



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE RÉGIO- E ESTEREOSELETIVA DE SULFETOS
VINÍLICOS VIA ADIÇÃO DE TIÓIS A ACETILENOS PROMOVIDA
POR BROMETO DE FENILSELENENILA**

Flávia G. Manarin

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2007

SÍNTESE RÉGIO- E ESTEREOSELETIVA DE SULFETOS VINÍLICOS
VIA ADIÇÃO DE TIÓIS A ACETILENOS PROMOVIDA POR
BROMETO DE FENILSELENENILA

por
Flávia G. Manarin

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade
Federal de Santa Maria (UFSM – RS), como requisito parcial para obtenção
do grau de
Mestre em Química

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

SÍNTESE RÉGIO- E ESTEREOSSELETIVA DE SULFETOS VINÍLICOS VIA ADIÇÃO
DE TIÓIS A ACETILENOS PROMOVIDA POR BROMETO DE FENILSELENENILA

ELABORADA POR:

Flávia G. Manarin

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilson Zeni – Orientador - UFSM

Prof. Dr. Alcindo Aparecido dos Santos - UFScar

Prof. Dr. Êder João Lenardão - UFPEL

Santa Maria, 27 de Fevereiro de 2007.

*Um agradecimento super especial a minha super mãe,
grande amiga, e conselheira de todas as horas.
Esta conquista é dedicada exclusivamente a você que
dedicou sua vida a mim.*

Cristiano A. Lunardi

*“Ès tu! Ès tu! Sempre vieste enfim!
Ouço de novo o riso dos teus passos!
Ès tu que eu vejo a estender-me os braços
Que Deus criou pra abraçar a mim...”*

*Meu eterno agradecimento por tanto amor, carinho,
dedicação, companheirismo e muita paciência,
por estar ao meu lado sempre que precisei*

*Ao GZ, pelos conhecimentos transmitidos,
pela orientação e incentivo durante esses dois anos
e pela oportunidade concedida, o meu agradecimento.*

AGRADECIMENTOS

Aos colegas e amigos do laboratório: Rodrigo, Jesus, Diego, Olga, Angélica, Joel, Ricardo, Patrícia, Flávia, Daniela, André, Benhur, Adri, Juliano e Alison pela ajuda nesses anos de trabalho, pelo incentivo que muitas vezes foi importante em momentos difíceis.

Aos meus tios, Zinha e Loro pelos valiosos ensinamentos, por fazerem parte ativamente da minha formação, estarem sempre ao meu lado, meus “pais” postíços.

A minha grande amiga, e quase mãe Argentina, Estela, pelo carinho, amizade e amor com que nos acolheu.

A minha amiga e sogrinha Francisca, pelo carinho, dedicação e preocupação na ausência da minha mami.

A Adri, pelos anos de amizade sempre apoiando-me e incentivando-me..

À Maria Angélica pelas conversas no RMN, transmitindo sempre alegria e bom humor, mesmo nas horas mais difíceis.

À Graciela pela paciência e disponibilidade para realizar os experimentos de RMN.

Ao Maneco, meu primeiro IC, pela amizade e colaboração no desenvolvimento de trabalhos que não deram certo (que má fase, jovem!). Valeu pela parceria forte no trabalho, nas festas e tragos. Um super obrigado pela amizade sincera, eternamente filhinho.

Ao Juliano, meu atual filho, pela amizade, parceria e participação ativa no desenvolvimento deste trabalho.

A pequena Twany, tsunami da mamãe, pela alegria transmitida, amizade, por estar por perto nos renovando com suas pequenas malandragens... nossa de menor querida.

A “irmã” que escolhi Carol, ou ,carinhosamente Carolita, Tskainha da estrela, Guilsinha do mamãe, pela amizade, incentivo, paciência e dedicação a mim, nos momentos em que eu saía da casinha, enfim por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis, sem esquecer os inúmeros momentos alegres e deploráveis que passamos juntas...muitos tragos. Valeu amiga pela força.

A Graciane, pela amizade sincera, pelas conversas valiosas, enfim por fazer parte das nossas vidas... que trio, comadrinha (Flávia, Carol e Graci).

Ao Diego, pela parceria forte, pelas valiosas contribuições, sugestões e correções desse trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório do Prof. Braga: Diogo, Negão, Jasquer, Amarelo (cara de gato), Wolmar, Diana, Graci, Pri, Eduardo, Thiago, Galetto, Anna, André, Letiére, Cabelo, Paulo, Ricardo e Anderson pela amizade e companheirismo.

À Prof. Cristina, pela amizade, apoio e companheirismo.

À Vanessa, Lysandro, Lucielli, Fran, Elusa, Simone, Alexandre, Cristiano, Ricardo, Marina, Ethel, Cristiane pela amizade, incentivo e parceria.

Aos colegas do laboratório do Prof. Cláudio.

Aos professores: Braga e Cláudio pelas sugestões e contribuições nesse trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.

A tia Teresa, por todos os dias compartilhar conosco sua alegria.

Aos funcionários Ademir e Valéria pelo trabalho eficiente frente a coordenação do PPGQ.

Às agências financiadoras FAPERGS, CNPq e CAPES, pelas bolsas e auxílios concedidos.

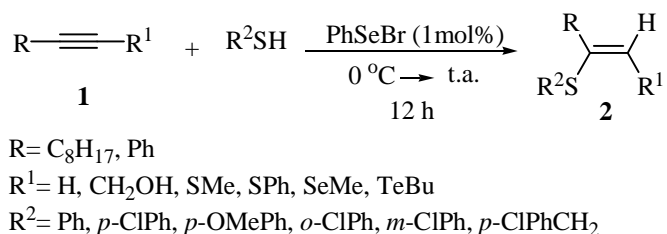
RESUMO

Título: **Síntese Régio- e Estereosseletiva de Sulfetos Vinílicos via Adição de Tióis a Acetilenos promovida por Brometo de Fenilselenenila**

Autor: Flávia G. Manarin

Orientador: Prof. Dr. Gilson Zeni

No presente trabalho desenvolveu-se um método de preparação de sulfetos vinílicos, através da reação de adição de tióis a acetilenos promovida por brometo de fenilselenenila (Esquema 1). Esta metodologia tolerou uma variedade de grupos substituintes no tiol, fornecendo o aduto em bons rendimentos e seletividade. Além disso, através deste procedimento não foi necessário o uso de dissulfetos de diorganoíla e metais de transição. A reação ocorreu facilmente sob condição reacional branda, com tempo reacional curto, sem utilização de solventes. A adição dos organotióis a acetilenos internos ocorreu de maneira estereosseletiva fornecendo o isômero *Z*. Em contrapartida, quando utilizou-se acetileno terminal como substrato, observou-se a formação do correspondente sulfeto vinílico na forma de mistura de isômeros *E* e *Z*, fornecendo preferencialmente o isômero *Z*.



Esquema 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Santa Maria, Fevereiro de 2007

ABSTRACT

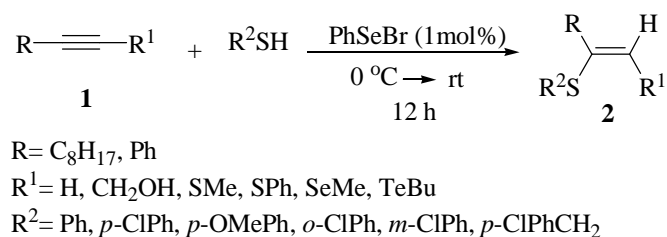
Title: **Regio- and Stereoselective Synthesis of Vinyl Sulfides via Thiols Addition to Alkynes Promoted by Phenylselenyl Bromide**

Author: Flávia G. Manarin

Academic Advisor: Prof. Dr. Gilson Zeni

In the present work, we developed a method to prepare vinyl sulfides via hydrothiolation reaction to terminal and internal alkynes promoted by PhSeBr (Scheme 1). This methodology tolerates a wide variety of substituents on thiol, provides the corresponding adduct in good yield and selectivity. Additionally, by our method the use of diorganoyl disulfides and transition metals as catalysts is avoided.

The reaction proceeded cleanly under mild reaction conditions such as room temperature and in the absence of solvent. The addition of thiols to internal alkynes occurred stereoselectively to give the corresponding *Z* isomers. In contrast, the use of terminal alkynes allowed the formation of vinyl sulfides as a mixture of stereoisomers.



