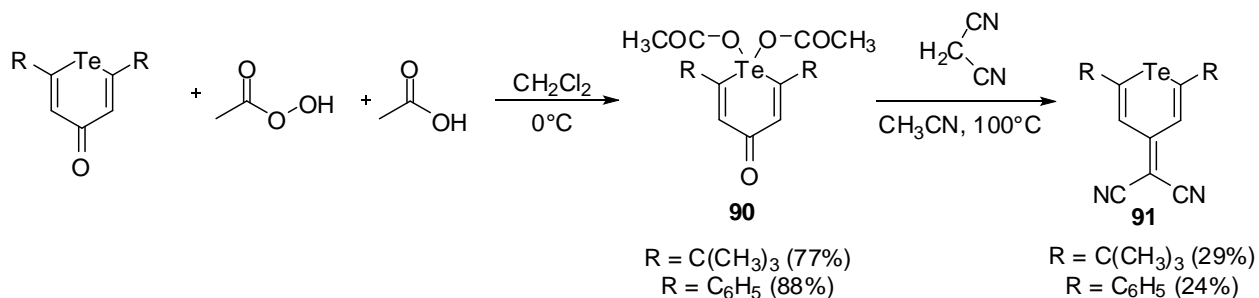
⁶⁴ Detty, M. R. *Organometallics* **1988**, 7, 1122.

⁶⁵ (a) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5235; (b) Detty, M. R.; McKelvey J. M.; Luss, H. R. *Organometallics* **1988**, 7, 1131.



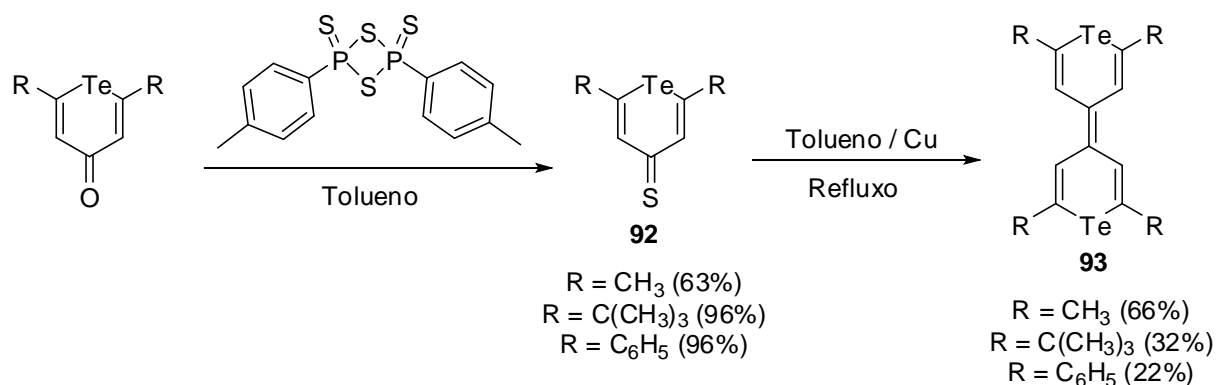
Esquema 34

Quando 4*H*-teluropiran-4-onas 2,6-dissubstituídas são tratadas com ácido peroxiacético e ácido acético a 0°C em diclorometano, diacetatos de diorganoí telúrio **90** são obtidos em bons rendimentos. Posterior condensação com malonitrila na presença de diisopropiletilamina fornece 4-dicianometilideno-4*H*-teluropiranos (**91**) em baixos rendimentos (Esquema 35).^{23(b)} Os outros produtos da reação apresentaram-se como um resíduo escuro, observando-se mais de dez bandas por CCD.



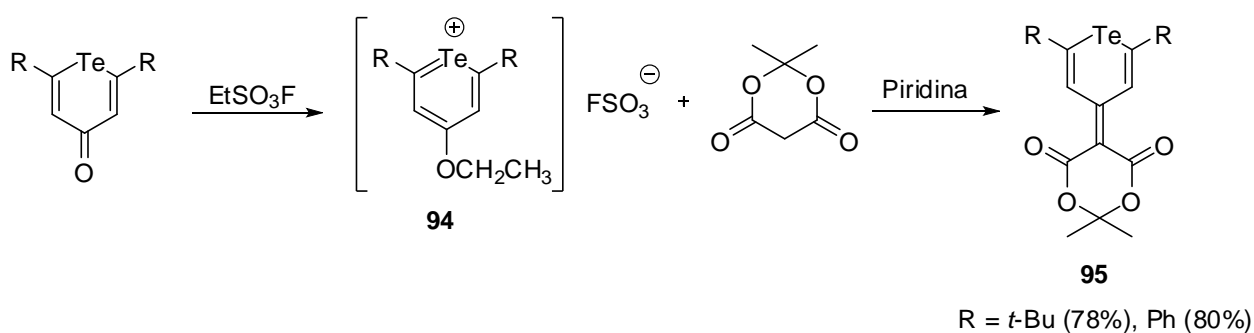
Esquema 35

Tratamento de 2,6-diorgano 4*H*-teluropiran-4-onas com excesso de reagente de Lawesson em tolueno, por cinco minutos, produz as correspondentes 4*H*-teluropiran-4-tionas (**92**) (Esquema 36).^{23(a)} Refluxo do composto **92**, em tolueno, na presença de cobre fornece **93**.^{23(a,c)}



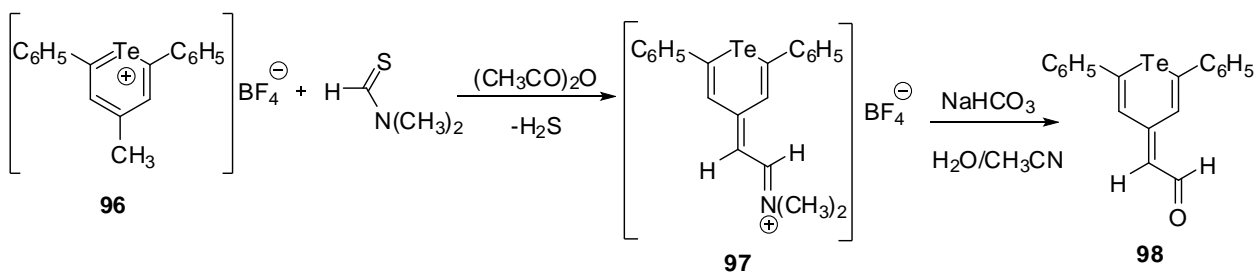
Esquema 36

Alquilação da cetona heterocíclica com fluorsulfato de etila leva ao sal de telura-pirílio **94**. Reação deste sal com 2,2-dimetil-4,6-dioxo-1,3-dioxano, em piridina, fornece o composto **95** em ótimos rendimentos (Esquema 37).^{23(b), 65(a)}



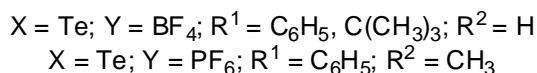
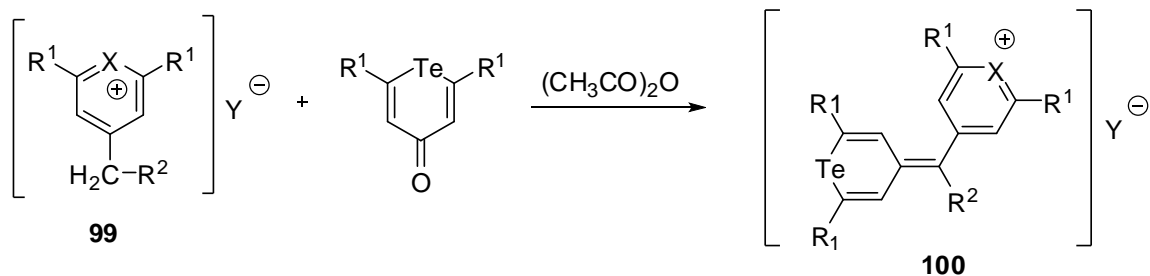
Esquema 37

Quando o composto **96** e dimetilioformamida foram aquecidos em anidrido acético, tetrafluorborato de 2,6-difenil-4-[2-(*N,N*-dimetilimínio)-etilideno]-4*H*-teluropirano (**97**) foi isolado. Hidrólise do derivado de dimetilimínio (**97**), com bicarbonato de sódio e água, em acetonitrila, fornece o composto **98** (Esquema 38).^{65(a)}



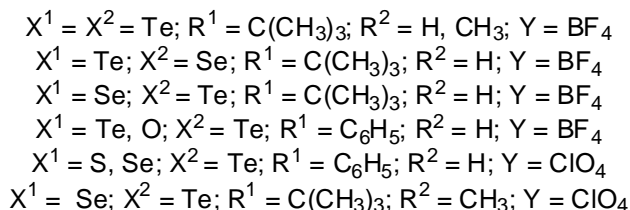
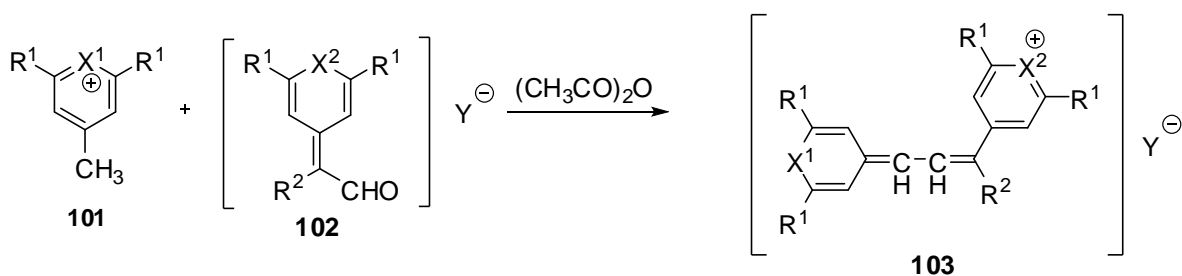
Esquema 38

Os sais de alquilcalcogênio (**99**) condensam com 4*H*-teluropiran-4-onas fornecendo 4-alkilideno-4*H*-teluropiranos (**100**) (Esquema 39).^{65(a,b)}



Esquema 39

Os corantes **103** foram similarmente preparados a partir de **101** e **102** (Esquema 40).^{65(b), 66} Detty e colaboradores relataram que a irradiação com luz de uma solução, saturada de ar, dos corantes com estrutura geral dos compostos **103** era capaz de produzir oxigênio singlete (¹O₂) a partir de oxigênio molecular.^{22(d), 67, 68} Os estudos realizados demonstraram que esses compostos são potenciais agentes fotoquimioterapêuticos em terapia fotodinâmica. A terapia fotodinâmica consiste na utilização de um agente sensibilizado por luz que produz um agente citotóxico ou uma reação citotóxica no tecido tumoral.



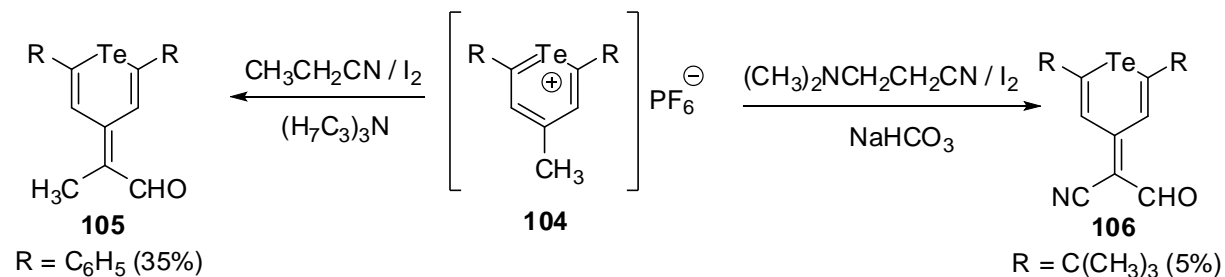
Esquema 40

⁶⁶ Detty, M. R.; Luss, H. R. *Organometallics* **1986**, 5, 2250.

⁶⁷ Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3845.

⁶⁸ Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5920.

4-(Formilmetilideno)-4*H*-teluropiranos (**105** e **106**) foram obtidos como produtos da reação entre os sais **104** e propionitrilas (Esquema 41).⁶⁹



Esquema 41

⁶⁹ Wadsworth, D. H.; Detty, M. R.; Murray, B. J.; Weidner, C. H.; Haley, N.F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2676.

CAPÍTULO II

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

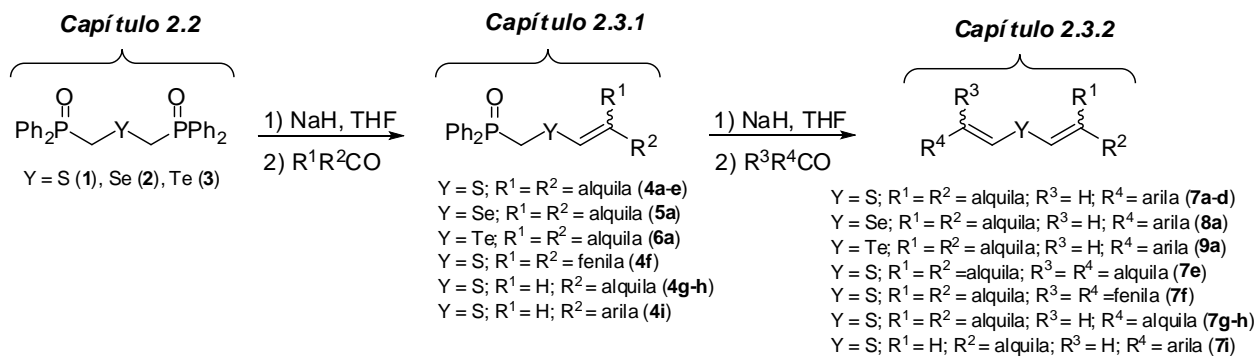
2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

2.1 Introdução

No capítulo anterior, apresentamos os principais aspectos sobre a química de sulfetos vinílicos obtidos a partir de reações de Wittig e Wittig-Horner, demonstrando a importância desses compostos em síntese orgânica. Também apresentamos os principais aspectos sobre a química de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos, derivados e teluropiranos.

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. A parte inicial está dividida da seguinte forma (Esquema 42):

- Capítulo 2.2: Preparação dos materiais de partida (**1-3**);
- Capítulo 2.3.1: Síntese de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (**4-6**) via reação de Wittig-Horner;
- Capítulo 2.3.2: Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (**7-9**) via reação de Wittig-Horner, partindo dos compostos obtidos na etapa anterior.

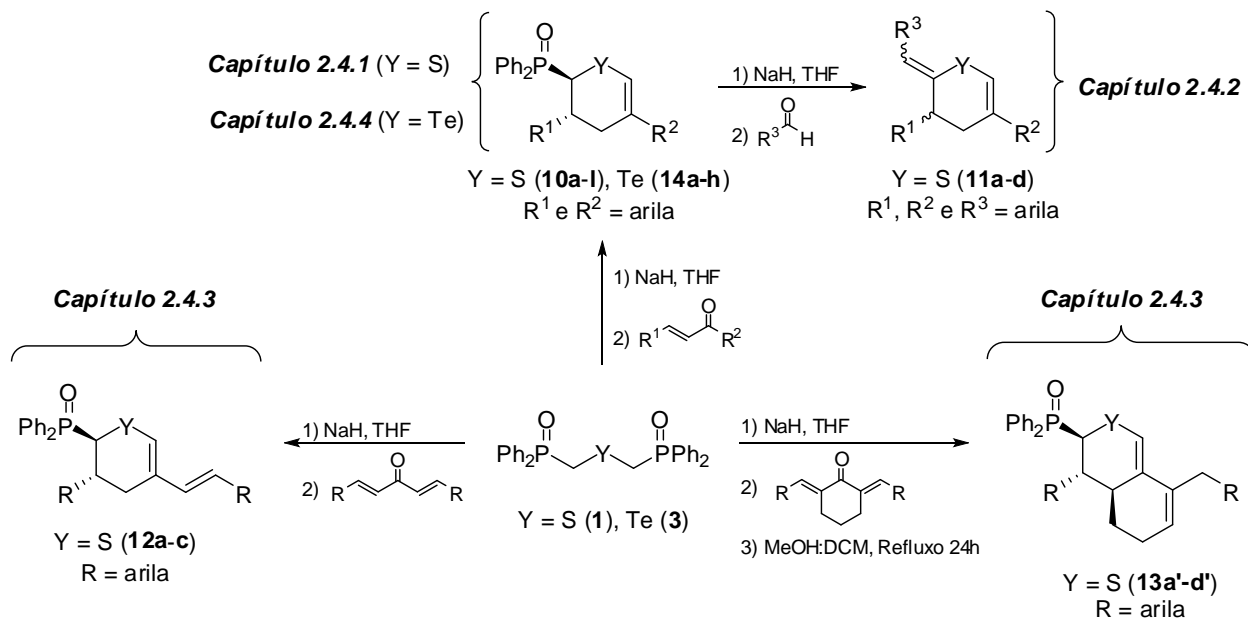


Esquema 42

Os próximos tópicos apresentam a síntese dos compostos cíclicos (Esquema 43):

- Capítulo 2.4.1: Síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**10**) através da reação sequencial entre sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas. Essa metodologia baseia-se em uma reação de adição de Michael seguida por uma reação tipo Wittig-Horner intramolecular e é realizada em uma única etapa sem isolar intermediários;
- Capítulo 2.4.2: Síntese de 3-(fenil)-2-(arileno)-5-aril-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**11**);

- Capítulo 2.4.3: Síntese de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**12**) e 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3*H*-isotiocromenos (**13'**);
- Capítulo 2.4.4: Síntese de difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-teluropiranos através da reação entre telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas (**14**);



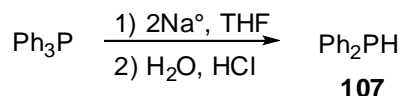
Esquema 43

- Capítulo 2.5: Apresentação e discussão dos dados espectrais de alguns compostos.

2.2 Preparação dos materiais de partida

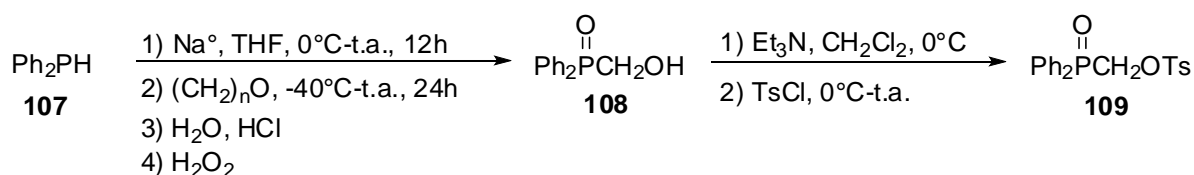
Os materiais de partida para a síntese de todos os compostos descritos neste trabalho foram obtidos partindo-se da reação entre trifenilfosfina e sódio metálico em THF (Esquema 44). Após extração e destilação horizontal obteve-se a difenilfosfina (**107**) em 65% de rendimento. A reação também pode ser realizada utilizando-se lítio metálico em vez de sódio em maiores rendimentos.⁷⁰

⁷⁰ (a) Rohlik, Z.; Holzhauser, P.; Kotek J.; Rudovsky, J.; Nemeč, I.; Hermann, P.; Lukes, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409; (b) Oliveira, G. M. *Quím. Nova* **2001**, 24, 133.



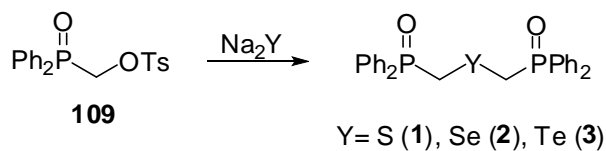
Esquema 44

A reação entre difenilfosfina e sódio metálico em THF (Esquema 45), seguida pela adição de paraformaldeído, extração e oxidação forneceu o (difenilfosfinoil)metanol (**108**, 83%). O composto **108** foi facilmente convertido no correspondente derivado tosilado (**109**) em 96% de rendimento.⁷¹



Esquema 45

O (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (**109**) foi convertido nos compostos **1**, **2** e **3** pelo tratamento com calcogenetos de sódio em DMF (quando Y = S e Se) ou em NMP (quando Y = Te) (Esquema 46).⁷¹



Esquema 46

Esses compostos são espécies muito interessantes pelo fato de possuírem três sítios ativos: o átomo de calcogênio e dois grupos difenilfosforila. Eles podem, potencialmente, ser utilizados em reações tipo Wittig-Horner fornecendo os correspondentes calcogenetos bis-vinílicos.³⁷ Ao longo do trabalho, verificamos que esses compostos também podem fornecer outros produtos muito interessantes, tais como, calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila, calcogenetos bis-vinílicos não simétricos, tiopiranos e teluropiranos.

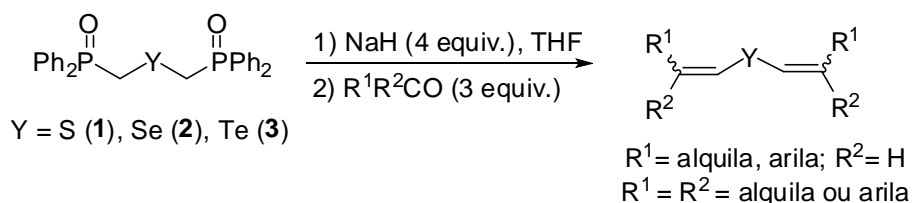
⁷¹ Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.

2.3 Síntese de calcogenetos de vinil (difenílfosfinoil)metila e calcogenetos bis-vinílicos não simétricos via reação de Wittig-Horner

Neste tópico será apresentada e discutida a síntese de calcogenetos de vinil (difenílfosfinoil)metila e, a partir desses, a síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos, ambas via reação de Wittig-Horner.⁷¹

2.3.1 Síntese de calcogenetos de vinil (difenílfosfinoil)metila via reação de Wittig-Horner

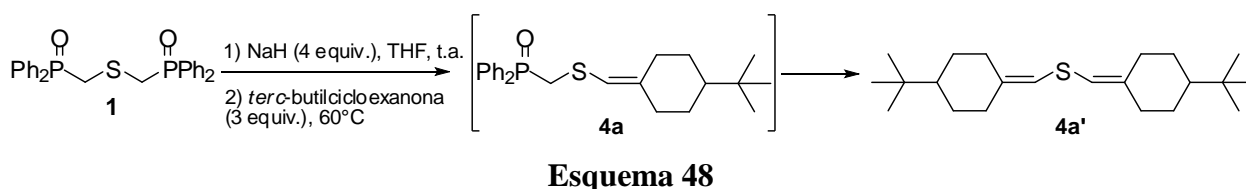
A síntese de calcogenetos bis-vinílicos simétricos foi descrita anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando-se calcogenetos de bis[(difenílfosfinoil)metila] (1 equivalente), excesso de hidreto de sódio (4 equivalentes) e excesso de aldeídos ou cetonas (3 equivalentes), através da reação de Wittig-Horner (Esquema 47).³⁷ As reações com aldeídos foram realizadas à temperatura ambiente e as reações com cetonas foram realizadas com aquecimento (60°C).



Esquema 47

Ao refazer essas reações entre calcogenetos de bis[(difenílfosfinoil)metila] e aldeídos e cetonas (Esquema 47), acompanhando-as por cromatografia em camada delgada (CCD), observou-se que havia formação de um intermediário em todas as reações. Um dos objetivos do presente trabalho foi isolar, identificar e caracterizar este intermediário.

Na reação entre sulfeto de bis[(difenílfosfinoil)metila] (1 equivalente), NaH (4 equivalentes) e *tert*-butilcicloexanona (3 equivalentes) a 60°C (Esquema 48), isolou-se e identificou-se o intermediário (**4a**). Verificou-se que este é o produto da reação entre 1 equivalente de sulfeto de bis[(difenílfosfinoil)metila] e 1 equivalente de cetona. Logo, podemos inferir que a reação ocorre inicialmente em um dos grupos fosfinóxido gerando o intermediário (**4a**) que é então convertido no composto **4a'** através da reação no outro grupo fosfinóxido.



A utilização de excesso de base e do composto carbonílico são condições reacionais que favorecem a formação de calcogenetos bis-vinílicos simétricos (exemplo **4a'**).

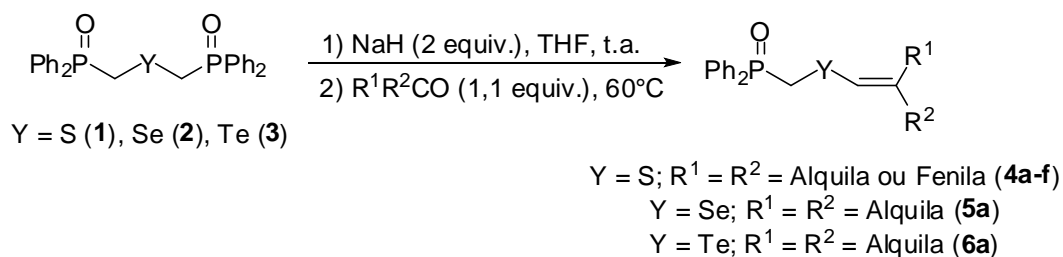
Com o objetivo de obter o intermediário **4a** como produto principal da reação, diminuiu-se estequiometricamente a quantidade de cetona utilizada (de 3 equivalentes para 1,1 equivalente). Também foram feitas variações na quantidade de base, tempo reacional e temperatura, produzindo os resultados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Síntese do composto **4a**.

Linha	NaH (equiv.)	Temperatura	Tempo Reacional (h)	Rendimento (%) 4a	Rendimento (%) 4a'
1	2	t.a.	24	52	3
2	4	t.a.	24	64	5
3	2	60°C	6	60	5
4	2	60°C	24	65	8
5	4	60°C	24	64	15

Quando a reação foi realizada com 2 equivalentes de NaH (linha 1) à temperatura ambiente por 24 horas, obteve-se um rendimento de 52% do composto **4a** e 3% de subproduto (**4a'**). Dobrando-se a quantidade de NaH (linha 2) obteve-se um maior rendimento (64% do produto **4a** e 5% do subproduto **4a'**). Quando a reação foi realizada com 2 equivalentes de NaH (linha 3) a 60°C por 6 horas obteve-se um rendimento de 60% (**4a**) e 5% de subproduto (**4a'**). Observa-se na linha 4 que o aumento do tempo reacional favorece a formação do produto **4a** (65%). No entanto, favorece também a formação do subproduto **4a'** (8%). Excesso de base e aquecimento de 60°C (linha 5) também podem ser utilizados, no entanto o produto **4a'** é formado mais rapidamente e em maior quantidade, e não obteve-se um melhor rendimento do produto **4a**. O material de partida (**1**) que não reagiu foi recuperado quantitativamente.

Definiu-se então, como condição reacional (linha 4, Tabela 1) para a síntese dos calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila: 2 equivalentes de NaH e tempo reacional de 24h a 60°C (Esquema 49). Os resultados do estudo detalhado desta reação, com várias cetonas, encontram-se descritos na Figura 1.



Esquema 49

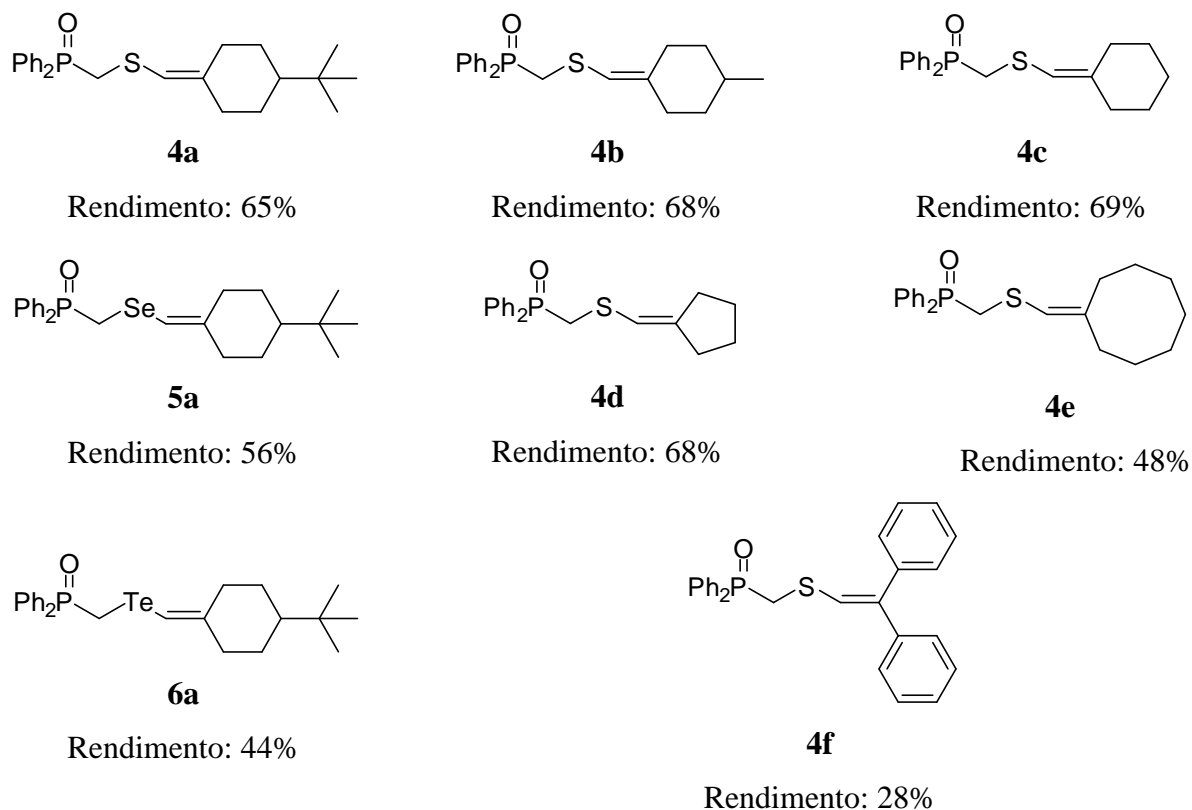
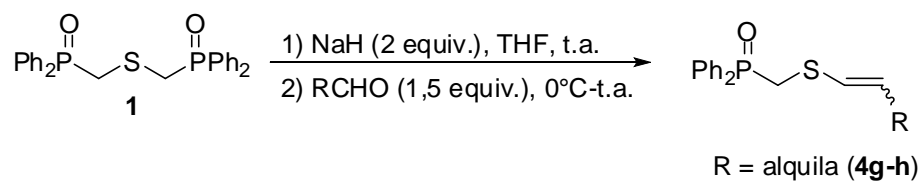


Figura 1. Calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (**4a-f**, **5a**, **6a**).

Quando o seleneto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**2**) foi utilizado obteve-se o produto **5a** em 56% de rendimento (Figura 1), já quando o telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**3**) foi

utilizado obteve-se o produto **6a** em um rendimento ainda menor (44%, Figura 1), devido à decomposição do material de partida e/ou produto. Quando o material de partida utilizado foi o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**1**) e cetonas cíclicas de 5 e 6 membros, obteve-se os sulfetos vinílicos **4a-d** em melhores rendimentos (65-69%). Entretanto, nas mesmas condições, a cicloeptanona forneceu apenas 48% de rendimento (composto **4e**, Figura 1). Reação com a benzofenona produziu 28% do produto **4f**, devido a sua menor reatividade.

Já com aldeídos alifáticos, apesar de serem mais reativos do que cetonas e aldeídos aromáticos, frente às reações de Wittig, foram obtidos bons resultados. A reação de 1 equivalente do composto **1** com 1,5 equivalente de aldeído, 2 equivalentes de NaH em THF à temperatura ambiente forneceu os correspondentes compostos **4g** ou **4h** (Esquema 50, Tabela 2). Como esperado, as reações com aldeídos alifáticos foram mais rápidas e forneceram misturas *E/Z* dos correspondentes produtos.



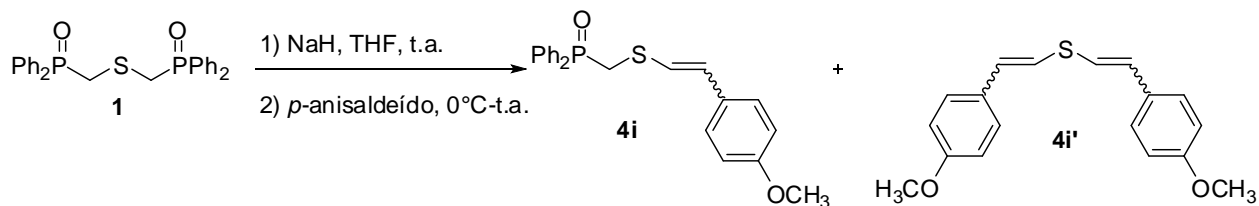
Esquema 50

Tabela 2. Síntese de sulfetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (**4g-h**).

Linha	Composto	<i>Z:E</i> ^a	Rendimento (%)
1	<p>4g</p>	1:4	64
2	<p>4h</p>	1:4	62

^a Relação *Z:E* determinada por RMN de ¹H.

Quando a reação foi realizada com *p*-anisaldeído (1,1 equivalente) e NaH (2 equivalentes) obteve-se o produto **4i** em 37% de rendimento e o sulfeto vinílico simétrico **4i'** (subproduto) em 26% de rendimento (Esquema 51). Adição lenta do aldeído não forneceu melhores rendimentos. Quando utilizou-se *p*-anisaldeído (1 equivalente) e NaH (1 equivalente) obteve-se o produto **4i** em 26% de rendimento e o subproduto **4i'** em 10% de rendimento.



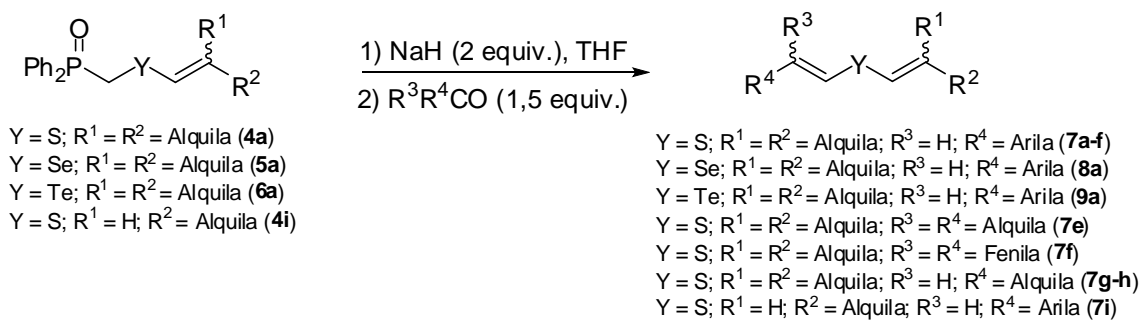
Esquema 51

A purificação dos compostos foi realizada por cromatografia em coluna, utilizando-se uma mistura de diclorometano/hexano/acetato de etila (1:5:4). O diclorometano foi utilizado para facilitar a purificação, visto que os produtos apresentam baixa solubilidade em hexano e acetato de etila.

Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de absorção no infravermelho, espectrometria de massas, ponto de fusão e análise elementar. Alguns subprodutos também foram isolados e identificados (ver parte experimental).

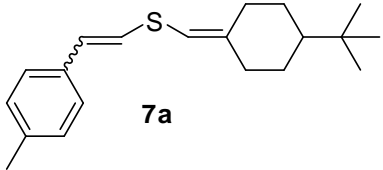
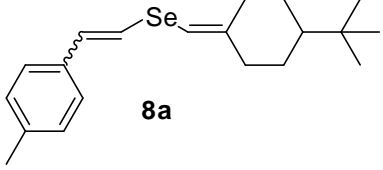
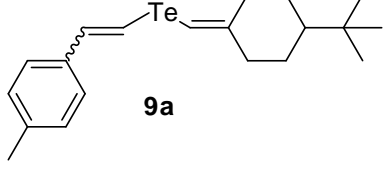
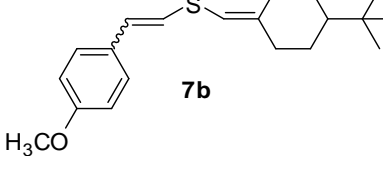
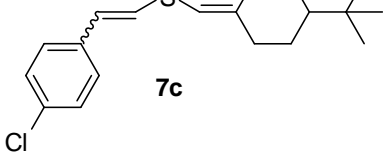
2.3.2 Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos via reação de Wittig-Horner

Os compostos descritos anteriormente calcogenetos de vinil (difetilfosfinoil)metila **4a-i**, foram obtidos como produtos principais das reações em rendimentos relativamente bons, considerando-se a reatividade dos materiais de partida. Reação dos compostos **4a**, **5a** e **6a** com aldeídos ou cetonas diferentes dos utilizados na primeira etapa levou à formação dos correspondentes calcogenetos vinílicos não simétricos (Esquema 52, Tabela 3, linha 1-10). Sintetizou-se também o sulfeto bis-vinílico não simétrico **7i** em ótimo rendimento, a partir do composto **4i** (Esquema 52, Tabela 3, linha 11).

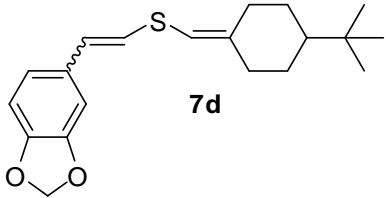
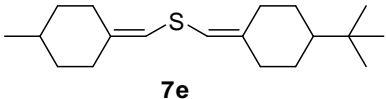
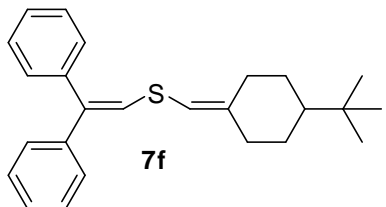
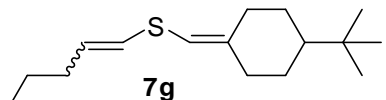
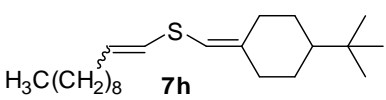
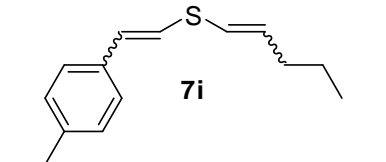


Esquema 52

Tabela 3. Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (**7a-i**, **8a**, **9a**).

Linha	Composto	Tempo Reacional (h)	Temperatura	Z:E	Rendimento (%)
1	 7a	3	t.a.	1:10	85
2	 8a	3	t.a.	1:16	79
3	 9a	3	t.a.	1:15	74
4	 7b	3	t.a.	1:12	78
5	 7c	4	t.a.	1:4	85

Continuação - **Tabela 3.** Síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (**7a-i**, **8a**, **9a**).

Linha	Composto	Tempo Reacional (h)	Temperatura	Z:E	Rendimento (%)
6	 7d	12	t.a.	1:10	82
7	 7e	24	60°C	-	81
8	 7f	24	60°C	-	54
9	 7g	3	t.a.	1:1	51
10	 7h	3	t.a.	1:1	60
11	 7i	3	t.a.	- ^b	85

^a Relação determinada por RMN de ¹H.

^b Relação Z,Z:E,Z:Z,E:E,E = ~0:1:1:6.

Para a síntese dos compostos da Tabela 3, foi utilizado calcogenetos de vinil (difenoilfosfinoil)metila (1 equivalente), NaH (2 equivalentes) e o composto carbonílico (1,5 equivalente). As reações para obtenção dos compostos **7a-d** e **7g-i** foram realizadas à temperatura ambiente e para os compostos **7e-f** as reações foram realizadas a 60°C.

A reatividade do composto carbonílico, na reação de Wittig, depende da sua eletrofilicidade e também de efeitos estéricos. Sendo que os aldeídos são, em geral, mais reativos do que as cetonas (observa-se na Tabela 3, que todas as reações com aldeídos ocorreram à temperatura ambiente, um tempo reacional bastante curto e altos rendimentos). Geralmente as

reações de Wittig-Horner com cetonas ocorrem somente com aquecimento (observa-se na Tabela 3, que as reações com cetonas ocorreram a 60°C).

Os compostos **7a-i**, **8a** e **9a** foram facilmente purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se hexano como eluente.

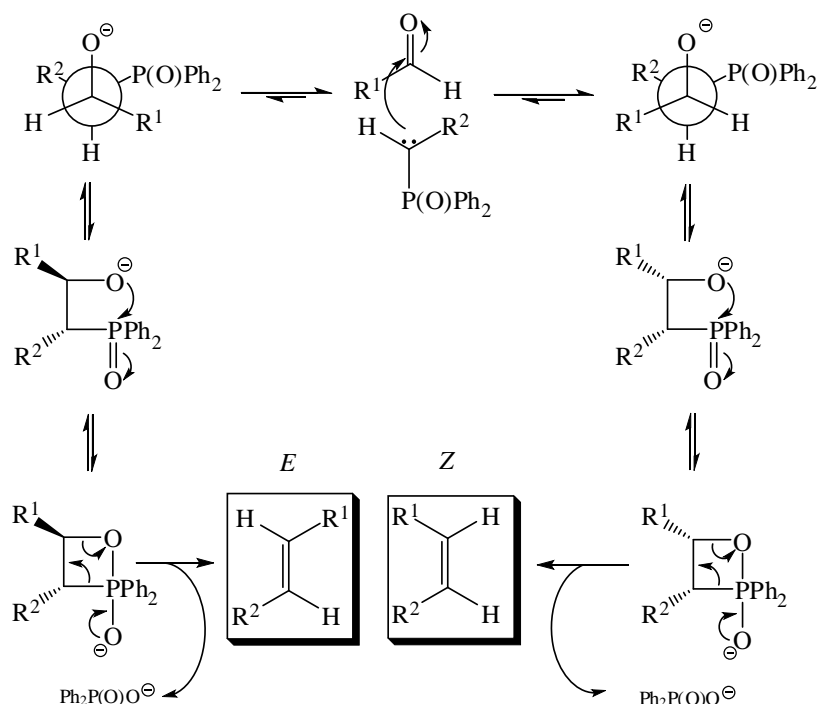
2.3.3 Mecanismo da reação de Wittig-Horner

A reação de Wittig, embora possa resultar em uma mistura de isômeros (*E*) e (*Z*), impõe uma grande vantagem sobre as outras sínteses de alcenos, já que não existe ambiguidade da localização da dupla ligação do produto. Desde a sua descoberta, a reação de Wittig tornou-se um dos mais importantes e efetivos métodos para a preparação de alcenos.

Uma proposta para o mecanismo da reação de Wittig-Horner⁷² (Esquema 53), que é uma modificação da reação de Wittig, sugere que o ílideo de fósforo, agindo como um carbânion, ataca o carbono da carbonila do aldeído ou da cetona para formar um intermediário instável com cargas separadas (adutos *trans* e *cis*) existindo em equilíbrio. O aduto torna-se um sistema cíclico instável de quatro membros, que espontaneamente perde o difenilfosfinato para formar o alceno *cis* (produto cinético) e/ou o alceno *trans* (produto termodinâmico). A força diretora da reação de Wittig é a formação de uma ligação fósforo-oxigênio muito forte no difenilfosfinato.

A diastereosseletividade da reação depende de vários fatores: tipo de ílideo, tipo de composto carbonílico, natureza do solvente, temperatura, entre outros. A possibilidade de se controlar a estereoquímica da reação tem grande significância, pois usualmente deseja-se a síntese de um único isômero.

⁷² (a) Kolodiazhnyi, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*. Toronto: Wiley-VCH, 1999; (b) Cadogan, J. I. G. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*. London: Academic Press INC, 1979; (c) Kurti, L.; Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier, 2005.



Esquema 53

2.4 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e derivados e 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-teluopiranos

Neste tópico será apresentada e discutida a síntese dos compostos heterocíclicos contendo enxofre⁷³ e telúrio.⁷⁴ Análogos de selênio não serão apresentados, no entanto, resultados preliminares forneceram boas perspectivas.

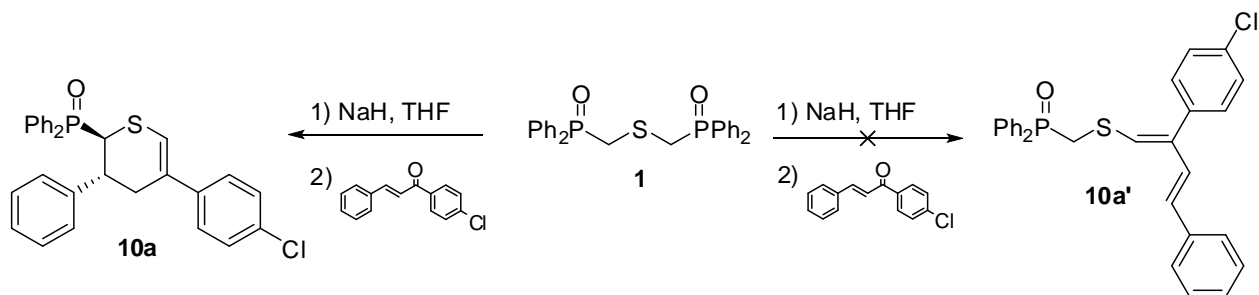
2.4.1 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos através da reação entre sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas

No intuito de sintetizar novos compostos vinil fosfinóxidos (composto **10a'**, Esquema 54), reagiu-se sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1 equivalente) com (*E*)-1-(4-clorofenil)-3-fenilpropen-1-ona (1,1 equivalente), utilizando-se como base NaH (2 equivalentes). No entanto,

⁷³ Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5782.

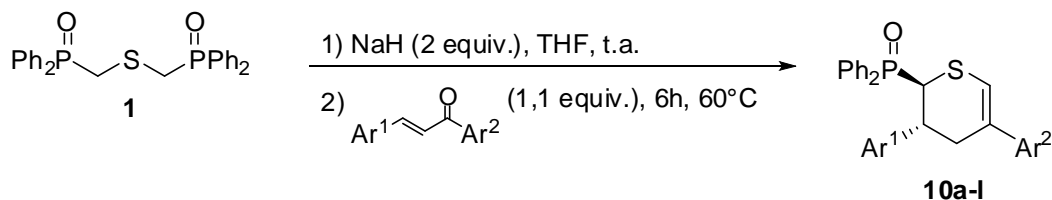
⁷⁴ Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4563.

após 6 horas de reação a 60°C, um produto inesperado foi obtido com total consumo do material de partida (composto **10a**, Esquema 54).



Esquema 54

O produto obtido foi purificado e identificado como sendo 2-difenilfosfinoil-5-(4-*p*-clorofenil)-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano (composto **10a**, Esquema 54). A condição reacional utilizada mostrou ser eficiente e outros derivados foram obtidos em altos rendimentos, conforme detalhado na Figura 2 (Esquema 55).



Esquema 55

Essa metodologia baseia-se em uma reação de adição de Michael seguida por uma reação tipo Wittig-Horner intramolecular e é realizada em uma única etapa sem isolar intermediários.

Rendimentos similares, com total consumo de material de partida, podem ser obtidos quando a reação é realizada à temperatura ambiente por 24 horas. Empregando-se 1,5 equivalente de NaH o rendimento é menor, em 24 horas à temperatura ambiente ou em 24 horas a 60°C. O tempo reacional escolhido como padrão (6 horas) pode ser diminuído, quando 3 equivalentes de base são utilizados e a reação é realizada a 60°C, sem variações significativas no rendimento.

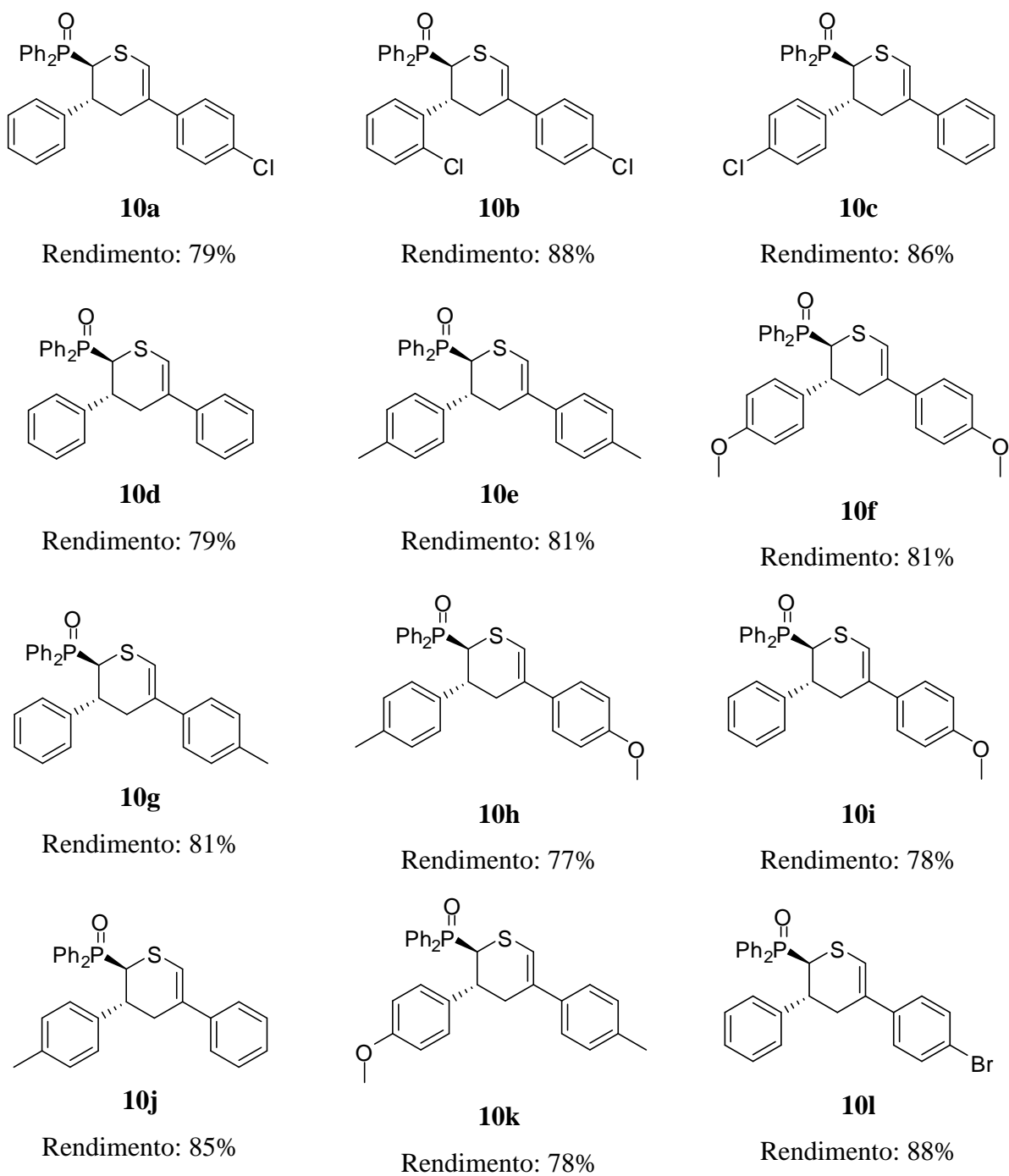


Figura 2. 2-Difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**10a-l**).

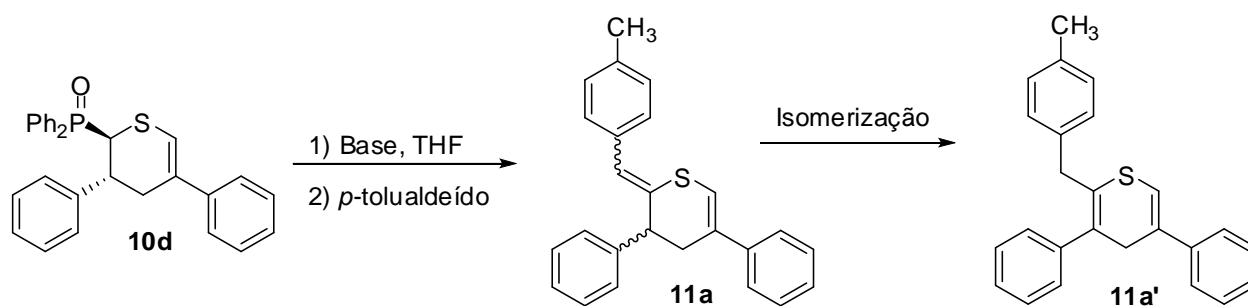
Os compostos **10a-l** foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , IV, espectrometria de massas, ponto de fusão e análise elementar. A estereoquímica relativa do composto **10a** foi determinada por difração de raios X em monocristal (Figura 7, página 52).

2.4.2 Síntese de 3-(fenil)-2-(arilideno)-5-aril-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos

Dando continuidade ao trabalho, planejou-se a síntese de 3-(aril)-2-(arilideno)-5-aril-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos. Inicialmente testou-se a reação entre o composto **10d**, NaH (2 equivalentes) e *p*-tolualdeído (1,5 equivalente) à temperatura ambiente (Esquema 56, Tabela 4, linha 1), porém, não verificou-se formação de produto. Quando a reação foi aquecida a 60°C, observou-se formação de produto, no entanto observou-se também isomerização parcial (Esquema 56, composto **11a'**).

Após tempo reacional de 24 h, com 1,1 equivalente de *n*-BuLi como base e 1,5 equivalente de *p*-tolualdeído, obteve-se rendimento de 43% (Tabela 4, linha 3) e não observou-se isomerização do produto, que foi facilmente purificado por coluna cromatográfica, utilizando-se hexano como eluente.

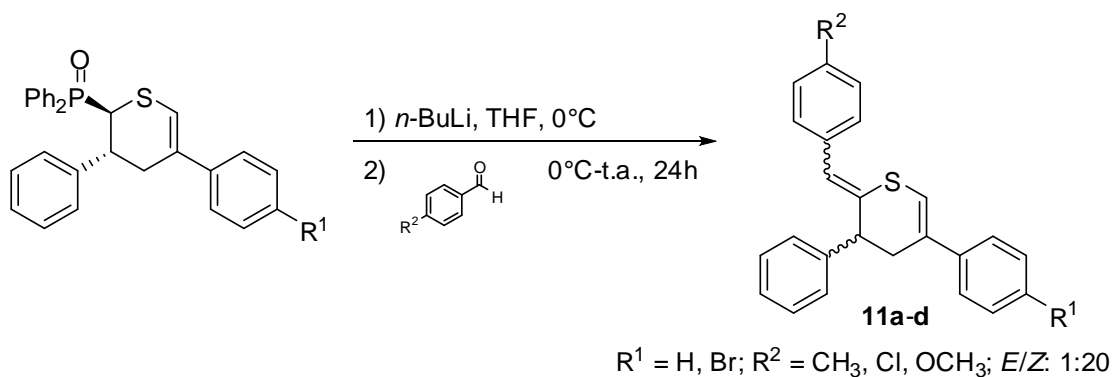
Aumentou-se a quantidade de *n*-BuLi para 2 equivalentes e obteve-se um aumento no rendimento para 60% (Tabela 4, linha 4). Esta condição foi então escolhida para a síntese de análogos (Esquema 57, Figura 3).



Esquema 56

Tabela 4. Otimização da síntese de 2-(4-metilbenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos.

Linha	Base	Quantidade (equiv.)	Temperatura	Tempo Reacional (h)	Rendimento (%) 11a
1	NaH	2	t.a.	24	Não reagiu
2	NaH	2	60°C	24	Parcial isomerização
3	<i>n</i> -BuLi	1,1	t.a.	24	43
4	<i>n</i> -BuLi	2	t.a.	24	60



Esquema 57

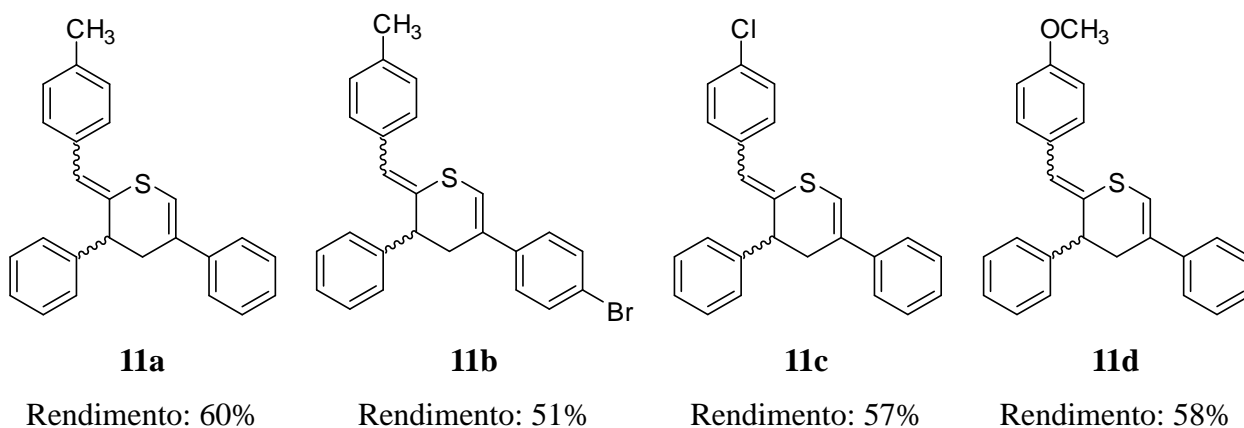
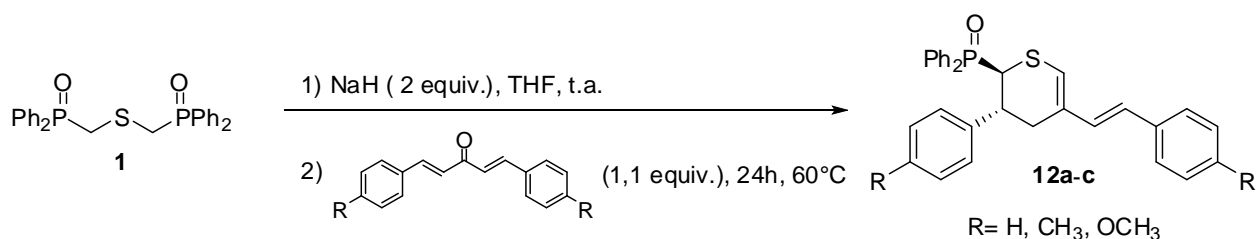


Figura 3. 3-(Fenil)-2-(arildeno)-5-aryl-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos (**11a-d**).

Para a caracterização dos compostos através de espectroscopia de ressonância magnética de ^1H e ^{13}C teve-se o cuidado de preparar a amostra e imediatamente realizar a análise, pois os compostos isomerizam também em solução. Observou-se que após uma hora em solução de CDCl_3 , à temperatura ambiente, o composto **11a** já estava parcialmente isomerizado. Após 24 horas em solução, observou-se isomerização total do composto **11a** para **11a'**.

2.4.3 Síntese de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3*H*-isotiocromenos

Baseado na mesma metodologia da síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos, onde obteve-se ótimos rendimentos, objetivou-se a síntese de outros derivados, por exemplo, a partir da reação com dibenzilidenocetonas. Neste caso, utilizou-se sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1 equivalente), dibenzilidenocetonas (1,1 equivalente) e NaH (2 equivalentes) em THF. No entanto, o tempo reacional foi de 24 horas e o rendimento foi menor em relação às cetonas α,β -insaturadas utilizadas na síntese dos compostos **10a-l**. Os resultados obtidos, conforme Esquema 58, encontram-se na Figura 4.



Esquema 58

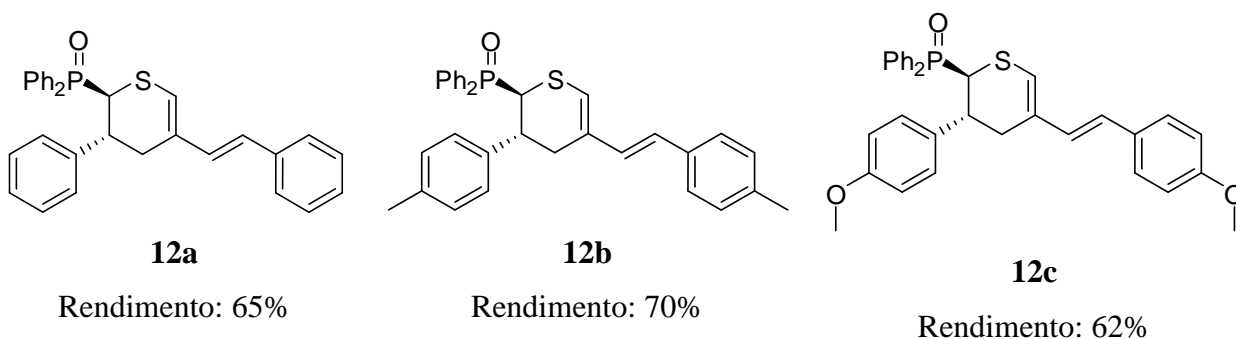
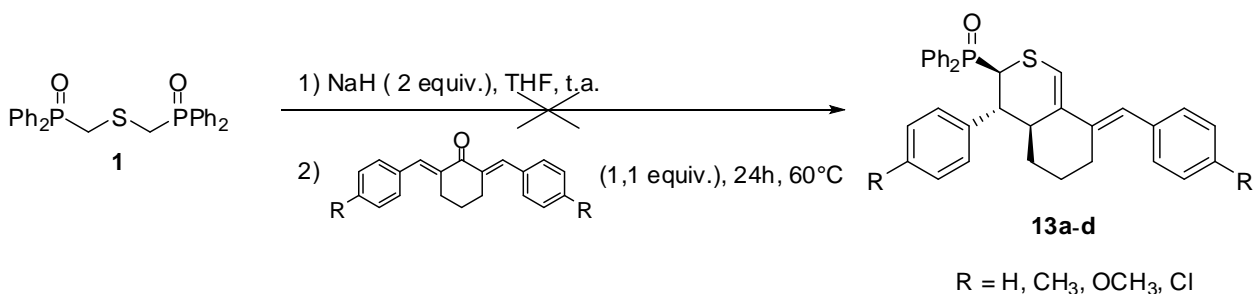


Figura 4. (*E*)-2-Difenilfosfinoil-3-fenil-5-estiril-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (**12a-c**).

Quando a reação foi realizada com dibenzilidenocicloexanonas (1,1 equivalente) e NaH (2 equivalentes) em THF esperava-se obter os compostos **13a-d** (estereoquímica relativa) conforme Esquema 59. No entanto, obteve-se uma mistura de isômeros e não foi possível separá-los por cromatografia em coluna, pois apresentam fator de retenção muito próximo.

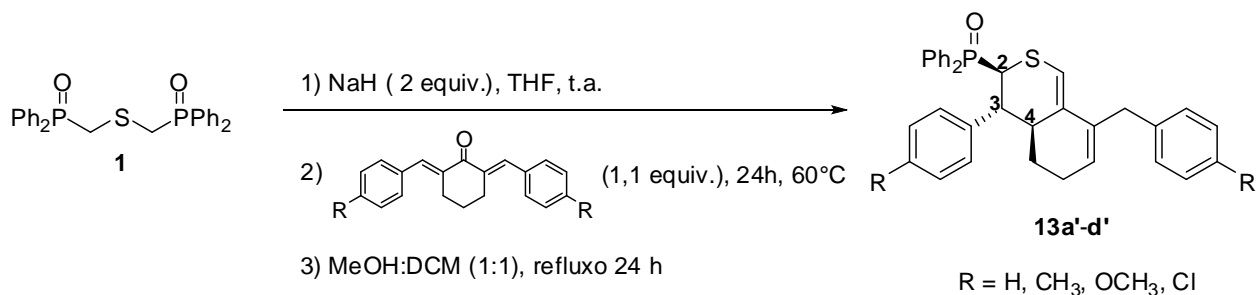


Esquema 59

Na tentativa de separar os isômeros por recristalização, uma amostra foi solubilizada em diclorometano e metanol (1:1) sob aquecimento e após longo período em solução (aproximadamente um mês), separou-se o composto que cristalizou e o solvente remanescente. Os cristais foram secos e o solvente remanescente foi evaporado e seco. As amostras secas foram submetidas à análise por RMN de ¹H e observou-se que ambas continham o mesmo composto puro. Concluiu-se, portanto, que houve isomerização para o composto mais estável.

Sabendo-se que sob certas condições ocorre isomerização, a mistura de isômeros foi dissolvida em diclorometano e metanol (1:1) e refluxada por 24 horas, resfriou-se o sistema e obteve-se cristais que foram secos e identificados como sendo os compostos **13a'-d'**. A estereoquímica relativa do C2, C3 e C4 foi determinada por difração de raios X em monocristal do composto **13b'**. Os resultados obtidos, conforme Esquema 60, encontram-se na Figura 5.

Os compostos **13a'-d'** foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética de ¹H e ¹³C, espectrometria de massas de baixa e alta resolução e ponto de fusão.



Esquema 60

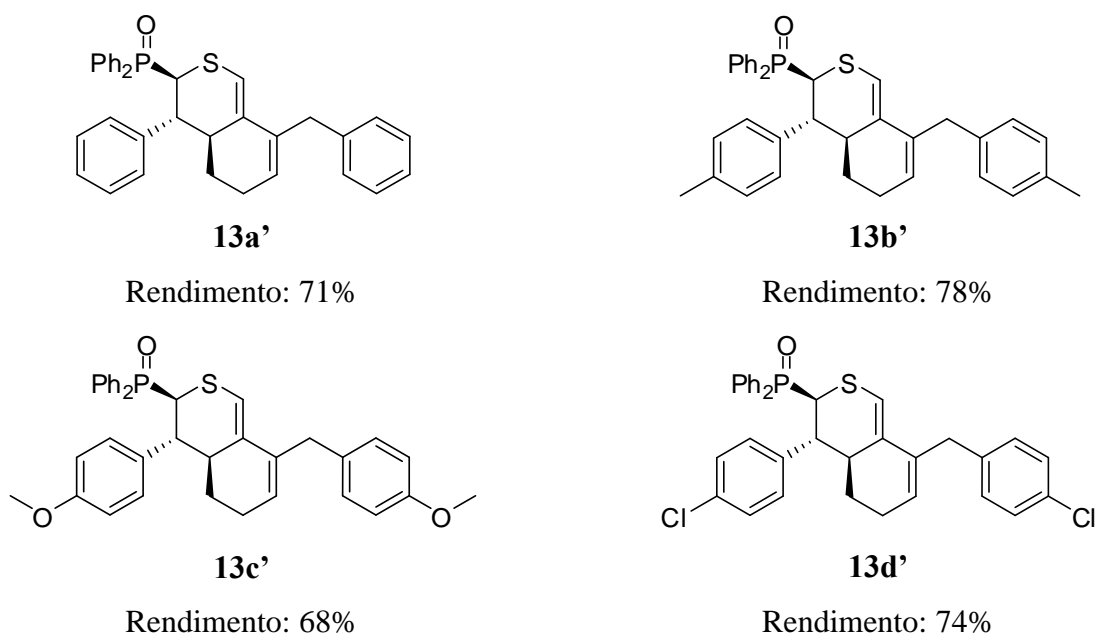
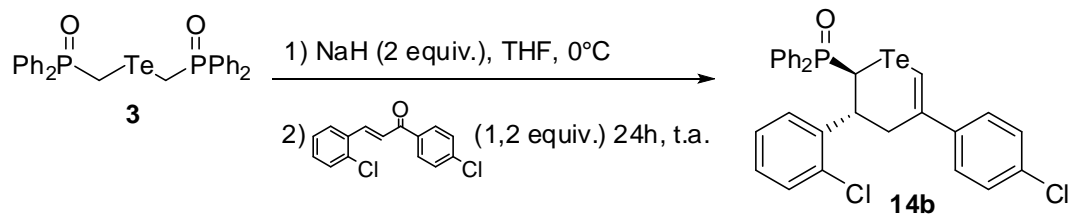


Figura 5. 8-(Benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromenos (**13a'-d'**).

2.4.4 Síntese de difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-teluropiranos através da reação entre telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas

A metodologia utilizada na síntese de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos (adição de Michael seguida por uma reação de Wittig-Horner intramolecular) foi utilizada também na síntese de derivados teluropiranos.⁷⁴

Devido à instabilidade do material de partida (**3**), iniciou-se os testes realizando-se a reação à temperatura ambiente com 1,2 equivalente da cetona α,β -insaturada (Esquema 61) e 2 equivalentes de NaH. Após 24 horas obteve-se o composto **14b** em 60% de rendimento (Tabela 5, linha 1). Outras condições foram ainda testadas e os resultados estão descritos na Tabela 5.

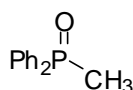


Esquema 61

Tabela 5. Síntese de 2-difenilfosfinoil-3-(2-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-3,4-di-hidro-2H-teluropirano (**14b**).

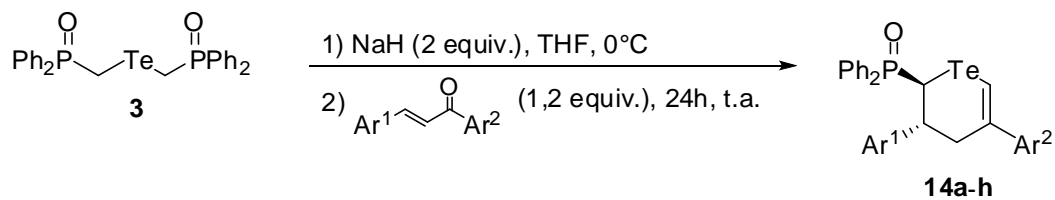
Linha	Cetona (equiv.)	NaH (equiv.)	Solvente	Temperatura	Tempo Reacional (h)	Rendimento (%)
1	1,2	2,0	THF	t.a.	24	60
2	1,2	3,0	THF	t.a.	24	51
3	1,5	2,3	THF	t.a.	24	57
4	1,2	2,0	THF	60°C	6	52
5	1,2	2,8	THF	Refluxo	1	49
6	1,2	2,0	THF/Et ₂ O	t.a.	24	21

Excesso de NaH (Tabela 5, linha 2), baixou o rendimento para 51%, devido à decomposição do material de partida e/ou produto formado. Diminuição da quantidade de base e aumento na de cetona (da linha 2 para linha 3) aumentou o rendimento para 57%, no entanto a primeira reação, com uma menor quantidade de base e de cetona, forneceu rendimento um pouco maior (60%). Quando a reação foi realizada a 60°C ou quando utilizou-se excesso de NaH e refluxo, houve decomposição parcial do material de partida e/ou produto formado, sendo que o rendimento foi de 52% e 49%, respectivamente (Tabela 5, linhas 4 e 5). Observou-se em ambos os casos que houve consumo total do material de partida, no entanto, observou-se várias manchas por CCD, e isolou-se o produto de decomposição (**110**), que foi identificado por RMN de ¹H. A utilização de uma mistura 1:1 de Et₂O e THF forneceu 21% de rendimento (Tabela 5, linha 6).



Composto **110**

Utilizou-se, portanto, como condição reacional para a síntese de derivados: 1,2 equivalente de cetona α,β -insaturada, 2 equivalentes de NaH e tempo reacional de 24 horas à temperatura ambiente (Esquema 62, Figura 6).



Esquema 62

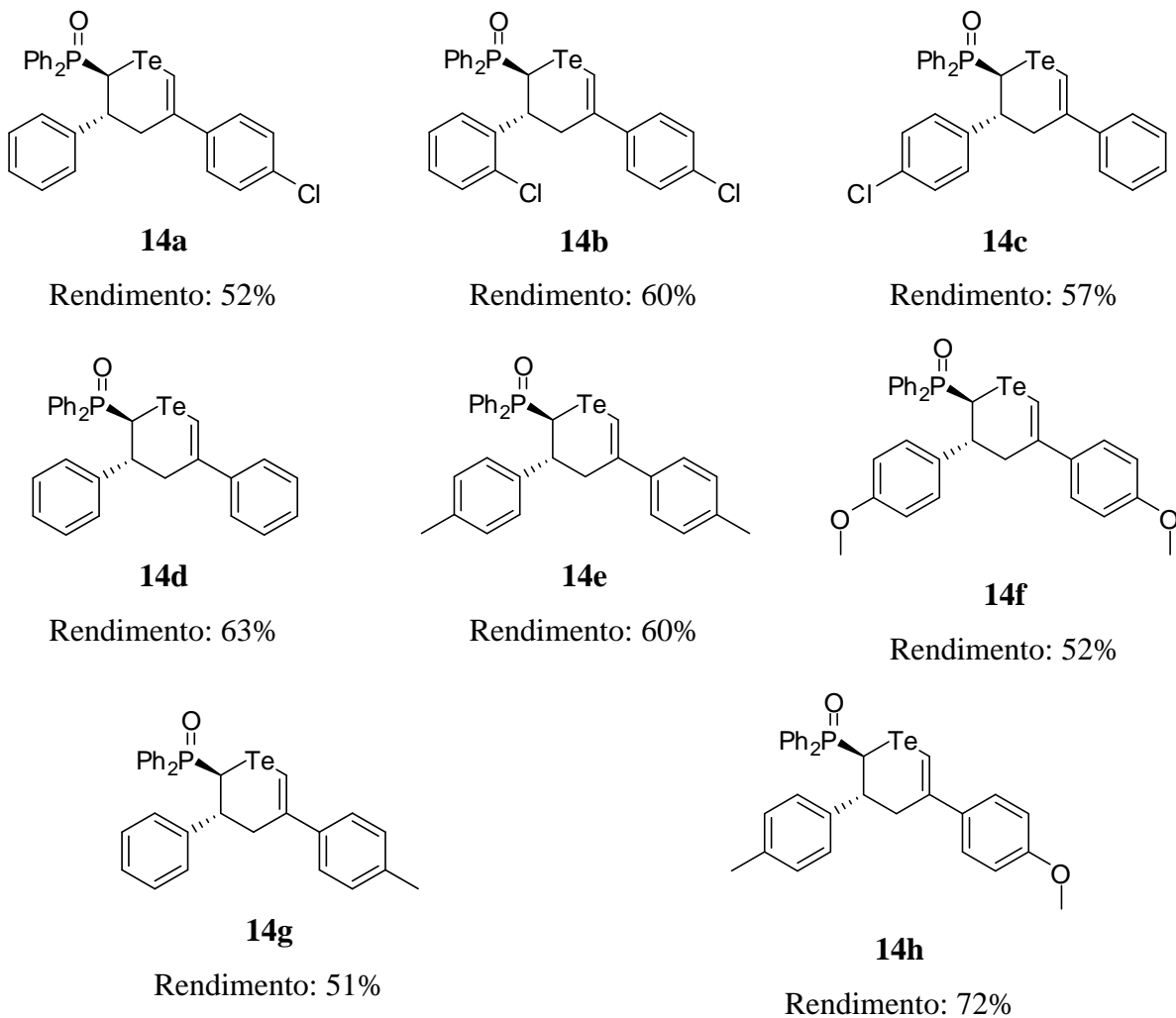


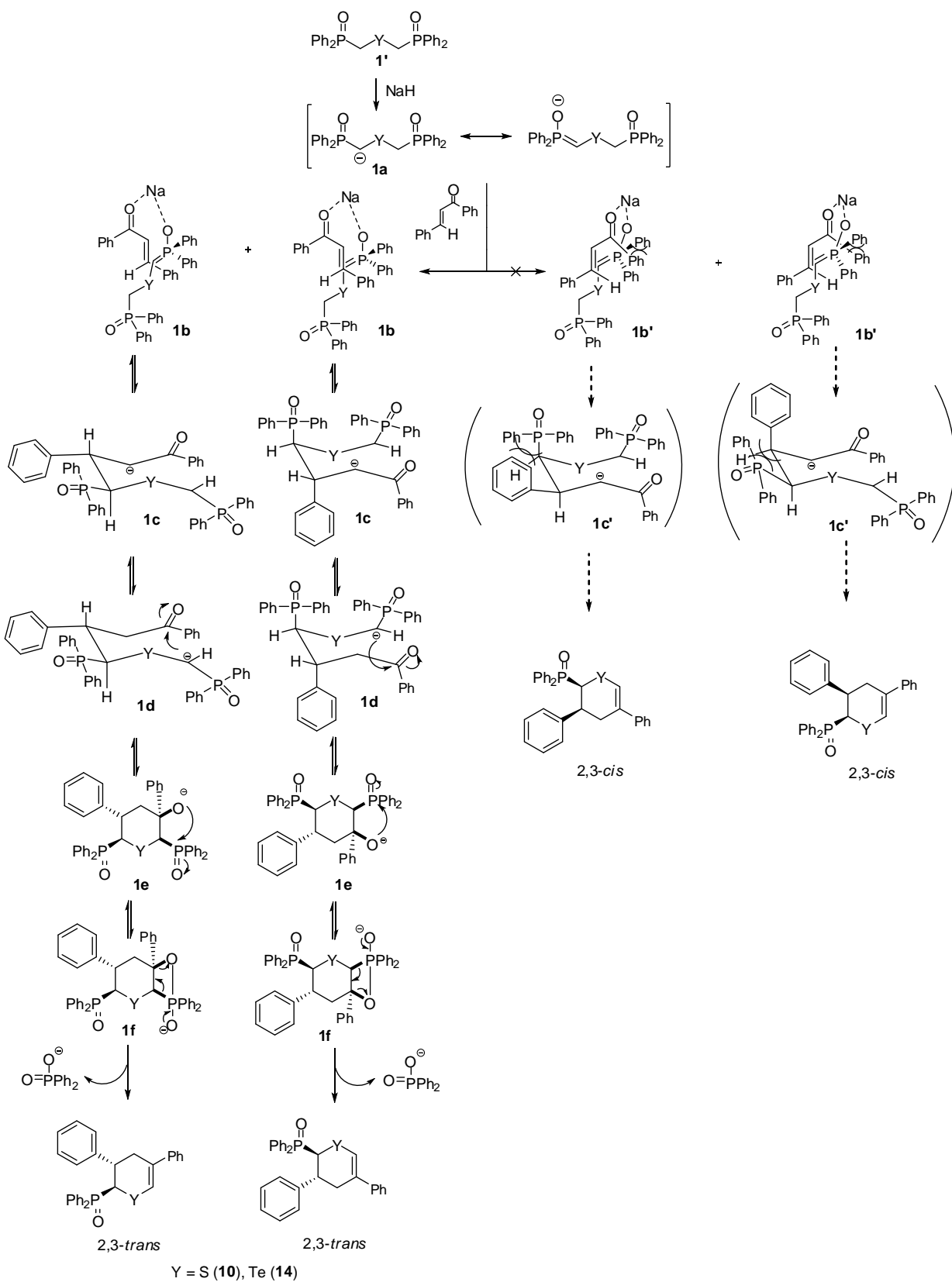
Figura 6. 2-Difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-teluropiranos (**14a-h**).

2.4.5 Mecanismo da reação sequencial: adição de Michael seguida por reação de Wittig-Horner intramolecular

A proposta para o mecanismo da reação: adição de Michael seguida por uma Wittig-Horner intramolecular (Esquema 63), foi baseada na literatura, conforme revisão anterior.³⁸⁻⁴³ O ílideo de fósforo (**1a**), gerado a partir do calcogeneto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**1'**) e NaH, agindo como um carbânion, ataca o carbono beta da cetona α,β -insaturada (exemplo: 1,3-difenil)-2-propen-1-ona) em uma reação de adição de Michael levando a formação do enolato (**1c**). Após ocorre uma migração do próton levando ao enolato (**1d**). Essa transformação é favorecida devido à maior acidez dos hidrogênios associada com ambos os heteroátomos (P e S). Em seguida, ocorre uma reação de Wittig-Horner intramolecular, o ílideo de fósforo ataca o carbono da carbonila em **1d** para formar o intermediário **1e**, que torna-se um sistema cíclico instável de quatro membros **1f**, que espontaneamente perde o difenilfosfinato para formar 2-difenilfosfinoil-3,5-(difenil)-3,4-di-hidro-2*H*-calcogenopirano.

A alta diastereosseletividade da adição de Michael é resultado da menor interação estérica entre o grupo arila (neste caso: fenila), ligado a carbonila, e uma das fenilas, ligado ao átomo de fósforo, no intermediário quelato **1b**. Desta forma, o intermediário **1c** é favorável em relação à **1c'**, que seria resultante de um estado de transição quelato desfavorável **1b'**.

A estereoquímica relativa do C2 e C3 foi determinada por difração de raios X em monocristal (Figura 7).⁷³ A estrutura do composto **10a** confirmou que o grupo 3-fenil do ciclo 3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano é *trans* ao grupo 2-difenilfosfinoil e não observou-se a formação do composto 2,3-*cis* que seria resultante do intermediário **1c'**.



Esquema 63

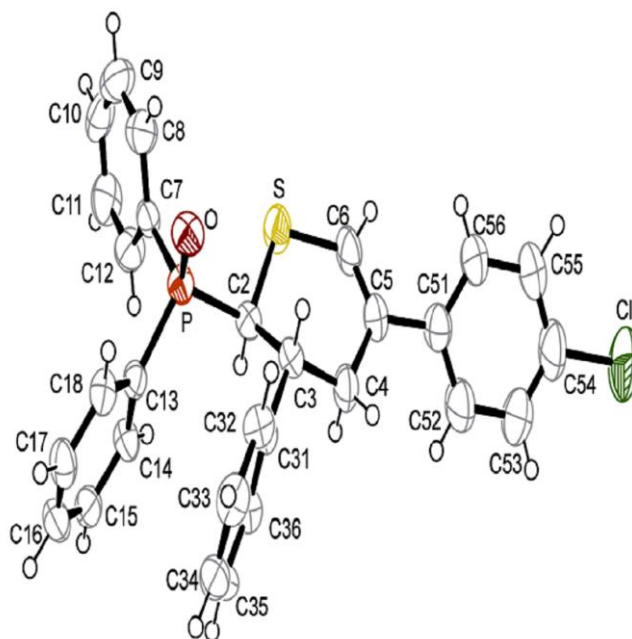
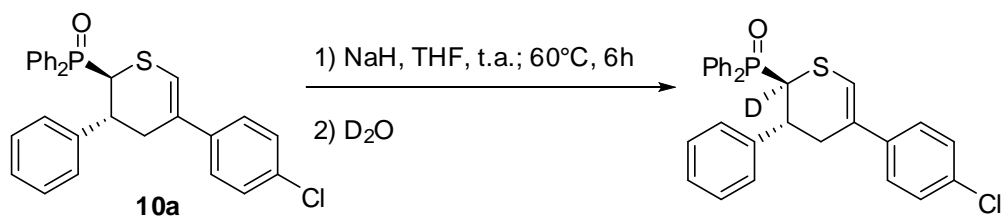


Figura 7 - Difração de raios X em monocristal do composto **10a**.

Parcial deuteração do H2 foi observada por RMN de ^1H , quando o composto **10a** foi aquecido com 1 equivalente de NaH e THF por 6 horas a 60°C , após extração com água deuterada (Esquema 64). Portanto, interconversão do 2,3-*cis* para o 2,3-*trans* (produto mais estável) pode ocorrer através da desprotonação-protonação no C2, devido ao excesso de NaH utilizado.



Esquema 64

2.5 Apresentação e discussão dos dados espectrais

A seguir serão apresentaremos os dados espectrais de alguns compostos sintetizados ao longo deste trabalho. Será feita uma breve discussão dos mesmos, com o objetivo de elucidar as estruturas dos compostos preparados.

2.5.1 Discussão do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da mistura de isômeros **4g** (*E*) e **4g** (*Z*)

A metodologia utilizada para a síntese dos compostos **4g** e **4h** levou à formação dos produtos com mistura de isômeros *Z* e *E* (*Z*:*E* = 1:4), com formação preferencial do isômero *E* (produto termodinâmico). A relação diastereoisomérica foi determinada por RMN de ^1H . A título de exemplo apresentamos a seguir o espectro de RMN de ^1H da mistura de isômeros **4g** (*E*) e **4g** (*Z*) (Figura 8).