Scheme 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Santa Maria, February, 2007

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras.....	xv
Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos.....	xvi
Introdução e Objetivos.....	2
Capítulo 1: Revisão da Literatura.....	5
Síntese de sulfetos vinílicos e bis- sulfetos vinílicos via adição de tióis ou dissulfetos a acetilenos.....	5
1.1 Reações de Acetilenos com Ânions Tiolato.....	5
1.2. Reações de Acetilenos com Espécies Radicalares de Enxofre.....	10
1.3. Reações de Acetilenos com Tióis ou Dicalcogenetos Mediadas por Metais de Transição.....	13
Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados.....	20
2.1. Preparação dos (Z)-Bis-Sulfetos Vinílicos Via Hidrotiolação de Sulfetos Acetilênicos.....	20
2.2. Determinação Estrutural do Composto 2a	27
2.3. Preparação dos Sulfetos Vinílicos Via Hidrotiolação de Acetilenos Internos Funcionalizados	32
2.4 Preparação dos Sulfetos Vinílicos Via Hidrotiolação de Acetilenos Terminais e Acetilenos Internos	35
2.5 Estudo do Mecanismo da Reação de Hidrotiolação de Acetilenos Promovida por Brometo de Fenilselenenila.....	37
Considerações Finais.....	41

Capítulo 3: Parte Experimental	43
3.1. Materiais e Métodos.....	43
3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	43
3.1.2. Espectrometria de Massas.....	43
3.1.3. Rota-evaporadores.....	43
3.1.4. Solventes e Reagentes.....	44
3.2. Procedimentos Experimentais.....	44
3.2.1. Procedimento Geral para Preparação de Dissulfetos.....	44
3.2.2. Preparação do Tiosulfato PhSS(O) ₂ Ph.....	45
3.2.3. Preparação do Cloreto de Fenilselenenila.....	45
3.2.4. Preparação do Brometo de Fenilselenenila.....	46
3.2.5. Preparação dos Sulfetos Acetilênicos.....	46
3.2.6. Preparação do Seleneto Acetilênico.....	46
3.2.7. Preparação do Telureto Acetilênico.....	47
3.2.8. Preparação da Estanana Acetilênica.....	47
3.2.9. Preparação do 1,4-Diorganoil-1,3-diacetileno simétrico.....	48
3.2.10. Procedimento Típico para a Preparação dos Sulfetos Vinílicos.....	48
(Z)-1-(Metiltio)-2-(feniltio)-2-octileno (2a)	48
(Z)-1-(Metiltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-octileno (2b).....	49
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-octileno (2c)	49
(Z)-1-(metiltio)-2-(3-clorofeniltio)-2-octileno (2d).....	50
(Z)-1-(metiltio)-2-(2-clorofeniltio)-2-octileno (2e).....	50
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorobenziltio)-2-octileno (2f).....	51
(Z)-1-(metiltio)-2-(feniltio)-2-feniletano (2g)	51
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-feniletano (2h).....	51
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-feniletano (2i)	52
(Z)-1-(feniltio)-2-(feniltio)-2-octileno (2j)	52
(Z)-1-(feniltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-octileno (2k)	52
(Z)-1-(feniltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-octileno (2l).....	53
(Z)-1-(metilselanil)-2-(feniltio)-2-octileno (2m).....	53
(Z)-1-(butiltelurenil)-2-(feniltio)-2-feniletano (2n).....	53

1-(feniltio)-2-feniletano (2o).....	54
1-(4-metoxifeniltio)-2-(feniletano) (2p).....	54
1-(4-Clorofeniltio)-2-(feniletano) (2q).....	54
(Z)-4-(fenil)-4-(feniltio)-but-3-en-1-ol (2u).....	55
5,8-bis(feniltio)-5,7-dodecadieno (2v).....	55
Referencias bibliográficas	56
Capítulo 4: Espectros Seleccionados	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Otimização das Condições Reacionais	21
Tabela 2-	Otimização do Catalisador para a Reação de Hidrotiolação.....	21
Tabela 3-	Preparação dos (Z)-Bis-Sulfetos Vinílicos via Hidrotiolação de Sulfetos Acetilênicos.....	23
Tabela 4-	Preparação dos Sulfetos Vinílicos via Hidrotiolação de Acetilenos Terminais e Internos.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Griseoviridin.....	2
Figura 2-	Estado de Transição.....	6
Figura 3-	Espectro de RMN ^1H do composto 2a em CDCl_3 a 200 MHz	27
Figura 4-	Espectro de RMN ^{13}C do composto 2a em CDCl_3 a 50 MHz.....	28
Figura 5-	Espectro de HMQC do composto 2a	30
Figura 6-	Espectro de Noesy do composto 2a	31
Figura 7-	Correlação do Hidrogênio Vinílico	32

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina- <i>N</i> -oxil
δ	Deslocamento químico
Hz	Hertz
THF	Tetraidrofurano
L_n	Ligante
DMSO	Dimetil sulfóxido
AIBN	Azo-bis-(isobutiro)-nitrila
Acac	acetiacetonato
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
TMS	Tetrametilsilano

Introdução e Objetivos

A síntese régio- e estereosseletiva de olefinas multissubstituídas tem sido um importante objeto de estudo em síntese orgânica, sendo extensivamente estudada devido ao fato de muitos destes compostos constituírem potenciais materiais com aplicabilidade farmacológica.³⁴

Recentemente, a síntese de compostos organocalcogênicos vem sendo consideravelmente explorada, uma vez que estes compostos tornaram-se atrativos alvos sintéticos devido à característica inerente ao átomo de calcogênio de estabilizar cargas positivas e negativas adjacentes a ele, tornando-os altamente reativos frente a reagentes eletrofílicos e nucleofílicos. Dentre estes, destacam-se os calcogenetos vinílicos que são extensivamente utilizados como intermediários sintéticos no desenvolvimento de metodologias para a síntese de olefinas substituídas.

Neste sentido, os sulfetos vinílicos desempenham um importante papel por atuarem como equivalentes de ânions enolatos,³⁵ aceptores de Michael,³⁶ bem como, atuarem como valiosos intermediários sintéticos, sendo utilizados para a construção de estruturas altamente complexas,³⁷ como no caso do agente antibiótico Griseoviridina (Figura 1).³⁸

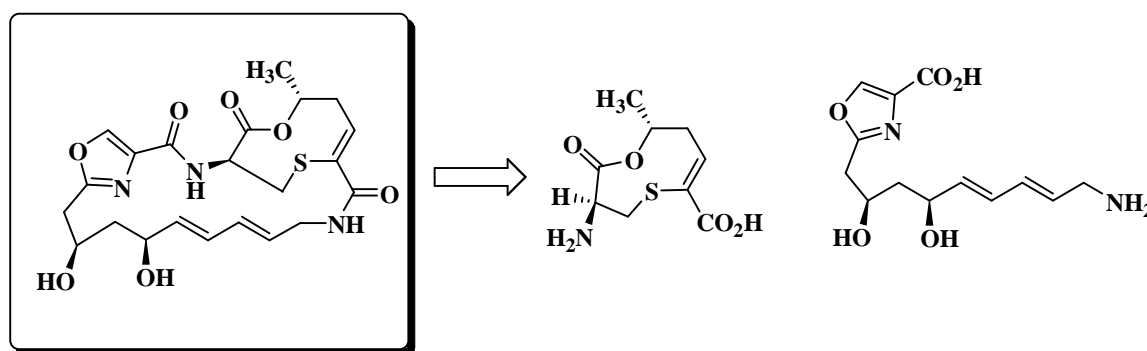


Figura 1: Griseoviridina

³⁴ (a) Muraoka, N.; Masahiro, M.; Itami, K.; Yoshida, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6933. (b) Itami, K.; Mineno, M.; Muraoka, N.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11778.

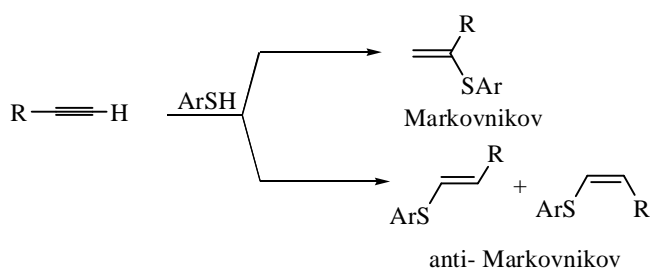
³⁵ Trost, B. M.; Lavoie, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075.