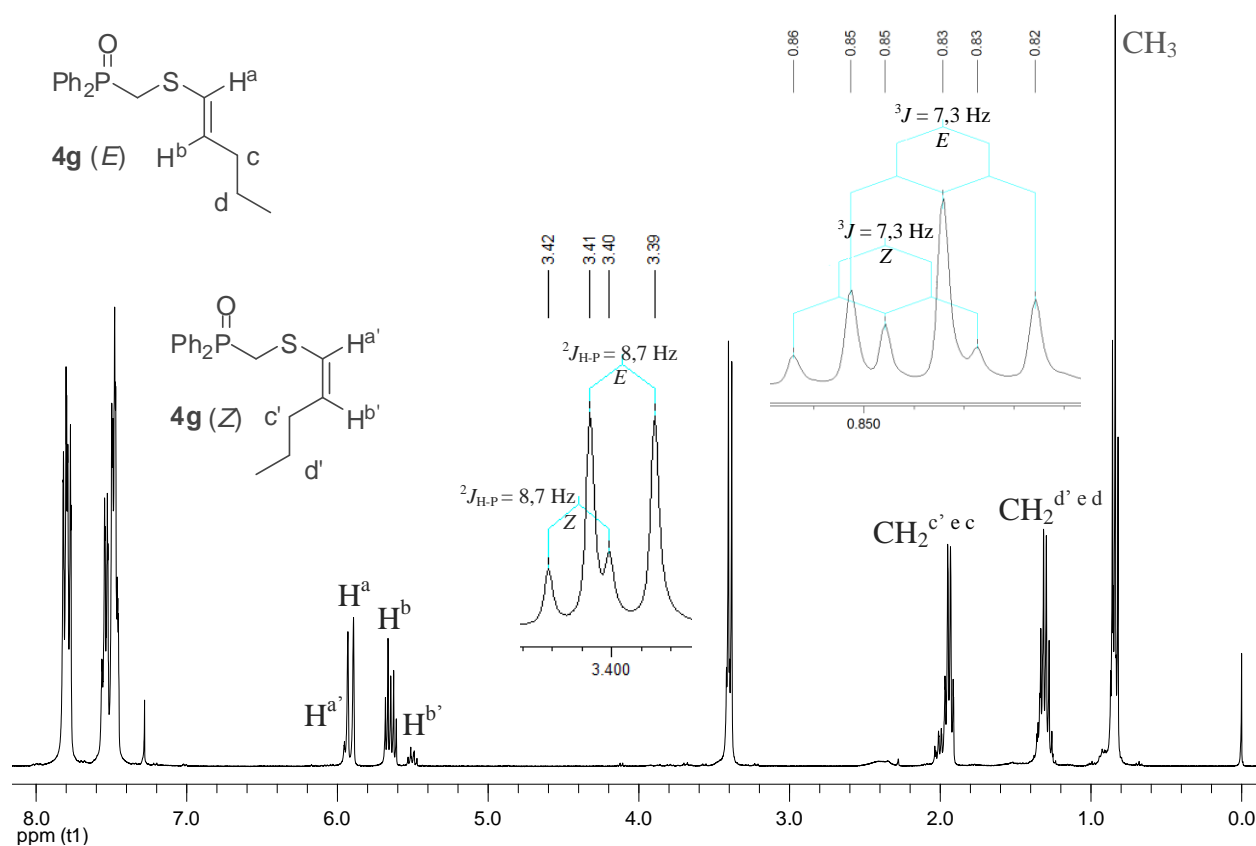


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da mistura de isômeros **4g** (*E*) e **4g** (*Z*).

Na Figura 8, observa-se a presença de um triploto com constante de acoplamento, $^3J = 7,3$ Hz, centrado em 0,83 ppm, referente ao grupamento CH_3 do isômero *E*. Em 0,85 observa-se a presença de outro triploto referente ao CH_3 do isômero *Z*. Observamos também dois multipletos (1,9-2,04 e 1,26-1,38) referentes aos dois grupos CH_2 dos isômeros *E* e *Z*.

Na Figura 8, observa-se em 3,40 ppm um dubleto com constante de acoplamento $^2J_{\text{H-P}} = 8,7$ Hz, referente aos hidrogênios metilênicos α -fósforo do isômero *E*. Em 3,41 ppm observa-se

outro duplete, com mesma constante de acoplamento, referente ao isômero *Z*. Observamos em 7,77-7,82 e 7,45-7,56 ppm dois multipletos referentes aos hidrogênios aromáticos.

Na região compreendida entre 5,47 e 5,95 (Figura 9) temos os sinais dos prótons vinílicos $H^{b'}$, H^b , H^a e $H^{a'}$. Centrado em 5,50 temos um duplete de tripletos com constante de acoplamento ${}^3J = 9,1$ e ${}^3J = 7,3$ Hz, referente ao $H^{b'}$ do isômero *Z*. Em 5,64 temos um duplete de tripletos com constante de acoplamento ${}^3J = 14,9$ e ${}^3J = 7,3$ Hz, referentes ao H^b do isômero *E*. O hidrogênio vinílico H^b acopla com H^a com uma constante de acoplamento de 14,9 Hz e o outro acoplamento de 7,3 Hz é devido ao acoplamento de H^b com o CH_2 que está ligado a dupla ligação.

Centrado em 5,91 temos um duplete com constante de acoplamento ${}^3J = 14,9$ Hz (acoplamento *trans* entre H^a e $H^{b'}$). Em 5,94 temos um duplete de tripletos com constante de acoplamento ${}^3J = 9,1$ Hz (acoplamento *cis* entre $H^{a'}$ e $H^{b'}$) e ${}^4J = 1,3$ Hz (acoplamento entre $H^{a'}$ e o grupo CH_2 , *trans* ao $H^{a'}$).

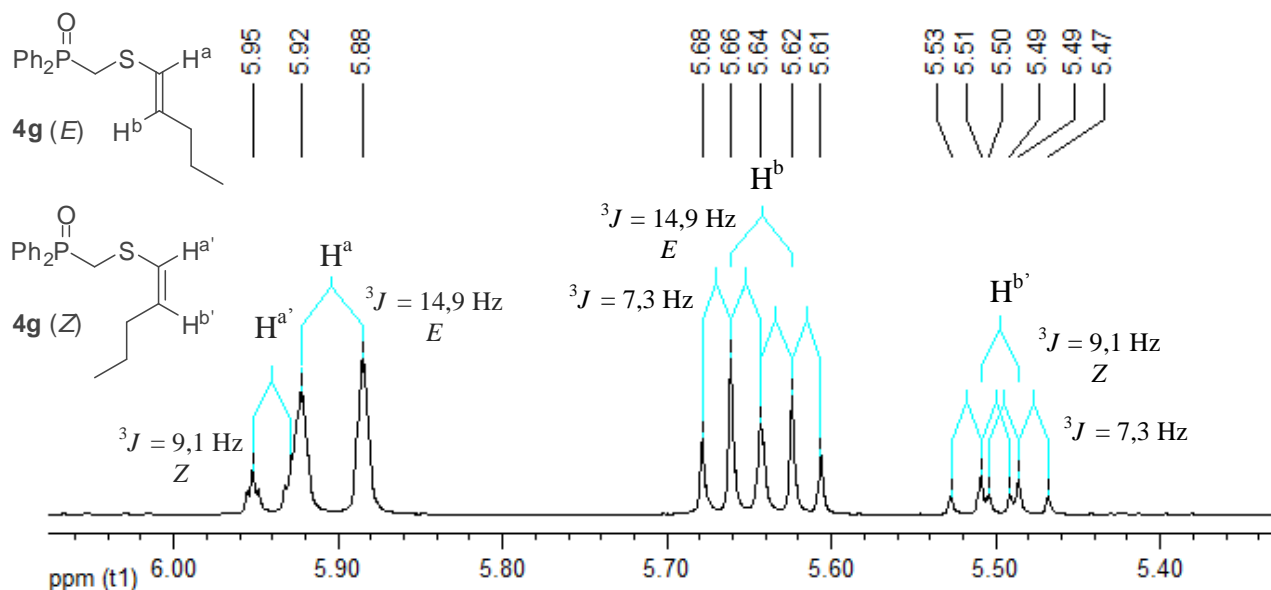


Figura 9. Expansão da região entre 5,4 e 6,0 ppm do espectro de RMN de 1H (400 MHz) da mistura de isômeros **4g** (*E*) e **4g** (*Z*).

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 10), observa-se em 13,46 ppm o sinal referente ao grupo CH_3 , em 22,06 e 34,80 temos os grupos CH_2 , referentes aos C6 e C5, respectivamente. Centrado em 31,62 ppm temos um dubleto com constante de acoplamento $^1J_{\text{C-P}} = 69,5$ Hz, relativo ao acoplamento do fósforo com o carbono metilênico α -fósforo (C1).

As constantes de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto **4g** (*E*) estão na Tabela 6. As atribuições dos deslocamentos químicos, a cada carbono, podem ser observadas na Figura 10.

Tabela 6. Constante de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto **4g** (*E*).

Composto	$^1J_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^2J_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^4J_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^1J_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{C-P}}$ (Hz)
4g (<i>E</i>)	100,0	9,4	11,8	2,6	69,5	4,1

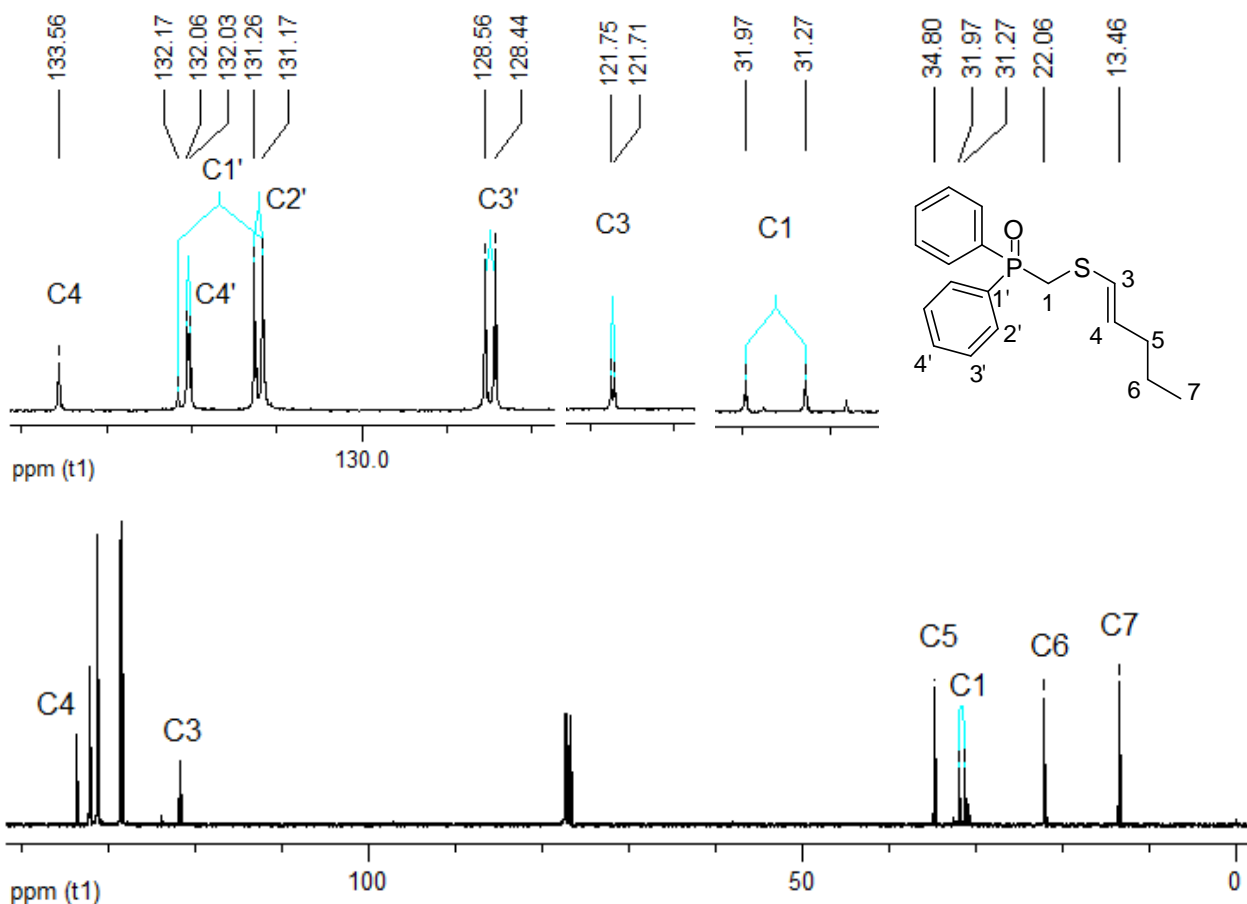


Figura 10. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da mistura de isômeros **4g** (*E*) e **4g** (*Z*).

2.5.2 Discussão do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto **10g**

No espectro de RMN de ^1H do composto **10g** (Figura 11) em 2,28 ppm podemos verificar um singlete referente a metila (s, 3H). Centrado em 2,68 ppm temos um dubleto de dubletos com constante de acoplamento de 17,7 e 4,1 Hz referente a um dos hidrogênios diastereotópicos (H^4). O outro hidrogênio diastereotópico aparece em 2,98 ppm com constante de acoplamento de 17,7 e 5,7 Hz.

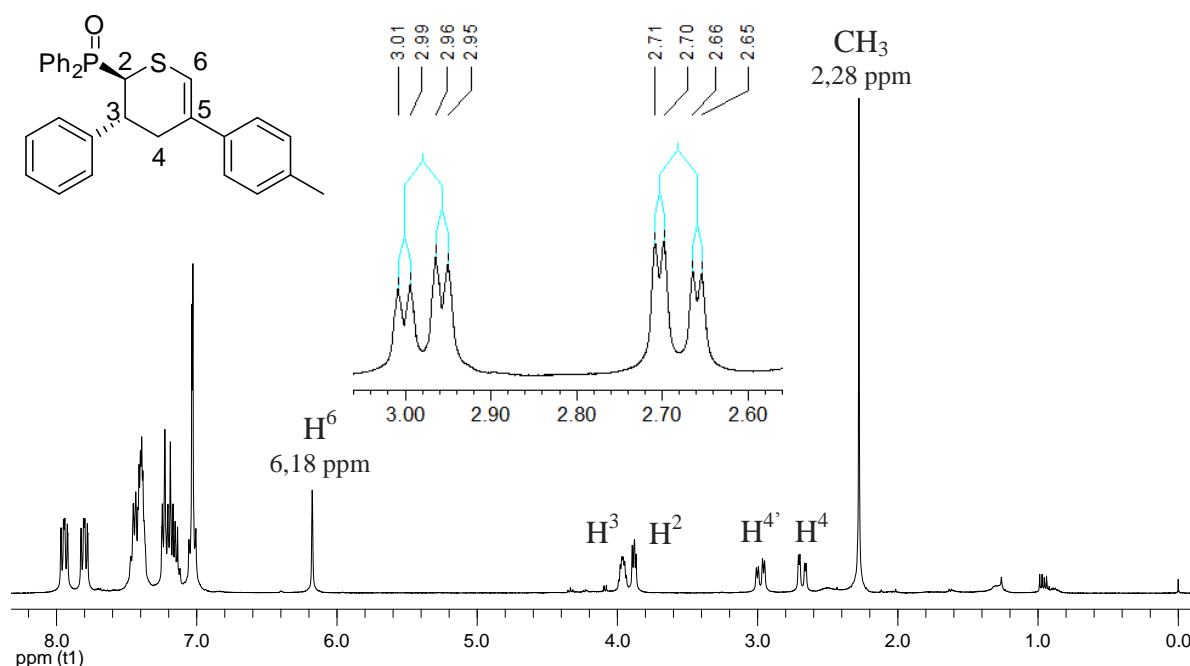


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do composto **10g**.

Em 3,87-3,89 ppm podemos notar um multipeto referente ao sinal do CH α -P (H^2) e entre 3,94-3,99 outro multipeto referente ao H^3 . Em 6,18 ppm observamos um singlete referente ao hidrogênio vinílico H^6 . Os hidrogênios aromáticos aparecem entre 7,01 e 7,97 ppm.

No espectro de RMN de ^{13}C do composto **10g** (Figura 12) verificamos a metila ($\text{C}5^e$) em 20,89 ppm. O próximo pico à esquerda ($\delta = 30,54$) no espectro principal é um pico de CH_2 ($\text{C}4$), porque o pico alinhado com ele no espectro acima (b) está apontado para baixo. Verificamos também na ampliação desta região no espectro principal que o pico referente ao CH_2 aparece como um dubleto devido ao acoplamento com o fósforo ($^3J_{\text{C-P}} = 1,6$ Hz). O pico seguinte ($\delta =$

36,63) no espectro principal é referente ao C3 e o dubleto centrado em 42,09 é de CH α -P (C2, $^1J_{P-C} = 67,7$ Hz). O C6 aparece em 114,12 ppm.

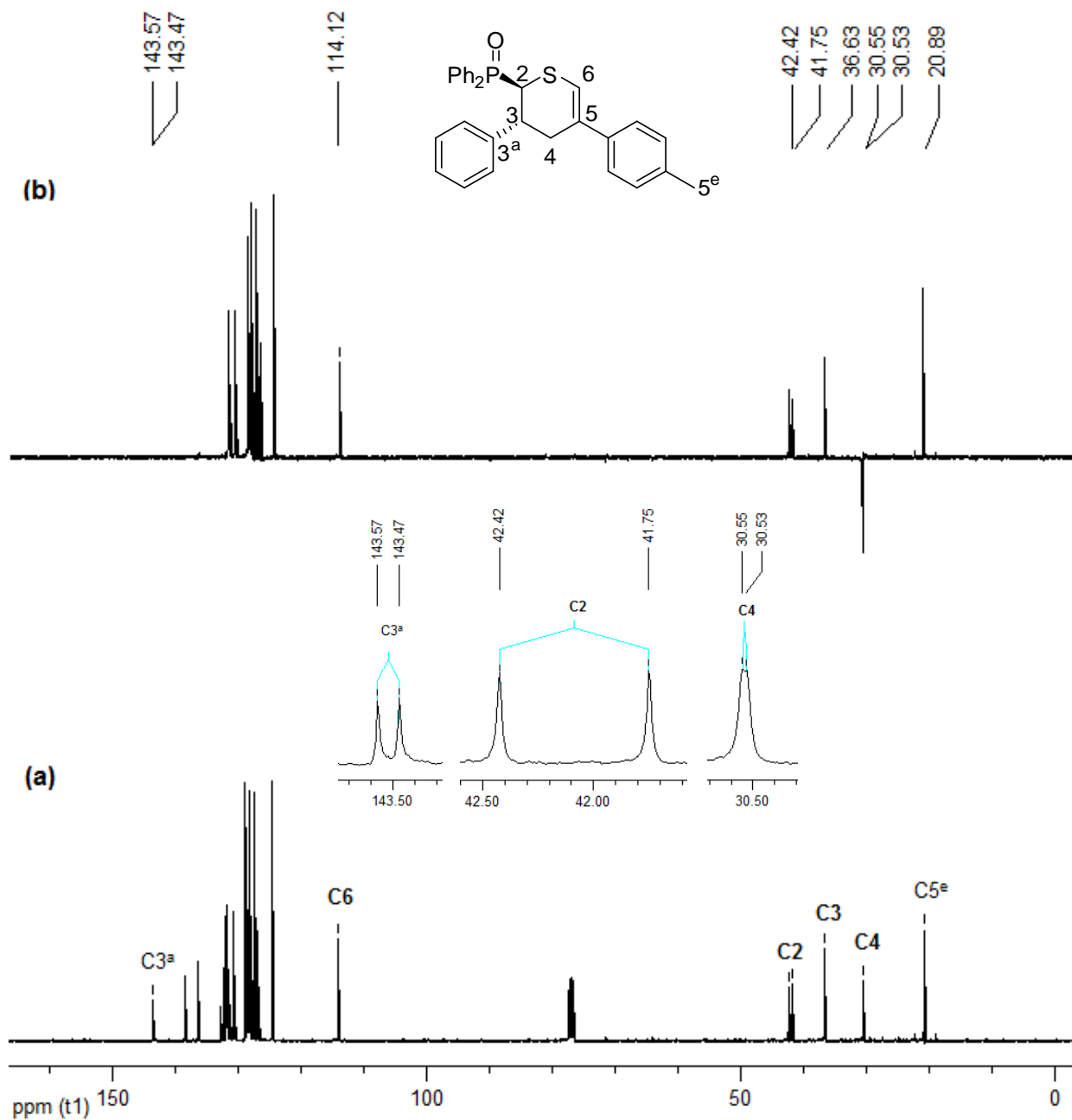


Figura 12. (a) Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **10g**. (b) DEPT 135° CH e CH₃ para cima, CH₂ para baixo.

As constantes de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto **10g** estão na Tabela 7. Podemos observar que os picos referentes às fenilas ligadas ao átomo de fósforo aparecem duplicados, pois neste caso as fenilas estão em ambientes químicos diferentes, o que não acontece para o composto **4g** discutido anteriormente.

Na Figura 12 em 143,52 ppm observamos um dubleto referente ao $\text{C}3^{\text{a}}$ ($^3J_{\text{P-C}} = 10,1 \text{ Hz}$). Não existem picos diretamente alinhados no espectro acima, logo este pico corresponde a um pico de carbono quaternário.

Tabela 7. Constante de acoplamento para ^{31}P com ^{13}C para o composto **10g**.

Composto	$^1J_{\text{C}1\text{-P}}$ (Hz)	$^2J_{\text{C}2\text{-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{C}3\text{-P}}$ (Hz)	$^4J_{\text{C}4\text{-P}}$ (Hz)	$^1J_{\text{C}2\text{-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{C}3^{\text{a}}\text{-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{C}4\text{-P}}$ (Hz)
10g	97,3 e 100,9	8,6	11,5 e 11,7	2,4 e 2,5	67,7	10,1	1,6

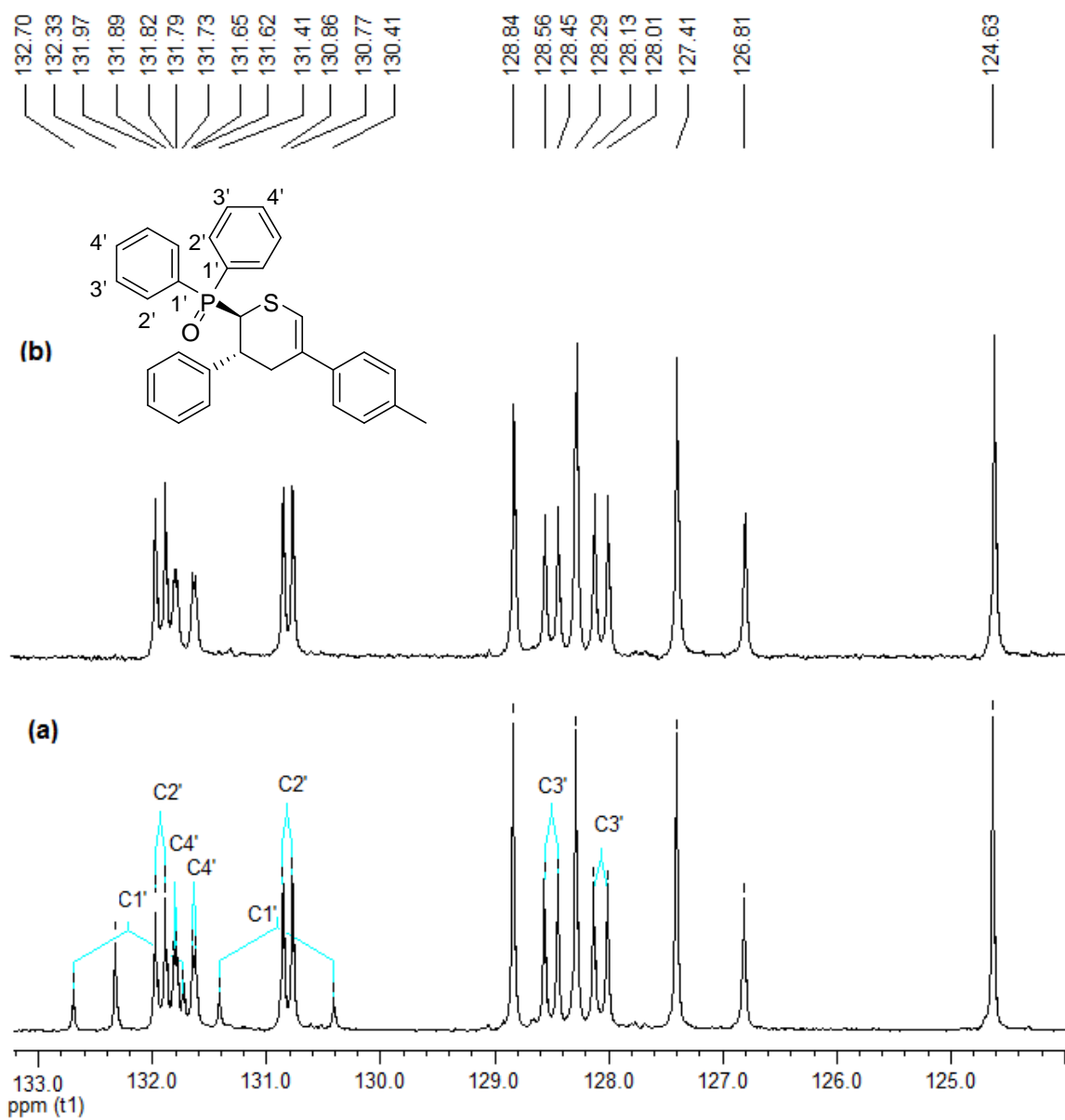


Figura 13. (a) Expansão da região entre 124 e 133 ppm do espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **10g**. (b) DEPT 135° CH e CH_3 para cima, CH_2 para baixo.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme normas usuais.⁷⁵ Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados. O THF foi destilado sob sódio metálico, utilizando como indicador benzofenona, e destilado imediatamente antes do uso.

3.1.2 Rota-evaporadores

Para remoção do solvente das soluções orgânicas, utilizou-se rota-evaporador Heidolph VV2000 ou rota-evaporador Büchi modelo R-114, ambos os aparelhos operando a pressão reduzida (~30 mmHg). O solvente remanescente foi eliminado em uma linha de vácuo, equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuubrand, modelo RD 4, operando 4,3 m³/h.

3.1.3 Destilador Horizontal

Para a purificação do composto **107**, utilizou-se um aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi.

3.1.4 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando cromatofolhas de sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck) com 0,2 mm de espessura sobre lâminas de alumínio. Como eluente, utilizou-se hexano, solução de hexano/acetato de etila ou solução de hexano/acetato de etila/diclorometano em diferentes proporções. Os reveladores utilizados foram luz ultravioleta, iodo e solução ácida de vanilina.

⁷⁵ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Pergamon Press, 4. ed, 1996.

3.1.5 Cromatografia em Coluna (CC)

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizou-se sílica gel Aldrich (70 – 230 e 230-400 mesh) e, como eluente, empregou-se hexano, solução de hexano/acetato de etila ou hexano/acetato de etila/diclorometano em diferentes proporções.

3.1.6 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão foram determinados em um aparelho MQAPF-301, após as amostras estarem purificadas, recristalizadas e secas.

3.1.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos nos seguintes espectrômetros: Bruker DPX-200 (200 e 50 MHz) (DQ-USFM); Bruker DPX-400 (400 e 100 MHz) (DQ-UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de hidrogênio) e CDCl_3 (para os espectros de ^{13}C). Colocou-se, entre parênteses, a multiplicidade, o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

3.1.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na forma de filme líquido ou pastilha de KBr. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na absorção a 1601 cm^{-1} , utilizando o seguinte aparelho: espectrofotômetro-Nicollet-Magna 440.

3.1.9 Espectrometria de Massas

Os espectros de massas foram obtidos em um cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo GCMS-QP5000, coluna DB1 (100% polimetilsiloxano), acoplado ao detector de massas. Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e a carga destes (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

3.1.10 Análise Elementar

As análises elementares dos produtos obtidos foram realizadas utilizando um analisador Perkin-Elmer modelo 2400 (Central Analítica do Instituto de Química da USP-SP).

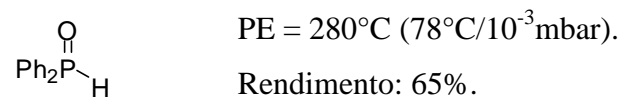
3.1.11 Difração de Raios X

Para a coleta dos dados de difração de raios X (dos compostos **10a** e **13b'**) foi utilizado um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

3.2 Procedimentos Experimentais

3.2.1 Preparação da difenilfosfina (**107**)⁷⁰

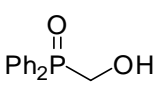
Em um balão de duas bocas de 250 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (100 mL) e Na^o (2,53 g; 110 mmol), finamente picado. Em seguida resfriou-se esta suspensão a 0°C e adicionou-se trifenilfosfina (13,1 g; 50 mmol). A mistura reacional foi protegida da luz e tornou-se vermelha escura. A mistura ficou sob agitação, a 0°C, por vinte minutos e após, à temperatura ambiente por 16 horas. Após este tempo reacional, resfriou-se novamente a 0°C, adicionou-se lentamente H₂O (15 mL). Deixou-se o sistema sob forte agitação por 20 minutos e adicionou-se HCl (3 M) com seringa até pH = 7. Extraiu-se rapidamente a mistura com acetato de etila, filtrou-se em funil sinterizado com Celite e MgSO₄. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o resíduo oleoso por destilação horizontal.



3.2.2 Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (**108**)⁷¹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (60 mL) e Na^o (0,87 g; 35 mmol), picado em pequenos pedaços. A esta suspensão, a 0°C, adicionou-se com uma seringa difenilfosfina (5,58 g; 30 mmol). A mistura

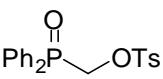
reacional foi protegida da luz e tornou-se vermelha escura. A mistura ficou sob agitação, a 0°C, por vinte minutos e após, à temperatura ambiente por 24 horas. Após este tempo reacional, a -40°C adicionou-se paraformaldeído (1,05 g; 35 mmol). Deixou-se a temperatura subir gradativamente até a temperatura ambiente e deixou-se o sistema sob agitação por mais 24 horas. Após este tempo reacional adicionou-se lentamente H₂O (30 mL). Deixou-se o sistema sob forte agitação por 20 minutos, adicionou-se com seringa HCl (3 M) até pH = 7 (aproximadamente 10 mL). Após, com funil de extração, separou-se a fase orgânica para um balão de 250 mL e adicionou-se H₂O₂ (30 V, aproximadamente 6 mL) gota a gota a 0°C. A reação foi acompanhada por CCD, visto que o produto de oxidação (polar) possui fator de retenção distinto do produto não oxidado (apolar). A mistura ficou sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas. Extraíu-se a reação com acetato de etila (3 x 60 mL), lavou-se a fase orgânica com água (2 x 60 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 60 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por recristalização com uma mistura de acetato de etila/hexano (1:9).

 Rendimento: 83%. Ponto de Fusão: 136-137°C. (Literatura 136-137°C).⁷⁶ RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 4,40 (s, 2H), 5,82 (s, 1H), 7,42-7,50 (m, 6H), 7,72-7,77 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 60,93 (d, *J*_{P-C} = 84,06 Hz); 128,43 (d, *J*_{P-C} = 11,30 Hz); 130,45 (d, *J*_{P-C} = 96,07 Hz); 131,21 (d, *J*_{P-C} = 9,18 Hz); 131,90 (d, *J*_{P-C} = 2,82 Hz) ppm.

3.2.3 Preparação do (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (109)⁷¹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metanol (4,64 g; 20 mmol) e CH₂Cl₂ (50 mL) e a 0°C adicionou-se com seringa Et₃N (2,14 g; 21 mmol). Deixou-se a mistura reacional sob agitação e à temperatura ambiente por 30 minutos. Após este tempo, resfriou-se o sistema a 0°C e adicionou-se o cloreto de tosila (4 g; 21 mmol). O sistema reacional foi mantido a 0°C por 30 minutos e após a temperatura ambiente por 4 horas. Em seguida, adicionou-se água (50 mL). Extraíu-se a com CH₂Cl₂ (3 x 50 mL), secou-se com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por recristalização com uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (1:9).

⁷⁶ Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *20*, 724.

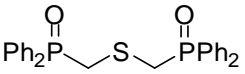

 Rendimento: 96%. Ponto de fusão: 124-125°C (Literatura: 124-126°C).⁷⁷ RMN ¹H (100 MHz, CDCl₃): δ 2,42 (s, 3H); 4,62 (d, *J*_{P-H} = 7,03 Hz, 2H); 7,26 (d, *J* = 7,78 Hz, 2H); 7,48-7,62 (m, 8H); 7,70-7,74 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 21,49; 64,60 (d, *J*_{P-C} = 82,05 Hz); 127,95; 128,63 (d, *J*_{P-C} = 13,04 Hz); 128,84 (d, *J*_{P-C} = 103,84 Hz); 129,83; 130,93; 131,28 (d, *J*_{P-C} = 9,97 Hz); 132,66 (d, *J*_{P-C} = 3,07 Hz); 145,39 ppm.

3.2.4 Preparação do sulfeto de sódio anidro (Na₂S)

O sulfeto de sódio hidratado (Aldrich), 15 g é desidratado por evaporação em rota- evaporador com acetato de etila, para retirar o excesso de água e após, seco em bomba de alto vácuo por 12 horas à temperatura de, aproximadamente, 60°C.

3.2.5 Preparação do sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1)⁷¹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (3,86 g; 10 mmol) em DMF (30 mL). À temperatura ambiente adicionou-se Na₂S em excesso (0,78 g, 10 mmol) em pequenas porções. A mistura reacional foi aquecida a 60-65°C e acompanhada por placa cromatográfica até total desaparecimento do material de partida, aproximadamente 1,5 horas. Adicionou-se água (50 mL). Extraiu-se com acetato de etila (4 x 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com H₂O (2 x 100 mL) e com solução saturada de NaCl (1 x 100 mL), secou-se com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota- evaporador. Purificou-se o produto por recristalização com uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (1:9). O composto foi seco sob vácuo, resultando em um sólido branco.


 Rendimento: 81%. Ponto de fusão: 149-152°C. IR (KBr): 1180 (P=O), 1367, 1436, 2896 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 3,59 (d, *J*_{P-H} = 6,19 Hz; 4H); 7,41-7,53 (m; 12H); 7,70-7,79 (m; 8H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 29,77 (d, *J*_{P-C} = 69,40 Hz); 128,53 (d, *J*_{P-C} = 11,60 Hz); 131,01 (d, *J*_{P-C} = 9,70 Hz); 131,39 (d, *J*_{P-C} = 100,05 Hz); 131,98 (d, *J*_{P-C} = 1,50 Hz) ppm. MS *m/z* (%): 462 (6) [M]⁺, 217 (21), 216 (22), 215 (100), 201 (28), 183 (15), 125 (11), 91 (51), 77 (37), 51 (21), 47 (31). Análise Elementar calculada para C₂₆H₂₄O₂P₂S: C 67,21; H 5,51. Experimental: C 67,52; H 5,23.

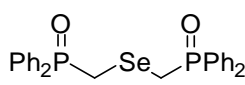
⁷⁷ Wegener, W. Z. Chem. **1971**, *11*, 262.

3.2.6 Preparação do seleneto de sódio anidro (Na_2Se)

Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se sódio metálico em raspas (0,32 g; 14 mmol) em uma solução de THF (15 mL) e naftaleno (0,256 g; 2 mmol). Agitou-se a solução até tornar-se azul escura (aproximadamente 20 min). Adicionou-se selênio metálico (0,474 g; 6 mmol), previamente ativado por 1 hora em forno a 90°C. A mistura foi, então, agitada sob refluxo por 3 horas, tornando-se amarela clara. Adicionou-se DMF (15 mL), aumentou-se o fluxo de argônio e colocou-se rapidamente um “Dean-Stark”, com o qual o THF foi removido. Resfriou-se o sistema à temperatura ambiente.

3.2.7 Preparação do seleneto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (**2**)⁷¹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (3,86 g; 10 mmol) em DMF (30 mL). Sobre esta solução adicionou-se a solução preparada anteriormente (Na_2Se) com seringa, gota a gota a 0°C. Agitou-se o sistema por 1 hora a 0°C e após por 4 horas à temperatura ambiente, até o desaparecimento, por placa cromatográfica, do material de partida. Adicionou-se água (30 mL) e extraiu-se com acetato de etila (4 x 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com água (2 x 100 mL) e com solução saturada de NaCl (1 x 100 mL), secou-se com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por recristalização com uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:9), fornecendo um pó amarelo, após a devida secagem sob vácuo.

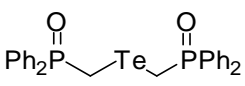

 Rendimento: 79%. Ponto de fusão: 171-174°C. IR (KBr): 1193 (P=O), 1332, 1438, 2905 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 3,47 (d, $J_{\text{P-H}} = 5,73$ Hz, 4H); 7,27-7,56 (m, 12H); 7,70-7,80 (m, 8H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 19,35 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,90$ Hz); 128,36 (d, $J_{\text{P-C}} = 12,00$ Hz); 130,80 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,89$ Hz); 131,73 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,82$ Hz); 132,07 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,00$ Hz) ppm. MS m/z (%): 510 (2) $[\text{M}]^+$, 292 (34), 216 (18), 215 (100), 201 (30), 183 (19), 91 (54), 77 (45).

3.2.8 Preparação do telureto de sódio anidro (Na₂Te)⁷⁸

Em um balão de 100 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se Te^o (0,77 g; 6 mmol), previamente ativado, por 1 hora, em forno a 100°C, em uma suspensão de NaH (95%, 0,35 g; 14 mmol) em NMP (20 mL). Agitou-se a mistura reacional por 2,5 horas a 130°C ficando com uma coloração violeta escura. Resfriou-se o sistema à temperatura ambiente.

3.2.9 Preparação do telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (3)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil 4-metilbenzenosulfonato (3,1 g; 8 mmol), em NMP (20 mL). Sobre esta solução adicionou-se a solução preparada anteriormente (Na₂Te) com seringa, gota a gota a 0°C. Agita-se a mistura por 2,5 horas a 60-65°C, ou até o desaparecimento, por placa cromatográfica, do material de partida. Filtrou-se a mistura reacional sob Celite. Adicionado água (50 mL) e extraiu-se com acetato de etila (4 x 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com água (2 x 100 mL) e solução saturada de NaCl (1 x 100 mL), secou-se com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador e purificou-se por cromatografia em coluna de sílica (acetato de etila/metanol, 1:9).

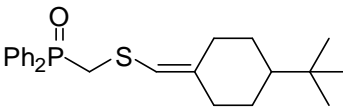

 Rendimento: 57%. Ponto de fusão: 159-162°C. IR (KBr): 1181 (P=O), 1437 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3,46 (d, J_{P-H} = 6,51 Hz); 7,41-7,52 (m, 12H); 7,70-7,77 (m, 8H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): -1,23 (d, J_{P-C} = 68,24 Hz); 128,47 (d, J_{P-C} = 12,27 Hz); 130,97 (d, J_{P-C} = 9,97 Hz); 131,72 (d, J_{P-C} = 3,07 Hz); 132,84 (d, J_{P-C} = 101,21 Hz) ppm. MS m/z (%): 558 (2) [M - 2]⁺, 353 (65), 229 (39), 227 (25), 215 (60), 201 (86), 183 (28), 91 (29), 77 (100), 51 (66), 47 (44).

⁷⁸ Petragani, N. *Tellurium in Organic Synthesis (Best Synthetic Methods)*. London: Academic Press, 1994.

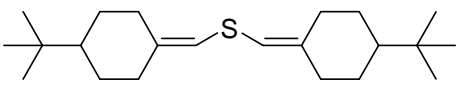
3.2.10 Procedimento geral para preparação de calcogenetos de vinil (difenílfosfinoil)metila (4a-f, 5a e 6a)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o calcogeneto de bis[(difenílfosfinoil)metila] (1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (95%; 51 mg, 2 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 minutos. Após, adicionou-se a cetona (1,1 mmol) à temperatura ambiente. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética, a 60-65°C, por 24 horas. Adicionou-se H₂O (10 mL) à temperatura ambiente e extraiu-se com CH₂Cl₂ (2 x 30 mL) e solução saturada de NH₄Cl, secou-se com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:5:4).

Composto 4a: Sulfeto de 4-*terc*-butilcicloexilidenometil difenílfosfinoilmetila

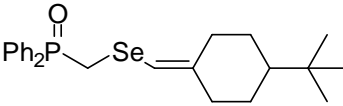
 Rendimento: 65%. Ponto de fusão: 177-179°C. IR (KBr): 1192 (P=O), 1436, 1618 (C=C) cm⁻¹. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,82 (s, 9H); 0,86-1,16 (m, 3H); 1,53-1,97 (m, 4H); 2,13-2,20 (m, 1H); 2,68-2,75 (m, 1H); 3,39 (d, *J*_{P-H} = 8,25 Hz, 2H); 5,55 (s, 1H); 7,42-7,59 (m, 6H); 7,75-7,85 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 27,47; 27,55; 28,47; 29,82; 32,30; 32,46 (d, *J*_{P-C} = 69,40 Hz); 35,94; 47,76; 113,58 (d, *J*_{P-C} = 2,83 Hz); 128,43 (d, *J*_{P-C} = 11,30 Hz); 128,46 (d, *J*_{P-C} = 12,01 Hz); 131,22 (d, *J*_{P-C} = 9,20 Hz); 131,29 (d, *J*_{P-C} = 9,20 Hz); 131,78 (d, *J*_{P-C} = 103,30 Hz); 131,56 (d, *J*_{P-C} = 103,30 Hz); 131,96 (d, *J*_{P-C} = 2,83 Hz); 144,34 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 398 (1) [M]⁺, 249 (8), 248 (10), 216 (48), 215 (100), 91 (10), 57 (12), 41 (15). Análise Elementar calculada para C₂₄H₃₁OPS: C, 71,78; H, 7,63. Experimental: C, 72,33; H, 7,84.

Composto 4a' (subproduto): Sulfeto de bis[(4-*terc*-butilcicloexilideno)metila]

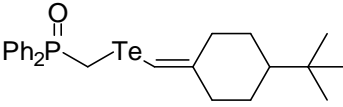
 Ponto de fusão: 69-71°C. IR (KBr): ν = 727, 819, 988, 1239, 1336, 1444, 1480, 1618, 2831, 2960 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,84 (s, 18H); 0,99-1,19 (m, 6H); 1,73-1,85 (m, 6H); 2,00-2,08 (m, 2H); 2,29-2,34 (m, 2H); 2,70-2,80 (m, 2H); 5,65 (s, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 27,6; 27,7; 28,8; 30,1; 32,4; 36,2; 48,0; 114,3; 141,1 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 334 (29) [M]⁺, 195 (26),

97 (19), 95 (16), 93 (23), 91 (20), 81 (19), 69 (16), 67 (17), 57 (100), 55 (31). Análise Elementar calculada para C₂₂H₃₈S: C, 78,97; H, 11,45. Experimental: C, 79,29; H, 11,44.

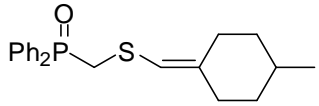
Composto 5a: Seleneto de 4-*terc*-butilcicloexilidenometil difenilfosfinoilmetila

 Rendimento: 56%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,83 (s, 9H); 0,87-0,99 (m, 3H); 1,05-1,13 (m, 3H); 1,63-1,71 (m, 1H); 1,75-1,80 (m, 1H); 1,90-1,98 (m, 1H); 2,20-2,24 (m, 1H); 2,59-2,63 (m, 1H); 3,24-3,33 (m, 2H); 5,81 (s, 1H); 7,43-7,54 (m, 6H); 7,76-7,81 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 22,37 (d, J_{P-C} = 69,78 Hz); 27,45; 27,67; 28,49; 31,83; 32,25; 36,57; 47,68; 108,56 (d, J_{P-C} = 3,08 Hz); 128,37 (d, J_{P-C} = 11,50 Hz); 128,40 (d, J_{P-C} = 11,50 Hz); 131,10 (d, J_{P-C} = 9,20 Hz); 131,16 (d, J_{P-C} = 9,20 Hz); 131,78 (d, J_{P-C} = 3,07 Hz); 132,18 (d, J_{P-C} = 101,60 Hz); 132,38 (d, J_{P-C} = 101,60 Hz); 146,70 ppm.