³⁶ (a) Miller, R. D.; Hassig, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2395. (b) Aucagne, V.; Lorin, C.; Tatibouet, A.; Rollin, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4349.

³⁷ Johannesson, P.; Lindeberg, G.; Johansson, A.; Nikiforovich, G. V.; Gogoll, A.; Synnergren, B.; Lês Greves, M.; Nyberg, F.; Karlén, A.; Hallberg, A. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1767.

³⁸ Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Petrini, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4553.

Estes aspectos, referentes à versatilidade dos sulfetos vinílicos, reforçam a necessidade de desenvolvimento de novas estratégias eficientes para a obtenção desta classe de compostos, e neste sentido, há numerosos métodos descritos para sua síntese.³⁹ Dentre os métodos mais utilizados para a formação de sulfetos vinílicos destaca-se a adição de organotióis a acetilenos, conhecida como reação de hidrotioação. É importante ressaltar que esta reação pode ocorrer sob condições nucleofílicas ou radicalares, fornecendo o produto anti- Markovnikov, ou ainda sob catálise com metais de transição, tais como sais de paládio e níquel, levando ao aduto do tipo Markovnikov (Esquema 2).



Esquema 2: Hidrotioação de Acetilenos

O nosso grupo de pesquisa vem atuando nos últimos anos na síntese,⁴⁰ aplicação sintética⁴¹ e avaliação farmacológica e toxicológica⁴² de compostos contendo átomos de calcogênio. Devido ao contínuo interesse do nosso grupo e, em vista da importância desta classe de compostos, no presente trabalho buscou-se desenvolver um método alternativo, para a preparação de sulfetos vinílicos seguindo alguns critérios como a utilização de materiais de partida de fácil acesso, na ausência de metais de transição, excluindo também o uso de solventes, possibilitando agregar ao método benefícios econômicos e ecológicos, sem perder a sua efetividade.

³⁹ Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 769.

⁴⁰ (a) Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2647. (b) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1135. (c) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1258.

⁴¹ (a) Zeni, G.; Alves, D.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4823. (b) Zeni, G.; Alves, D.; Pena, J. M.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 803. (c) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.

⁴² (a) Borges, L. P.; Borges, V. C.; Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *Toxicology* **2005**, 210, 1. (b) Gonçalves, C. E. P. Araldi, D.; Panatieri, R. B.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Life Sciences* **2005**, 76, 2221. (c) Stangherlin, E. C.; Fávero, A. M.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Toxicology* **2005**, 207, 231. (d) Borges, V. C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicol. Lett.* **2004**, 152, 255.

Capítulo 1
Revisão da Literatura

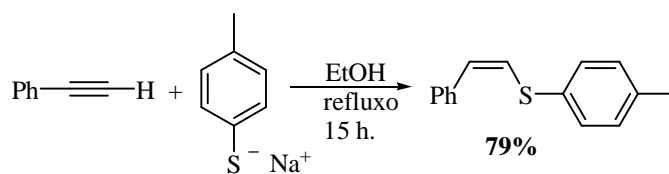
2. SÍNTESE DE SULFETOS VINÍLICOS E BIS- SULFETOS VINÍLICOS VIA ADIÇÃO DE TIÓIS OU DISSULFETOS A ACETILENOS

Compostos orgânicos de enxofre têm sido amplamente estudados, uma vez que estes grupos constituem importantes auxiliares em seqüências sintéticas.⁴³ Muitos compostos e produtos naturais que exibem propriedades biológicas, apresentam em suas estruturas unidades de sulfetos vinílicos,⁴⁴ sendo que alguns podem atuar como bactericidas.⁴⁵

Diante da importância desta classe de compostos, foram desenvolvidas diversas metodologias visando a obtenção de sulfetos vinílicos. Muitas destas metodologias são baseadas na hidrotiolação de compostos acetilênicos, envolvendo diferentes condições, tais como: condições nucleofílicas e radicalares ou sob catálise de metais de transição. Neste sentido, serão revisados neste trabalho os métodos descritos para a preparação de compostos vinílicos contendo um ou dois átomos de enxofre, via reação de adição de tióis ou dissulfetos a acetilenos.

2.1 REAÇÕES DE ACETILENOS COM ÂNIONS TIOLATO

A adição nucleofílica de ânions tiolato a tripla ligação é um processo extensivamente estudado, procedendo-se com a adição *Anti* do tiolato ao substrato insaturado.⁴⁶ Refluxando uma solução alcoólica de 2-butino e fenilacetileno com *p*-toluenotiolato de sódio é possível observar a conversão dos respectivos substratos ao sulfeto vinílico de configuração *cis*, sendo importante destacar que não foi constatado a presença do isômero *trans* (Esquema 3).



Esquema 3

⁴³ Thuillier, A.; Metzner, P. *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: New York, 1994.

⁴⁴ Sader, H. S.; Johnson, D. M.; Jones, R. N. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2004**, *48*, 53.

⁴⁵ Busi, E.; Capozzi, G.; Menichelli, S.; Nativi, C. *Synthesis* **1992**, 643.

⁴⁶ Truce, W. E.; Simms, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2756.

A estereoquímica indicada é consistente com o estado de transição proposto, onde a carga negativa e o grupo eletronegativo SR, tendem a assumir lados opostos. Outra possibilidade pela qual a adição nucleofílica ocorre de forma *Anti*, é relacionada a um processo concertado, envolvendo o seguinte estado de transição (Figura 2).

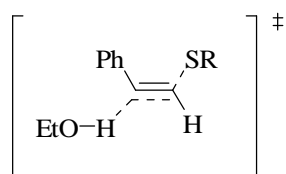
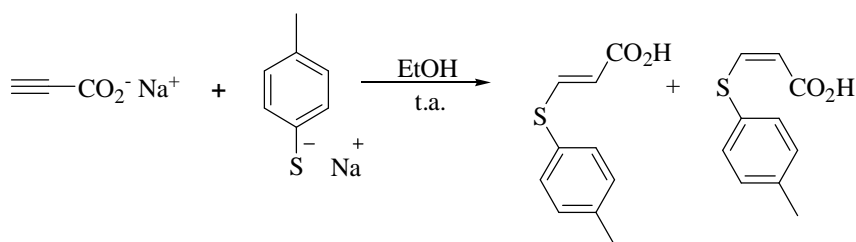


Figura 2

Estes resultados sugerem que a adição nucleofílica de tióis a acetilenos catalisada por base ocorre em geral de forma *Anti*, indicando a presença de um único estereoisômero. No entanto, a adição a acetilenos monosubstituídos contendo grupos eletronegativos contraria esta tendência. A adição de uma solução etanólica de *p*-toluenotiol, contendo quantidade catalítica de etóxido de sódio, em uma solução etanólica de propionato de sódio a temperatura ambiente leva ao correspondente sulfeto vinílico em rendimentos quantitativos, porém com mistura de estereoisômeros (Esquema 4).⁴⁷



Esquema 4

A formação do sulfeto vinílico de configuração *E*, que contraria a regra de adição *Anti*, aparentemente é associada a presença de grupos eletronegativos no acetileno. Uma explicação plausível para a usual adição *Anti* é baseada na repulsão entre o ânion tiolato e o par de elétrons da tripla ligação deslocalizada, sendo assim, a abstração do próton proveniente do solvente, se dá pelo lado oposto ao ataque do tiolato. No caso de acetilenos

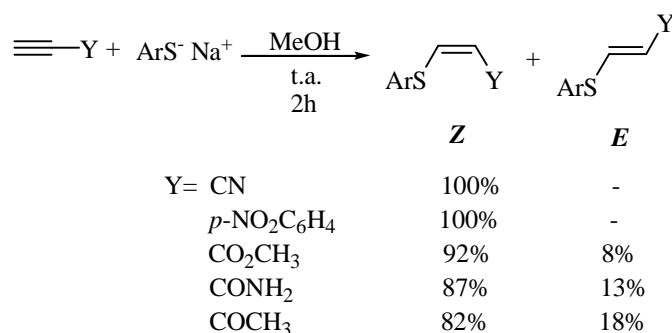
⁴⁷ Truce, W. E.; Heine, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5311.

substituídos com grupos eletronegativos, ocorre uma competição entre a repulsão eletrônica do substituinte carboxilato e o íon tiolato, forçando-os a assumir a relação trans, logo procedendo a adição do tiolato, e a abstração do próton de forma cis.

Neste sentido, Truce e colaboradores propuseram algumas limitações à regra da adição *Anti*, reforçando a existência da competição do processo de adição cis.⁴⁸ Algumas exceções à adição *Anti* do ânion tiolato ao acetileno são atribuídas à pós-isomerização do produto favorecido cineticamente, ao mais estável (isômero *E*) proveniente da adição cis.⁴⁹

O efeito dos grupos eletronegativos presentes no acetileno foram avaliados em metanol, frente a adição de p-toluenotiol catalisada por base (Esquema 5).

Os substituintes ciano, p-nitrofenila apresentaram total controle da estereosseletividade, estando de acordo com a adição *Anti*. O segundo grupo demonstra alto grau de estereosseletividade na formação do sulfeto vinílico, porém permite a formação do produto de adição *Syn*.



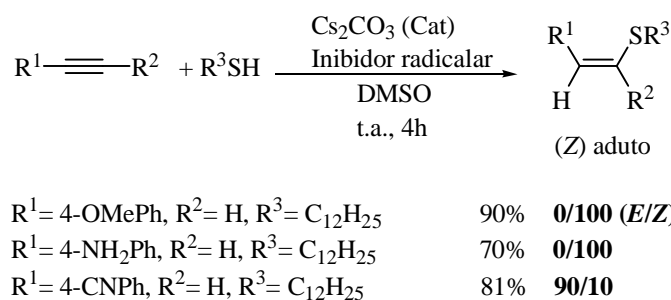
Esquema 5

O sulfeto vinílico *Z* contendo o grupo CO₂CH₃, foi submetido a variação de condições reacionais, tais como, variação e concentração dos substratos, tempo de reação e temperatura, a fim de se descartar a hipótese de pós-isomerização como potencial fonte para formação do produto *E*. Mesmo variando alguns parâmetros, a proporção dos estereoisômeros manteve-se em 92:8 da relação *Z/E*.

⁴⁸ (a) Truce, W. E.; Tichenor, G. J. W. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2391. (b) Truce, W.; Heine, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *81*, 592.

⁴⁹ Caserio, M. C.; Pratt, R. E.; Holland, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5747.

Kondoh e colaboradores, descreveram o tratamento de acetilenos terminais e internos com tióis alquílicos na presença de quantidades catalíticas de carbonato de céσιο e inibidor radicalar, em DMSO fornecendo o aduto correspondente estereosseletivamente com bons rendimentos (Esquema 6).⁵⁰



Esquema 6

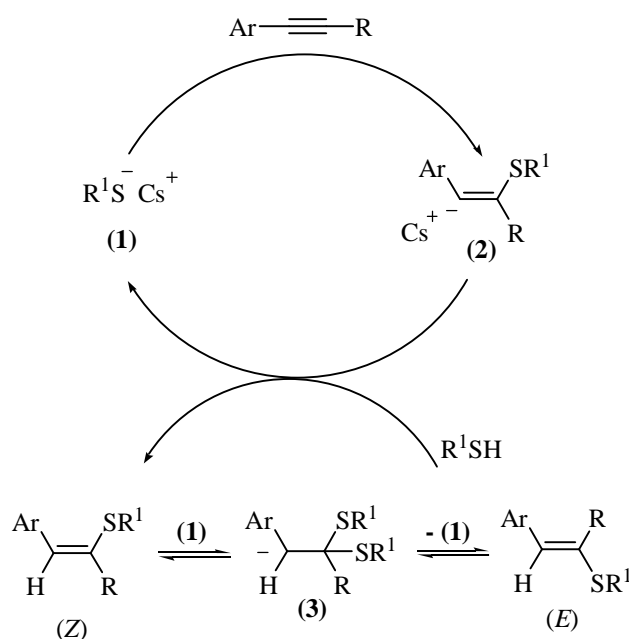
A mistura de fenilacetileno e dodecanotiol é tratada com 10 mol% de Cs_2CO_3 ⁵¹ em DMSO a temperatura ambiente, levando ao aduto anti Markovnikov com 87% e alta estereosseletividade, $E/Z = 10:90$. Vale ressaltar que durante o processo de otimização das condições reacionais, detectou-se que mesmo sem a presença de carbonato de céσιο a reação se processa, fornecendo o sulfeto vinílico em rendimento moderado de 40%, porém com perda da estereosseletividade.

Constatou-se que a reação com inibidor radicalar TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil) inibiu completamente a reação sem base, indicando que o processo pelo qual ocorre formação do produto vinílico sob condição livre de base seja via reação radicalar. Sendo assim, há uma concorrência entre o processo livre de base e a adição promovida por base, acarretando na diminuição da estereosseletividade.

O mecanismo proposto para a reação de hidrotiolação sob catálise de carbonato de céσιο, consiste na adição nucleofílica do ânion tiolato (**1**) ao acetileno correspondente, fornecendo o intermediário ânion alquenila (**2**), o qual abstrai hidrogênio do tiol produzindo o aduto (Z) com concomitante regeneração do ânion tiolato (Esquema 7).

⁵⁰ Kondoh, A.; Takami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6468.

⁵¹ Tzalis, D.; Koradin, C.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193.



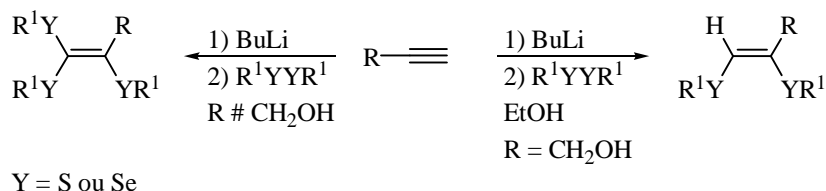
Esquema 7

A estereosseletividade baixa ou inversa observada em reações com arilacetilenos contendo substituintes retiradores de elétrons, tais como CN ou CF₃, pode ser atribuída a adição reversível do ânion tiolato (1) ao aduto de configuração Z, levando ao intermediário (3), o qual é estabilizado por grupos retiradores de elétrons, aumentando a taxa de adição do tiolato ao aduto Z, fornecendo o produto com inversão da estereoquímica, sulfeto vinílico de configuração E.

Em 2005, Zeni e colaboradores⁵² descreveram a síntese de uma série de sistemas vinílicos altamente funcionalizados com grupamentos organocalcogênio, de maneira estereosseletiva e em altos rendimentos. Os bis-calcogenetos vinílicos Z foram obtidos pela reação de álcoois propargílicos e dissulfetos de diorganoila. Observou-se que para a obtenção de tais compostos, fez-se necessário a presença do grupamento hidroxila dos álcoois propargílicos e a adição de etanol. Por essa metodologia também foi possível obter sistemas vinílicos funcionalizados com três grupamentos organocalcogênio, os tris-calcogenetos vinílicos. Contrariamente aos bis-calcogenetos vinílicos, acetilenos não

⁵² Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257.

hidroxilados em reação com dissulfetos, na ausência de etanol, forneceram exclusivamente os tris-calcogenetos vinílicos em altos rendimentos (Esquema 8).



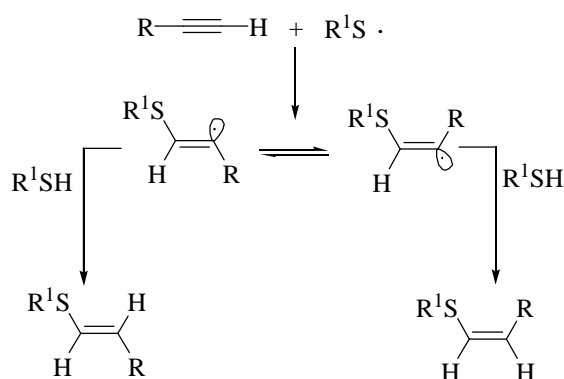
Esquema 8

2.2 REAÇÕES DE ACETILENOS COM ESPÉCIES RADICALARES DE ENXOFRE

A adição de tióis a substratos insaturados, sob condição radicalar é conhecida desde 1905, fornecendo o produto de adição anti-Markovnikov. Estas adições são processos em cadeia, iniciados por adição de peróxidos, azo compostos ou alguma fonte de irradiação UV.