Composto 6a: Telureto de 4-*terc*-butilcicloexilidenometil difenilfosfinoilmetila

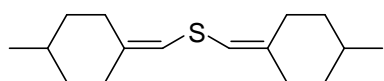
 Rendimento: 44%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,83 (s, 9H); 0,89-1,01 (m, 3H); 1,07-1,14 (m, 4H); 1,77-1,86 (m, 1H); 2,06-2,13 (m, 1H); 2,32-2,37 (m, 4H); 2,38-2,44 (m, 1H); 3,39 (d, J_{P-H} = 8,25 Hz, 2H); 6,07 (s, 1H); 7,43-7,53 (m, 6H); 7,74-7,80 (m, 4H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 1,34 (d, J_{P-C} = 69,01 Hz); 27,51; 28,12; 28,78; 32,26; 36,31; 37,82; 47,61; 91,08 (d, J_{P-C} = 2,30 Hz); 128,42 (d, J_{P-C} = 12,27 Hz); 128,45 (d, J_{P-C} = 12,27 Hz); 131,04 (d, J_{P-C} = 9,20 Hz); 131,07 (d, J_{P-C} = 9,20 Hz); 131,69 (d, J_{P-C} = 3,07 Hz); 132,91 (d, J_{P-C} = 101,98 Hz); 133,01 (d, J_{P-C} = 101,98 Hz); 153,51 ppm.

Composto 4b: Sulfeto de 4-metilcicloexilidenometil difenilfosfinoilmetila

 Rendimento: 68%. Ponto de fusão: 150-152°C. IR (KBr): ν = 536, 718, 1190 (P=O), 1437 cm⁻¹. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,74-0,91 (m, 2H); 0,84 (d, J = 6,4 Hz, 3H); 1,32-1,76 (m, 4H); 1,85-2,15 (m, 2H); 2,60-2,67 (m, 1H); 3,38 (d, J_{P-H} = 8,3 Hz, 2H); 5,57 (s, 1H); 7,42-7,58 (m, 6H); 7,75-7,84 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 21,7; 29,2; 32,1; 32,5 (d, J_{P-C} = 70,3 Hz); 34,9; 35,4; 35,9; 114,0 (d, J_{P-C} = 2,9 Hz); 128,4 (d, J_{P-C} = 11,7 Hz); 128,4 (d, J_{P-C} = 11,7 Hz); 131,2 (d, J_{P-C} = 9,5 Hz); 131,2 (d, J_{P-C} = 8,8 Hz); 131,6 (d, J_{P-C} = 101,0 Hz); 131,8 (d, J_{P-C} = 101,0 Hz); 131,9 (d, J_{P-C} = 2,9 Hz); 144,0

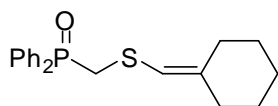
ppm. GC-MS: m/z (%) = 356 (2) $[M]^+$, 216 (47), 215 (100), 125 (7), 91 (15), 77 (16). Análise Elementar calculada para $C_{21}H_{25}OPS$: C, 70,76; H, 7,07. Experimental: C, 70,81; H, 7,03.

Composto 4b' (subproduto): Sulfeto de bis[(4-metilcicloexilideno)metila]



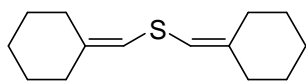
Óleo. IR (KBr): ν = 750, 806, 844, 951, 1011, 1234, 1295, 1450, 2919 cm^{-1} . RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0,89 (d, J = 6,7 Hz, 6H); 0,94-1,05 (m, 4H); 1,49-1,55 (m, 2H); 1,71-1,74 (m, 4H); 1,78-1,86 (m, 2H); 2,02-2,10 (m, 2H); 2,24-2,27 (m, 2H); 2,65-2,69 (m, 2H); 5,66 (s, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ 21,8; 29,6; 32,1; 34,8; 35,5; 36,2; 114,8; 140,6 ppm. GC-MS: m/z (%) = 250 (85) $[M]^+$, 153 (95), 140 (27), 107 (100), 93 (45), 91 (47), 81 (49), 77 (32), 67 (85), 55 (83). Análise Elementar calculada para $C_{16}H_{26}S$: C, 76,73; H, 10,46. Experimental: C, 76,64; H, 10,04.

Composto 4c: Sulfeto de cicloexilidenometil difenilfosfinoilmetila



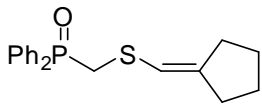
Rendimento: 69%. Ponto de fusão: 148-150°C. IR (KBr): ν = 539, 1191 (P=O), 1439 cm^{-1} . RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 1,40-1,50 (m, 6H); 1,95-2,20 (m, 4H); 3,38 (d, J_{P-H} = 8,3 Hz, 2H); 5,57 (s, 1H); 7,42-7,58 (m, 6H); 7,75-7,84 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ 26,1; 26,9; 27,8; 30,0; 32,5 (d, J_{P-C} = 69,7 Hz); 36,1; 113,9 (d, J_{P-C} = 3,2 Hz); 128,4 (d, J_{P-C} = 11,8 Hz); 131,2 (d, J_{P-C} = 9,1); 131,8 (d, J_{P-C} = 100,0 Hz); 131,9 (d, J_{P-C} = 2,6 Hz); 144,5 ppm. GC-MS: m/z (%) = 342 (5) $[M]^+$, 248 (6), 216 (51), 215 (100), 201 (10), 91 (11), 77 (14), 47 (7). Análise Elementar calculada para $C_{20}H_{23}OPS$: C, 70,15; H, 6,77. Experimental: C, 70,03; H, 6,79.

Composto 4c' (subproduto): Sulfeto de bis[(cicloexilideno)metila]

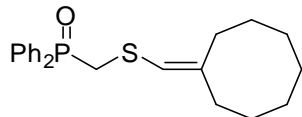


Óleo. IR (KBr): ν = 722, 803, 864, 995, 1320, 1383, 1451, 3947 cm^{-1} . RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 1,53 (s, 12H); 2,14-2,23 (m, 8H); 5,65 (s, 2H) ppm. RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): δ 26,4; 26,9; 28,1; 30,2; 36,2; 114,7; 141,1 ppm. GC-MS: m/z (%) = 222 (84) $[M]^+$, 139 (100), 126 (58), 97 (48), 93 (80), 81 (43), 77 (52), 65 (34), 55 (70), 53 (47), 45 (51).

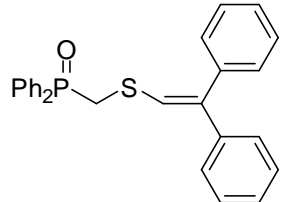
Composto 4d: Sulfeto de ciclopentilidenometil difenilfosfinoilmetila

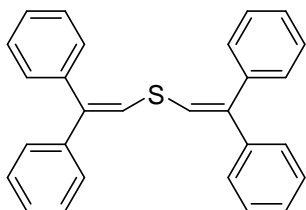
 Rendimento: 68%. Ponto de fusão: 143-145°C. IR (KBr): $\nu = 534, 698, 1189$ (P=O), 1437 cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1,52-1,64 (m, 4H); 2,08-2,17 (m, 4H); 3,39 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,3 \text{ Hz}$, 2H); 5,70-5,71 (m, 1H); 7,45-7,49 (m, 4H); 7,52-7,56 (m, 2H); 7,77-7,82 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 26,1; 26,5; 30,6; 32,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,9 \text{ Hz}$); 34,0; 112,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,7 \text{ Hz}$); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7 \text{ Hz}$); 131,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5$); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0 \text{ Hz}$); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,2 \text{ Hz}$); 148,0 ppm. GC-MS: m/z (%) = 328 (9) $[\text{M}]^+$, 326 (20), 324 (35), 278 (64), 250 (47), 205 (100), 146 (32), 72 (63). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{OPS}$: C, 69,49; H, 6,45. Experimental: C, 68,92; H, 6,36.

Composto 4e: Sulfeto de cicloheptilidenometil difenilfosfinoilmetila

 Rendimento: 48%. Ponto de fusão: 139-141°C. IR (KBr): $\nu = 536, 704, 1122, 1190$ (P=O), 1437 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 1,39-1,50 (m, 8H); 2,03-2,19 (m, 4H); 3,40 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,2 \text{ Hz}$, 2H); 5,60 (s, 1H); 7,46-7,56 (m, 6H); 7,75-7,85 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 26,3; 28,6; 29,0; 29,7; 31,6; 32,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5 \text{ Hz}$); 36,9; 117,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9 \text{ Hz}$); 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7 \text{ Hz}$); 131,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8 \text{ Hz}$); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0 \text{ Hz}$); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9 \text{ Hz}$); 144,8 ppm. GC-MS: m/z (%) = 356 (1) $[\text{M}]^+$, 216 (46), 215 (100), 201 (28), 183 (10), 152 (6), 91 (22), 77 (50). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{OPS}$: C, 70,76; H, 7,07. Experimental: C, 71,11; H, 7,15.

Composto 4f: Sulfeto de 2,2-difenilvinil difenilfosfinoilmetila

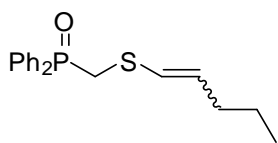
 Rendimento: 28%. Ponto de fusão: 174-176°C. IR (KBr): $\nu = 534, 699, 1187$ (P=O), 1437 cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3,47 (d, $J_{\text{P-H}} = 7,8 \text{ Hz}$, 2H); 6,66 (s, 1H); 7,05-7,07 (m, 2H); 7,16-7,24 (m, 5H); 7,28-7,36 (m, 3H); 7,44-7,49 (m, 4H); 7,51-7,56 (m, 2H); 7,75-7,80 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 32,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,0 \text{ Hz}$); 124,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,3 \text{ Hz}$); 127,0; 127,6; 128,1; 128,2; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,5 \text{ Hz}$); 129,6; 131,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,2 \text{ Hz}$); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,2 \text{ Hz}$); 132,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,3 \text{ Hz}$); 138,8; 140,1; 141,1 ppm. GC-MS: m/z (%) = 426 (25) $[\text{M}]^+$, 216 (42), 215 (100), 201 (9), 178 (10), 91 (16), 77 (12), 51 (8). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{OPS}$: C, 76,03; H, 5,44. Experimental: C, 76,01; H, 5,44.

Composto 4f': Sulfeto de bis(2,2-difenilvinila)

Ponto de fusão: 108-110°C. IR (KBr): $\nu = 758, 824, 1019, 1152, 1336, 1444, 1495, 1582, 1951, 3021, 3047 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6,80 (s, 2H); 7,19-7,36 (m, 20H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 124,5; 127,1; 127,2; 127,8; 128,2; 128,3; 129,6; 138,9; 139,9; 141,6 ppm. GC-MS: m/z (%) = 390 (57) $[\text{M}]^+$, 223 (21), 210 (24), 199 (53), 192 (100), 191 (49), 179 (22), 178 (85), 176 (20), 167 (25), 165 (56), 152 (30), 121 (42), 77 (37), 51 (43).

3.2.11 Procedimento geral para preparação de sulfetos de vinil (difenilfosfinoil)metila (4g-h)

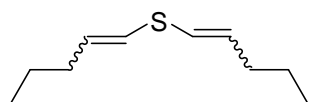
Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (462 mg, 1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (95%; 51 mg, 2 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 minutos. Após, adicionou-se o respectivo aldeído alifático (1,5 mmol) a 0°C. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 3 horas. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se com CH_2Cl_2 (2 x 30 mL) e solução saturada de NH_4Cl . Secou-se a fase orgânica com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH_2Cl_2 /hexano/acetato de etila, 1:5:4).

Composto 4g: Sulfeto de pent-1-enil difenilfosfinoilmetila

Rendimento: 64%. Ponto de fusão: 73-75°C. Z:E = 1:4. IR (KBr): $\nu = 533, 691, 1187, 1438 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero E δ 0,84 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 1,30 (sext, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 2H); 1,94 (dq, $J = 7,3$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, 2H); 3,40 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,8 \text{ Hz}$, 2H); 5,64 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,90 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H) ppm. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero Z δ 0,85 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 1,33 (sext, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 2H); 1,99 (dq, $J = 7,3$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 2H); 3,41 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,3 \text{ Hz}$, 2H); 5,50 (dt, $J = 9,1$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,95 (dt, $J = 9,1$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero E δ 13,5; 22,1; 31,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5 \text{ Hz}$); 34,8; 121,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 4,4 \text{ Hz}$); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7 \text{ Hz}$); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5 \text{ Hz}$); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0 \text{ Hz}$); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,2 \text{ Hz}$); 133,6 ppm. GC-MS: m/z (%)

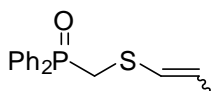
= 316 (8) [M^+], 216 (57), 215 (100), 201 (20), 77 (13). Análise Elementar calculada para $C_{18}H_{21}OPS$: C, 68,33; H, 6,69. Experimental: C, 67,82; H, 7,21.

Composto 4g' (subproduto): Sulfeto de bis(dipent-1-enila)



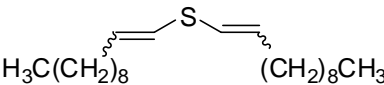
Rendimento: 15%. Óleo. *Z,Z:Z,E:E* = ~0:1:1,3. IR (KBr): $\nu = 694, 732, 964, 1172, 1575 \text{ cm}^{-1}$. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): isômero *E,E* δ 0,90 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 6H); 1,36-1,47 (m, 4H); 2,04-2,14 (m, 4H); 5,73 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 2H); 5,97 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 2H) ppm. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): isômero *E,Z* δ 0,90 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 0,92 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 0,93 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 1,36-1,47 (m, 2H); 2,04-2,14 (m, 2H); 5,64 (dt, $J = 9,3$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,70 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 6,00 (dt, $J = 14,7$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H); 6,02 (dt, $J = 9,3$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): isômeros *E,E* e *E,Z* δ 13,5; 13,5; 13,7; 22,1; 22,3; 22,4; 31,1; 35,1; 35,1; 121,1; 121,7; 123,0; 123,8; 129,5; 130,7; 131,7; 132,9 ppm. GC-MS: m/z (%) = 170 (89) [M^+], 141 (60), 113 (23), 99 (70), 85 (100), 79 (57), 67 (58), 65 (62), 55 (55).

Composto 4h: Sulfeto de undec-1-enil difenilfosfinoilmetila



Rendimento: 62 %. Ponto de fusão: 81-83°C. *Z:E* = 1:4. IR (KBr): $\nu = 537, 694, 949, 1186$ (P=O), 1437 cm^{-1} . RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): isômero *E* δ 0,88 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 1,20-1,32 (m, 14H); 1,92-1,98 (m, 2H); 3,40 (d, $J_{P-H} = 8,8 \text{ Hz}$, 2H); 5,65 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,89 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H) ppm; isômero *Z* δ 0,88 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 1,20-1,32 (m, 14H); 1,92-1,98 (m, 2H); 3,41 (d, $J_{P-H} = 8,1 \text{ Hz}$, 2H); 5,50 (dt, $J = 9,0$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,91 (dt, $J = 9,0$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): isômero *E* δ 14,0; 22,5; 28,8; 28,9; 29,2; 29,3; 29,4; 31,6 (d, $J_{P-C} = 69,5 \text{ Hz}$); 31,8; 32,7; 121,4 (d, $J_{P-C} = 3,7 \text{ Hz}$); 128,5 (d, $J_{P-C} = 11,7 \text{ Hz}$); 131,2 (d, $J_{P-C} = 9,5$); 131,5 (d, $J_{P-C} = 101,0 \text{ Hz}$); 132,0 (d, $J_{P-C} = 2,9 \text{ Hz}$); 133,9 ppm. GC-MS: m/z (%) = 400 (19) [M^+], 337 (56), 277 (63), 250 (45), 204 (100), 146 (30), 72 (60), 44 (97). Análise Elementar calculada para $C_{24}H_{33}OPS$: C, 71,96; H, 8,30. Experimental: C, 71,55; H, 7,76.

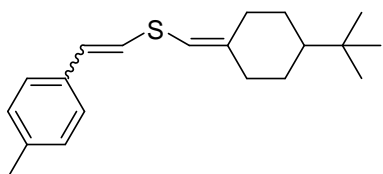
Composto 4h' (subproduto): Sulfeto de bis(diundec-1-enila)


 Rendimento: 7%. Óleo. *Z,Z:Z,E,E,E* = ~0:1:1,2. IR (KBr): $\nu = 721, 938, 1465, 1605, 2924 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero *E,E* δ 0,90 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 6H); 1,23-1,32 (m, 28H); 2,04-2,14 (m, 4H); 5,73 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 2H); 5,97 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 2H) ppm. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero *E,Z* δ 0,88 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 6H); 1,23-1,32 (m, 28H); 2,04-2,14 (m, 4H); 5,63 (dt, $J = 9,3$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,73 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,89 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H); 6,00 (dt, $J = 9,3$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômeros *E,E* e *E,Z* δ 14,1; 22,7; 29,0; 29,1; 29,2; 29,2; 29,3; 29,5; 29,6; 121,0; 121,6; 122,8; 131,0; 131,9; 133,2 ppm. GC-MS: m/z (%) = 338 (2) [M^+], 335 (98), 334 (36), 222 (20), 110 (28), 96 (100), 95 (58), 82 (73), 42 (85). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{S}$: C, 78,03; H, 12,50. Experimental: C, 72,33; H, 7,84.

3.2.12 Procedimento geral para preparação de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos (7a-d, 7i, 8a e 9a)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o calcogeneto de vinil (difetilfosfinoil)metila (0,5 mmol) e THF (15 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (95%; 25 mg, 1 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 minutos. Após, adicionou-se o aldeído aromático (1,5 mmol) à temperatura ambiente. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética, por 3-12 horas. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se com acetato de etila (2 x 30 mL) e solução saturada de NH_4Cl . Secou-se a fase orgânica com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota- evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica utilizando-se hexano como eluente.

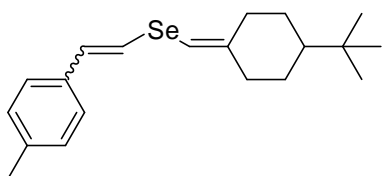
Composto 7a: Sulfeto de 4-metilestiril 4-*terc*-butilcicloexilidenometila



Rendimento: 85%. Ponto de fusão: 47-49°C. *Z:E* = 1:10. IR (KBr): $\nu = 779, 812, 932, 1342 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,86 (s, 9H); 1,00-1,22 (m, 3H); 1,77-1,90 (m, 3H); 2,07-2,15 (m, 1H); 2,30 (s, 3H); 2,39-2,45 (m, 1H);

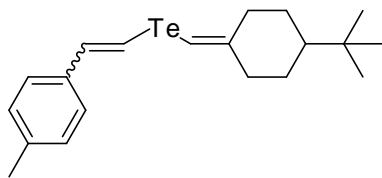
2,84-2,89 (m, 1H); 5,81 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H); 6,44 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 6,67 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 7,08 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,18 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 21,1; 27,6; 27,9; 28,9; 30,3; 32,4; 36,4; 47,9; 110,8; 123,2; 125,4; 126,7; 129,3; 134,3; 136,5; 146,5 ppm. GC-MS: m/z (%) = 300 (52) $[\text{M}]^+$; 201 (33); 195 (49); 134 (21); 118 (42); 105 (50); 97 (26); 91 (29); 79 (28); 57 (100). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{S}$: C, 79,94; H, 9,39. Experimental: C, 80,00; H, 9,68.

Composto 8a: Seleneto de 4-metilestiril 4-*terc*-butilcicloexilidenometila

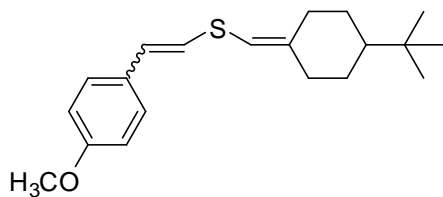


Rendimento: 79%. *Z:E* = 1:16. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,85 (s, 9H); 1,01-1,22 (m, 3H); 1,86-1,88 (m, 3H); 2,09-2,16 (m, 1H); 2,30 (s, 3H); 2,44-2,48 (m, 1H); 2,72-2,77 (m, 1H); 6,01 (s, 1H); 6,68 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H); 6,96 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H); 7,08 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,18 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 21,1; 27,6; 28,0; 28,9; 32,3; 32,4; 37,0; 47,9; 107,1; 110,3; 118,3; 125,6; 129,2; 131,6; 136,8; 148,1 ppm. MS m/z : 348 (12) $[\text{M}]^+$, 346 (6), 267 (7), 197 (8), 142 (10), 131 (16), 115 (19), 105 (35), 79 (32), 57 (100), 41 (68). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OSe}$: C, 69,15; H, 8,12. Experimental: C, 69,30; H, 8,21.

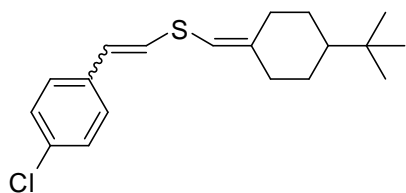
Composto 9a: Telureto de 4-metilestiril 4-*terc*-butilcicloexilidenometila



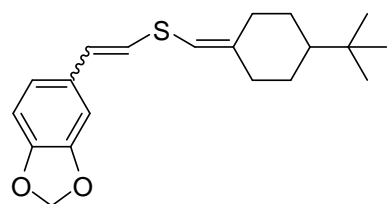
Rendimento: 74%. *Z:E* = 1:15. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,86 (s, 9H); 1,01-1,22 (m, 3H); 1,83-1,90 (m, 3H); 1,95-2,02 (m, 1H); 2,20-2,27 (m, 1H); 2,32 (s, 3H); 2,50-2,56 (m, 2H); 6,24 (s, 1H); 6,97 (d, $J = 16,6$ Hz, 1H); 7,10 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,20 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,28 (d, $J = 16,6$ Hz, 1H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 21,2; 27,6; 28,3; 29,1; 32,4; 36,3; 38,2; 47,8; 91,5; 99,3; 125,7; 129,2; 135,7; 137,2; 140,6; 153,8 ppm. MS m/z : 398 (9) $[\text{M}]^+$, 396 (8), 268 (21), 115 (37), 105 (42), 91 (43), 79 (35), 57 (100), 41 (86). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OTe}$: C, 60,65; H, 7,13. Experimental: C, 60,65; H, 6,87.

Composto 7b: Sulfeto de 4-metoxiestiril 4-*terc*-butilcicloexilidenometila


Rendimento: 78%. Ponto de fusão: 67-69°C. *Z:E* = 1:12. IR(KBr): 1255, 1462, 1568, 1606 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,86 (s, 9H); 1,00-1,27 (m, 3H); 1,75-1,92 (m, 3H); 2,05-2,18 (m, 1H); 2,36-2,46 (m, 1H); 2,79-2,89 (m, 1H); 3,79 (s, 3H); 5,80 (s, 1H); 6,43 (d, $J = 15,3$ Hz, 1H); 6,59 (d, $J = 15,3$ Hz, 1H); 6,83 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 6,59 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 7,5; 27,9; 28,9; 30,3; 32,4; 36,4; 47,9; 55,2; 111,1; 114,0; 121,8; 126,6; 126,7; 130,0; 146,1; 158,6 ppm. MS m/z : 316 (81) $[\text{M}]^+$, 217 (25), 195 (77), 147 (25), 134 (82), 122 (19), 121 (100), 97 (30), 91 (19), 57 (60), 44 (27), 43 (35), 41 (37). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OS}$: C, 75,90; H, 8,92. Experimental: C, 75,84; H, 8,99.

Composto 7c: Sulfeto de 4-cloroestiril 4-*terc*-butilcicloexilidenometila


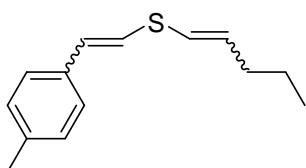
Rendimento: 85%. Ponto de fusão: 40-42°C. *Z:E* = 1:4. IR (KBr): $\nu = 806,1089, 1364, 1488, 1595 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,86 (s, 9H); 0,98-1,21 (m, 3H); 1,83-1,92 (m, 3H); 2,06-2,19 (m, 1H); 2,40-2,49 (m, 1H); 2,82-2,90 (m, 1H); 5,80 (s, 1H); 6,38 (d, $J = 14,8$ Hz, 1H); 6,73 (d, $J = 14,8$ Hz, 1H); 7,16-7,28 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 27,6; 28,0; 28,9; 30,4; 32,4; 36,5; 47,9; 110,1; 124,8; 125,6; 126,6; 128,7; 132,2; 135,6; 147,6 ppm. GC-MS: m/z (%) = 320 (28) $[\text{M}]^+$, 195 (26), 134 (18), 125 (42), 97 (20), 57 (100), 41 (72). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClS}$: C, 71,11; H, 7,85. Experimental: C, 72,33; H, 7,84.

Composto 7d: 5-(2-((4-*terc*-Butilcicloexilideno)metiltio)vinil)benzo[d][1,3]dioxole


Rendimento: 82%. Ponto de fusão: 48-50°C. *Z:E* = 1:10. IR (KBr): $\nu = 947, 1101, 1249, 1488, 1502 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 0,86 (s, 9H); 0,99-1,22 (m, 3H); 1,77-1,90 (m, 3H); 2,07-2,14 (m, 1H); 2,40-2,44 (m, 1H); 2,83-2,88 (m, 1H); 2,07-2,14 (m, 1H); 2,40-2,44 (m, 1H); 2,83-2,88 (m, 1H); 5,79 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H); 5,91 (s, 2H); 6,38 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 6,55 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 6,71 (s, 2H); 6,82 (s, 1H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): isômero *E* δ 27,6; 27,9; 28,9; 30,3; 32,4; 36,4; 47,9; 101,0; 105,0;

108,3; 110,8; 120,0; 122,5; 126,6; 131,6; 146,6; 148,0 ppm. GC-MS: m/z (%) = 330 (60) $[M]^+$, 195 (68), 148 (85), 135 (100), 121 (28), 97 (39), 77 (32), 57 (97), 41 (76). Análise Elementar calculada para $C_{20}H_{26}O_2S$: C, 72,69; H, 7,93. Experimental: C, 72,69; H, 7,81.

Composto 7i: Sulfeto de pent-1-enil 4-metilestirila



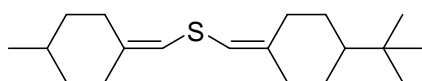
Rendimento: 85%. Óleo. $Z,Z:E,Z:E,E$ = ~0:1:1:6. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): isômero E,E δ 0,93 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,40-1,51 (m, 2H); 2,06-2,20 (m, 2H); 2,31 (s, 3H); 5,88 (dt, J = 15,2 e J = 7,3 Hz, 1H); 6,08 (dt, J = 15,2 e J = 1,5 Hz, 1H); 6,52 (d, J = 15,4 Hz, 1H); 6,67 (d, J = 15,4 Hz, 1H); 7,10 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,20 (d, J = 8,1 Hz, 2H) ppm; isômero E,Z δ 0,91-0,94 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,40-1,51 (m, 2H); 2,06-2,20 (m, 2H); 5,77 (dt, J = 9,3 e J = 7,3 Hz, 1H); 6,16 (dt, J = 9,3 e J = 1,5 Hz, 1H); 6,51 (d, J = 15,4 Hz, 1H); 6,69 (d, J = 15,4 Hz, 1H); 7,10 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,20 (d, J = 8,1 Hz, 2H) ppm; isômero E,Z δ 0,91-0,94 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,40-1,51 (m, 2H); 2,06-2,20 (m, 2H); 5,83 (dt, J = 15,2 e J = 7,1 Hz, 1H); 6,07 (dt, J = 15,2 e J = 1,5 Hz, 1H); 6,26 (d, J = 10,8 Hz, 1H); 6,44 (d, J = 10,8 Hz, 1H); 7,10 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,20 (d, J = 8,1 Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): isômero E,E δ 13,6; 21,1; 22,2; 35,2; 120,1; 122,1; 125,6; 128,7; 129,3; 134,1; 135,3; 136,9 ppm. GC-MS: m/z (%) = 218 (1) $[M]^+$, 215 (91), 173 (100), 154 (51), 130 (30), 114 (47), 104 (96). Análise Elementar calculada para $C_{14}H_{18}S$: C, 77,01; H, 8,31. Experimental: C, 76,95; H, 8,19.

3.2.13 Procedimento geral para preparação de sulfetos bis-vinílicos não simétricos (7e-f)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (0,5 mmol) e THF (15 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (95%; 25 mg, 1 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 minutos. Após, adicionou-se a cetona (1,5 mmol) à temperatura ambiente. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética, por 24 horas a 60-65°C (temperatura do banho de óleo). Adicionou-se H_2O (10 mL) à temperatura ambiente e extraiu-se com acetato de etila (2 x 30 mL) e solução saturada de NH_4Cl . Secou-se a fase orgânica com $MgSO_4$ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-

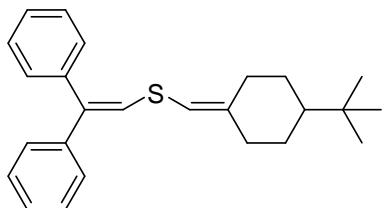
evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica utilizando-se hexano como eluente.

Composto 7e: Sulfeto de 4-metilcicloexilidenometil 4-*terc*-butilcicloexilidenometila



Rendimento: 81%. Óleo. IR (KBr): $\nu = 804, 988, 1290, 1365, 1441 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 0,84 (s, 9H); 0,89 (d, $J = 6,6 \text{ Hz}$, 3H); 0,94-1,18 (m, 5H); 1,46-1,59 (m, 1H); 1,72-1,77 (m, 3H); 1,80-1,87 (m, 3H); 2,00-2,10 (m, 2H); 2,22-2,34 (m, 2H); 2,65-2,69 (m, 1H); 2,73-2,78 (m, 1H); 5,65 (s, 1H); 5,67 (s, 1H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 21,9; 27,6; 27,7; 28,8; 29,6; 30,1; 30,1; 32,3; 32,4; 35,1; 35,6; 36,1; 36,2; 47,9; 114,2; 114,2; 114,7; 114,7; 140,9; 140,9; 141,3; 141,3 ppm. GC-MS: m/z (%) = 292 (4) $[\text{M}]^+$, 290 (37), 289 (100), 288 (49), 193 (20), 106 (34), 96 (23), 57 (34). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{S}$: C, 78,01; H, 11,03. Experimental: C, 78,39; H, 10,61.

Composto 7f: Sulfeto de 2,2-difenilvinil 4-*terc*-butilcicloexilidenometila



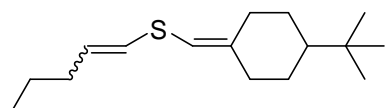
Rendimento: 54%. Ponto de fusão: 88-90°C. IR (KBr): $\nu = 754, 1364, 1441, 1493, 1584 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 0,83 (s, 9H); 0,94-1,18 (m, 3H); 1,70-1,78 (m, 1H); 1,79-1,87 (m, 2H); 2,01-2,08 (m, 1H); 2,32-2,37 (m, 1H); 2,69-2,74 (m, 1H); 5,84 (t, $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H); 6,66 (s, 1H); 7,17-7,32 (m, 8H); 7,36-7,40 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 27,6; 27,7; 28,8; 30,2; 32,4; 36,2; 47,9; 113,7; 125,6; 126,8; 126,9; 127,5; 128,2; 128,3; 129,7; 138,1; 139,4; 141,7; 143,4 ppm. GC-MS: m/z (%) = 361 (4) $[\text{M} - 1]^+$, 359 (41), 358 (100), 357 (54), 178 (43), 176 (35), 165 (39), 57 (30). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{S}$: C, 82,82; H, 8,34. Experimental: C, 82,81; H, 8,36.

3.2.14 Procedimento geral para preparação de sulfetos bis-vinílicos não simétricos (7g-h)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (0,5 mmol) e THF (15 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (95%; 25 mg, 1 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 minutos. Após, adicionou-se o aldeído alifático (1,5 mmol) a 0°C. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 3 horas.

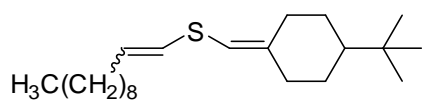
Adicionou-se H₂O (10 mL) e extraiu-se com acetato de etila (2 x 30 mL) e solução saturada de NH₄Cl. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica utilizando-se hexano como eluente.

Composto 7g: Sulfeto de pent-1-enil 4-*terc*-butilcicloexilidenometila



Rendimento: 51%. Óleo. *E/Z*: 1:1. IR (KBr): $\nu = 940, 987, 1365, 1442, 1608 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): isômeros *E* e *Z* δ 0,85 (s, 18H); 0,90 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 0,93 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 3H); 0,96-1,20 (m, 6H); 1,36-1,48 (m, 4H); 1,73-1,89 (m, 6H); 2,01-2,13 (m, 6H); 2,30-2,39 (m, 2H); 2,73-2,82 (m, 2H); 5,56 (dt, $J = 9,0$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,64 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,67-5,69 (m, 2H); 5,96 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, 1H); 5,99 (dt, $J = 9,0$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): isômeros *E* e *Z* δ 13,6; 13,8; 22,2; 22,5; 27,6; 27,7; 27,8; 28,8; 28,9; 30,2; 30,2; 31,2; 32,4; 35,1; 36,2; 36,3; 47,9; 48,0; 112,1; 113,4; 122,4; 124,6; 128,9; 130,3; 142,2; 144,2 ppm. GC-MS: m/z (%) = 252 (2) [M]⁺, 250 (27), 249 (100), 248 (34), 193 (31), 134 (18), 96 (22), 92 (28), 80 (20), 56 (61). Análise Elementar calculada para C₁₆H₂₈S: C, 76,12; H, 11,18. Experimental: C, 76,41; H, 10,72.

Composto 7h: Sulfeto de undec-1-enil 4-*terc*-butilcicloexilidenometila

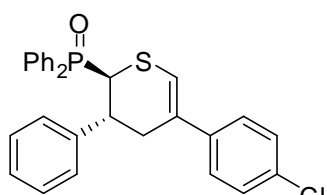


Rendimento: 60%. Óleo. *E/Z*: 1:1. IR (KBr): $\nu = 939, 988, 1365, 1467 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): isômeros *E* e *Z* δ 0,85 (s, 18H); 0,88 (t, $J = 6,6 \text{ Hz}$, 6H); 0,95-1,20 (m, 6H); 1,20-1,42 (m, 28H); 1,73-1,88 (m, 6H); 2,00-2,14 (m, 6H); 2,30-2,39 (m, 2H); 2,74-2,82 (m, 2H); 5,55 (dt, $J = 9,3$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,64 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3 \text{ Hz}$, 1H); 5,67-5,69 (m, 2H); 5,95 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, 1H); 5,97 (dt, $J = 9,3$ e $J = 1,5 \text{ Hz}$, 1H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): isômeros *E* e *Z* δ 14,1; 22,7; 27,6; 27,7; 27,8; 28,7; 28,8; 28,9; 29,0; 29,1; 29,1; 29,2; 29,3; 29,3; 29,4; 29,5; 29,5; 29,6; 30,1; 30,2; 31,8; 32,4; 33,1; 36,2; 36,3; 47,9; 48,0; 112,2; 113,5; 122,2; 124,4; 129,1; 130,5; 142,1; 144,0 ppm. GC-MS: m/z (%) = 336 (3) [M]⁺, 333 (100), 332 (38), 134 (12), 126 (15), 94 (26), 57 (58), 41 (43). Análise Elementar calculada para C₂₂H₄₀S: C, 78,50; H, 11,98. Experimental: C, 79,01; H, 11,32.

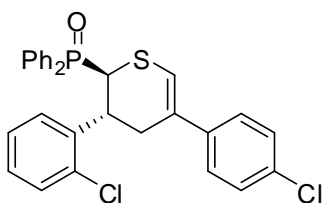
3.2.15 Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-tiopiranos (10a-l)⁷³

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se a base (NaH 95%; 51 mg, 2 mmol) à temperatura ambiente. Após 20 minutos adicionou-se a cetona α,β -insaturada (1,1 mmol). Agitou-se o sistema a 60°C por 6 horas. A reação foi monitorada por CCD. Adicionou-se H₂O (10 mL) e extraiu-se com diclorometano (3 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (hexano/acetato de etila/diclorometano, 5:3:2).

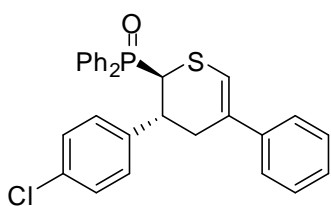
Composto 10a: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-clorofenil)-3-fenil-3,4-di-hidro-2H-tiopirano



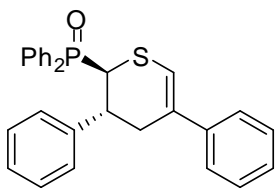
Rendimento: 79%. Ponto de fusão: 205-207°C. IR (KBr, cm⁻¹): 697, 748, 1193, 1438. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,64 (dd, $J = 17,9$ Hz, $J = 3,9$ Hz, 1H); 3,00 (dd, $J = 17,9$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,86-3,88 (m, 1H); 3,92-3,98 (m, 1H); 6,24 (s, 1H); 7,04-7,07 (m, 2H); 7,15-7,23 (m, 7H); 7,38-7,50 (m, 6H); 7,79-7,84 (m, 2H); 7,91-7,95 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 30,2 (d, $J_{P-C} = 2,2$ Hz); 36,4; 42,5 (d, $J_{P-C} = 68,1$ Hz); 115,8; 126,0; 127,0; 127,3; 128,2 (d, $J_{P-C} = 11,7$ Hz); 128,3; 128,4; 128,6 (d, $J_{P-C} = 11,0$ Hz); 130,8 (d, $J_{P-C} = 8,8$ Hz); 130,9 (d, $J_{P-C} = 101,0$ Hz); 131,1; 131,8 (d, $J_{P-C} = 2,9$ Hz); 131,9 (d, $J_{P-C} = 8,8$ Hz); 131,9 (d, $J_{P-C} = 2,2$ Hz); 132,0 (d, $J_{P-C} = 97,3$ Hz); 132,5; 139,7; 143,3 (d, $J_{P-C} = 10,2$ Hz) ppm. MS m/z : 486 (5) [M⁺], 286 (32), 285 (26), 284 (100), 215 (33), 203 (82), 202 (49), 201 (55), 125 (27), 115 (22), 91 (75), 77 (48), 51 (23). Análise Elementar calculada para C₂₉H₂₄ClOPS: C, 71,52; H, 4,97. Experimental: C, 70,93; H, 5,02.

Composto 10b: 2-Difenilfosfinoil-3-(2-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

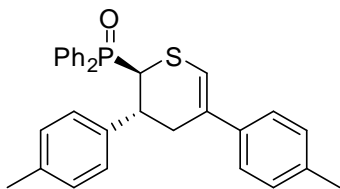
Rendimento: 88%. Ponto de fusão: 168-172°C. IR (KBr, cm^{-1}): 698, 808, 1194, 1400. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,64 (dd, $J = 18,09$ Hz, $J = 1,22$ Hz, 1H); 3,21 (dd, $J = 18,09$ Hz, $J = 6,36$ Hz, 1H); 3,93-3,95 (m, 1H); 4,26-4,31 (m, 1H); 6,29 (s, 1H); 7,13-7,16 (m, 4H); 7,22-7,26 (m, 2H); 7,27-7,30 (m, 1H); 7,37-7,51 (m, 7H); 7,87-7,95 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 29,2; 32,9; 39,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,3$ Hz); 115,8; 126,1; 127,1; 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4; 128,4; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,7; 129,6; 130,9; 131,1; 131,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 102,5$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,1$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,7; 132,7; 139,6; 140,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,0$ Hz) ppm. MS m/z : 520 (22) [M^+], 320 (59), 319 (33), 318 (82), 215 (28), 203 (100), 202 (52), 201 (55), 127 (20), 125 (68), 77 (32), 47 (25). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{OPS}$: C, 66,80; H, 4,45. Experimental: C, 66,66; H, 4,41.

Composto 10c: 2-Difenilfosfinoil-3-(4-clorofenil)-5-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

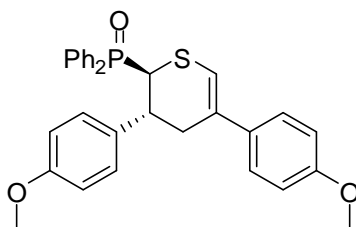
Rendimento: 86%. Ponto de fusão: 209-211°C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,66 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 4,6$ Hz, 1H); 2,97 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,6$ Hz, 1H); 3,84-3,87 (m, 1H); 3,90-3,96 (m, 1H); 6,23 (s, 1H); 7,11-7,26 (m, 9H); 7,40-7,44 (m, 4H); 7,47-7,51 (m, 2H); 7,75-7,79 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 31,0 (d $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 36,5; 42,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,3$ Hz); 115,2; 124,8; 127,0; 128,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,3; 128,5; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,0$ Hz); 129,0; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,2$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,2$ Hz); 132,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 132,2; 132,7; 141,2; 141,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5$ Hz) ppm. MS m/z : 486 (10) [M^+], 286 (39), 284 (100), 215 (19), 203 (69), 202 (35), 201 (34), 77 (20). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClOPS}$: C, 71,52; H, 4,97. Experimental: C, 71,54; H, 5,02.

Composto 10d: 2-Difenilfosfinoil-3,5-(difenil)-3,4-di-hidro-2H-tiopirano

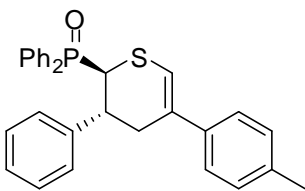
Rendimento: 79%. Ponto de Fusão: 219-221°C. IR (KBr, cm^{-1}): 695, 747, 1195, 1438. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,70 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 4,0$ Hz, 1H); 3,01 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 5,8$ Hz, 1H); 3,86-3,89 (m, 1H); 3,95-4,00 (m, 1H); 6,23 (s, 1H); 7,12-7,27 (m, 10H); 7,40-7,52 (m, 6H); 7,79-7,84 (m, 2H); 7,93-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ 30,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,4$ Hz); 36,6; 42,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 68,0$ Hz); 115,1; 124,8; 126,8; 126,9; 127,4; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,8$ Hz); 128,2; 128,4; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,5$ Hz); 130,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,1$ Hz); 131,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,0$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 132,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,4$ Hz); 132,4; 141,4; 143,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,1$ Hz) ppm. MS m/z : 452 (8) [M^+], 250 (100), 218 (12), 217 (12), 215 (14), 203 (38), 202 (20), 201 (24), 173 (19), 115 (12), 91 (46), 77 (21), 47 (13). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{OPS}$: C, 76,97; H, 5,57. Experimental: C, 77,31; H, 5,51.