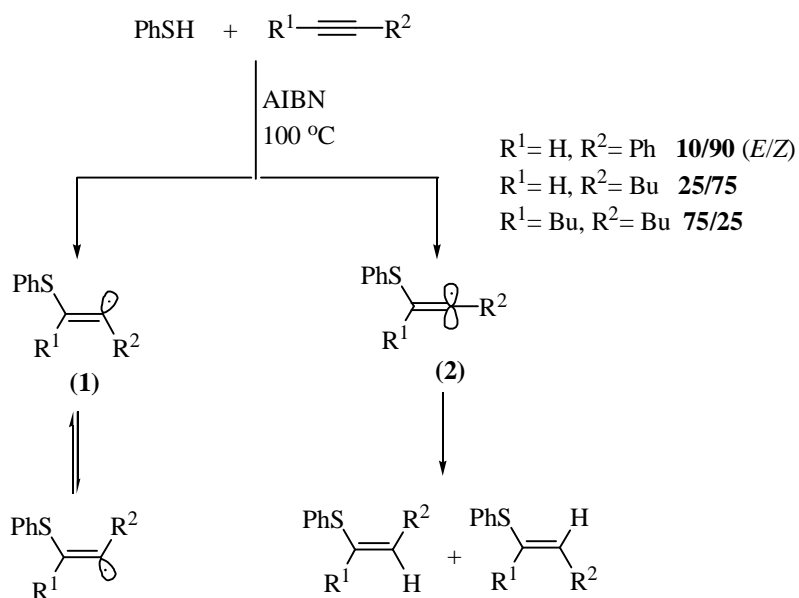
O radical organo enxofre é formado pela clivagem homolítica da ligação S-H, sendo este processo de transferência de cadeia a etapa determinante, que é fortemente influenciado pela estrutura do tiol a ser adicionado. Assim, tióis aromáticos são agentes mais eficientes nesta etapa do que tióis alquílicos, pois a energia requerida para a quebra da ligação S-H é mais baixa, devido ao efeito de estabilização do tioradical formado.⁵³ Uma vez formado o radical organo enxofre, este adiciona-se à tripla ligação formando o intermediário radical vinílico, o qual abstrai uma nova molécula de tiol, fornecendo o monoadocto, na forma de mistura de isômeros (Esquema 9).

⁵³ Griesbaum, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 273.



Esquema 9

Estudos mais recentes realizados por Benati e colaboradores,⁵⁴ relataram a reação de adição de benzenotiol a vários acetilenos mono e dissustituídos, processando-se sob 100 °C, na presença ou ausência de AIBN. A reação ocorreu mediante adição regioselectiva do radical organo enxofre ao carbono da tripla ligação, levando à formação de mistura isomérica dos sulfetos vinílicos *E* e *Z*, onde a proporção destes depende largamente das características dos substituintes (Esquema 10).⁵⁵



⁵⁴ Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2818.

⁵⁵ Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 1035.

Esquema 10

A adição de benzenotiol ao 1-hexino sob as condições descritas no Esquema 10, forneceu preferencialmente a formação do aduto de configuração *Z*, este resultado segue a tendência da adição *Anti* a acetilenos terminais. A formação do isômero *Z* também foi observado na reação com 2-butino. Em contraste, outros dialquilacetilenos como por exemplo, 3-hexino, 4-octino e 5-decino, reagem formando preferencialmente o aduto *E*, como resultado da adição-*Syn*. Estas observações, foram racionalizadas em termos da interconversão do intermediário vinílico (**1**), cuja reatividade estaria relacionada a efeitos estéricos entre seus substituintes. Por outro lado, fenilacetilenos geralmente reagem com benzenotiol de modo trans-estereosseletivo, fornecendo o correspondente aduto *Z*. Foi sugerido que, o intermediário (**2**) com hibridização sp ,⁵⁶ 1-fenil-2-(feniltio)-vinil radical tem maior habilidade em abstrair o H do tiol pelo lado oposto ao grupo SPh, devido a interação entre o elétron desemparelhado e o grupamento SPh.⁵⁷

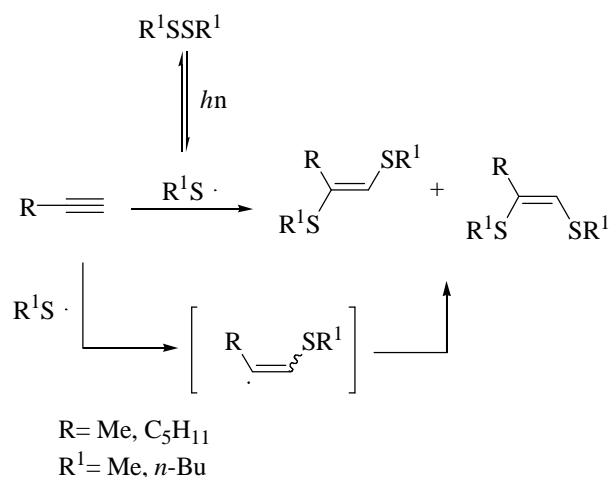
Por um mecanismo análogo de adição radicalar, também é possível a obtenção de bis-sulfetos vinílicos, via adição de dissulfetos a acetilenos.

A reação de adição do radical organo enxofre com metil, ou n-butil dissulfeto ao metilacetileno foi realizada em ampola selada, e iniciada por irradiação com luz UV, à temperatura ambiente. A ligação S-S sofre clivagem homolítica frente a exposição à irradiação, ocorrendo posteriormente a adição do radical organo enxofre no carbono terminal do acetileno monossustituído, formando o intermediário radical vinílico (Esquema 11).⁵⁸

⁵⁶ (a) Giese, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 969. (b) Giese, B.; Lachein, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 768. (c) Singer, L. A.; Chen, J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4849.

⁵⁷ Benati, L.; Montevicchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 2103.

⁵⁸ Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3837.



Esquema 11

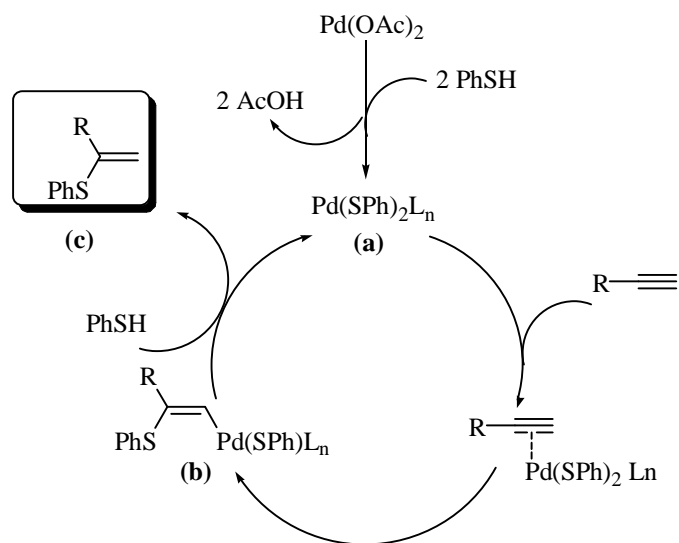
2.3 REAÇÕES DE ACETILENOS COM TIÓIS OU DICALCOGENETOS MEDIADAS POR METAIS DE TRANSIÇÃO

A adição de tióis a acetilenos catalisada por complexos de metais de transição é um método extensivamente utilizado para a obtenção de sulfetos vinílicos.⁵⁹ O processo catalisado por metal de transição dá origem ao aduto Markovnikov, com alta regiosseletividade e bons rendimentos.

A reação de adição de tióis a alquinos terminais na presença de quantidades catalíticas de Pd(OAc)₂ fornece o aduto Markovnikov, com bons rendimentos e alta regiosseletividade (Esquema 12).