Composto 10e: 2-Difenilfosfinoil-3,5-ditolil-3,4-di-hidro-2H-tiopirano

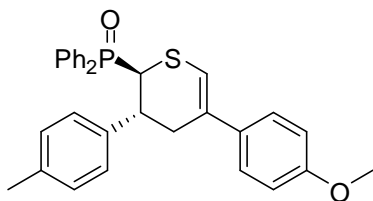
Rendimento: 81%. Ponto de fusão: 232-234°C. IR (KBr, cm^{-1}): 700, 801, 1185, 1436. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,26 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 2,67 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 4,2$ Hz, 1H); 2,96 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,86-3,88 (m, 1H); 3,91-3,97 (m, 1H); 6,16 (s, 1H); 6,99-7,06 (m, 6H); 7,13 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,38-7,49 (m, 6H); 7,77-7,81 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 20,9; 21,0; 30,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 36,2; 42,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,3$ Hz); 114,1; 124,6; 127,3; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,9; 129,0; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 132,3; 132,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 136,4; 136,5; 138,6; 140,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,2$ Hz) ppm. MS m/z : 480 (9) [M^+], 280 (7), 279 (25), 278 (100), 277 (12), 246 (10), 201 (11), 105 (22). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{OPS}$: C, 77,47; H, 6,08. Experimental: C, 77,33; H, 6,04.

Composto 10f: 2-Difenilfosfinoil-3,5-bis(4-metoxifenil)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

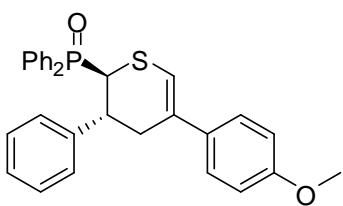
Rendimento: 81%. Ponto de fusão: 120-124°C. IR (KBr, cm^{-1}): 536, 1181, 1252, 1512. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,64 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 4,1$ Hz, 1H); 2,95 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 5,4$ Hz, 1H); 3,72 (s, 3H); 3,75 (s, 3H); 3,84-3,87 (m, 1H); 3,88-3,92 (m, 1H); 6,11 (s, 1H); 6,72 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,06 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,13 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,39-7,48 (m, 6H); 7,76-7,81 (m, 2H); 7,92-7,96 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 31,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 36,1; 42,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 68,1$ Hz); 55,0; 55,1; 113,2; 113,5; 113,6; 125,9; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,0$ Hz); 128,5; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 132,1; 132,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 134,2; 135,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,2$ Hz); 158,3; 158,5 ppm. MS m/z : 512 (6) [M^+], 311 (24), 310 (100), 309 (11), 121 (19), 77 (10). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PS}$: C, 72,64; H, 5,70. Experimental: C, 72,20; H, 5,69.

Composto 10g: 2-Difenilfosfinoil-5-*p*-tolil-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

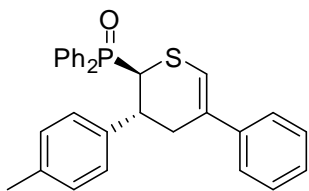
Rendimento: 81%. Ponto de fusão: 210-212°C. IR (KBr, cm^{-1}): 694, 748, 1193, 1438. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,28 (s, 3H); 2,68 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 4,1$ Hz, 1H); 2,98 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,87-3,89 (m, 1H); 3,94-3,99 (m, 1H); 6,18 (s, 1H); 7,01 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,05 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,12-7,25 (m, 5H); 7,38-7,47 (m, 6H); 7,78-7,83 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 20,9; 30,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 1,6$ Hz); 36,6; 42,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,7$ Hz); 114,1; 124,6; 126,8; 127,4; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,3; 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,5$ Hz); 128,8; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,6$ Hz); 130,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 100,9$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,4$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,5$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,6$ Hz); 132,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 132,3; 136,5; 138,5; 143,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,1$ Hz) ppm. MS m/z : 466 (3) [M^+], 265 (21), 264 (100), 201 (85), 115 (19), 91 (85), 77 (61), 65 (26), 51 (36), 47 (26). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{OPS}$: C, 77,23; H, 5,83. Experimental: C, 77,22; H, 5,69.

Composto 10h: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-metoxifenil)-3-*p*-tolil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

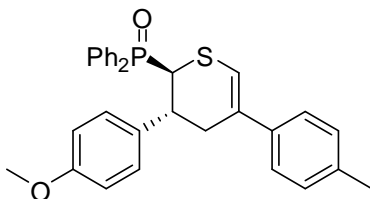
Rendimento: 77%. Ponto de fusão: 203-206°C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,25 (s, 3H); 2,66 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 4,2$ Hz, 1H); 2,95 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,6$ Hz, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,85-3,87 (m, 1H); 3,90-3,96 (m, 1H); 6,10 (s, 1H); 6,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,99 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,05 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,13 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,37-7,48 (m, 6H); 7,77-7,81 (m, 2H); 7,92-7,96 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 20,9; 30,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 36,4; 42,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,3$ Hz); 55,1; 113,2; 113,5; 125,9; 127,3; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 129,0; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,1$ Hz); 132,1; 132,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 134,2; 136,4; 140,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5$ Hz); 158,6 ppm. MS m/z : 496 (7) [M^+], 295 (24), 294 (100), 293 (11), 262 (11), 261 (11), 105 (13). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PS}$: C, 74,98; H, 5,89. Experimental: C, 74,57; H, 5,71.

Composto 10i: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-metoxifenil)-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

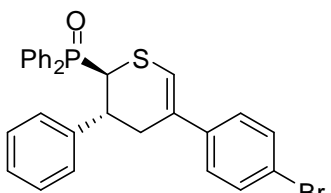
Rendimento: 78%. Ponto de fusão: 152-154°C. IR (KBr, cm^{-1}): 693, 1194, 1438, 1509. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,67 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 4,1$ Hz, 1H); 2,97 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,76 (s, 3H); 3,85-3,88 (m, 1H); 3,93-3,99 (m, 1H); 6,11 (s, 1H); 6,76-6,80 (m, 2H); 7,04-7,08 (m, 2H); 7,13-7,25 (m, 5H); 7,38-7,50 (m, 6H); 7,78-7,83 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 30,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 36,8; 42,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 68,1$ Hz); 55,2; 113,3; 113,6; 125,9; 126,9; 127,5; 128,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 130,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,1$ Hz); 132,2; 132,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,3$ Hz); 134,2; 143,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,2$ Hz); 158,6 ppm. MS m/z : 482 (2) [M^+], 281 (21), 280 (100), 248 (12), 247 (11), 203 (17), 201 (23), 121 (11), 115 (12), 91 (38), 77 (27), 51 (12), 47 (14). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PS}$: C, 74,67; H, 5,64. Experimental: C, 74,54; H, 5,58.

Composto 10j: 2-Difenilfosfinoil-5-fenil-3-*p*-tolil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

Rendimento: 85%. Ponto de fusão: 187-189°C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,26 (s, 3H); 2,69 (dd, *J* = 17,7 Hz, *J* = 4,3 Hz, 1H); 2,99 (dd, *J* = 17,7 Hz, *J* = 5,7 Hz, 1H); 3,86-3,89 (m, 1H); 3,91-3,97 (m, 1H); 6,21 (s, 1H); 7,00 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H); 7,12-7,14 (m, 4H); 7,17-7,25 (m, 3H); 7,38-7,49 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 20,9; 30,6 (d, *J*_{P-C} = 2,6 Hz); 36,2; 42,3 (d, *J*_{P-C} = 67,7 Hz); 115,1; 124,8; 126,8; 127,4; 128,1 (d, *J*_{P-C} = 11,7 Hz); 128,2; 128,5 (d, *J*_{P-C} = 11,3 Hz); 129,0; 130,9 (d, *J*_{P-C} = 8,4 Hz); 131,0 (d, *J*_{P-C} = 101,0 Hz); 131,6 (d, *J*_{P-C} = 2,9 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 2,9 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 132,3 (d, *J*_{P-C} = 97,0 Hz); 132,4; 136,5; 140,5 (d, *J*_{P-C} = 9,9 Hz); 141,4 ppm. MS *m/z*: 466 (7) [M⁺], 265 (25), 264 (100), 263 (16), 232 (11), 203 (19), 201 (16), 105 (26), 77 (11). Análise Elementar calculada para C₃₀H₂₇OPS: C, 77,23; H, 5,83. Experimental: C, 77,11; H, 5,87.

Composto 10k: 2-Difenilfosfinoil-3-(4-metoxifenil)-5-*p*-tolil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

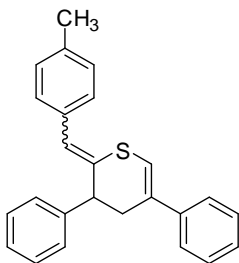
Rendimento: 78%. Ponto de fusão: 165-167°C. IR (KBr, cm⁻¹): 693, 1191, 1437, 1513. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,29 (s, 3H); 2,66 (dd, *J* = 17,7 Hz, *J* = 4,4 Hz, 1H); 2,95 (dd, *J* = 17,7 Hz, *J* = 5,6 Hz, 1H); 3,73 (s, 3H); 3,85-3,87 (m, 1H); 3,89-3,94 (m, 1H); 6,17 (s, 1H); 6,72 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,02 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,06 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,39-7,49 (m, 6H); 7,76-7,81 (m, 2H); 7,92-7,97 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 21,0; 31,0 (d, *J*_{P-C} = 2,9 Hz); 36,0; 42,4 (d, *J*_{P-C} = 68,1 Hz); 55,1; 113,7; 114,1; 124,7; 128,1 (d, *J*_{P-C} = 11,7 Hz); 128,5 (d, *J*_{P-C} = 11,0 Hz); 128,6; 128,9; 130,8 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 131,0 (d, *J*_{P-C} = 100,3 Hz); 131,5 (d, *J*_{P-C} = 2,2 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 2,9 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C} = 8,1 Hz); 132,3; 132,4 (d, *J*_{P-C} = 97,3 Hz); 135,6 (d, *J*_{P-C} = 9,5 Hz); 136,5; 138,6; 158,3 ppm. MS *m/z*: 496 (5) [M⁺], 295 (25), 294 (100), 262 (11), 201 (15), 121 (23). Análise Elementar calculada para C₃₁H₂₉O₂PS: C, 74,98; H, 5,89. Experimental: C, 74,48; H, 5,73.

Composto 10l: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-bromofenil)-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

Rendimento: 88%. Ponto de fusão: 207-209°C. IR (KBr, cm^{-1}): 694, 748, 1192, 1438. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,64 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 3,9$ Hz, 1H); 3,01 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,8$ Hz, 1H); 3,85-3,87 (m, 1H); 3,92-3,98 (m, 1H); 6,25 (s, 1H); 6,98-7,01 (m, 2H); 7,16-7,22 (m, 5H); 7,34-7,37 (m, 2H); 7,39-7,51 (m, 6H); 7,79-7,84 (m, 2H); 7,91-7,95 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 30,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,2$ Hz); 36,4; 42,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 68,1$ Hz); 116,0; 120,6; 126,4; 127,0; 127,3; 128,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4; 128,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 130,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,6$ Hz); 131,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,7$ Hz); 131,1; 131,3; 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 132,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 96,6$ Hz); 140,2; 143,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,2$ Hz) ppm. MS m/z : 530 (2) [M^+], 330 (38), 328 (44), 215 (33), 203 (81), 202 (49), 201 (58), 115 (26), 91 (100), 77 (59), 47 (44). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{BrOPS}$: C, 65,54; H, 4,55. Experimental: C, 65,58; H, 4,59.

3.2.16 Procedimento geral para preparação de 3-(fenil)-2-(arilideno)-5-aril-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos (11a-d)

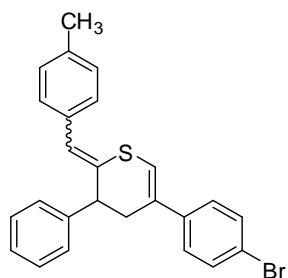
Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o correspondente 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano (1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se a base (*n*-BuLi, 2 mmol) a 0°C. Após uma hora à temperatura ambiente, adicionou-se o aldeído aromático (1,5 mmol). Agitou-se o sistema à temperatura ambiente por 24 horas. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se com acetato de etila (3 x 20 mL) e solução saturada de NH_4Cl , secou-se com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna (SiO_2 , hexano).

Composto 11a: 2-(4-Metilbenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

Rendimento: 60%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,33 (s, 3H); 3,04 (ddd, $J = 16,4$ Hz, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,3$ Hz, 1H); 3,18 (dd, $J = 16,4$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 1H); 4,08 (dd, $J = 6,9$ Hz, $J = 4,4$ Hz, 1H); 6,31 (s, 1H); 6,33 (s, 1H); 7,14-7,40 (m, 14H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 21,2; 33,5; 46,9; 115,3;

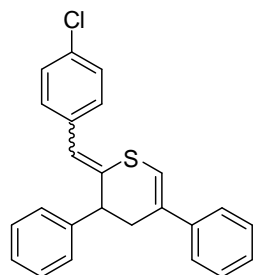
124,7; 125,1; 125,5; 126,8; 128,4; 128,1; 128,5; 128,9; 129,0; 132,0; 133,2; 133,4; 136,7; 141,3; 141,8 ppm. MS m/z : 354 (51) [M^+], 341 (11), 281 (21), 207 (60), 191 (44), 181 (100), 147 (24), 135 (21), 115 (16), 73 (53).

Composto 11b: 5-(4-Bromofenil)-2-(4-metilbenzilideno)-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano



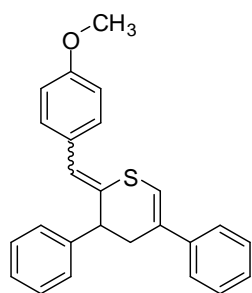
Rendimento: 51%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 2,26 (s, 3H); 2,92 (ddd, $J = 16,6$ Hz, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,3$ Hz, 1H); 3,07 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 1H); 4,0 (ddd, $J = 6,9$ Hz, $J = 4,4$ Hz, $J = 0,8$ Hz, 1H); 6,25 (s, 1H); 6,27 (s, 1H); 7,06-7,10 (m, 4H); 7,15-7,29 (m, 7H); 7,32-7,36 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 21,2; 33,3; 46,7; 116,1; 120,6; 125,9; 126,3; 126,9; 127,7; 128,5; 128,9; 128,9; 130,8; 131,6; 132,7; 133,2; 136,9; 140,1; 141,6 ppm. MS m/z : 434 (13) [$M^+ + 2$], 432 (12) [M^+], 341 (18), 281 (36), 207 (100), 191 (36), 181 (67), 147 (26), 135 (27), 96 (20), 73 (80).

Composto 11c: 2-(4-Clorobenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano



Rendimento: 57%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3,03 (ddd, $J = 16,5$ Hz, $J = 5,7$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H); 3,18 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 1H); 4,06 (ddd, $J = 6,9$ Hz, $J = 5,7$ Hz, $J = 0,9$ Hz, 1H); 6,24 (s, 1H); 6,33 (d, $J = 0,9$ Hz, 1H); 7,07-7,41 (m, 14H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 33,6; 46,9; 114,7; 124,1; 124,8; 127,0; 127,8; 128,3; 128,5; 128,5; 130,3; 132,5; 132,5; 134,7; 135,3; 141,1; 141,5 ppm. MS m/z : 376 (24) [$M^+ + 2$], 374 (63) [M^+], 341 (48), 281 (29), 253 (18), 207 (79); 201 (98), 191 (100), 189 (40), 147 (49), 115 (26), 73 (67).

Composto 11d: 2-(4-Metoxibenzilideno)-3,5-difenil-3,4-di-hidro-2*H*-tiopirano

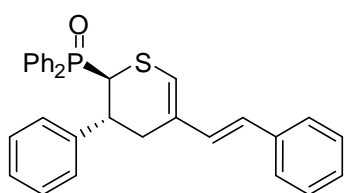


Rendimento: 58%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3,02 (ddd, $J = 16,5$ Hz, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,0$ Hz, 1H); 3,18 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 6,6$ Hz, 1H); 3,79 (s, 3H); 4,06 (m, 1H); 6,29 (s, 1H); 6,33 (s, 1H); 6,88 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,10-7,43 (m, 12H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 55,2; 33,5; 46,8; 113,6; 115,2; 124,7; 125,2; 126,8; 127,8; 128,1; 128,4; 128,5; 128,9; 129,6; 130,4; 131,9; 141,3; 141,8; 158,4 ppm. MS m/z : 370 (40) [M^+], 281 (31), 207 (100), 197 (64), 178 (25), 147 (26), 121 (21), 96 (17), 73 (76).

3.2.17 Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-dihidro-2H-tiopiranos (12a-c)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se a base (NaH 60%; 2 mmol) à temperatura ambiente. Após 20 minutos adicionou-se a cetona α,β -insaturada (1,1 mmol). Agitou-se o sistema, a 60°C por 24 horas. A reação foi monitorada por CCD. Adicionou-se H₂O (10 mL) e extraiu-se com diclorometano (3 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl, secou-se com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna (SiO₂, hexano/acetato de etila/diclorometano, 5:3:2).

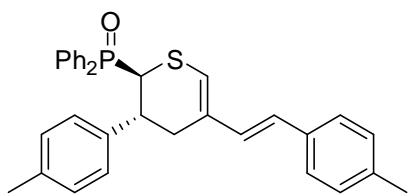
Composto 12a: (E)-2-Difenilfosfinoil-3-fenil-5-estiril-3,4-dihidro-2H-tiopirano



Rendimento: 65%. Ponto de Fusão: 206-208°C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,62 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 3,5$ Hz, 1H); 2,93 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 5,5$ Hz, 1H); 3,83-3,92 (m, 2H); 6,12 (s, 1H); 6,34 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H); 6,67 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H); 7,15-7,36 (m, 10H); 7,39-7,55 (m, 6H); 7,80-7,87 (m, 2H); 7,88-7,96 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 26,9 (d, $J_{P-C} = 1,3$ Hz); 36,1; 43,0 (d, $J_{P-C} = 67,2$ Hz); 119,9; 123,9; 126,1; 127,0 (d, $J_{P-C} = 2,7$ Hz); 127,5; 128,3 (d, $J_{P-C} = 11,8$ Hz); 128,4; 128,5; 128,7 (d, $J_{P-C} = 11,5$ Hz); 130,3; 131,0 (d, $J_{P-C} = 8,8$ Hz); 131,0 (d, $J_{P-C} = 100,3$ Hz); 131,1; 131,8 (d, $J_{P-C} = 8,6$ Hz); 131,9 (d, $J_{P-C} = 2,7$ Hz); 132,1 (d, $J_{P-C} = 96,4$ Hz); 137,5; 143,4 (d, $J_{P-C} = 10,4$ Hz) ppm. MS m/z : 478 (6) [M⁺], 305 (6), 277 (25), 276 (100), 201 (14), 184 (4), 165 (11), 141 (8), 115 (16), 91 (33), 77 (11), 40 (49).

Composto 12b:

(E)-2-Difenilfosfinoil-3-(4'-metilfenil)-5-(4'-metilestiril)-3,4-dihidro-2H-tiopirano



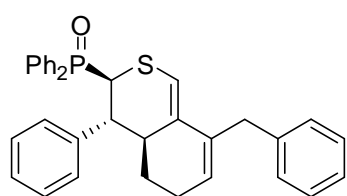
Rendimento: 70%. Ponto de Fusão: 223-225°C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,26 (s, 3H); 2,31 (s, 3H); 2,64 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 3,6$ Hz, 1H); 2,93 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 5,3$ Hz, 1H); 3,80-3,86 (m, 2H); 6,06 (s, 1H); 6,30 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H); 6,60 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H); 7,0 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 7,07 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H); 7,08 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H);

7,22 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H); 7,40-7,50 (m, 6H); 7,77-7,80 (m, 2H); 7,87-7,92 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 21,0; 21,1; 27,2; 35,9; 43,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 67,3$ Hz); 119,1; 123,8; 126,0; 127,4; 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,6$ Hz); 129,0; 129,3; 129,5; 130,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,7$ Hz); 130,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,6$ Hz); 131,3; 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,4$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz); 132,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 97,8$ Hz); 134,7; 136,6; 136,8; 140,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 10,2$ Hz) ppm. MS m/z : 506 (6) $[\text{M}^+]$, 305 (27), 304 (100), 289 (7), 271 (7), 201 (13), 155 (11), 129 (9), 115 (8), 105 (30), 77 (8), 77 (11), 40 (49).

3.2.18 Procedimento geral para preparação de 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromenos (13a'-d')

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se a base (NaH 60%; 2 mmol) à temperatura ambiente. Após 20 minutos adicionou-se a cetona α,β -insaturada (1,1 mmol). Agitou-se o sistema, a 60°C por 24 horas. A reação foi monitorada por CCD. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se com diclorometano (3 x 20 mL) e solução saturada de NH_4Cl , secou-se com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna (SiO_2 , hexano/acetato de etila/diclorometano, 5:3:2). A mistura foi então refluxada em uma mistura de diclorometano/metanol (1:1) por 24 horas. Resfriou-se a solução e filtrou-se os cristais.

Composto 13a': 8-(Benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(fenil)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromeno

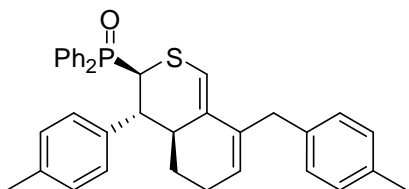


Rendimento: 71%. Ponto de Fusão: $255-257^\circ\text{C}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1,08-1,18 (m, 1H); 1,34-1,38 (m, 1H); 1,92-2,06 (m, 1H); 2,52-2,58 (m, 1H); 3,15-3,22 (m, 1H); 3,44-3,53 (m, 2H); 4,27-4,29 (m, 1H); 5,51 (m, 1H); 5,59 (s, 1H); 6,93-6,99 (m, 5H); 7,13-7,18 (m, 5H); 7,23-7,29 (m, 3H); 7,36-7,51 (m, 5H); 7,80-7,84 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 25,3; 27,1; 39,6; 41,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,0$ Hz); 42,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5$ Hz); 47,3; 113,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 6,3$ Hz); 125,9; 127,1; 127,4; 128,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,5$ Hz); 128,3; 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4; 129,3; 130,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 130,7; 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,0$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,5$ Hz); 131,9 (d,

$J_{P-C} = 1,9$ Hz); 133,5; 134,3; 140,1; 140,7 (d, $J_{P-C} = 2,87$ Hz) ppm. MS m/z : 518 (2) [M^+], 337 (2), 306 (23), 305 (100), 304 (8), 249 (15), 248 (97), 202 (25), 201 (23), 181 (15), 165 (15), 141 (10), 115 (13), 91 (56), 77 (15).

Composto 13b':

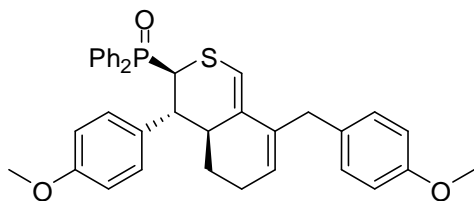
8-(4'-Metilbenzil)-3-difenilfosfinoil-4-(4'-metilfenil)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromeno



Rendimento: 78%. Ponto de Fusão: 228-230°C. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 0,99-1,20 (m, 1H); 1,36-1,46 (m, 1H); 1,94-1,98 (m, 2H); 2,11 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 2,43-2,56 (m, 1H); 3,07-3,21 (m, 1H); 3,38-3,45 (m, 2H); 4,24-4,30 (m, 1H); 5,47 (m, 1H); 5,99 (s, 1H); 6,67 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 6,85 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 6,99-7,25 (m, 7H); 7,32-7,46 (m, 5H); 7,77-7,88 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 20,9; 21,0; 25,3; 27,1; 39,2; 40,7 (d, $J_{P-C} = 8,2$ Hz); 42,9 (d, $J_{P-C} = 70,5$ Hz); 46,6; 113,1 (d, $J_{P-C} = 6,3$ Hz); 127,1; 127,6 (d, $J_{P-C} = 11,9$ Hz); 128,2 (d, $J_{P-C} = 11,5$ Hz); 128,2; 128,6; 128,9; 129,2; 130,1 (d, $J_{P-C} = 2,5$ Hz); 130,4 (d, $J_{P-C} = 9,0$ Hz); 131,3 (d, $J_{P-C} = 8,4$ Hz); 131,7 (d, $J_{P-C} = 2,6$ Hz); 132,5; 133,0; 133,2; 134,5; 135,3; 136,4; 137,0; 137,4 (d, $J_{P-C} = 3,3$ Hz) ppm. MS m/z : 546 (2) [M^+], 320 (22), 319 (95), 248 (100), 202 (27), 201 (30), 129 (6), 105 (51), 77 (12).

Composto 13c':

8-(4'-Metoxibenzil)-3-difenilfosfinoil-4-(4'-metoxifenil)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromeno

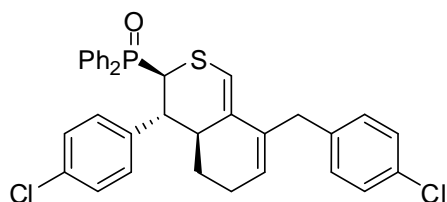


Rendimento: 68%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 1,04-1,14 (m, 1H); 1,38-1,42 (m, 1H); 1,89-2,05 (m, 2H); 2,44-2,52 (m, 1H); 3,10-3,17 (m, 1H); 3,35-3,44 (m, 2H); 3,66 (s, 3H); 3,78 (s, 3H); 4,23-4,27 (m, 1H); 5,49 (m, 1H); 5,98 (s, 1H); 6,43 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 6,80 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 6,87 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,05 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,14-7,19 (m, 2H); 7,23-7,27 (m, 1H); 7,38-7,50 (m, 5H); 7,80-7,85 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 25,4; 27,2; 38,9; 41,0 (d, $J_{P-C} = 8,5$ Hz); 42,9 (d, $J_{P-C} = 70,5$ Hz); 46,3 (d, $J_{P-C} = 2,4$ Hz); 55,0; 55,2; 113,1 (d, $J_{P-C} = 6,4$ Hz); 113,4; 113,7; 127,0; 127,8 (d, $J_{P-C} = 11,8$ Hz); 128,2 (d, $J_{P-C} = 11,7$ Hz); 129,3; 130,4; 130,4 (d, $J_{P-C} = 9,2$ Hz); 131,4 (d, $J_{P-C} = 8,7$ Hz); 131,5 (d, $J_{P-C} = 99,3$ Hz); 131,8 (d, $J_{P-C} = 2,5$ Hz); 132,1; 132,4 (d, $J_{P-C} = 98,9$ Hz); 132,5 (d,

$J_{P-C} = 3,3$ Hz); 133,1; 134,7; 157,8; 158,3 ppm. MS m/z : 578 (1) [M^+], 376 (13), 336 (15), 335 (63), 268 (5), 248 (10), 201 (16), 165 (9), 121 (39), 97 (11), 57 (19), 40 (100).

Composto 13d':

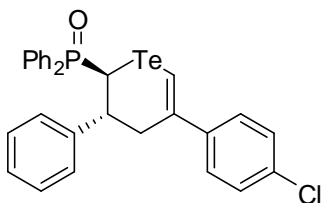
8-(4'-Clorobenzil)-3-difenilfosfinoil-4-(4'-clorofenil)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3H-isotiocromeno



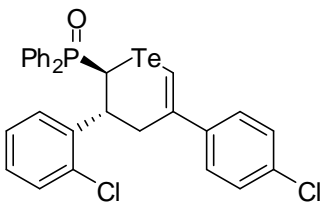
Rendimento: 74%. Ponto de Fusão: 228–230°C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1,05-1,15 (m, 1H); 1,35-1,38 (m, 1H); 1,91-2,05 (m, 2H); 2,43-2,49 (m, 1H); 3,14-3,20 (m, 1H); 3,38-3,47 (m, 2H); 4,22-4,25 (m, 1H); 5,52 (m, 1H); 5,93 (s, 1H); 6,85 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 6,90 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,06 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,17-7,23 (m, 4H); 7,30-7,52 (m, 6H); 7,80-7,85 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ 25,4; 27,2; 39,1; 40,8 (d, $J_{P-C} = 8,1$ Hz); 42,8 (d, $J_{P-C} = 69,6$ Hz); 46,7; 113,6 (d, $J_{P-C} = 6,4$ Hz); 127,5; 128,0 (d, $J_{P-C} = 12,0$ Hz); 128,3 (d, $J_{P-C} = 11,3$ Hz); 128,4; 129,6; 130,3 (d, $J_{P-C} = 9,0$ Hz); 130,6 (d, $J_{P-C} = 2,3$ Hz); 130,7; 131,3 (d, $J_{P-C} = 8,7$ Hz); 131,6; 131,9 (d, $J_{P-C} = 2,6$ Hz); 132,3; 132,8; 133,9; 138,5; 139,0 (d, $J_{P-C} = 3,2$ Hz) ppm. MS m/z : 586 (1) [M^+], 341 (34), 340 (24), 339 (100), 201 (19), 178 (13), 127 (15), 125 (46), 121 (39), 97 (11), 57 (19), 40 (100).

3.2.19 Procedimento geral para preparação de 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2H-teluopiranos (14a-h)⁷⁴

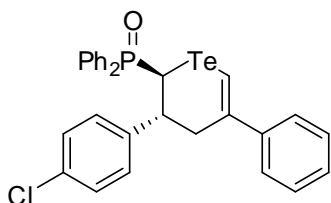
Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o telureto de bis[(difenilfosfinoil)metila] (0,5 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se a base (NaH 60%; 40 mg, 1 mmol) a 0°C. Após 20 minutos adicionou-se a cetona α,β -insaturada (0,6 mmol). Agitou-se o sistema, à temperatura ambiente por 24 horas. A reação foi monitorada por CCD. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se com diclorometano (3 x 20 mL) e solução saturada de NH_4Cl , secou-se com $MgSO_4$ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rota-evaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna (SiO_2 , hexano/acetato de etila/diclorometano, 5:3:2).

Composto 14a: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-clorofenil)-3-fenil-3,4-di-hidro-2H-teluropirano

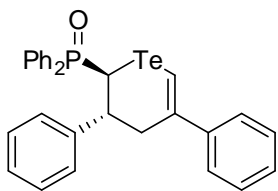
Rendimento: 52%. Ponto de fusão: 156°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,90 (dd, *J* = 6,9 e 15,0 Hz, 1H); 2,96 (dd, *J* = 3,4; e 15,0 Hz, 1H); 3,36-3,44 (m, 1H); 4,64 (dd, *J* = 1,9 e 6,1 Hz, 1H); 6,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,04-7,11 (m, 5H); 7,13 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,21 (s, 1H); 7,27-7,53 (m, 6H); 7,63-7,68 (m, 2H); 7,76-7,81 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 22,7 (d, *J*_{P-C} = 66,4 Hz); 41,6; 44,2 (d, *J*_{P-C} = 4,6 Hz); 102,0 (d, *J*_{P-C} = 1,4 Hz); 126,8; 126,9; 127,3; 128,2; 128,4 (d, *J*_{P-C} = 11,7 Hz); 128,5; 128,7 (d, *J*_{P-C} = 11,6 Hz); 130,7 (d, *J*_{P-C} = 8,7 Hz); 131,3 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 131,4 (d, *J*_{P-C} = 96,5 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C} = 2,5 Hz); 132,8; 133,4 (d, *J*_{P-C} = 101,9 Hz); 141,5; 144,0 (d, *J*_{P-C} = 7,5 Hz); 144,2 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 584 (8) [M]⁺, 252 (58), 215 (39), 202 (100), 201 (86), 139 (29), 125 (32), 115 (62), 91 (25), 77 (52). Análise Elementar calculada para C₂₉H₂₄ClO₁Te: C, 59,79; H, 4,15. Experimental: C, 59,51; H, 4,38.

Composto 14b: 2-Difenilfosfinoil-3-(2-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-3,4-di-hidro-2H-teluropirano

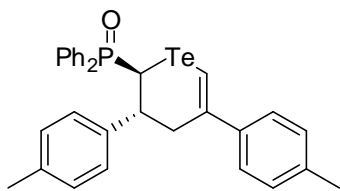
Rendimento: 60%. Ponto de fusão: 120°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,79 (dd, *J* = 3,2 e 15,2 Hz, 1H); 3,05 (dd, *J* = 6,7 e 15,2 Hz, 1H); 3,89-3,97 (m, 1H); 4,73 (dd, *J* = 3,4 e 5,2 Hz, 1H); 6,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,01-7,19 (m, 3H); 7,15 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,26 (s, 1H); 7,32-7,55 (m, 7H); 7,74-7,83 (m, 4H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 22,2 (d, *J*_{P-C} = 66,3 Hz); 38,1; 41,6 (d, *J*_{P-C} = 3,7 Hz); 102,2 (d, *J*_{P-C} = 1,2 Hz); 126,8; 127,1; 128,1; 128,2; 128,4 (d, *J*_{P-C} = 11,4 Hz); 128,7 (d, *J*_{P-C} = 11,7 Hz); 129,2; 129,5; 130,8 (d, *J*_{P-C} = 8,7 Hz); 130,8 (d, *J*_{P-C} = 97,3 Hz); 131,7 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 131,7 (d, *J*_{P-C} = 3,3 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C} = 2,4 Hz); 132,6; 132,9 (d, *J*_{P-C} = 101,7 Hz); 140,9 (d, *J*_{P-C} = 8,3 Hz); 144,1; 143,8 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 618 (6) [M]⁺, 455 (18), 286 (34), 215 (30), 202 (100), 201 (79), 183 (28), 139 (30), 125 (42), 115 (59), 77 (43).

Composto 14c: 2-Difenilfosfinoil-3-(4-clorofenil)-5-fenil-3,4-di-hidro-2H-teluropirano

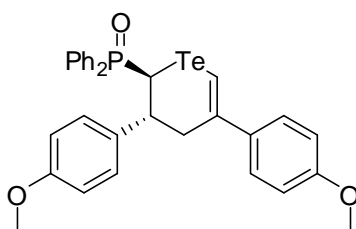
Rendimento: 57%. Ponto de fusão: 120°C d. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,90 (dd, $J = 6,9$ e $15,0$ Hz, 1H); 2,96 (dd, $J = 3,4$ e $15,0$ Hz, 1H); 3,36-3,45 (m, 1H); 4,64 (dd, $J = 1,9$ e $6,1$ Hz, 1H); 6,94 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,04-7,10 (m, 3H); 7,14 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,21 (s, 1H); 7,27-7,53 (m, 7H); 7,63-7,68 (m, 2H); 7,76-7,81 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 22,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 66,4$ Hz); 41,6; 44,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 4,6$ Hz); 102,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 1,4$ Hz); 126,8; 126,9; 127,3; 128,2; 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,5; 128,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,6$ Hz); 130,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,7$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,1$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 96,5$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,5$ Hz); 132,8; 133,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,9$ Hz); 141,5; 144,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 7,5$ Hz); 144,2 ppm. GC-MS: m/z (%) = 584 (9) $[\text{M}]^+$, 382 (13), 351 (21), 252 (51), 215 (30), 202 (100), 201 (84), 155 (24), 115 (71), 105 (24), 77 (53).

Composto 14d: 2-Difenilfosfinoil-3,5-(difenil)-3,4-di-hidro-2H-teluropirano

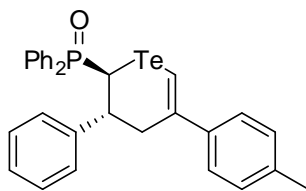
Rendimento: 63%. Ponto de fusão: 143°C d. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,86-3,06 (m, 2H); 3,32-3,48 (m, 1H); 4,67 (dd, $J = 1,7$ e $6,4$ Hz, 1H); 7,01-7,49 (m, 16H); 7,19 (s, 1H); 7,60-7,70 (m, 2H); 7,74-7,84 (m, 2H) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 22,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 66,3$ Hz); 41,7; 44,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 5,2$ Hz); 101,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 1,3$ Hz); 125,6; 126,7; 126,9; 127,3; 128,1; 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,4$ Hz); 128,4; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,6$ Hz); 130,7 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,7$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,8$ Hz); 131,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,9$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 96,6$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,6$ Hz); 133,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,9$ Hz); 143,0; 144,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 6,8$ Hz); 145,5 ppm. GC-MS: m/z (%) = 550 (10) $[\text{M}]^+$, 348 (18), 219 (50), 218 (100), 217 (35), 202 (62), 201 (68), 115 (99), 91 (55).

Composto 14e: 2-Difenilfosfinoil-3,5-ditolil-3,4-di-hidro-2*H*-teluropirano

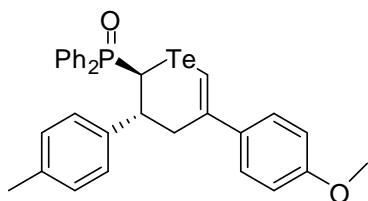
Rendimento: 60%. Ponto de fusão: 128°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,20 (s, 3H); 2,26 (s, 3H); 2,88 (dd, *J* = 7,7 e 15,1 Hz, 1H); 2,96-3,01 (m, 1H); 3,30-3,38 (m, 1H); 4,64 (dd, *J* = 1,8 e 6,8 Hz, 1H); 6,85 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 6,96 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 6,92 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,11 (s, 1H); 7,22-7,27 (m, 2H); 7,33-7,50 (m, 4H); 7,60-7,65 (m, 2H); 7,75-7,80 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 20,9; 20,9; 22,9 (d, *J*_{P-C} = 66,5 Hz); 41,3; 44,1 (d, *J*_{P-C} = 5,5 Hz); 99,7 (d, *J*_{P-C} = 1,1 Hz); 125,5; 127,3; 128,2 (d, *J*_{P-C} = 11,4 Hz); 128,6 (d, *J*_{P-C} = 11,4 Hz); 128,8; 129,0; 130,7 (d, *J*_{P-C} = 8,6 Hz); 130,9 (d, *J*_{P-C} = 2,7 Hz); 131,3 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 131,7 (d, *J*_{P-C} = 96,4 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 2,7 Hz); 133,7 (d, *J*_{P-C} = 101,8 Hz); 136,1; 136,6; 140,4; 141,2 (d, *J*_{P-C} = 7,0 Hz); 145,5 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 578 (9) [M]⁺, 376 (16), 247 (39), 246 (100), 201 (45), 130 (29), 129 (44), 115 (37), 105 (38), 91 (25), 77 (26).

Composto 14f: 2-Difenilfosfinoil-3,5-bis(4-metoxifenil)-3,4-di-hidro-2*H*-teluropirano

Rendimento: 52%. Ponto de fusão: 126°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,87 (dd, *J* = 7,6 e 14,9 Hz, 1H); 2,96 (dd, *J* = 2,7 e 14,9 Hz, 1H); 3,30-3,38 (m, 1H); 3,70 (s, 3H); 3,74 (s, 3H); 4,62 (dd, *J* = 1,5 e 6,9 Hz, 1H); 6,60 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 6,73 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,02 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,05 (s, 1H); 7,24-7,53 (m, 6H); 7,60-7,69 (m, 2H); 7,76-7,80 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 23,0 (d, *J*_{P-C} = 66,5 Hz); 41,0; 44,5 (d, *J*_{P-C} = 5,6 Hz); 55,1; 55,2; 98,6; 113,5; 113,8; 126,8; 128,2 (d, *J*_{P-C} = 11,5 Hz); 128,4; 128,6 (d, *J*_{P-C} = 11,6 Hz); 130,6 (d, *J*_{P-C} = 8,6 Hz); 131,1 (d, *J*_{P-C} = 2,4 Hz); 131,3 (d, *J*_{P-C} = 8,9 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 96,4 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 2,5 Hz); 133,7 (d, *J*_{P-C} = 101,8 Hz); 135,9; 136,4 (d, *J*_{P-C} = 6,6 Hz); 145,2; 158,2; 158,7 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 610 (7) [M]⁺, 408 (22), 406 (20), 278 (100), 202 (17), 201 (33), 146 (44), 121 (36), 77 (25). HRMS: *m/z* calculada para C₃₁H₂₉O₃PTe: 610,0917. Experimental: 610,1010.

Composto 14g: 2-Difenilfosfinoil-5-*p*-tolil-3-fenil-3,4-di-hidro-2*H*-teluropirano

Rendimento: 51%. Ponto de fusão: 135°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,26 (s, 3H); 2,91 (dd, *J* = 7,4 e 14,9 Hz, 1H); 2,99 (dd, *J* = 2,5 e 14,9 Hz, 1H); 3,33-3,41 (m, 1H); 4,65 (dd, *J* = 1,8 e 6,5 Hz, 1H); 6,94 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,05-7,09 (m, 5H); 7,15 (s, 1H); 7,24-7,52 (m, 6H); 7,62-7,67 (m, 2H); 7,76-7,81 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 21,0; 22,7 (d, *J*_{P-C} = 66,5 Hz); 41,7; 44,5 (d, *J*_{P-C} = 5,2 Hz); 100,0; 125,6; 126,7; 127,4; 128,3 (d, *J*_{P-C} = 11,6 Hz); 128,4; 128,6 (d, *J*_{P-C} = 11,5 Hz); 128,8; 130,7 (d, *J*_{P-C} = 8,6 Hz); 131,3 (d, *J*_{P-C} = 8,9 Hz); 131,5 (d, *J*_{P-C} = 95,5 Hz); 131,9 (d, *J*_{P-C} = 2,4 Hz); 133,5 (d, *J*_{P-C} = 102,0 Hz); 136,7; 140,2; 144,3 (d, *J*_{P-C} = 6,8 Hz); 145,5 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 564 (8) [M]⁺, 362 (16), 233 (35), 232 (100), 201 (40), 130 (31), 129 (43), 115 (38), 91 (26). Análise Elementar calculada para C₃₀H₂₇OPTe: C, 64,10; H, 4,84. Experimental: C, 63,95; H, 5,24.