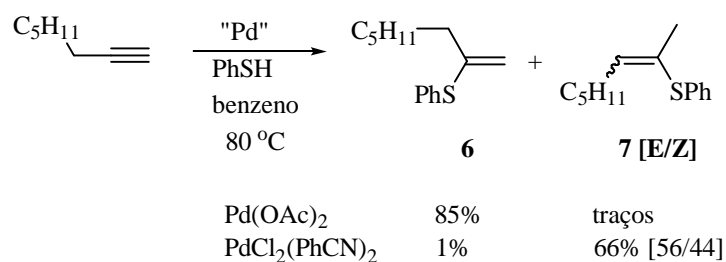
O mecanismo proposto envolve a troca de ligantes entre o acetato de paládio e o tiol, gerando a espécie sulfeto de paládio (a), com concomitante formação de ácido acético. Segue-se a tiopaladação regiosseletiva do acetileno, formando o intermediário vinil paládio (b), o qual é protonado levando ao sulfeto vinílico (c), com regeneração da espécie ativa de paládio.

⁵⁹(a) Holmquist, H. E.; Carnahan, J. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2240. (b) Talley, J. J.; Colley, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, c38. (c) McKerverey, M. A.; Ratananukul, P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2509. (d) Iqbal, J.; Pandey, A.; Shukla, A.; Srivastava, R. R.; Tripathi, S. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6423. (e) Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205.



Esquema 12

Utilizando-se 1-octino como acetileno, examinou-se a reação na presença de diferentes catalisadores. O efeito do $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ frente à adição de benzenotiol ao 1-octino segue a tendência de formação do aduto Markovnikov **6**, por outro lado, uma nova espécie divalente de paládio, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, exibe atividade catalítica eficiente para a formação do **6**, no entanto, sequencialmente procede com isomerização da olefina, fornecendo o sulfeto vinílico interno **7** (Esquema 13).

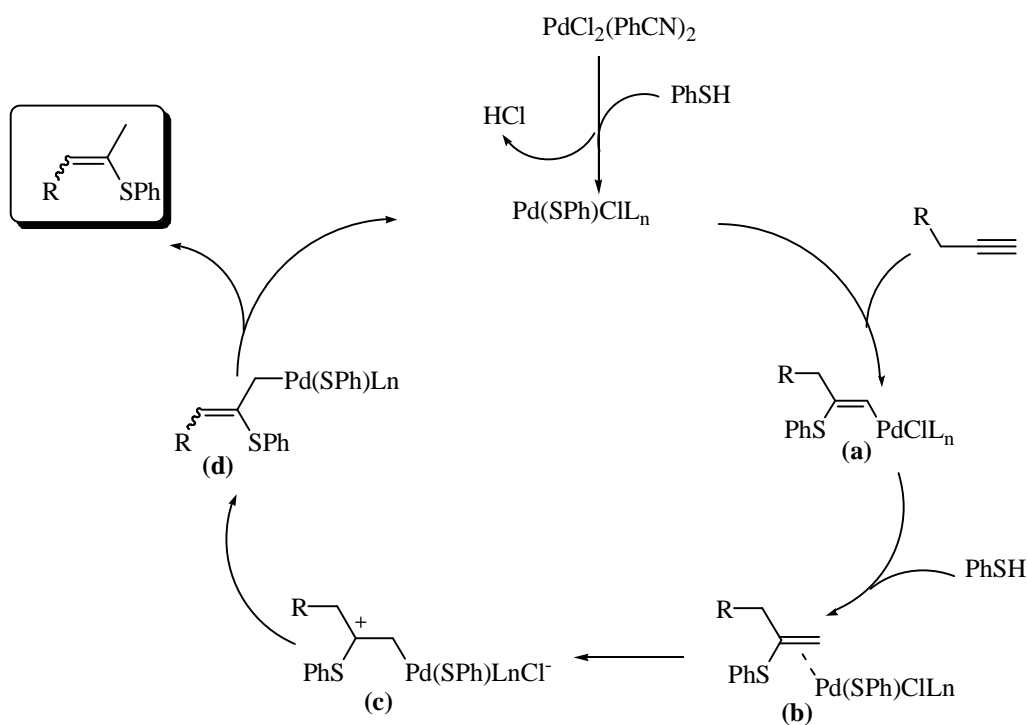


Esquema 13

Acetilenos contendo prótons propargílicos sofreram a seqüência de adição/isomerização na presença de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, 5-metil-1-hexino e benzilacetileno

foram seletivamente convertidos aos respectivos sulfetos vinílicos, em bons rendimentos. Condição similar pode ser empregada para acetilenos contendo substituinte ciano, convertendo-o ao aduto isomerizado em 63%. No entanto, a hidrotiolação de propargildietilamina, forneceu apenas o aduto Markovnikov, regioseletivamente em 69%, indicando que a presença do grupo básico amino inibe a isomerização. Por outro lado, acetilenos que não possuem hidrogênios propargílicos, como fenilacetileno, sofreram hidrotiolação regioseletiva levando ao aduto Markovnikov.

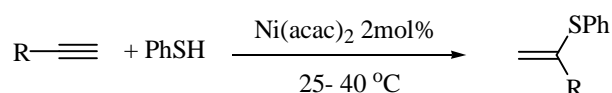
O Esquema 14 ilustra um possível mecanismo para a adição de tióis a acetilenos catalisada por $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, que inclui as seguintes etapas: (i) reação de troca de ligantes do catalisador de paládio com o tiol, formando o sulfeto de paládio, que adicionou-se ao acetileno, levando à obtenção do intermediário vinil paládio **(a)**; (ii) Protonação do vinil paládio com o tiol leva ao aduto Markovnikov **(b)**; (iii) a isomerização da ligação dupla ocorre via intermediário catiônico **(c)** e o intermediário alilpaládio **(d)**.



Esquema 14

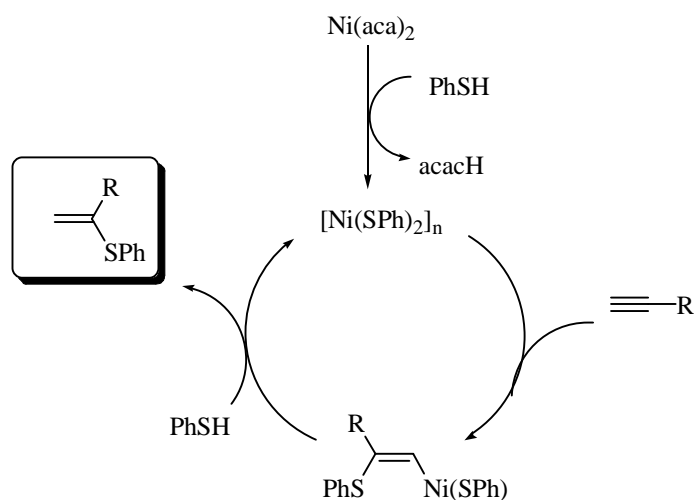
Vale ressaltar que através dos mesmos materiais de partida, variando-se o catalisador de Pd, foi possível obter o sulfeto vinílico interno, mediante processo adição/isomerização.

Um outro método desenvolvido para a síntese de sulfetos vinílicos, envolve a utilização de catalisadores de Níquel.⁶⁰ Para tanto, utilizou-se o complexo de níquel, Ni(acac)₂ que mostrou-se efetivo no processo catalítico, sob condições reacionais branda (Esquema 15).⁶¹



Esquema 15

Acetilenos substituídos com grupos funcionais reagem lentamente, sendo necessário em alguns casos, elevar a temperatura do sistema. Um outro dado significativo, é que o sistema catalítico desenvolvido neste trabalho, tolera a presença de vários grupos funcionais, dentre os quais: OH, OMe e MeCOO.



Esquema 16

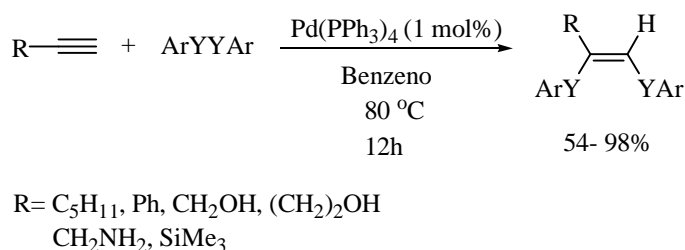
⁶⁰ (a) Malyshev, D. A.; Scott, N. M.; Marion, N.; Stevens, E.D.; Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2006**, 25, 4462. (b) Han, L.; Zhang, C.; Yazawa, H.; Shimada, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5080.

⁶¹ Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Organometallics* **2006**, 25, 1970.

Um mecanismo plausível é baseado na inserção do acetileno como etapa chave para a formação da ligação C-S. De acordo com o Esquema 16, ambos ligantes acac são substituídos por grupamentos SPh. O composto oligomérico formado, $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$ reage com o acetileno na presença de tiol, levando ao produto esperado via adição do tipo Markovnikov.

Mediante método catalisado por metais de transição, também é possível obter bis-sulfetos vinílicos, via adição de dicalcogenetos a acetilenos. Esta metodologia foi primeiramente descrita por Ogawa em 1991.⁶²

A reação de dissulfetos aromáticos com diversos acetilenos, foi realizada na presença de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, obtendo-se bis-sulfetos vinílicos em altos rendimentos e alta estereosseletividade, favorecendo a formação do isômero Z. Acetilenos alifáticos, arílicos, contendo função álcool, éter, amina e silano foram empregados eficientemente (Esquema 17).



Esquema 17

Diversos aprimoramentos desta metodologia vem sendo realizados, como por exemplo, o estudo de reações em sistema livre de solventes,⁶³ utilização de ligantes⁶⁴ e novos sistemas catalíticos de Pd.⁶⁵

O mecanismo inclui as seguintes etapas: (i) adição oxidativa do paládio na ligação Y-Y, fornecendo a espécie **(b)**; (ii) coordenação da tripla ligação com a espécie **(b)**, gerando o intermediário **(c)**; (iii) inserção do acetileno na ligação Pd-Y, formando a espécie

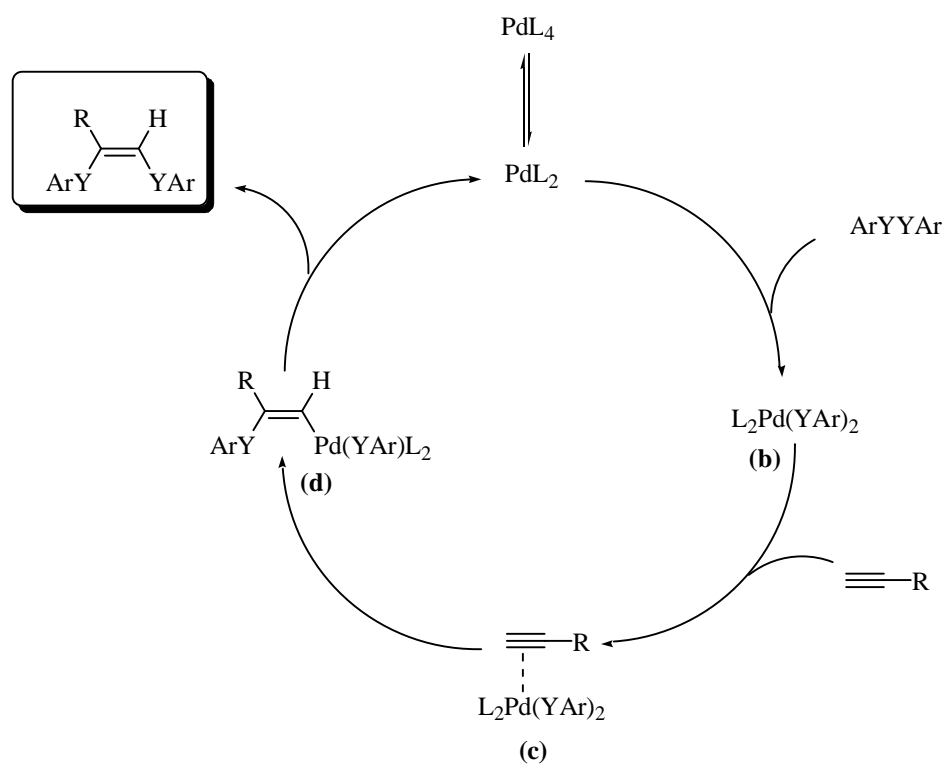
⁶² Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796.

⁶³ Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 284.

⁶⁴ Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 576.

⁶⁵ Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275.

vinil paládio **(d)**; (iv) eliminação redutiva, levando à formação do produto, regenerando o catalisador de Pd (Esquema 18).



Esquema 18

Capítulo 2
Apresentação e Discussão dos Resultados

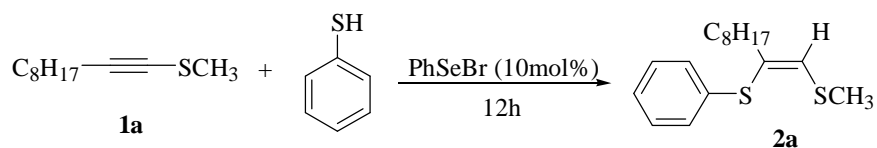
2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. Inicialmente, será descrito a síntese de sulfetos vinílicos via adição de organotióis a acetilenos internos funcionalizados promovida por brometo de fenilselenenila, e, em um segundo momento, serão apresentados os dados referentes à reação de adição a acetilenos terminais, bem como acetilenos internos simétricos.

2.1 PREPARAÇÃO DOS (Z)-BIS-SULFETOS VINÍLICOS VIA HIDROTIOLAÇÃO DE SULFETOS ACETILÊNICOS

Diversos aspectos descritos na literatura reforçam e justificam o desenvolvimento de novas estratégias para obtenção de sulfetos vinílicos. Dessa forma, no presente trabalho buscou-se desenvolver uma nova metodologia sintética pautada em alguns critérios, dentre os quais, destacam-se a utilização de materiais de partida de fácil acesso, exclusão do uso de solventes, uma vez que isso permitiria agregar ao método benefícios econômicos e ecológicos, sem perder de vista a versatilidade e eficácia da reação. Para tanto, iniciou-se estudos focados no desenvolvimento de uma condição reacional que proporcionasse a formação dos produtos desejados em bons rendimentos. Dessa forma, utilizou-se como reagentes iniciais o sulfeto acetilênico **1a** e benzenotiol, mediados por brometo de fenilselenenila. Num primeiro momento, observou-se o comportamento da reação frente a diferentes solventes e temperatura, no intuito de avaliar a real necessidade deste (Tabela 1).

Analisando-se a Tabela 1, observou-se que a reação mantida a temperatura ambiente, sem a utilização de solvente, forneceu satisfatoriamente o sulfeto vinílico correspondente, em 75% (Entrada 1). Sob a mesma temperatura, porém na presença de CH_2Cl_2 ou mesmo THF, houve a formação do produto esperado com decréscimo no rendimento (Entradas 2 e 3). Realizou-se a reação com THF a 50 °C e o rendimento foi menor, se comparado a reação sem aquecimento (Entrada 4). Estes resultados indicaram que a presença de solvente, bem como aquecimento, não foram parâmetros primordiais para o sucesso da reação.

Tabela 1. Otimização das Condições Reacionais

#	Solvente	Temperatura	Rendimento (%)
1	-	t.a.	75
2	THF	t.a.	69
3	CH ₂ Cl ₂	t.a.	56
4	THF	50 °C	56

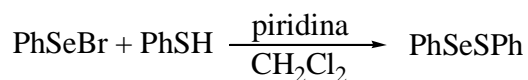
Uma vez determinada a condição reacional, partiu-se para o estudo onde se buscou avaliar as quantidades requeridas de brometo de fenilselenenila, bem como realizar análise de outras possíveis espécies promotoras da reação (Tabela 2).

Tabela 2. Otimização do Catalisador para a Reação de Hidrotiolação

#	Catalisador (mol%)	Rendimento (%)
1	PhSeBr (1 eq.)	Traços
2	PhSeBr (5)	66
3	PhSeBr (3)	67
4	PhSeBr (1)	77
5	PhSeCl (1)	60
6	ICl (1)	50
7	I ₂ (1)	35
8	-	45

Observou-se que utilizando quantidade estequiométrica do brometo de fenilselenenila obteve-se apenas traços do produto desejado, havendo preferencialmente a formação do dicalcogeneto de diorganoíla misto, PhSeSPh em 74% de rendimento, inativando a espécie ativa (Entrada 1). A obtenção do dicalcogeneto de diorganoíla consiste na substituição nucleofílica do organotiol à espécie eletrofílica de Se (Esquema 19).⁶⁶

⁶⁶ Iwaoka, M.; Komatsu, H.; Katsuda, T.; Tomoda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5309.