Composto 14h: 2-Difenilfosfinoil-5-(4-metoxifenil)-3-*p*-tolil-3,4-di-hidro-2*H*-teluropirano

Rendimento: 72%. Ponto de fusão: 123°C d. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,20 (s, 3H); 2,87 (dd, *J* = 7,5 e 15,0 Hz, 1H); 2,99 (dd, *J* = 2,6 e 15,0 Hz, 1H); 3,25-3,41 (m, 1H); 3,73 (s, 3H); 4,65 (dd, *J* = 1,5 e 6,8 Hz, 1H); 6,72 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 6,85 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H); 6,97 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,02 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H); 7,05 (s, 1H); 7,21-7,48 (m, 6H); 7,60-7,69 (m, 2H); 7,73-7,80 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 20,8; 22,9 (d, *J*_{P-C} = 66,5 Hz); 41,3; 44,3 (d, *J*_{P-C} = 5,6 Hz); 55,1; 98,6 (d, *J*_{P-C} = 1,1 Hz); 113,4; 126,8; 127,2; 128,2 (d, *J*_{P-C} = 11,4 Hz); 128,6 (d, *J*_{P-C} = 11,6 Hz); 129,0; 130,7 (d, *J*_{P-C} = 8,6 Hz); 130,9 (d, *J*_{P-C} = 2,6 Hz); 131,3 (d, *J*_{P-C} = 8,8 Hz); 131,7 (d, *J*_{P-C} = 96,5 Hz); 131,8 (d, *J*_{P-C} = 2,5 Hz); 133,7 (d, *J*_{P-C} = 101,8 Hz); 135,8; 136,1; 141,2 (d, *J*_{P-C} = 6,7 Hz); 145,1; 158,6 ppm. GC-MS: *m/z* (%) = 594 (6) [M]⁺, 390 (14), 263 (36), 262 (100), 201 (43), 146 (31), 135 (32), 121 (19), 115 (21), 77 (46).

CONSIDERAÇÕES FINAIS E

CONCLUSÕES

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Ao realizar reações entre calcogenetos de bis[(difenilfosfinoil)metila] e aldeídos ou cetonas, para a síntese de calcogenetos bis-vinílicos simétricos, através da reação de Wittig-Horner, observou-se que havia formação de um intermediário. Esse intermediário foi isolado e identificado como sendo calcogeneto de vinil (difenilfosfinoil)metila. A partir disso, otimizou-se as condições reacionais resultando em uma nova metodologia para obtenção de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila através da reação de Wittig-Horner, em bons rendimentos. Desenvolveu-se também a síntese de calcogenetos bis-vinílicos não simétricos utilizando-se os calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila, onde obteve-se, em geral, ótimos rendimentos e alta diastereosseletividade.

O desenvolvimento da síntese de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila foi de fundamental importância, pois permitiu o surgimento de novas ideias e da realização de outros trabalhos relacionados que estão sendo desenvolvidos por outros alunos de pós-graduação.

Além disso, foi o desenvolvimento da síntese de calcogenetos de vinil (difenilfosfinoil)metila que nos direcionou para a síntese dos compostos heterocíclicos de seis membros de enxofre e telúrio. Já que nosso objetivo, quando realizou-se a reação entre sulfeto de bis[(difenilfosfinoil)metila] e cetonas α,β -insaturadas, era aumentar o escopo do trabalho. No entanto ao em vez de se obter novos sulfetos de vinil (difenilfosfinoil)metila, obteve-se 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos, através de uma reação sequencial (adição de Michael seguida por uma Wittig-Horner intramolecular) sem isolar intermediários. Tendo esses compostos identificados e a condição reacional que permitisse ótimos rendimentos expandiu o trabalho para a síntese de análogos de telúrio (compostos inéditos) e que foram obtidos em excelentes rendimentos considerando-se as peculiaridades deste átomo.

A mesma metodologia foi aplicada para a síntese de 2-difenilfosfinoil-3-(aril)-5-(estiril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e 8-(benzil)-3-difenilfosfinoil-4-(aril)-4,4a,5,6-tetra-hidro-3*H*-isotiocromenos em ótimos rendimentos.

Obtiveram-se ainda derivados de 3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos através da reação de Wittig-Horner entre 2-difenilfosfinoil-3,5-(diaril)-3,4-di-hidro-2*H*-tiopiranos e aldeídos aromáticos em bons rendimentos. No entanto esses compostos são instáveis e isomerizam facilmente em solução.

Por fim, convém destacar que os 3,4-di-hidro-2*H*-calcogenopiranos sintetizados nesse trabalho apresentam estruturas bastante interessantes para futuras avaliações toxicológicas e farmacológicas. Estudos nesse sentido já estão sendo realizados.

Durante o período de pós-graduação (mestrado e doutorado), os seguintes trabalhos foram publicados, envolvendo o uso de calcogenetos de (difenílfosfinoil)metila e calcogenetos de bis[(difenílfosfinoil)metila]:

1. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin R. C. Preparation and reactivity of Chalcogenyl phosphonates and phosphane oxides. *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 4935.
2. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. Synthesis of 2-diphenylphosphinoyl-3,5-(diaryl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans by the reaction of a bis[(diphenylphosphinoyl)methyl]sulfide with chalcones. *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 5782.
3. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin R. C., Braga, A. L. Stereoselective synthesis of alkynyl vinyl chalcogenides via Horner-Wittig reaction. *Synthesis*, **2009**, *3*, 469.
4. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. Synthesis of 2-diphenylphosphinoyl-3,5-(diaryl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans by reaction of chalcones with bis[(diphenylphosphinoyl)methyl]telluride. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 4563.
5. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Guadagnin R. C.; Kaufman, T. S. Synthesis of (diphenylphosphinoyl)methyl vinyl sulfides, symmetric and unsymmetric divinyl sulfides employing bis[(diphenylphosphinoyl)methyl]sulfide (Submetido).

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032; (b) Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, 1613; (c) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373; (d) Petraghani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897.
2. (a) Trost, B. M.; Lavoie, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075; (b) Trost, B. M. e Ornstein, P. L. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 748; (c) Takei, H.; Sugimura, H.; Miura, M.; Okamura, H. *Chem. Lett.* **1980**, 1209; (d) Okamura, H.; Miura, M.; Takei, H., *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 43; (e) Wenkert, E.; Ferreira, T. W.; Michelotti, E. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 637.
3. Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7674.
4. (a) Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 72; (b) Pyne, S. G.; Chapman, S. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1688.
5. (a) Takayama, H.; Hayashi, K.; Koizumi, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5509; (b) Solladie, G.; Monine, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6097; (c) Alonso, I.; Cid, M. B.; Carretero, C. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1193.
6. Morris, T. H.; Smith, E. H.; Walsh, R. *Chem. Commun.* **1987**, 964.
7. Magnus, P.; Quagliato, D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621.
8. Mizuno, H.; Domon, K.; Masuya, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2648.
9. (a) Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2818; (b) Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Navacchia, M. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6783; (c) Kondoh, A.; Takami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6468; (d) Carson, J. F.; Boggs, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 673; (e) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Srinivas, B.; Rao, K. R. *Synlett* **2006**, 3495.
10. (a) Kondo, T.; Mitsudo, T.-A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205; (b) Shoai, S.; Bichler, P.; Kang, B.; Buckley, H.; Love, J. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5778; (c) Silva, M. S.; Lara, R. G.; Marczewski, J. M.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1927; (d) Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y.; Timofeeva, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7252; (e) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Srinivas, B.; Rao, K. R. *Synlett* **2006**, 3495.

11. (a) Kabir, M. S.; Van Linn, M. L.; Monte, A.; Cook, J. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3363; (b) Yatsumonji, Y.; Okada, O.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9981; (c) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Mendes, S. R.; Braga, A. L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3787; (d) Prakash Reddy, V.; Swapna, K.; Vijay Kumar, A.; Rama Rao, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 293; (e) Zheng, Y.; Du, X.; Bao, W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1217.
12. (a) Woodland, C. A.; Crawley, G. C.; Hartley, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1227; (b) Cohen, T.; Ruffner, R. J.; Shull, D. W.; Fogel, E. R.; Falck, J. R. *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 737; (c) Sacasa, P. R.; Zayas, J.; Wu, S. F. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5424; (d) Bartels, B.; Hunter, R.; Simon, C. D. e Tomlinson, G. D., *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2985; (e) Denis, J. N.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 3407.
13. Alexakis, A.; Cahiez, G.; Normant, J. F.; Villieras, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 693.
14. Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, *172*, 309.
15. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; McKillop, A., Ed.; Elsevier: Oxford, **1996**, vol. 5.
16. (a) Rondeau, D.; Raoult, E.; Tallec, A.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Imberty, A.; Pradère, J. *P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2623; (b) Rondeau, D.; Raoult, E.; Tallec, A.; Pradere, J. *P. Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2185.
17. (a) Oh, K.; Kim, H. J.; Cardelli, F.; Bwititi, T.; Martynow, A. M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2432; (b) Minami, Y.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *Org. Lett.* **2008**, *12*, 2469; (c) Rosiak, A.; Christoffers, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5095; (d) Vedejs, E.; Galante, R. J.; Goekjian, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3613.
18. (a) Lawson, K. R.; McDonald, B. P.; Mills, O. S.; Steele, R. W.; Sutherland, J. K.; Wear, T. J.; Brewster, A.; Marsham, P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 663; (b) McDonald, B. P.; Steele, R.-W.; Sutherland, J. K.; Leslie, B. W.; Brewster, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 675; (c) Renslo, A. R.; Luehr, G. W.; Lam, S.; Westlund, N. E.; Gómez, M.; Hackbarth, C. J.; Patel, D. V.; Gordeev, M. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3475; (d) Al-Nakib, T.; Bezjak, V.; Meegan, M.; Chandy, R. *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 455; (e) Al-Nakib, T.; Bezjak, V.; Rashid, S.; Fullam, B.; Meegan, M. *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, *26*, 221; (f) van Vliet, L. A.; Rodenhuis, N.; Dijkstra, D.; Wikstrom, H.; Pugsley, T. A.; Serpa, K. A.; Meltzer, L. T.; Heffner,

T. G.; Wise, L. D.; Lajiness, M. E.; Huff, R. M.; Svensson, K.; Sundell, S.; Lundmark, M. J. *Med. Chem.* **2000**, *43*, 2871.

19. (a) Sadekov, I. D.; Minkin, V. I. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1995**, *63*, 1; (b) Irgolic, K. Y. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry* (ed. Klamann D.). 4. ed. Stuttgart: Georg Thieme, **1990**. vol. E12b; (c) Petraghani N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis (Best Synthetic Methods)*. London: Academic Press, **2007**.

20. (a) Sadekov, I. D.; Minkin, V. L.; Garnovskii, A. D. *Sulphur Rep.* **1985**, *4*, 63; (b) Doddi, G.; Ercolani, G. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1994**, *60*, 65; (c) Kuthan, J.; Sevek, P.; Bohm, S. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1994**, *59*, 180.

21. (a) Detty, M. R.; Fleming, J. C. *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 48; (b) Detty, M. R.; Fleming, J. C. U.S. Patent 5, 300, 385, **1994**; (c) Detty, M. R.; Thomas, H. T. U.S. Patent 4, 584, 258, **1986**; (d) Ogawa, Y. U.S. Patent 5, 572, 492, **1996**.

22. (a) Detty, M. R.; Gibson, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4086; (b) Detty, M. R. *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, *4*, 367; (c) Detty, M. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 702; (d) Detty, M. R.; Gibson, S. L. *Organometallics* **1992**, *11*, 2147.

23. (a) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1146; (b) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2123; (c) Detty, M. R.; Murray, B. J.; Perlstein, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 539; (d) Detty, M. R.; Hassett, J. W.; Murray, B. J.; Reynolds, G. A. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4853; (e) Le Costumer, G.; Mollier, Y. *Sulfur Rep.* **1993**, *15*, 67.

24. (a) Le Bihan, J.-Y.; Faux, N.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Le Poul, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5517; (b) Faux, N.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Le Poul, P.; Nakatani, K.; Ishow, E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4982.

25. Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.

26. Mukayama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3787.

27. Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5349.

28. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.

29. Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.

30. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.

31. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.

32. Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777.

33. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.

34. Brocksom, T. J.; Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. *Synthesis* **1975**, 396.
35. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chęczyńska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967.
36. Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 547.
37. Guadagnin, R. C.; *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2005**.
38. (a) Tietze, L. F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; (b) Denmark, S. E.; Thorarensen, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137; (c) Winkler J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167; (d) Parsons, J.; Penkett, C. S.; Shell, A. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195; (e) Wang, K. K.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207; (f) Padwa, A.; Weingarten M. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223; (g) Bunce, R. A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13103; (h) Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.
39. Fujimoto, T.; Takeuchi, Y.; Kai, K.; Hotei, Y.; Ohta, K.; Yamamoto, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1263.
40. Fujimoto, T.; Kodama, Y.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6627.
41. Kishimoto, N.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5988.
42. Fujimoto, T.; Uchiyama, Y.; Kodama, Y.; Ohta, K.; Yamamoto, I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7322.
43. Nagao, T.; Suenaga, T.; Ichihashi, T.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Kakehi, A.; Iriye, R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 890.
44. Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4147.
45. Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4151.
46. Saito, T.; Karakasa, T.; Fujii, H.; Furuno, E.; Suda, H.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1994**, 1359.
47. Saito, T.; Nagashima, M.; Karakasa, T.; Motoki, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1665.
48. Saito, T.; Fujii, H.; Hayashibe, S.; Matsushita, T.; Kato, H.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1897.
49. (a) Marchand, A.; Pradère, J.; Guingant, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1033; (b) Harrison-Marchand, A.; Collet, S.; Guingant, A.; Pradère, J.; Toupet, L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1827.

50. Bell, A. S.; Fishwick, C. W. G.; Reed, J. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3219.
51. Bell, A. S.; Fishwick, C. W. G.; Reed, J. E. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 123.
52. Al-Badri, H.; Collignon, N.; Maddaluno, J.; Masson, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3909.
53. Ohsugi, S.; Nishide, K.; Node, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1859.
54. Nishide, K.; Ohsugi, S.; Node, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 371.
55. Saito, T.; Suda, H.; Kawamura, M.; Nishimura, J.; Yamaya, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6035.
56. Saito, T.; Kawamura, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3231.
57. Journet, M.; Rouillard, A.; Cai, D.; Larsen, R. D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8630.
58. Morgan, G. T.; Burgess H. *J. Chem. Soc.* **1928**, 321.
59. Sadekov, I. D.; Maksirnenko, A. A.; Minkin, V. I. *Sulfur Rep.* **1990**, *9*, 359.
60. (a) Erker, G.; Hock, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 181; (b) Segi, M.; Koyama, T.; Takata, Y.; Nakajirna, T.; Suga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8749.
61. Baum, M.; Beck, J.; Haas, A.; Herrendorf, W.; Monsé, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 11.
62. Detty, M. R.; Murray, B. J.; Seidler M. D. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1968.
63. Wadsworth, D. H.; Geer, S. M.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3662.
64. Detty, M. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1122.
65. (a) Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5235; (b) Detty, M. R.; McKelvey J. M.; Luss, H. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1131.
66. Detty, M. R.; Luss, H. R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2250.
67. Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3845.
68. Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5920.
69. Wadsworth, D. H.; Detty, M. R.; Murray, B. J.; Weidner, C. H.; Haley, N.F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2676.
70. (a) Rohlik, Z.; Holzhauser, P.; Kotek J.; Rudovsky, J.; Nemeč, I.; Hermann, P.; Lukes, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2409; (b) Oliveira, G. M. *Quím. Nova* **2001**, *24*, 133.
71. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.
72. (a) Kolodiazhnyi, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*. Toronto: Wiley-VCH, **1999**; (b) Cadogan, J. I. G. *Organophosphorus Reagents in*

Organic Synthesis. London: Academic Press INC, **1979**; (c) Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier, **2005**.

73. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5782.

74. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Bassaco, M. M.; Kaufman, T. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4563.

75. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Pergamon Press, 4. ed, **1996**.

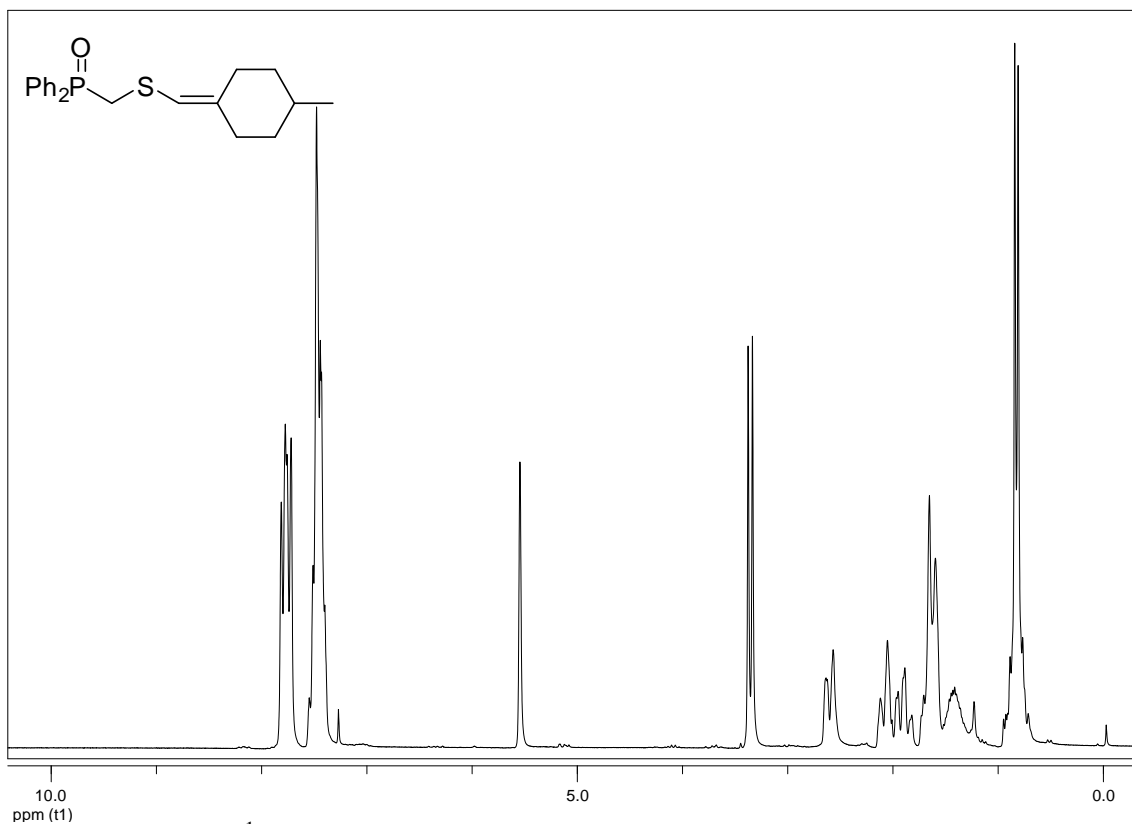
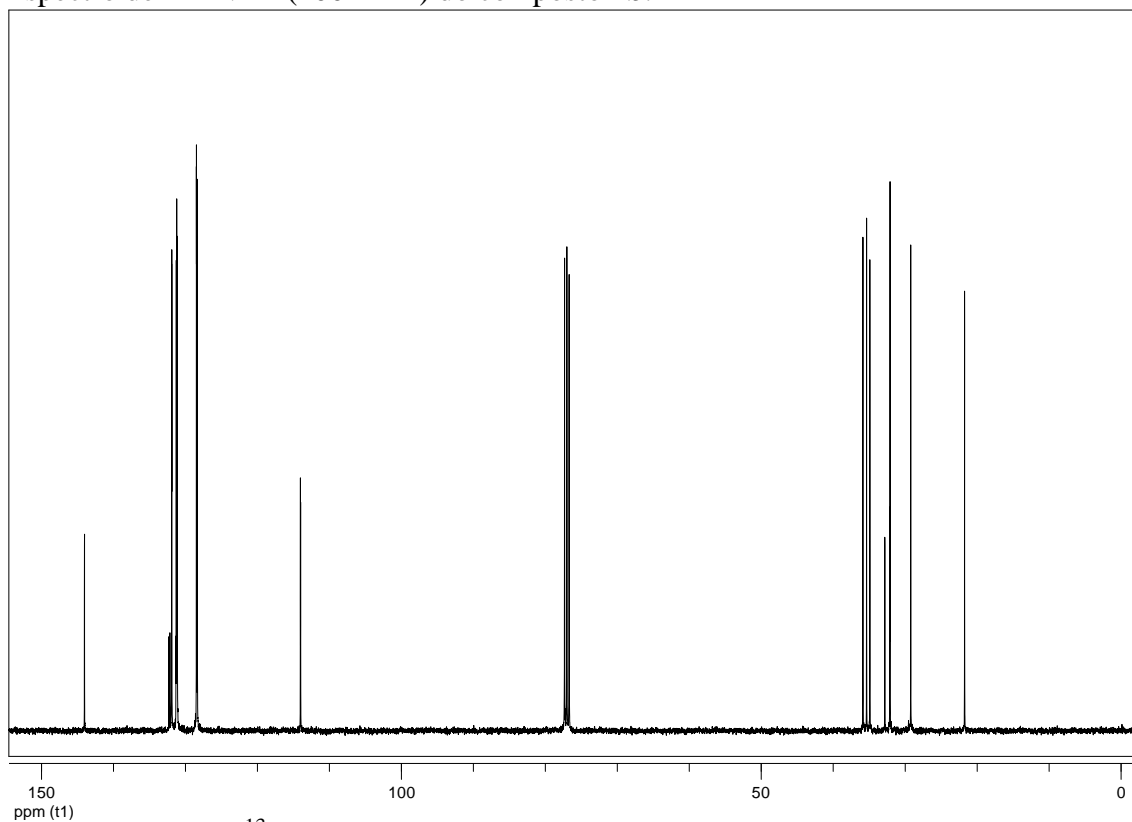
76. Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *20*, 724.

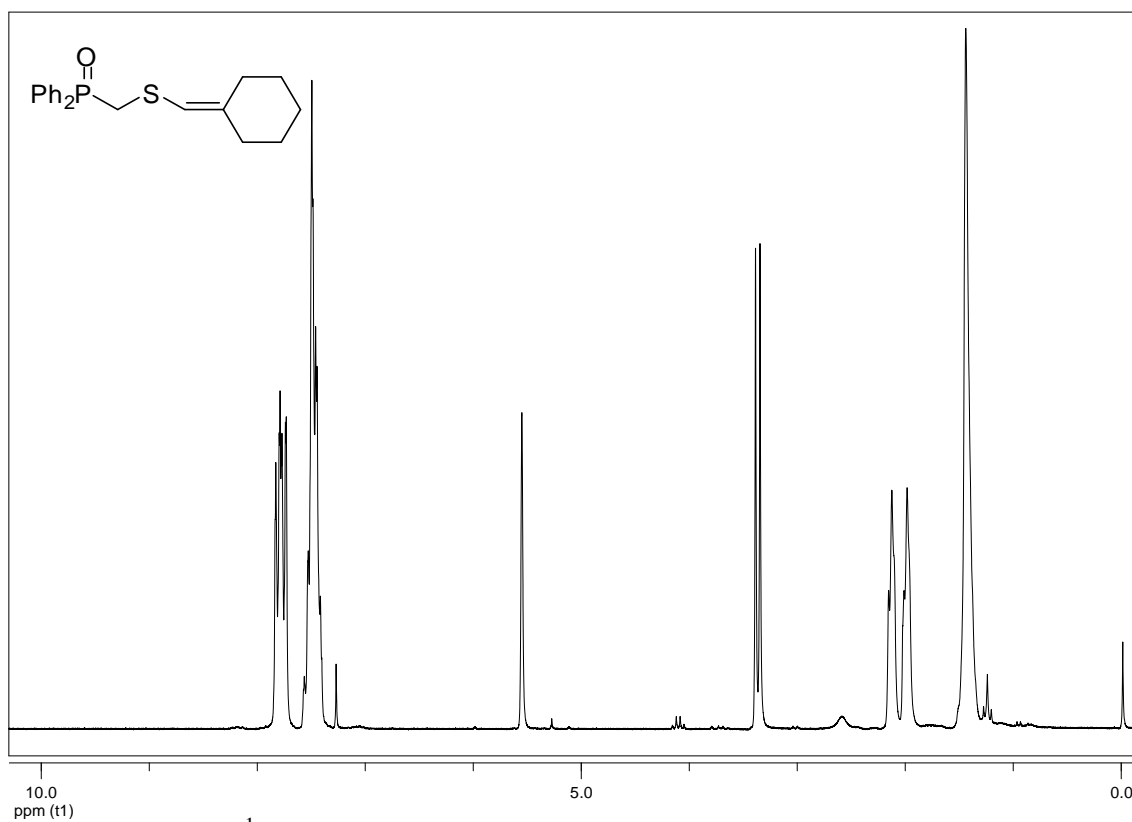
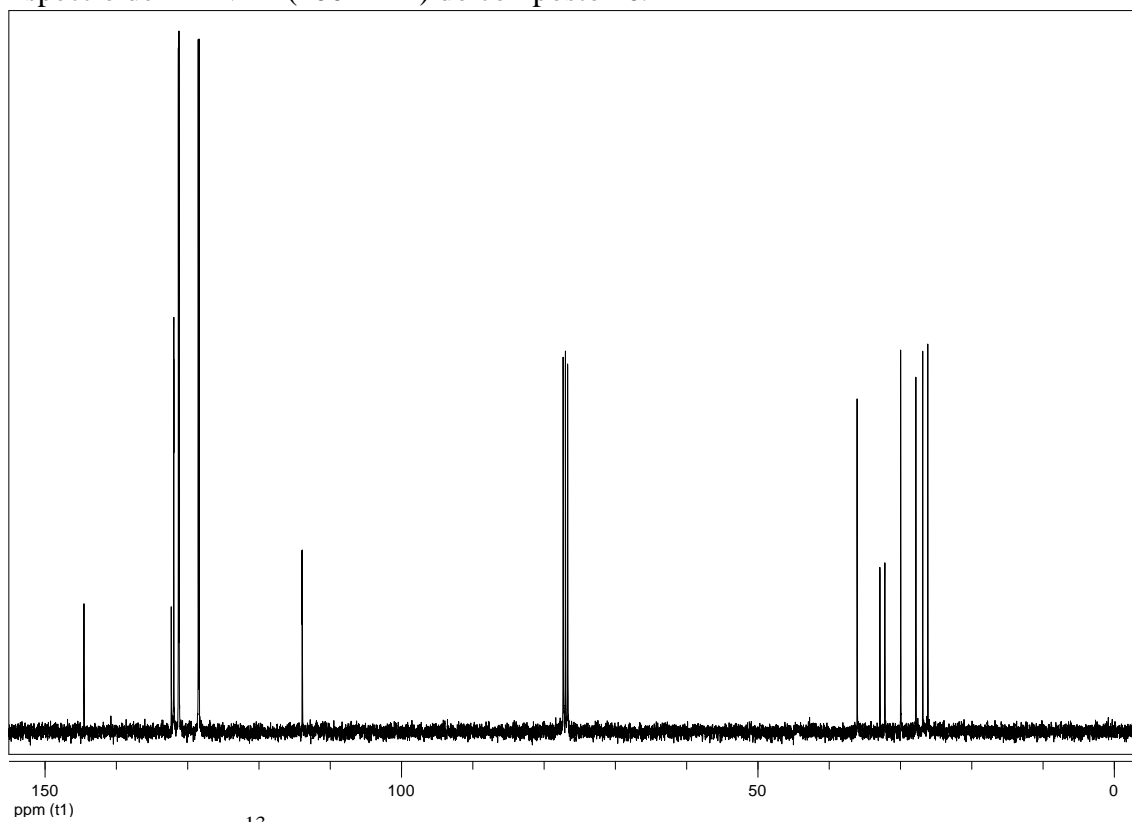
77. Wegener, W. Z. *Chem.* **1971**, *11*, 262.

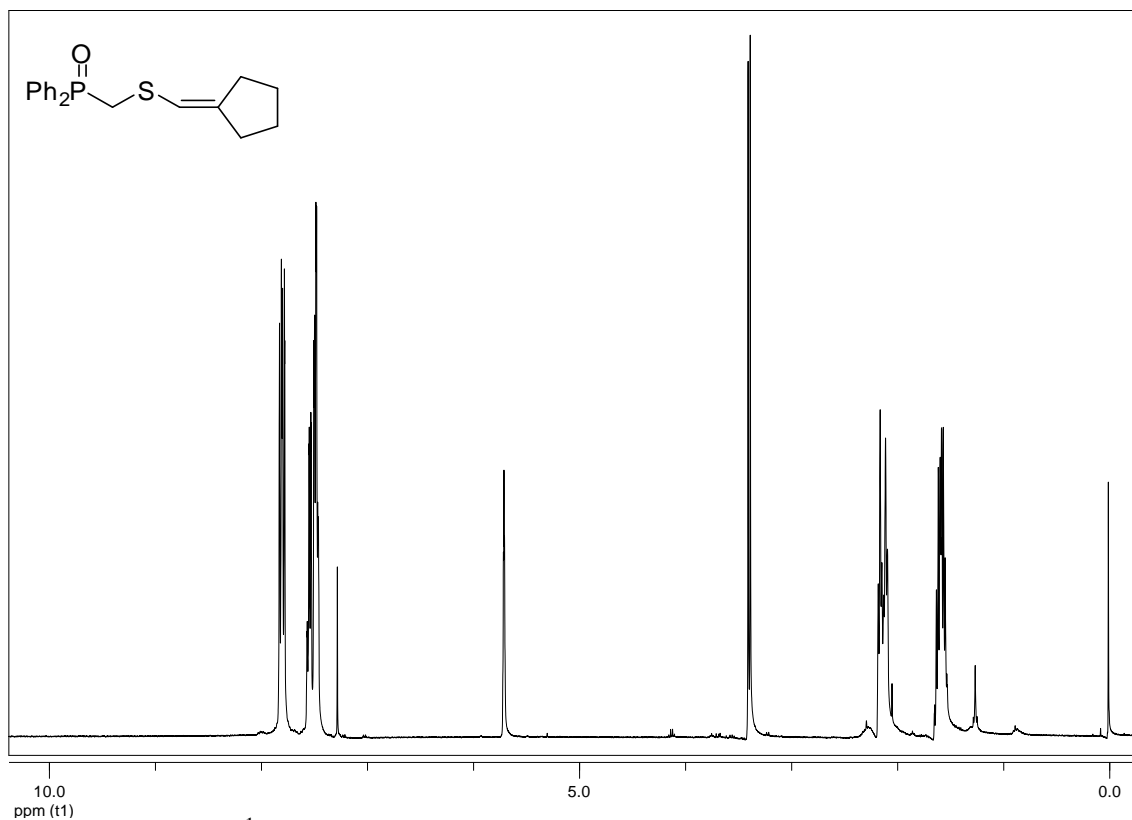
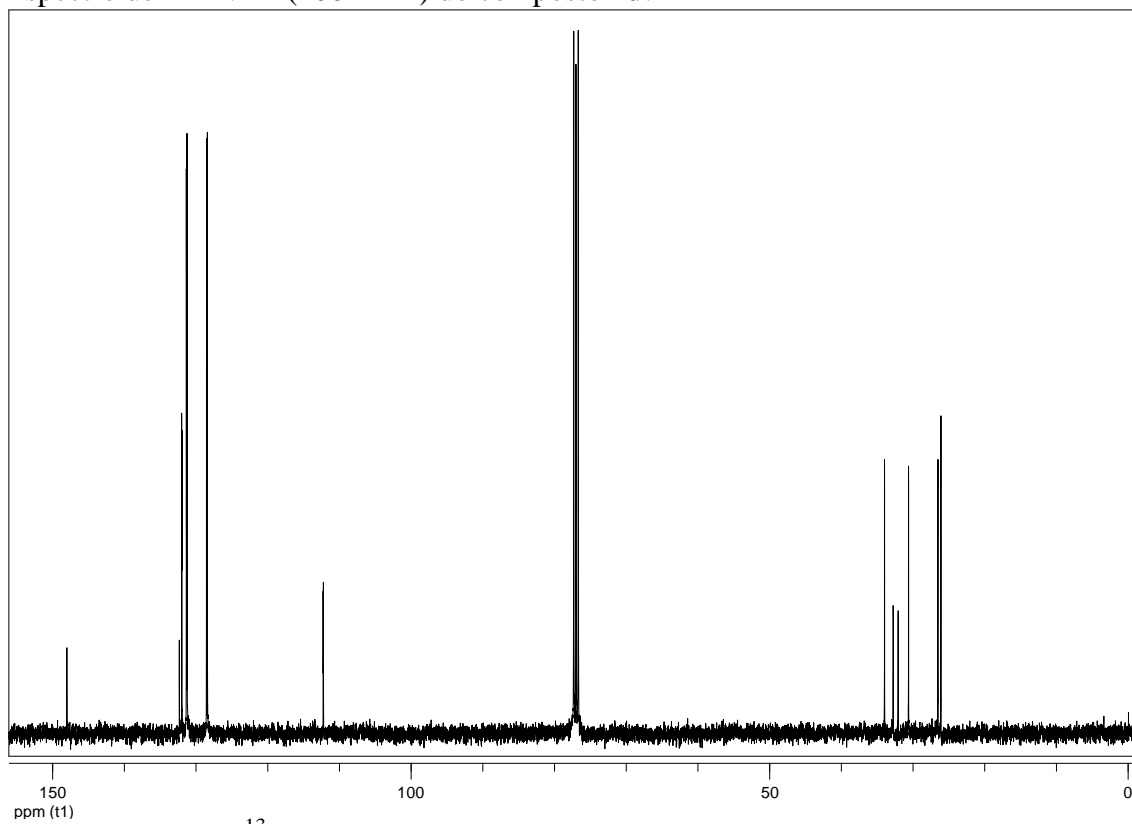
78. Petragani, N. *Tellurium in Organic Synthesis (Best Synthetic Methods)*. London: Academic Press, **1994**.

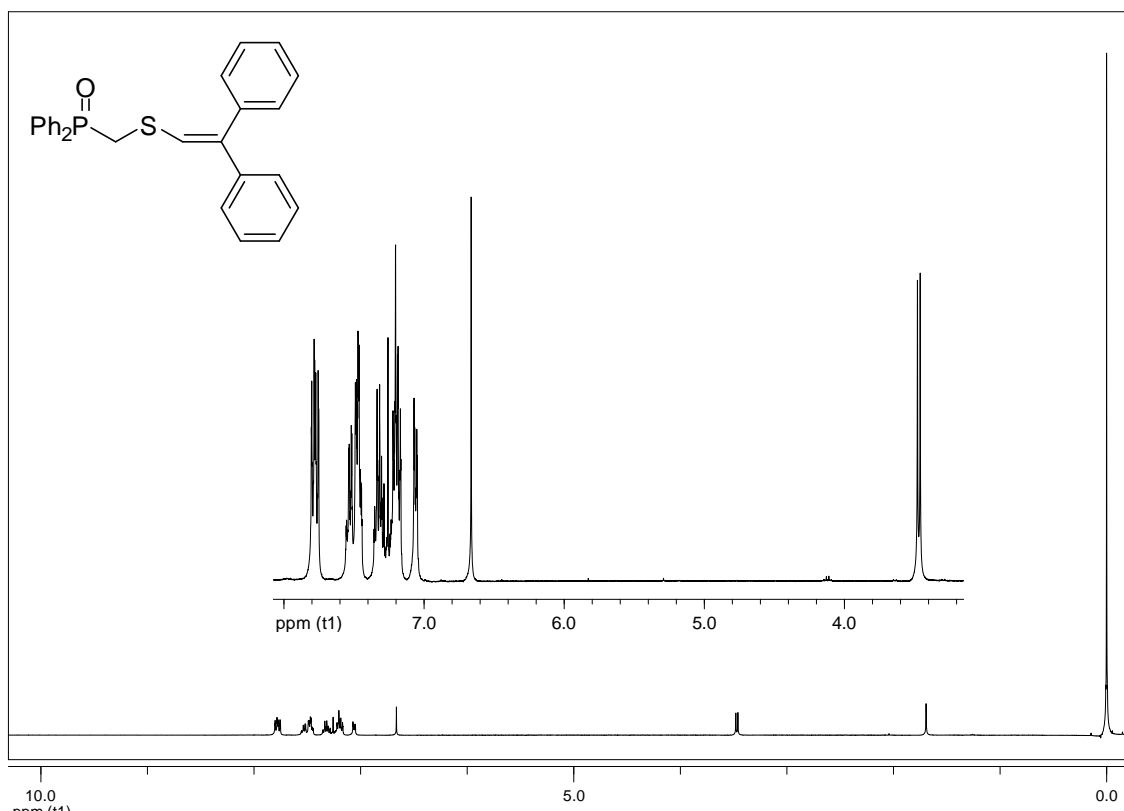
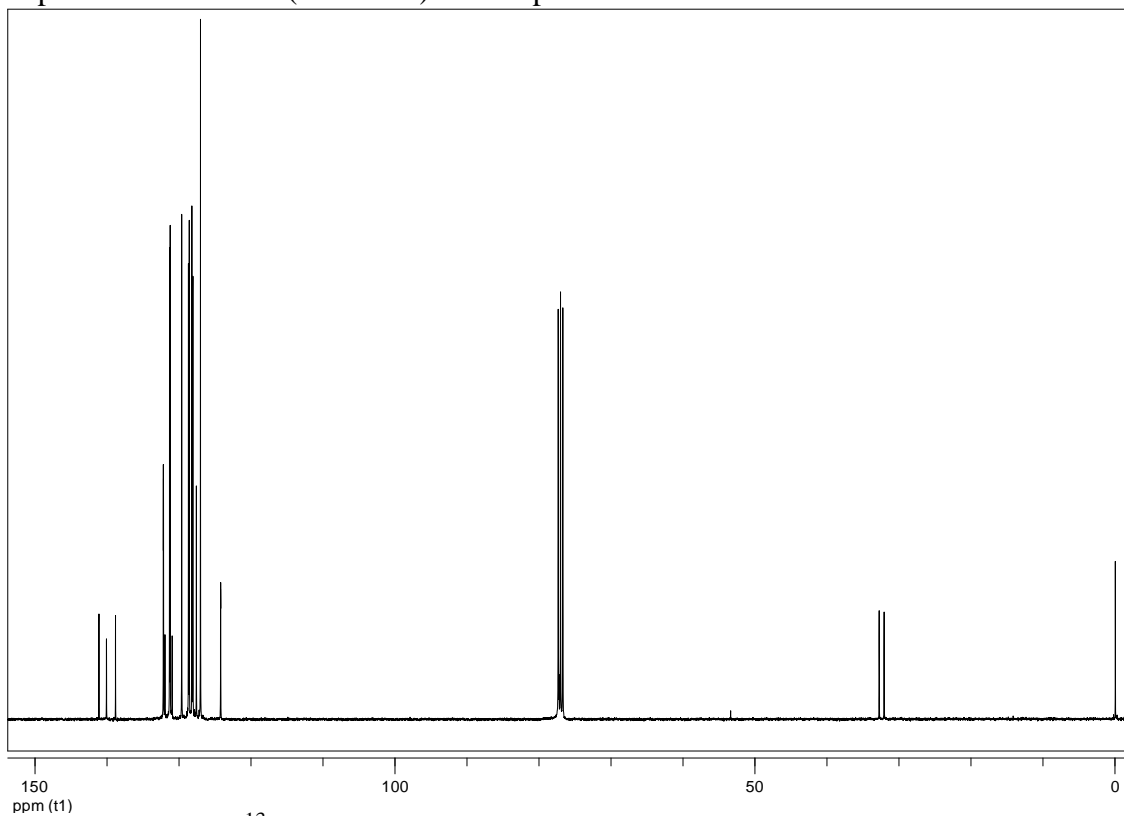
ANEXO I

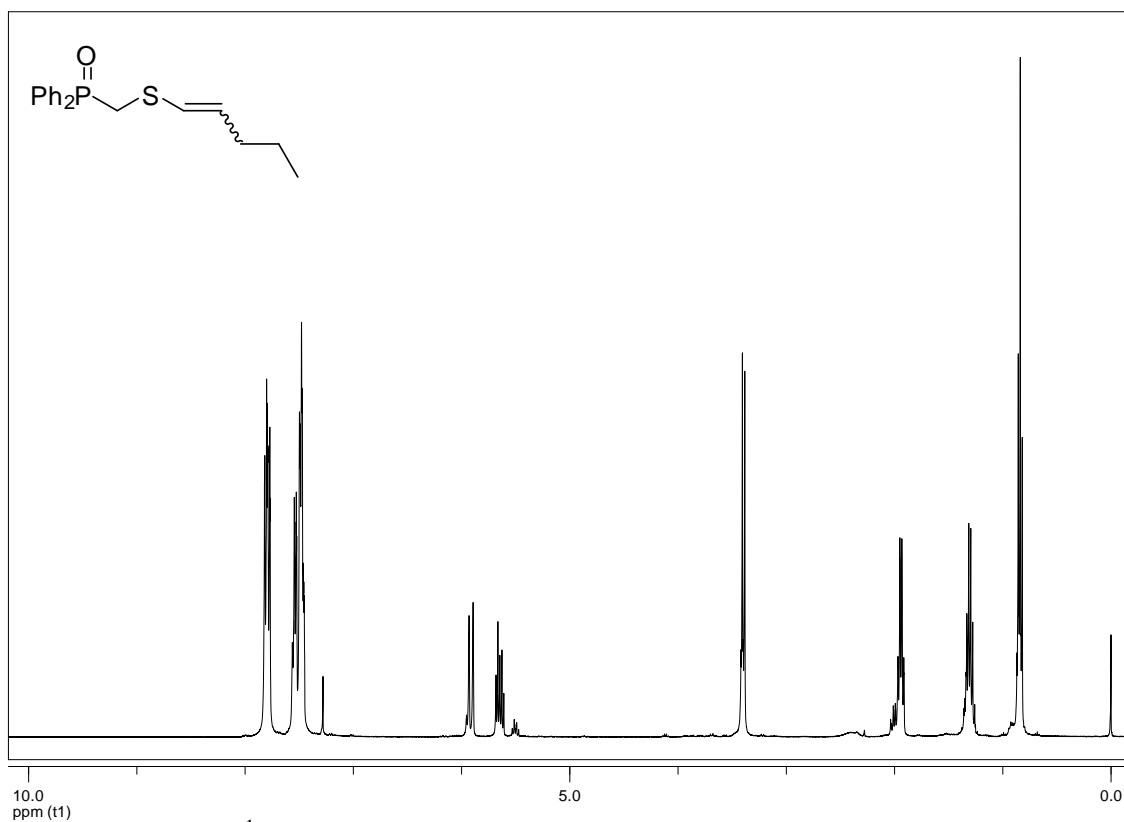
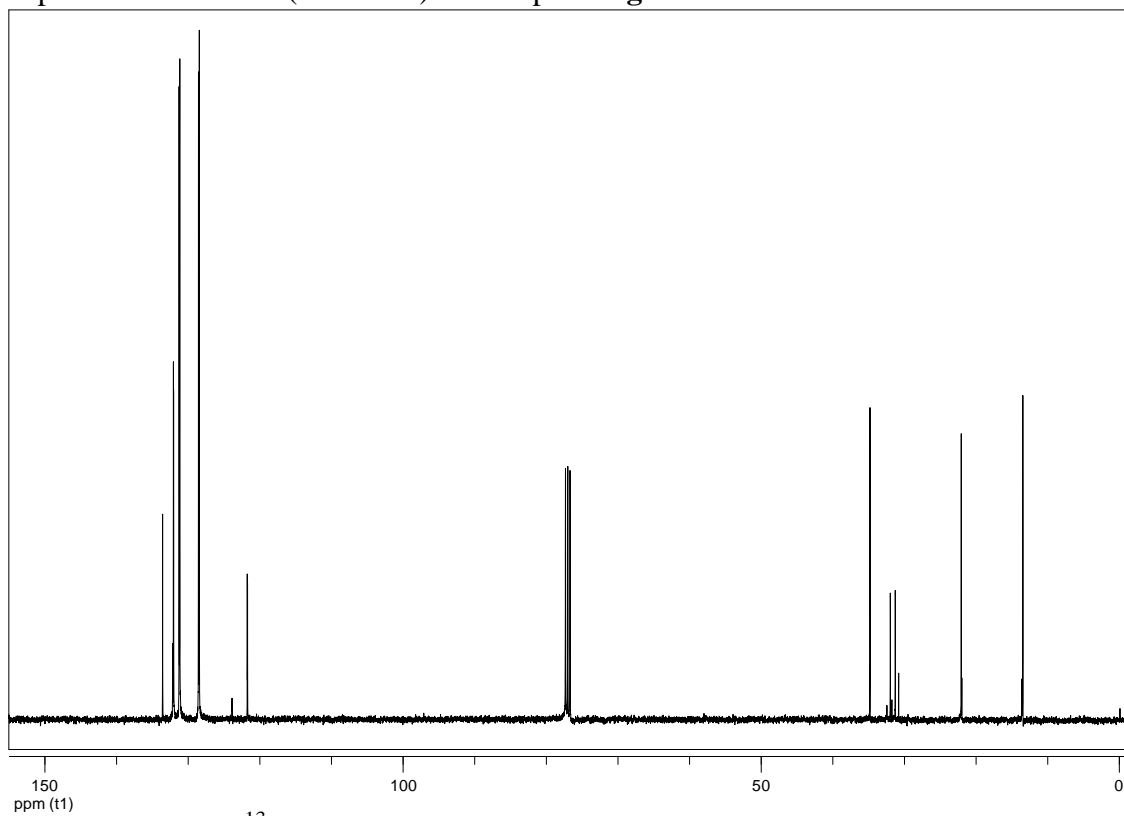
ESPECTROS SELECCIONADOS

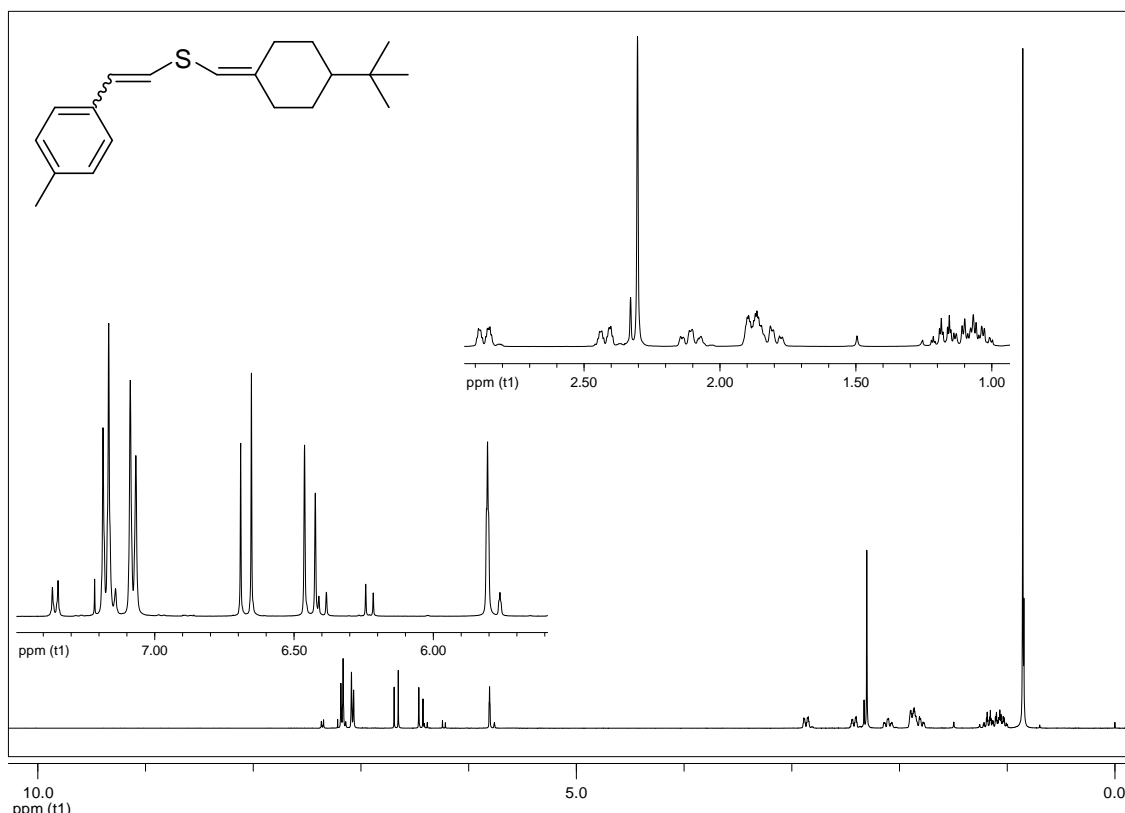
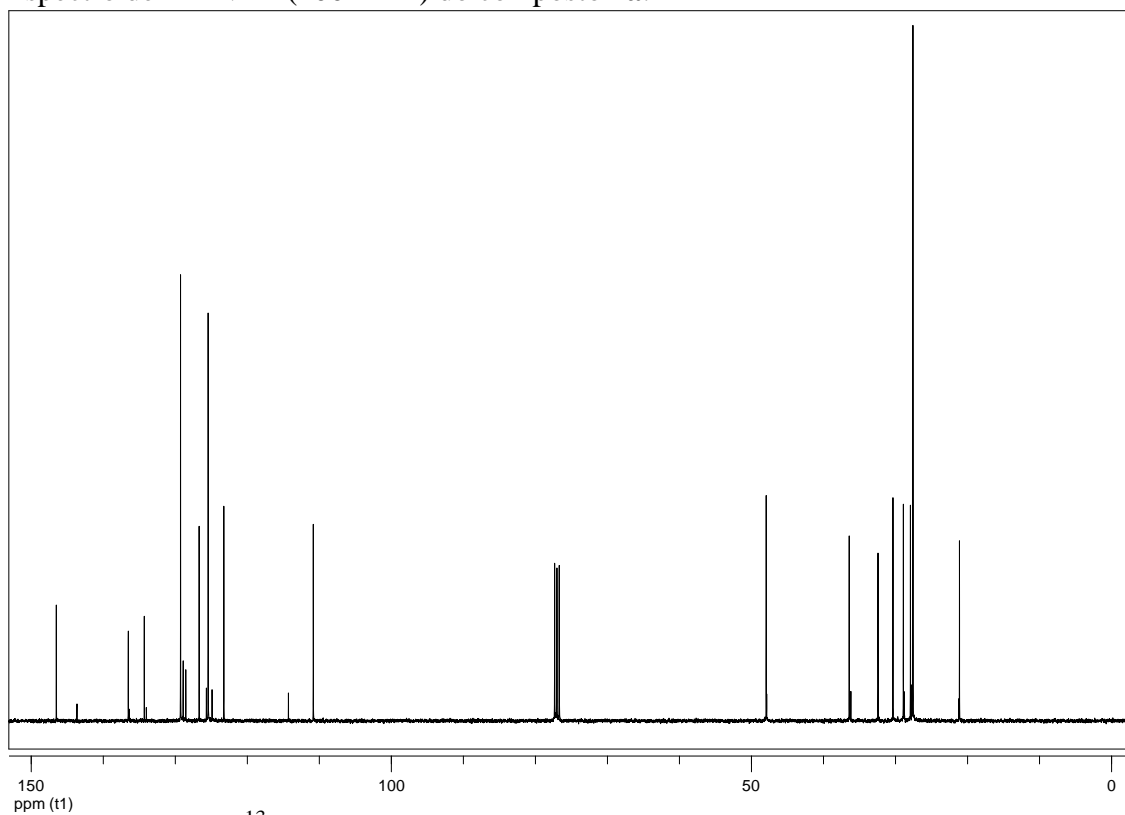
Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **4b**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **4b**.

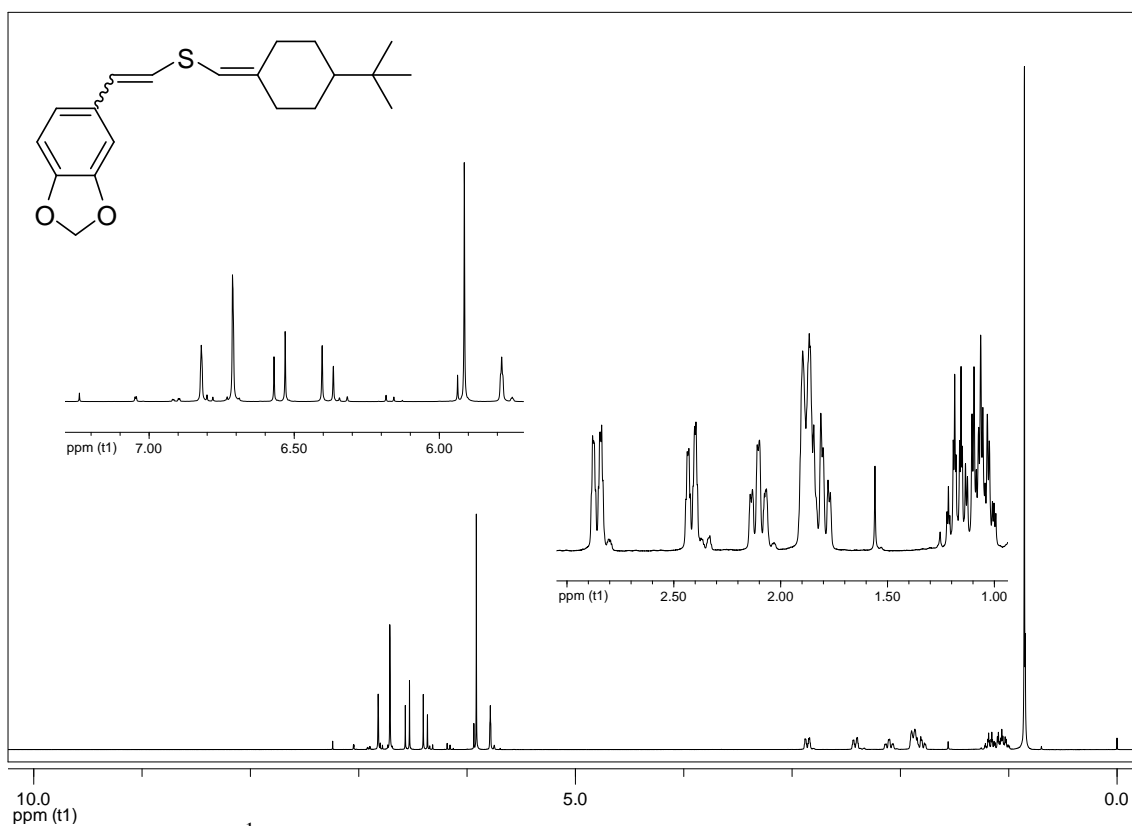
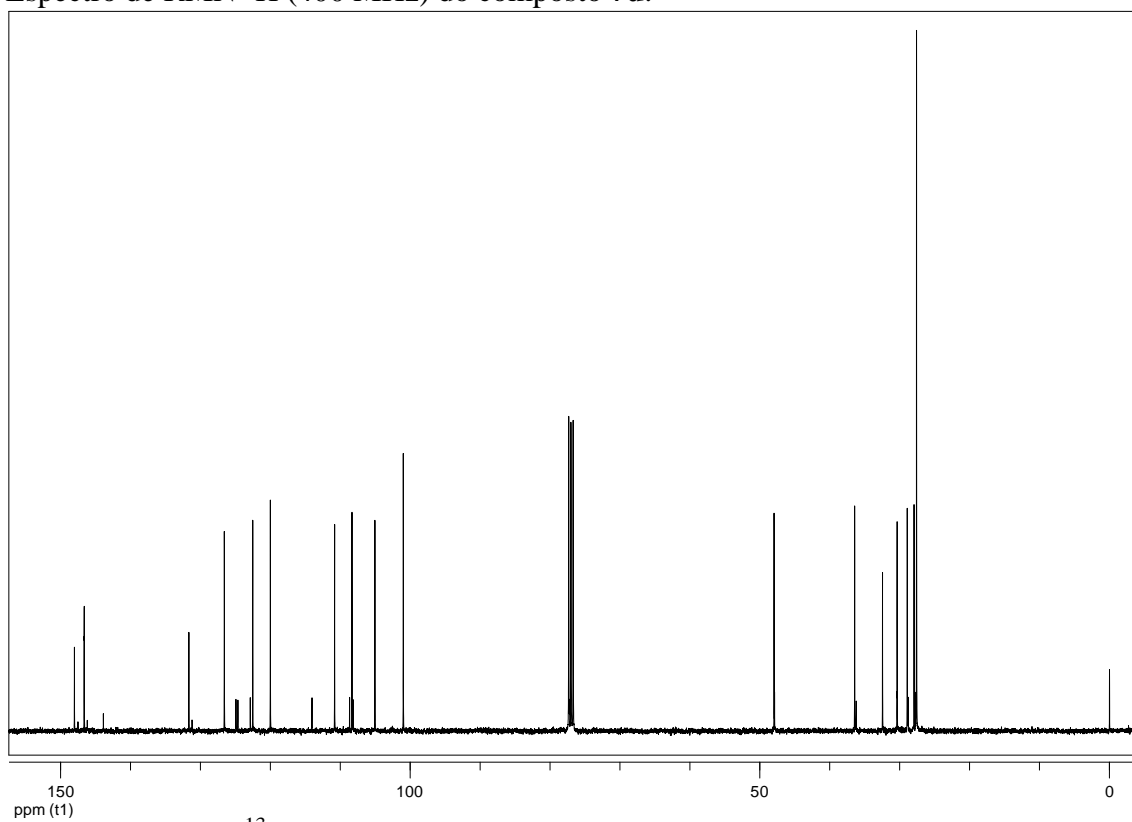
Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **4c**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **4c**.

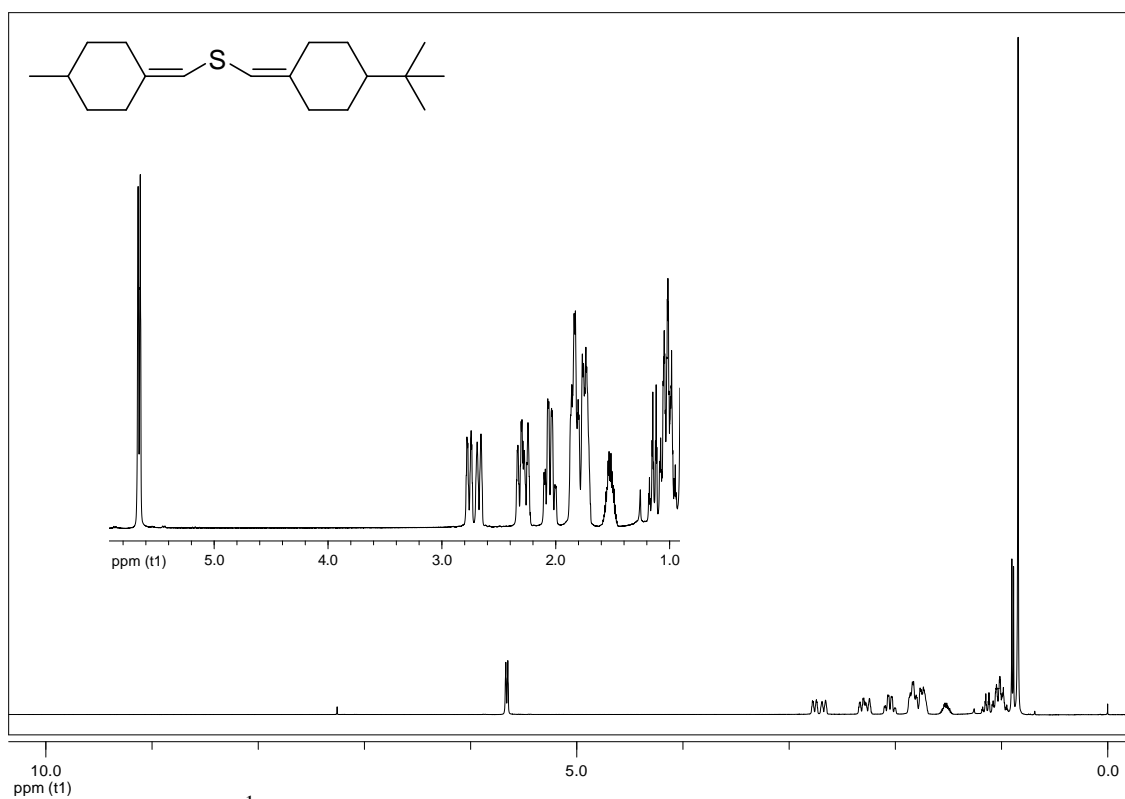
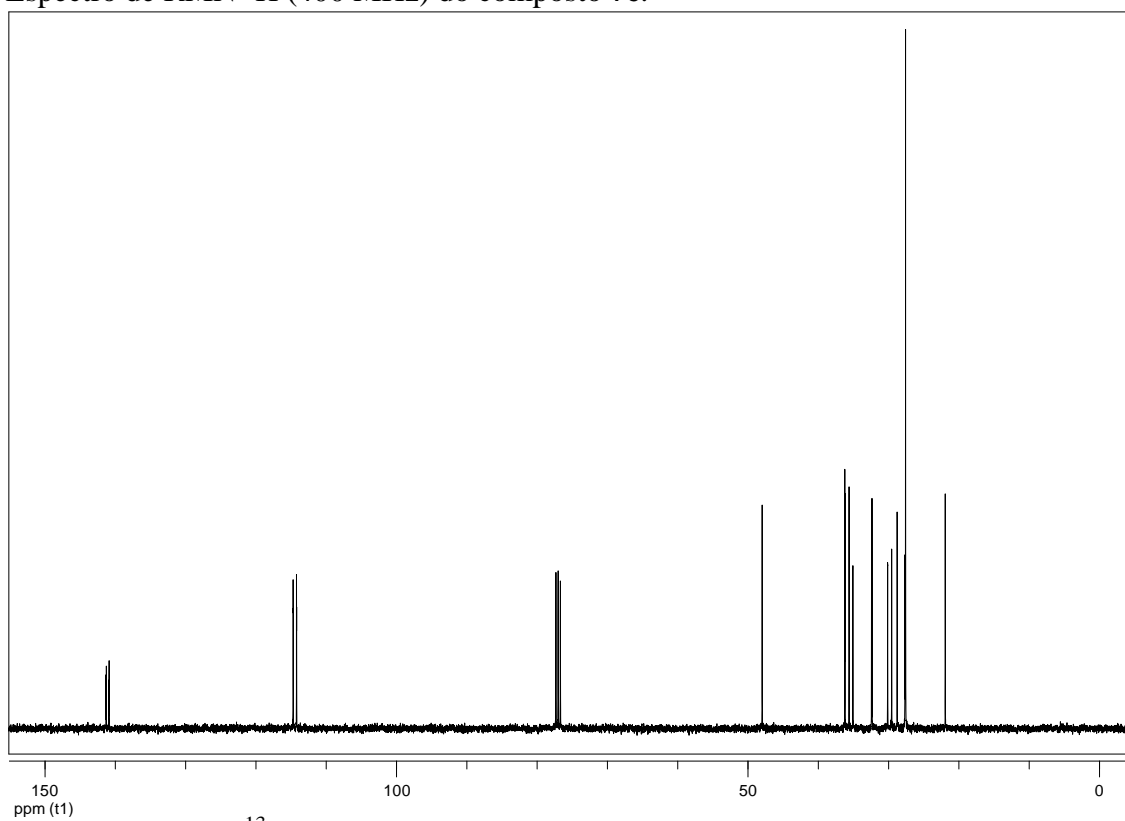
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **4d**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **4d**.

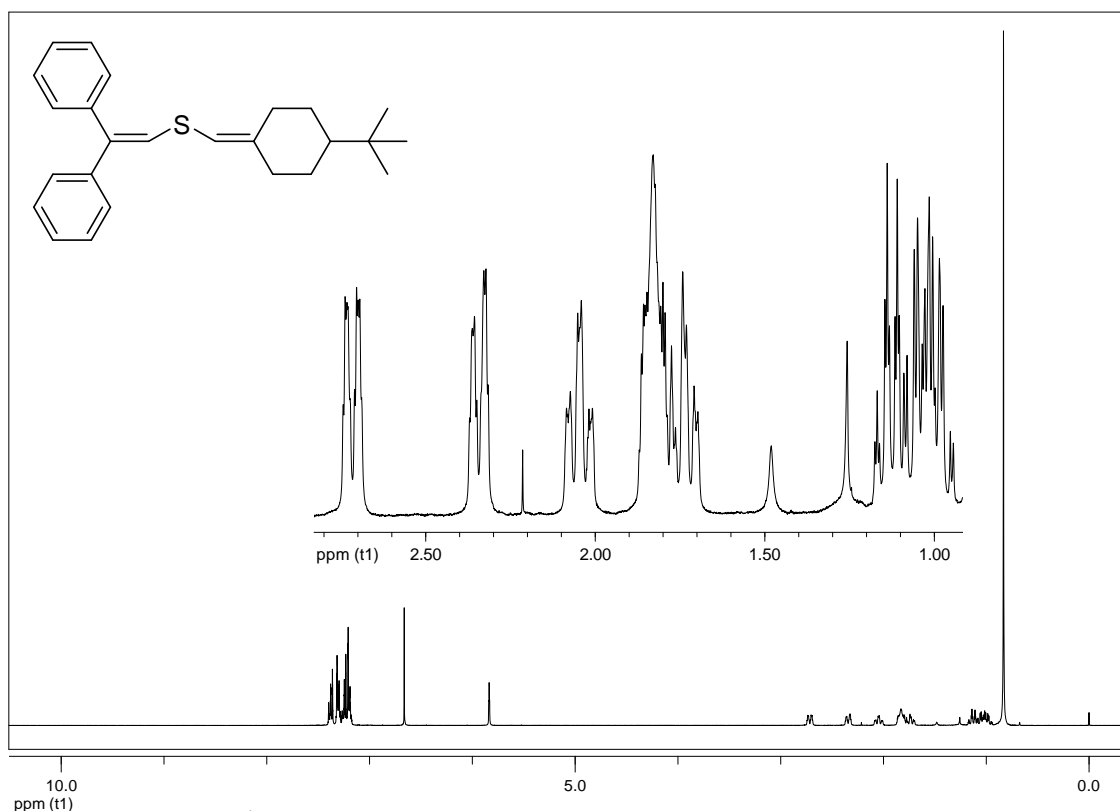
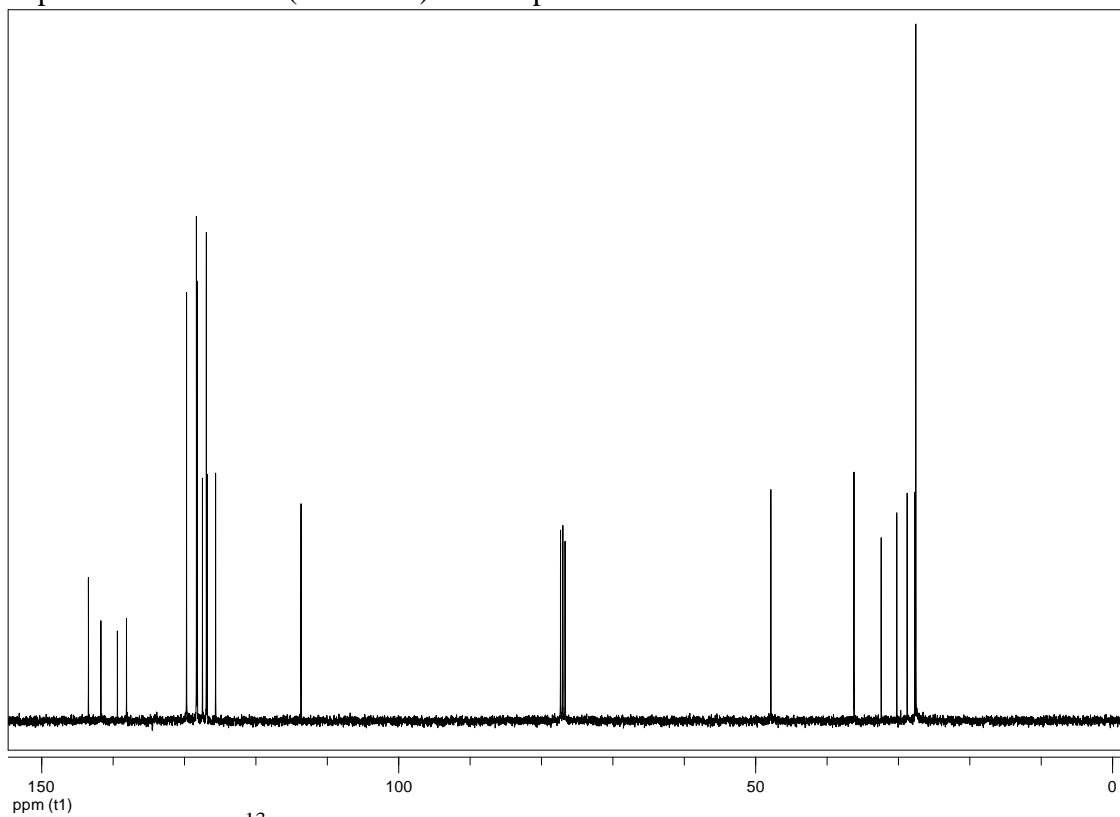
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **4f**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **4f**.

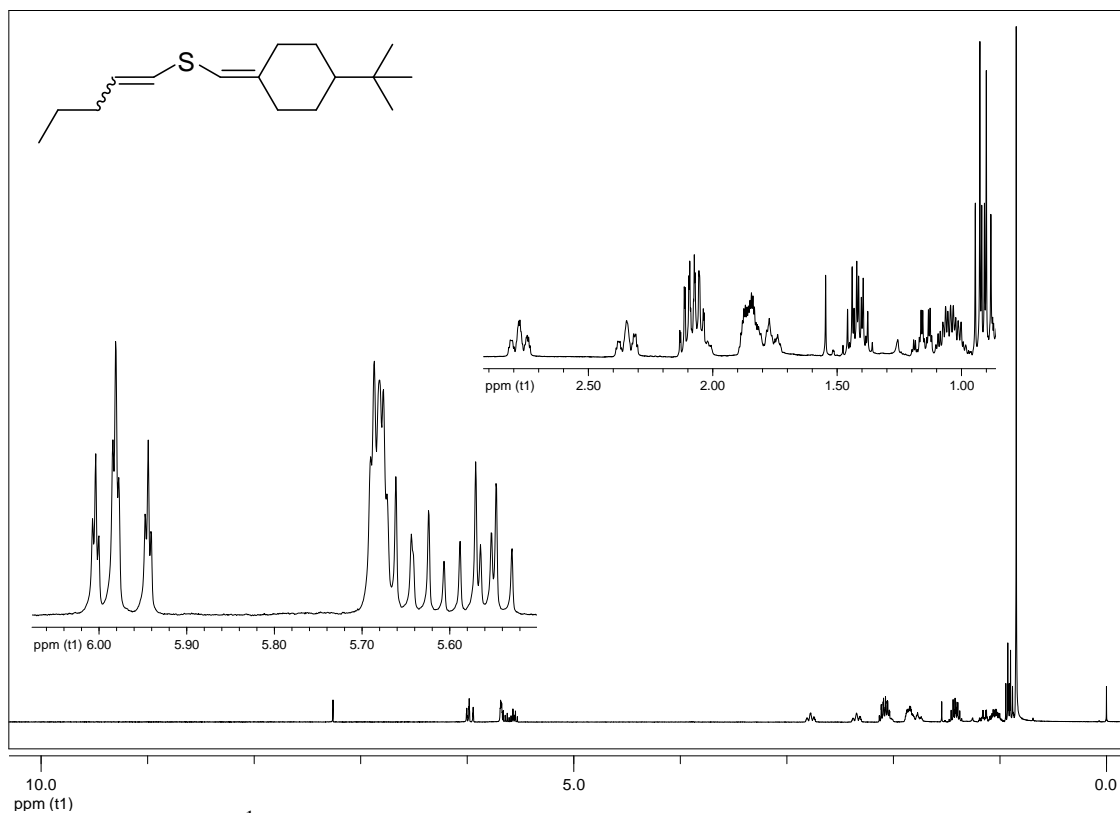
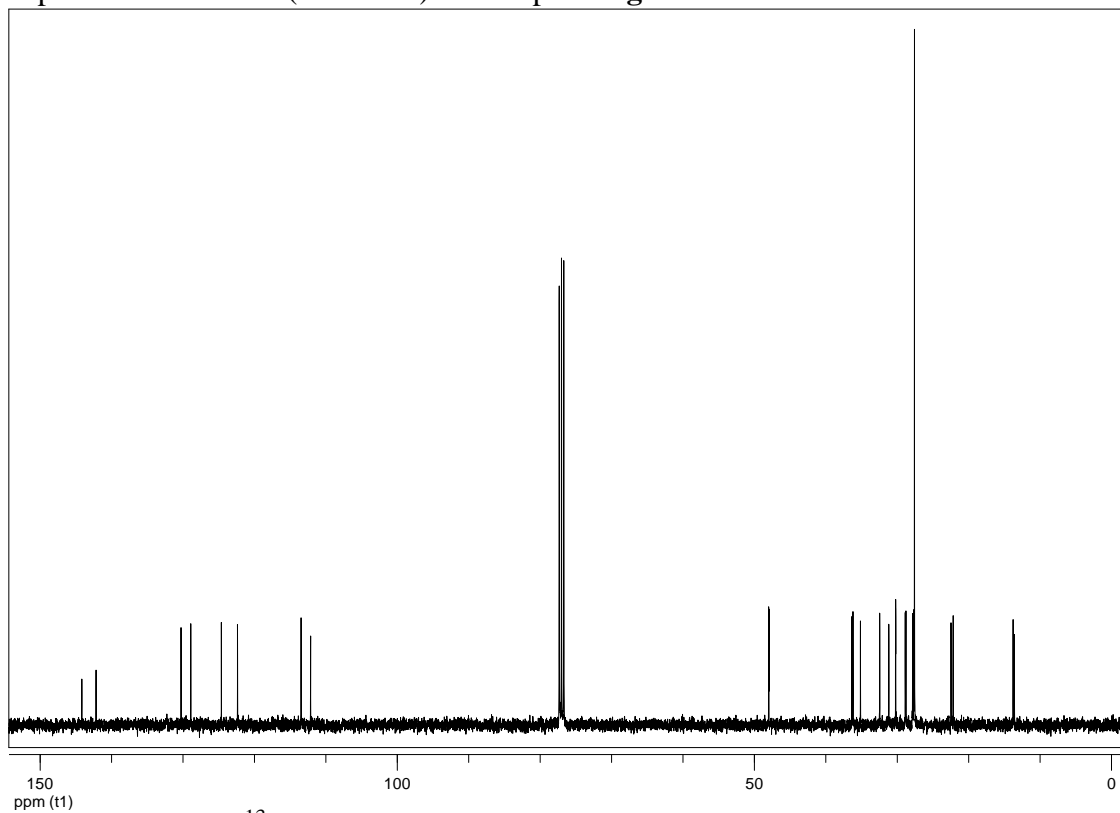
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **4g**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **4g**.

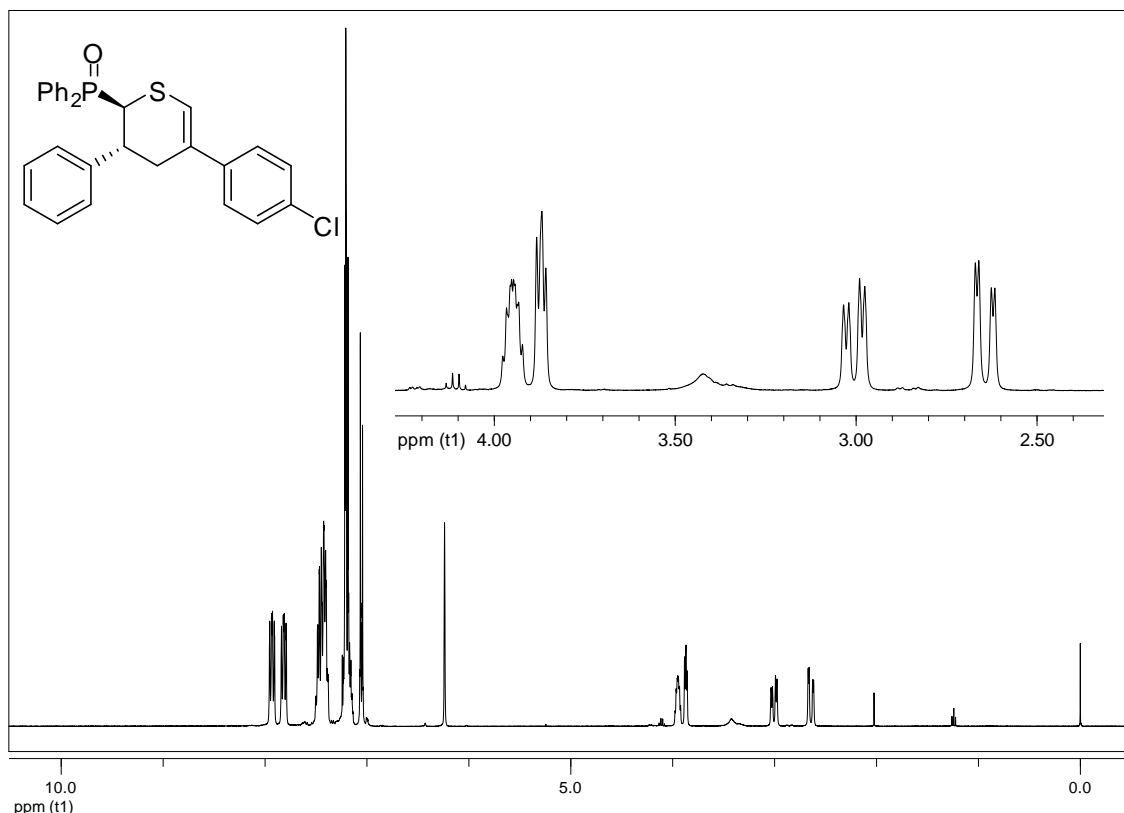
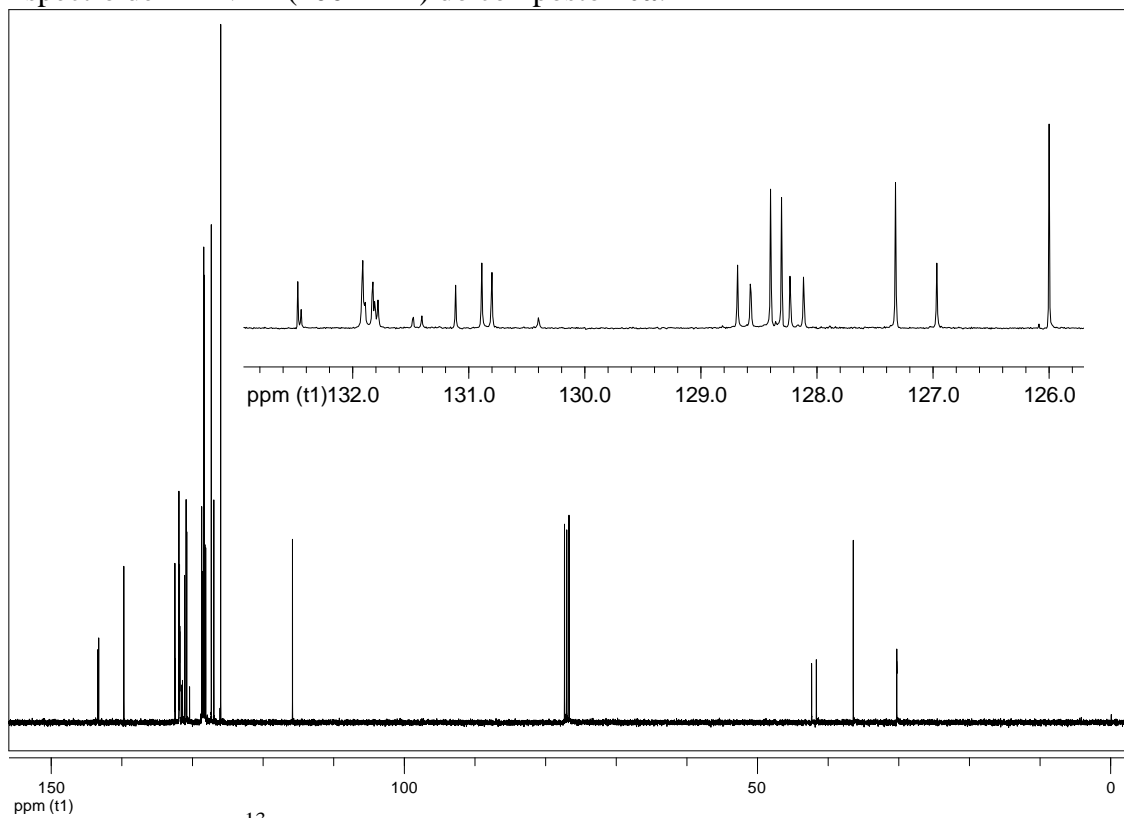
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7a**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7a**.

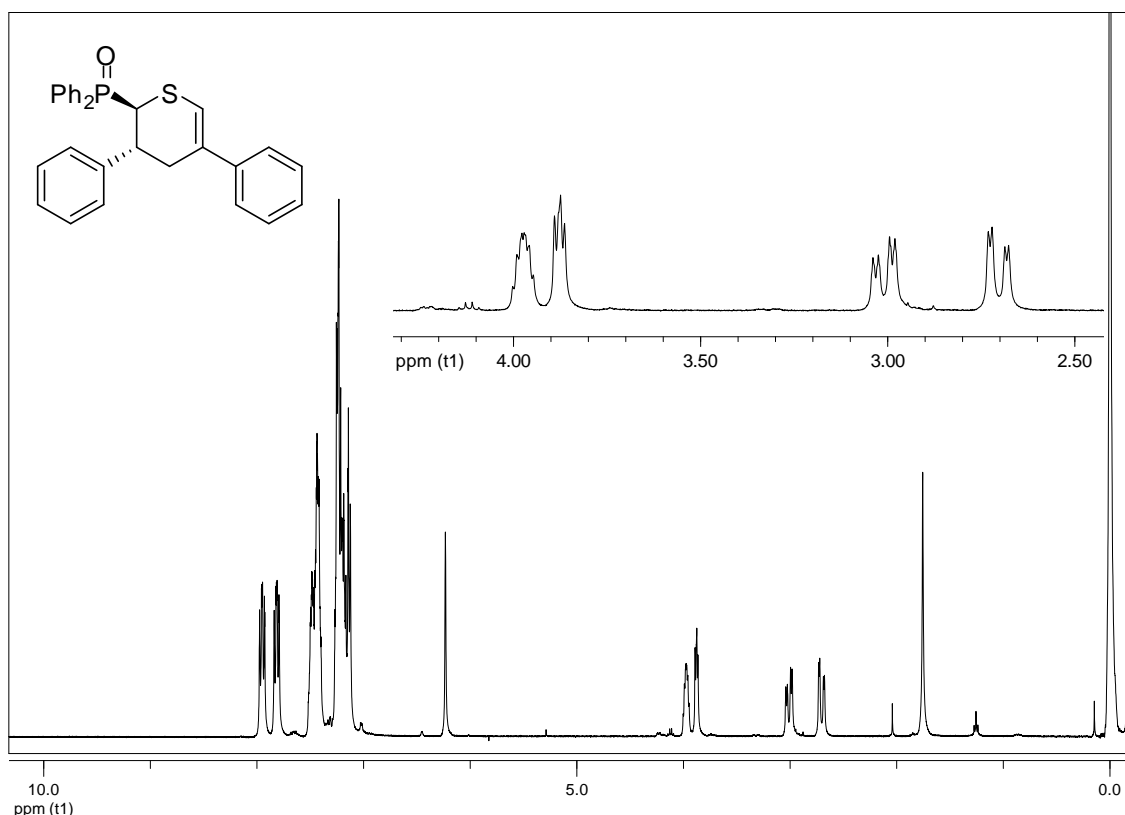
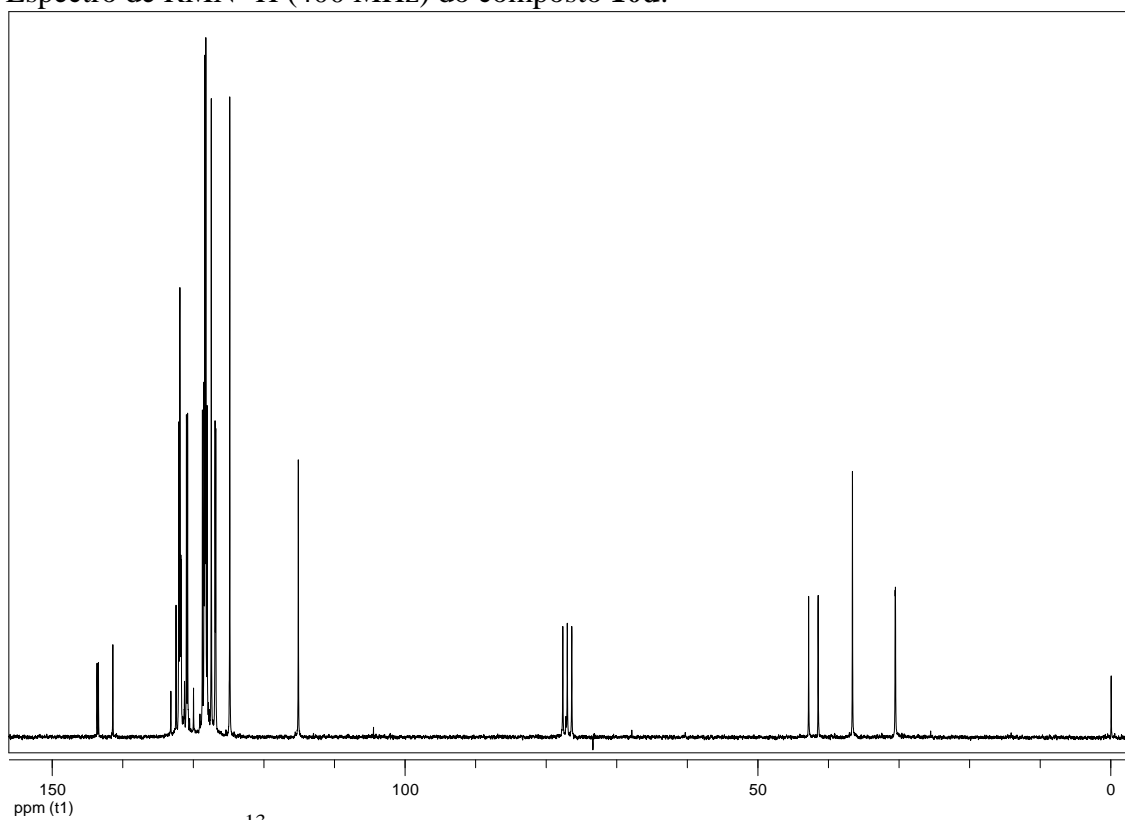
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7d**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7d**.

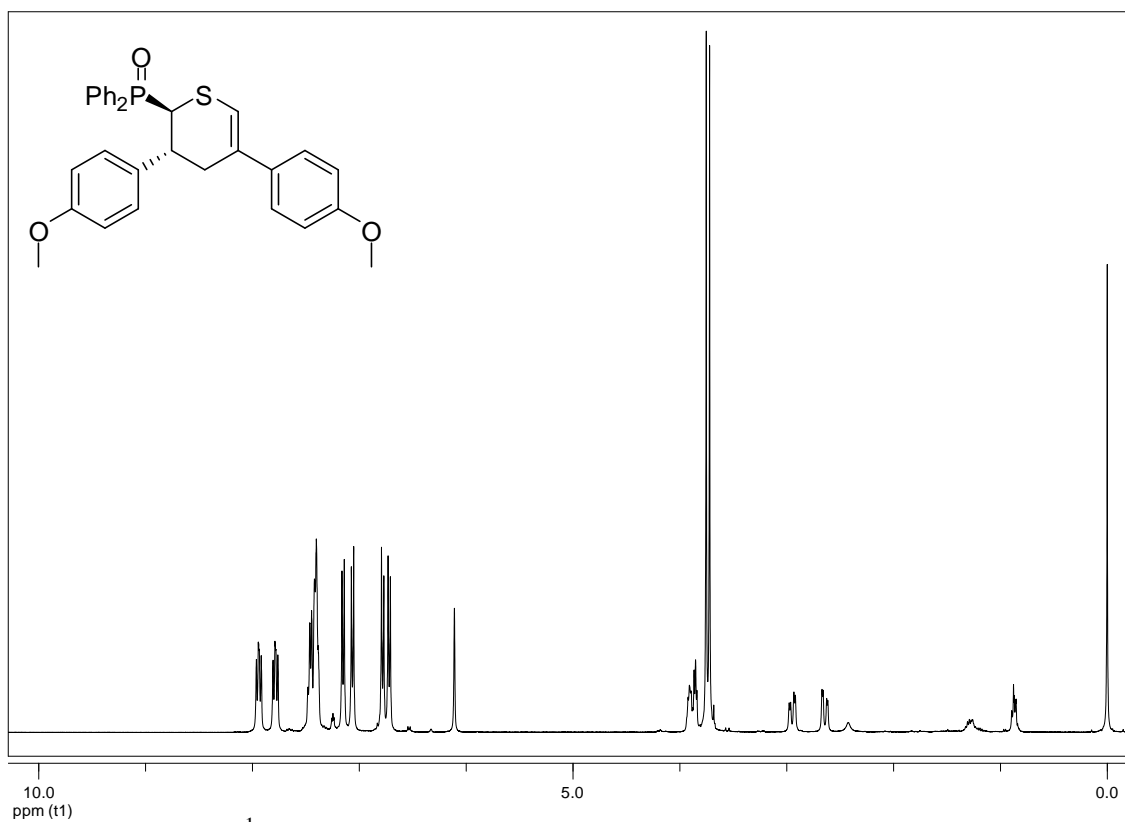
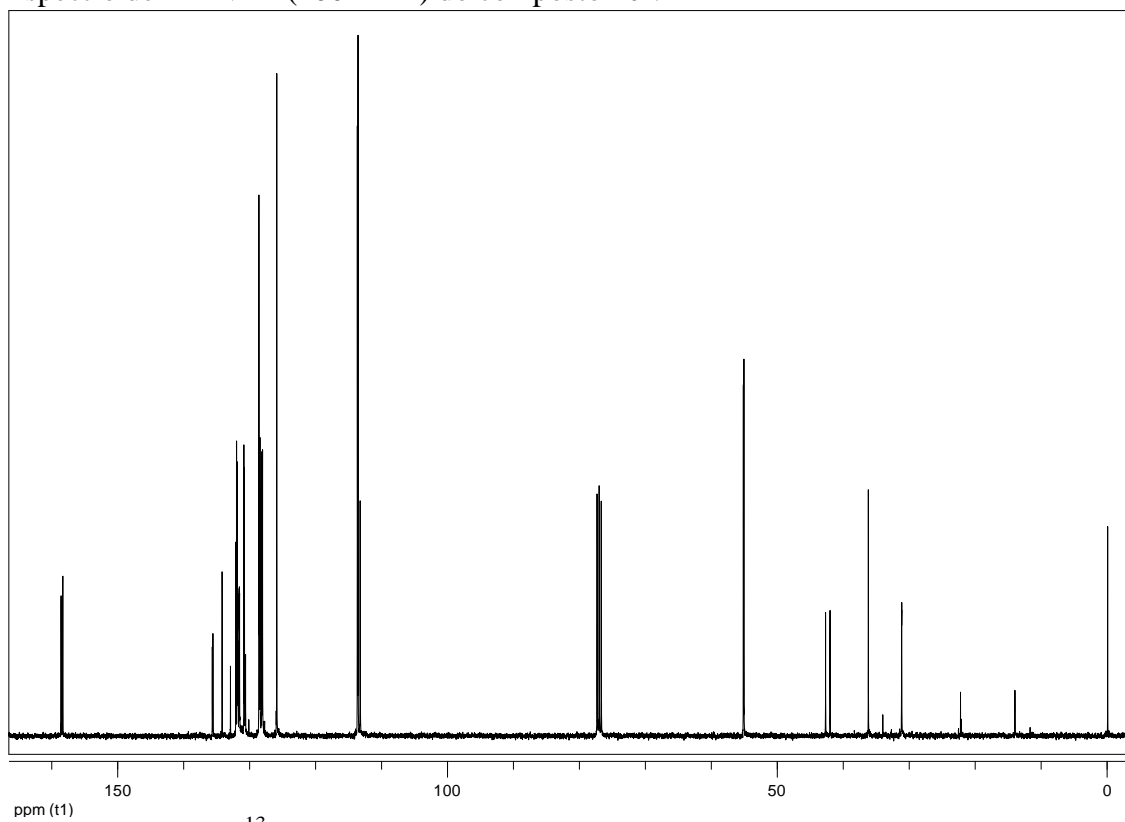
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7e**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7e**.

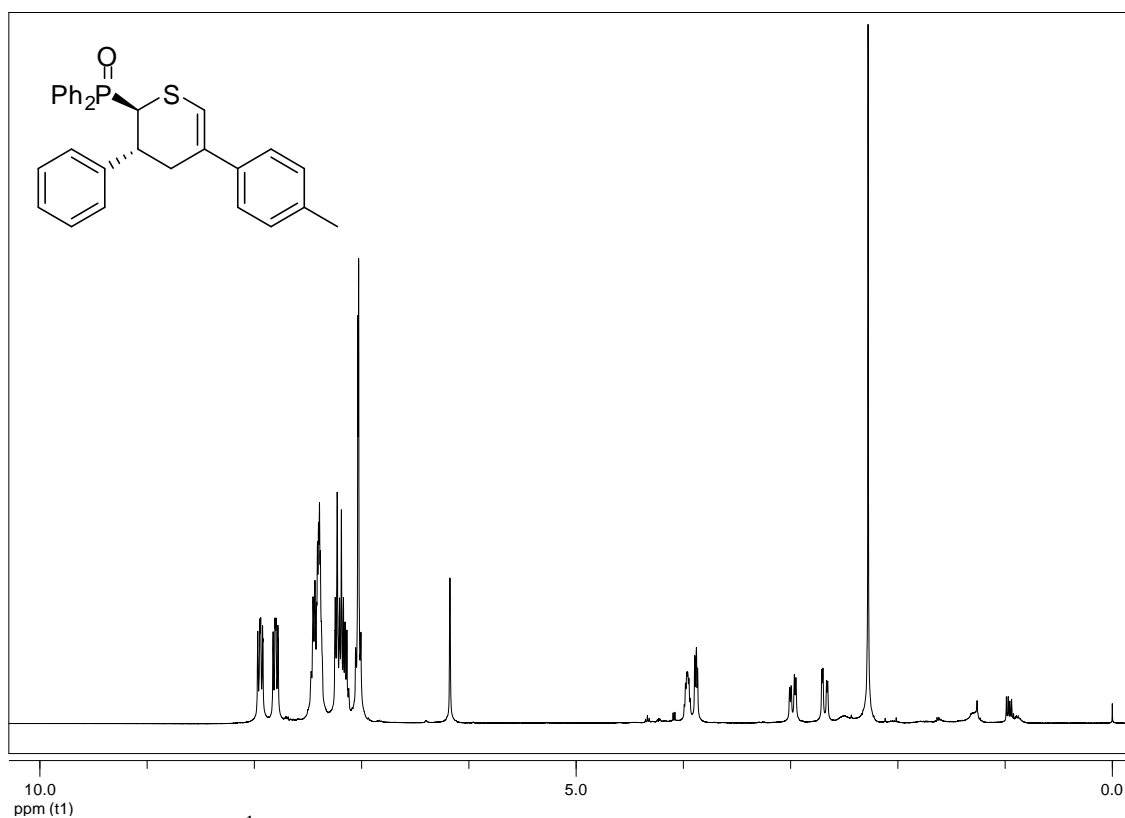
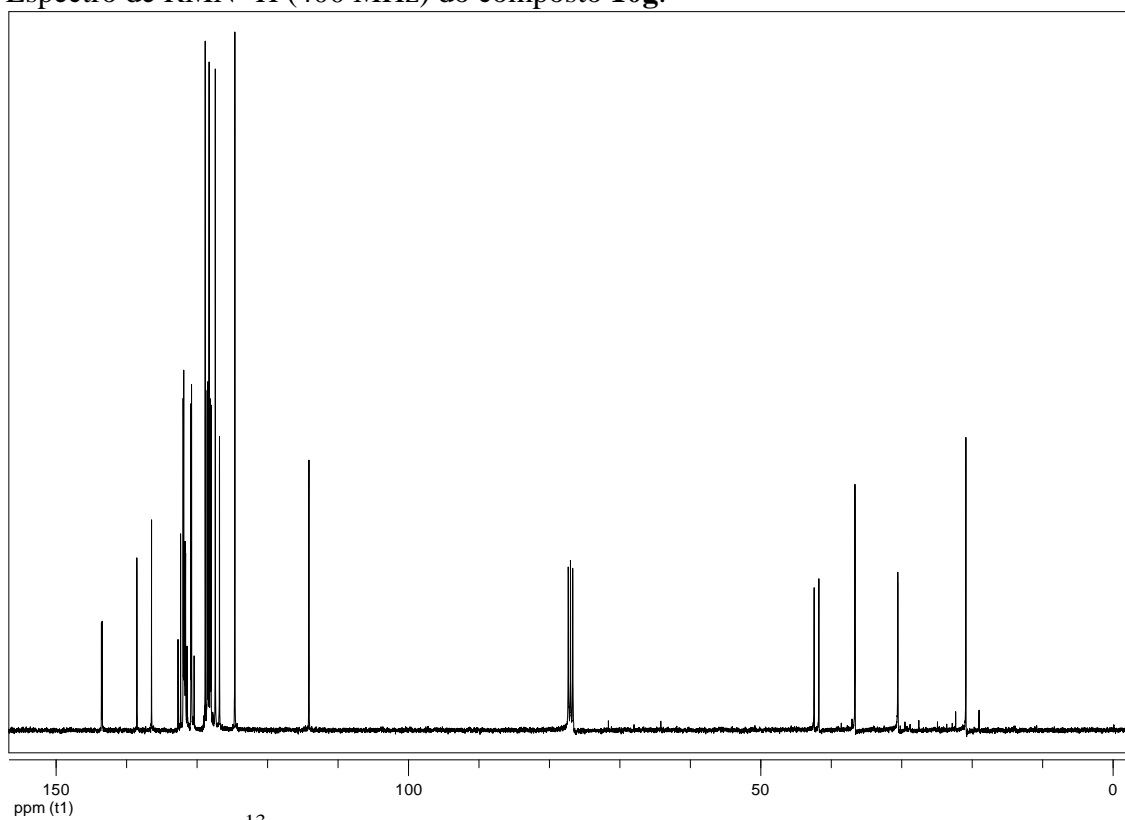
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7f**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7f**.

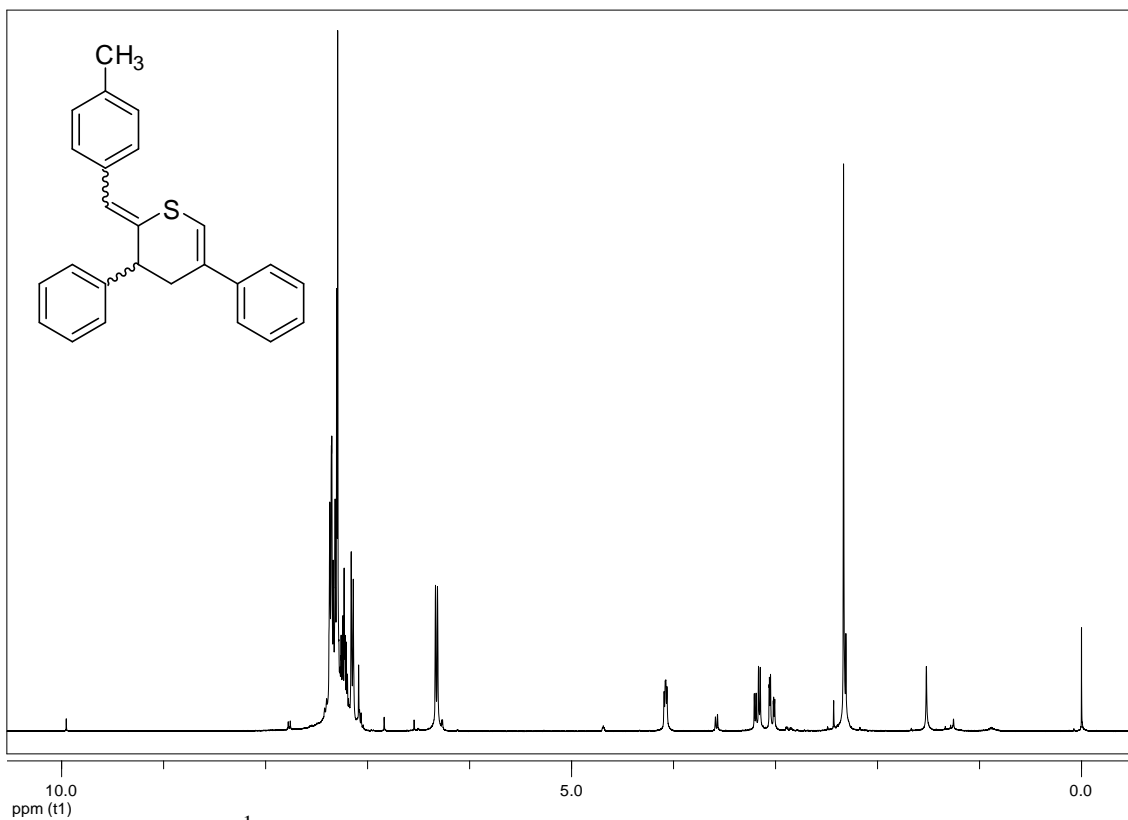
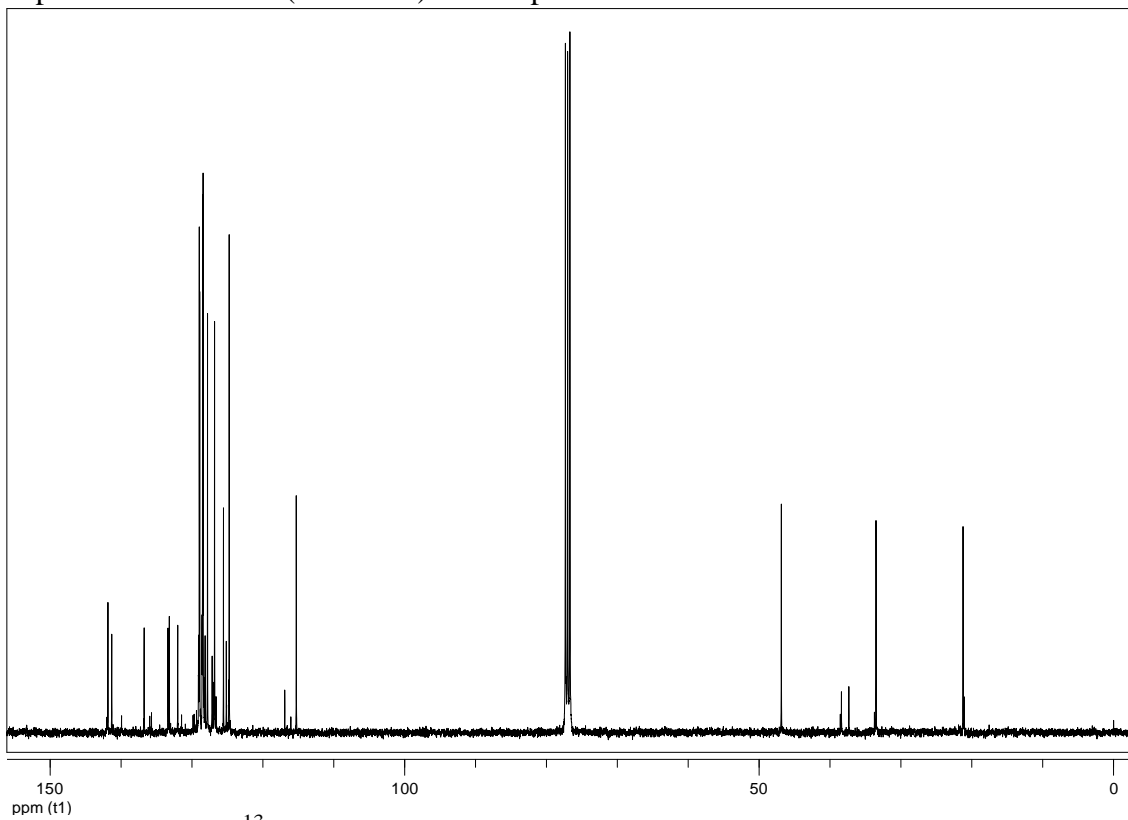
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7g**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7g**.

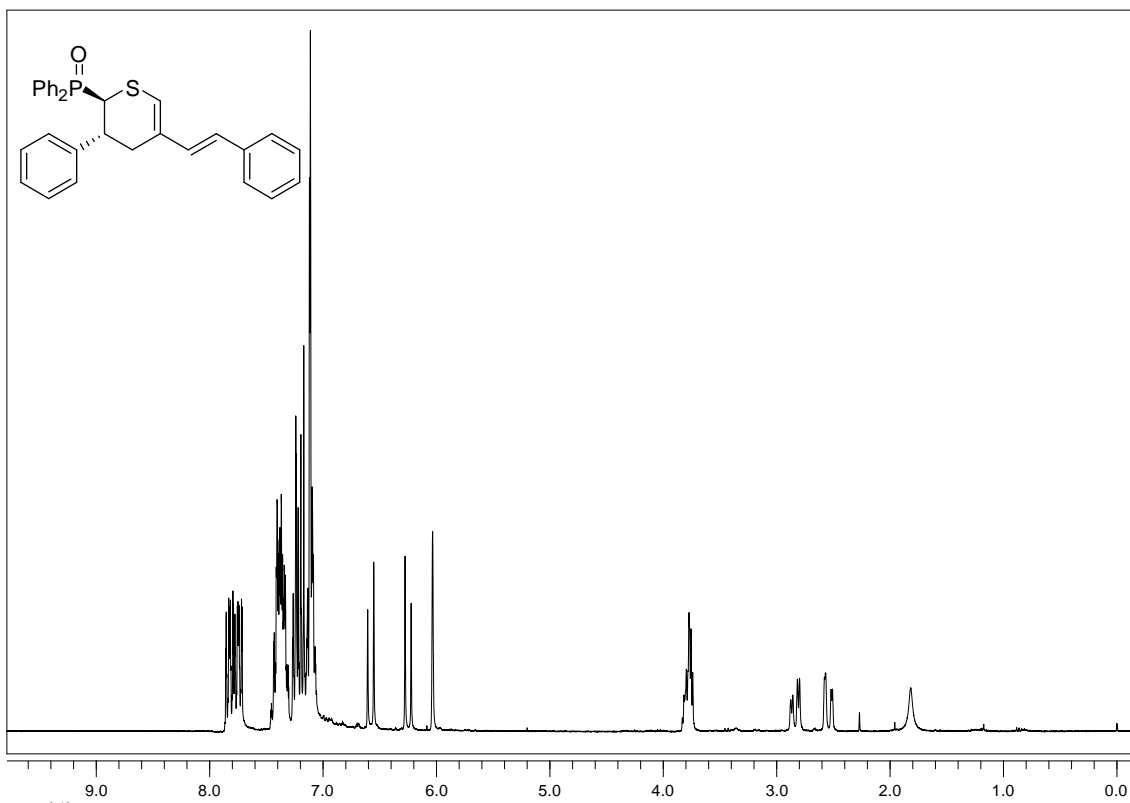
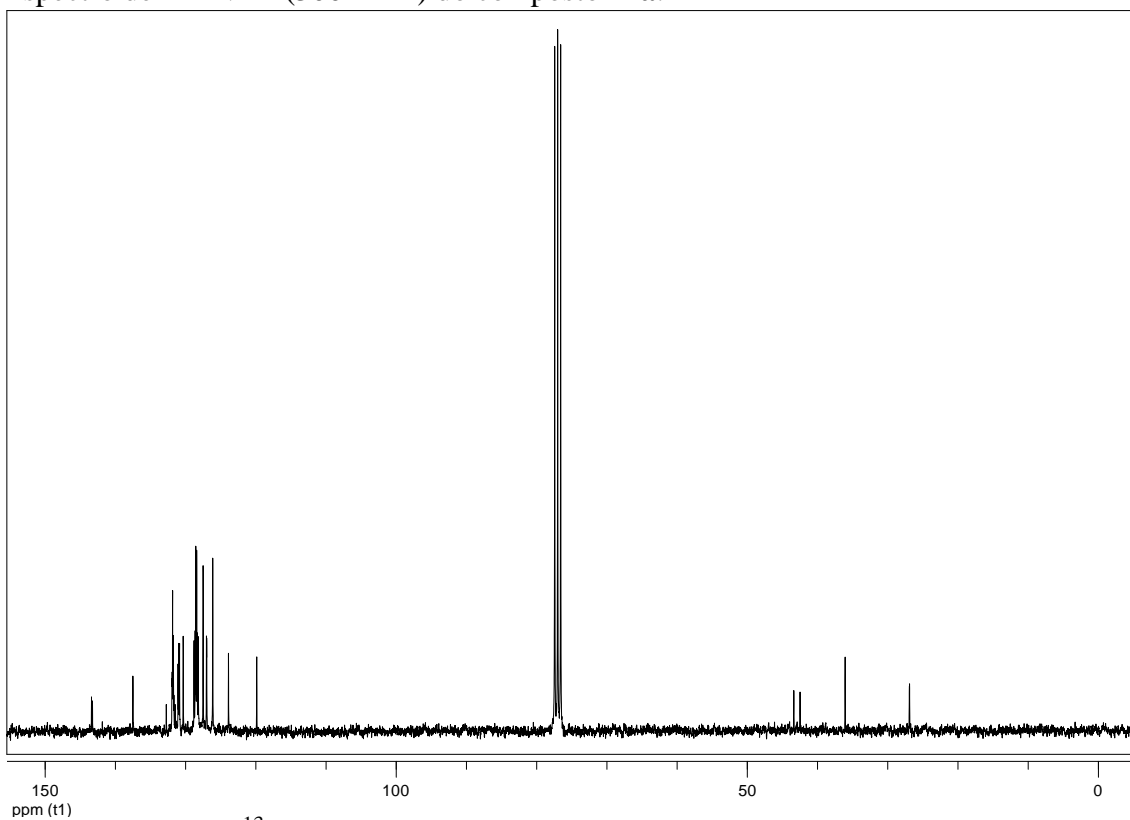
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **10a**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **10a**.

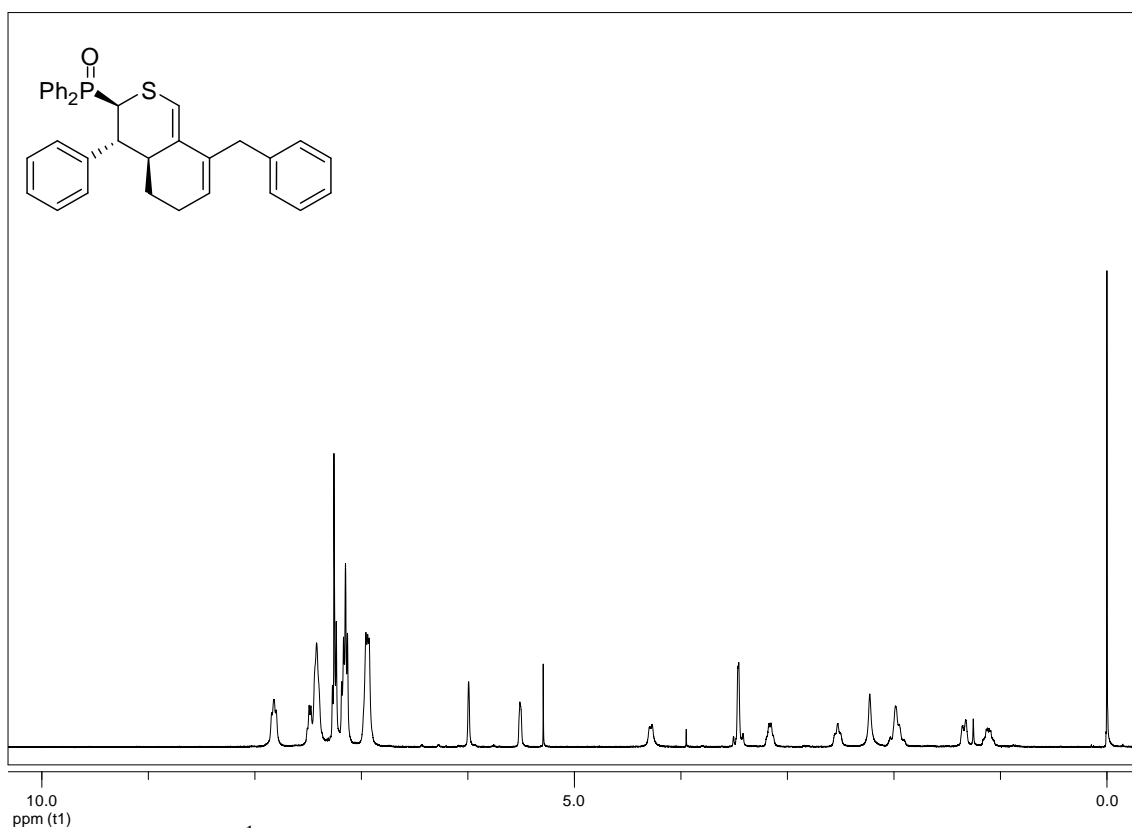
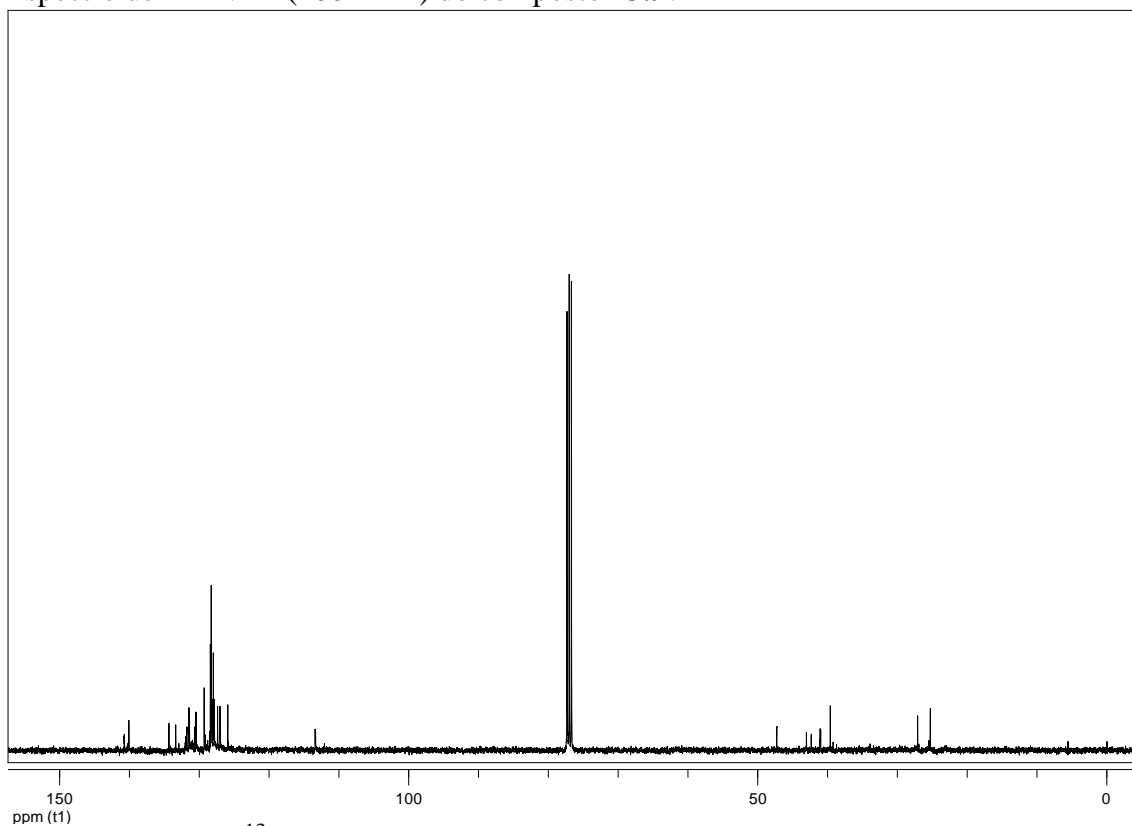
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **10d**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **10d**.

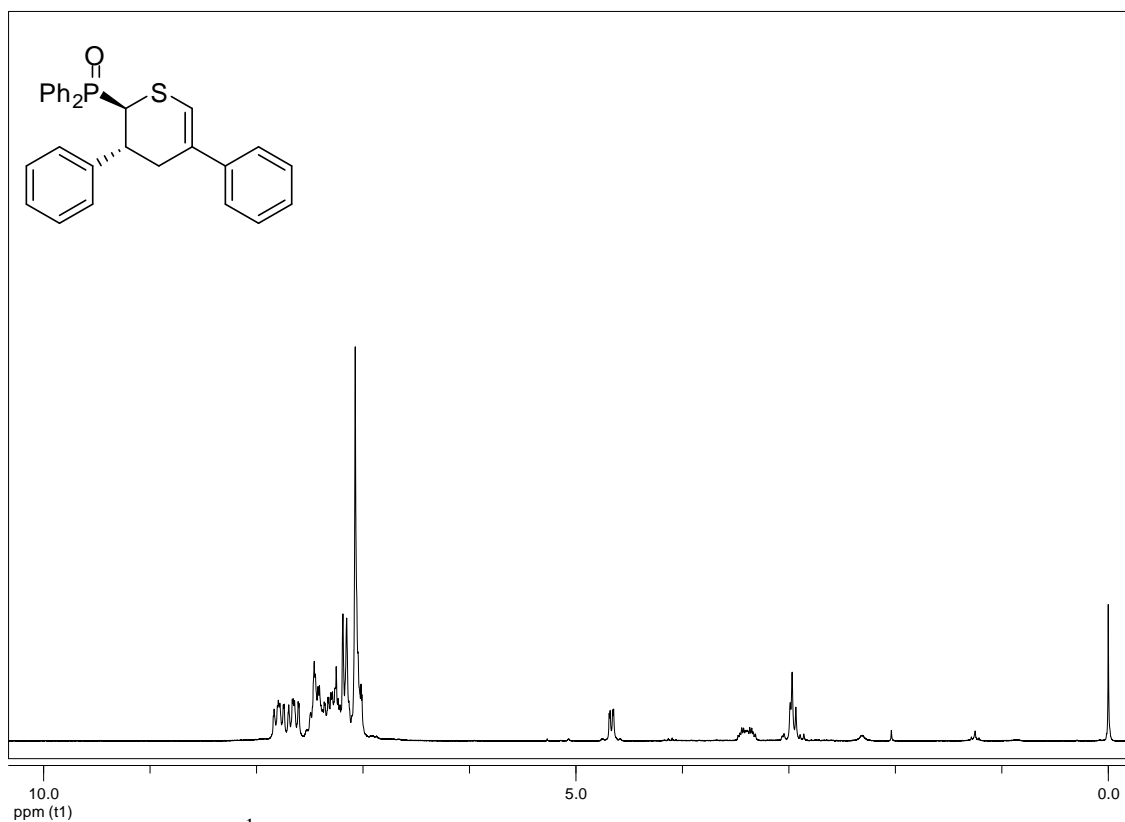
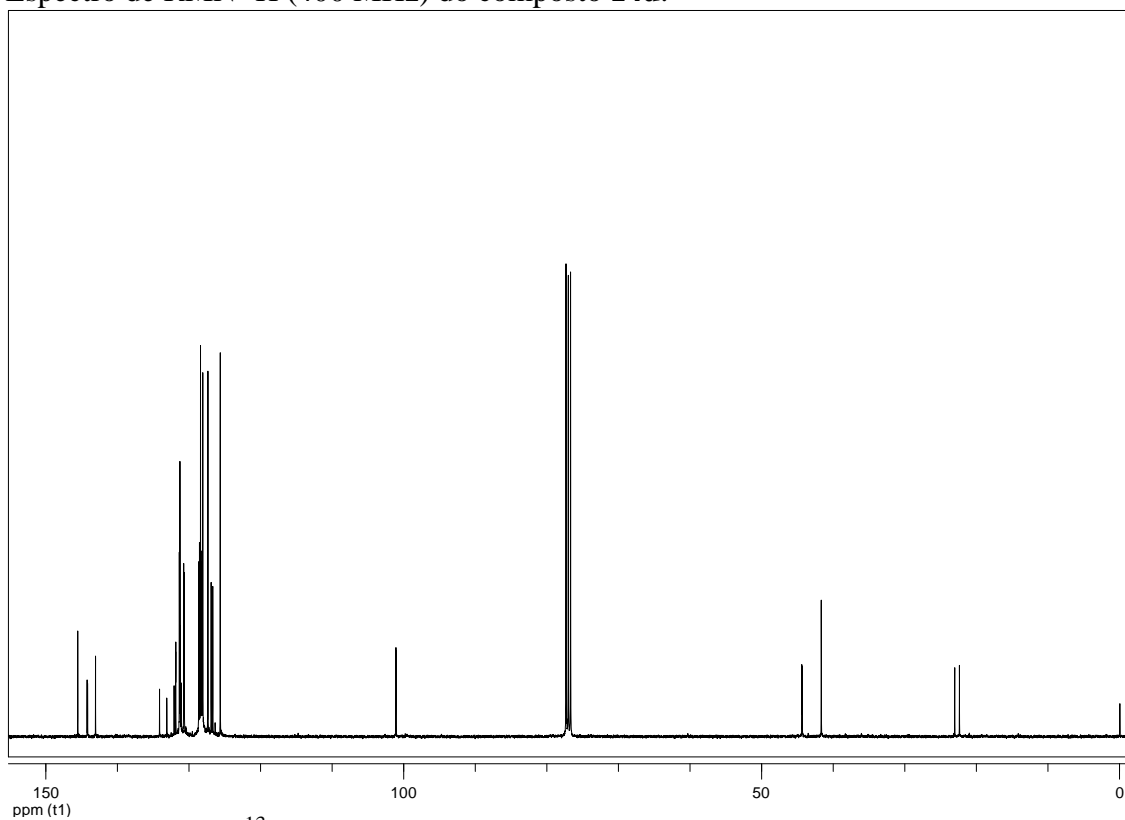
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **10f**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **10f**.

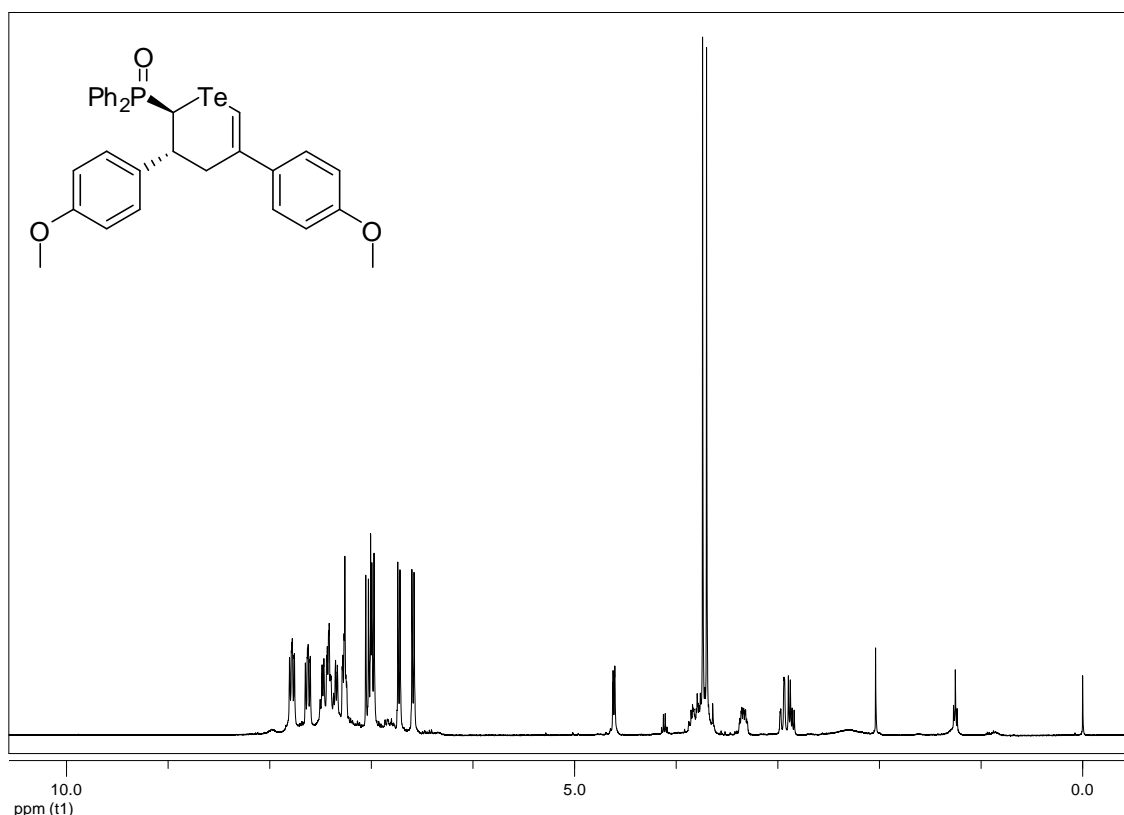
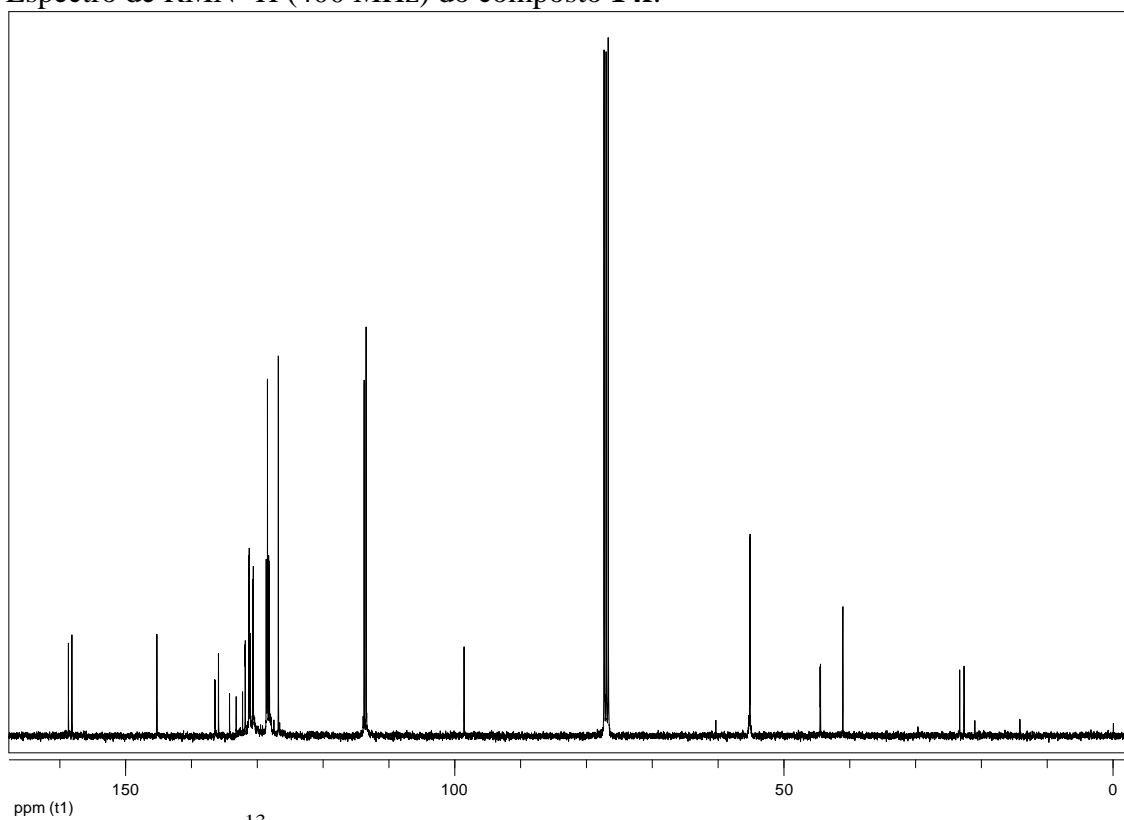
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **10g**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **10g**.

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **11a**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **11a**.

Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do composto **12a**.Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do composto **12a**.

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **13a'**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **13a'**.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **14d**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **14d**.

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **14f**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **14f**.