Esquema 19

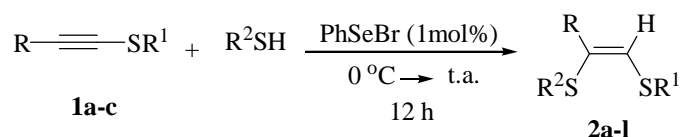
Vale ressaltar que reduzindo a quantidade da espécie promotora da reação, de 10 mol% para 1 mol%, ocorreu aumento no rendimento. Embora este não tenha sido significativo, permitiu a realização do método com menor quantidade de PhSeBr (Entradas 2-4).

Ainda foram testadas outras espécies capazes de mediar a reação, tais como: PhSeCl, ICl e I₂. Embora estas permitissem a obtenção do produto **2a**, mostraram-se menos eficientes se comparadas ao brometo de fenilselenenila (Entradas 5-7). Outro aspecto relevante de se apontar é que a reação na ausência do brometo de fenilselenenila forneceu o produto desejado em rendimento inferior, mostrando que este foi importante para o sucesso da reação (Entrada 8).

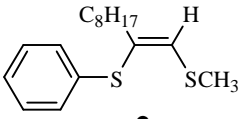
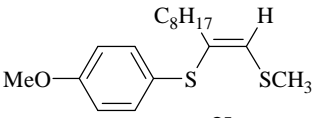
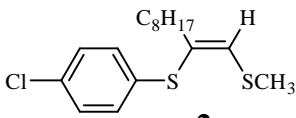
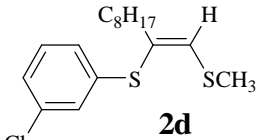
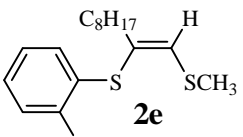
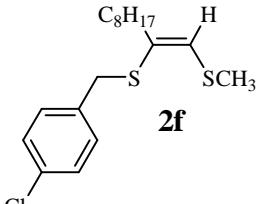
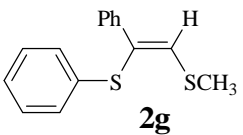
Assim, a análise da reação otimizada demonstrou que a condição ótima para este procedimento foi a adição de 1 mol% de PhSeBr ao sulfeto acetilênico **1a** (1mmol) e benzenotiol (1,1 mmol) à 0 °C. Após a adição, a reação procedeu à temperatura ambiente por 12 horas.

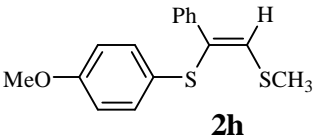
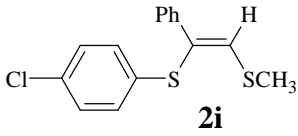
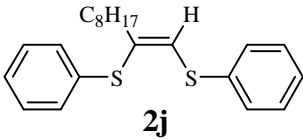
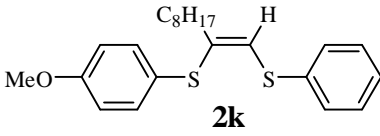
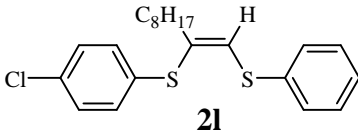
A condição reacional otimizada foi sistematicamente aplicada a diferentes sulfetos acetilênicos, bem como a uma série de benzenotióis substituídos, no intuito de demonstrar a eficiência do método desenvolvido (Tabela 3).

Tabela 3. Preparação dos (Z)-Bis-Sulfetos Vinílicos via Hidrotioação de Sulfetos Acetilênicos



#	Alquino	Tiol	Produto	Rend. (%)
---	---------	------	---------	--------------

1	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ 1a	PhSH	 2a	77 74^a
2	1a	<i>p</i> -OMePhSH	 2b	75
3	1a	<i>p</i> -ClPhSH	 2c	52
4	1a	<i>m</i> -ClPhSH	 2d	74
5	1a	<i>o</i> -ClPhSH	 2e	83
Continuação da Tabela 3				
6	1a	<i>p</i> -ClPhCH ₂ SH	 2f	55
7	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ 1b	PhSH	 2g	70

8	1b	<i>p</i> -OMePhSH		58
9	1b	<i>p</i> -ClPhSH		30
10	1c	PhSH		62
11	1c	<i>p</i> -OMePhSH		51
12	1c	<i>p</i> -ClPhSH		65

a) reação realizada com 2eq. de benzenotiol.

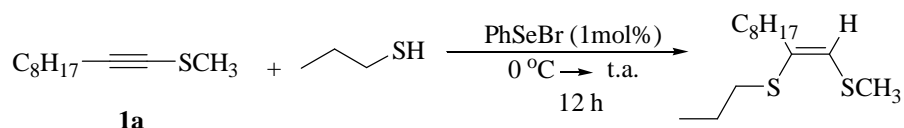
Analisando-se a Tabela 3, foi observado que a reação procedeu de forma satisfatória para uma variedade de tíois e substratos acetilênicos. Investigando-se mais detalhadamente, os resultados revelam que a reação não é sensível a efeitos eletrônicos do substituinte presente no benzenotiol. Por exemplo, a reação com 4-metoxitiofenol apresenta rendimento de 75%. Em contrapartida rendimento mais baixo é obtido do produto com 4-clorotiofenol (Entradas 2 e 3). Porém, as reações com o mesmo substituinte retirador de elétrons nas posições orto e meta, apresentam rendimentos tão bons quanto ao referente à reação com grupo doador de elétrons (Entradas 4 e 5). Logo, estes resultados sugerem que a natureza do substituinte presente no benzenotiol não afeta a reatividade na hidrotioação.

Num segundo momento, investigamos a influência dos substituintes no acetileno, onde comparamos a reatividade dos grupos alquila e arila frente à reação de hidrotiolação. Neste estudo, notou-se que os rendimentos obtidos para acetilenos onde R= Ph, com uma série de benzenotíóis com substituintes doadores e retiradores de elétrons, mostrou-se menos efetivo se comparado ao análogo com R= C₈H₁₇ (Entradas 7-9). Isto indicaria que a reação é dependente do padrão de substituição do acetileno.

Ainda realizou-se modificações no grupamento R¹= SPh, e testou-se frente a benzenotíóis com grupamento neutro, doador bem como retirador de elétrons. A reação mostrou-se eficiente para a série testada, se comparados aos obtidos para grupamento substituinte R¹= SCH₃ (Entradas 10-12).

Todos os compostos listados na Tabela 3 foram purificados em coluna cromatográfica com gel de sílica e posteriormente caracterizados estruturalmente por intermédio de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C e Espectrometria de Massas.

No intuito de estender a metodologia desenvolvida, avaliou-se a possibilidade de adição de tíóis alquílicos a sulfetos acetilênicos. Para tanto, utilizou-se a condição reacional previamente descrita (Esquema 20).



Esquema 20

No entanto, sob este protocolo desenvolvido não foi possível obter o produto de adição do propanotiol. A partir deste resultado, buscou-se uma alternativa para contornar tal limitação. Considerando que tíóis alquílicos seriam menos reativos, possivelmente requerendo uma condição mais drástica, propôs-se a mudança de alguns parâmetros reacionais, tais como:

- Utilização de solvente (1 mL de THF);
- Aumento na quantidade de catalisador (10 mol%);

- Acréscimo na temperatura.

Variando-se a quantidade de catalisador de 1 para 10 mol%, utilizando-se THF a temperatura ambiente e refluxo, observou-se que a reação não procedeu de forma satisfatória, mesmo após estas variações na condição reacional pré-estabelecida. Assim, por intermédio desta metodologia apresentada, não foi possível promover a adição de tiois alquílicos a alquinil sulfetos, sendo esta uma limitação do método desenvolvido.

2.2 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO 2a

A seguir, discutiremos as características apresentadas pelos sistemas vinílicos obtidos, por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. No espectro de RMN ^1H do composto **2a** (Figura 3), podemos observar no intervalo de 7,32-7,15 ppm um multipeto integrado relativamente para 5 hidrogênios, sinais estes atribuídos aos hidrogênios **2-6** do grupamento fenila.

Em um deslocamento químico de 6,31 ppm observou-se um singlete referente ao hidrogênio vinílico **7**. Em campo mais alto, precisamente em 2,31 ppm, observou-se um singlete integrado relativamente a 3H, referente aos hidrogênios **8** do grupo metila, ligado ao átomo de enxofre.

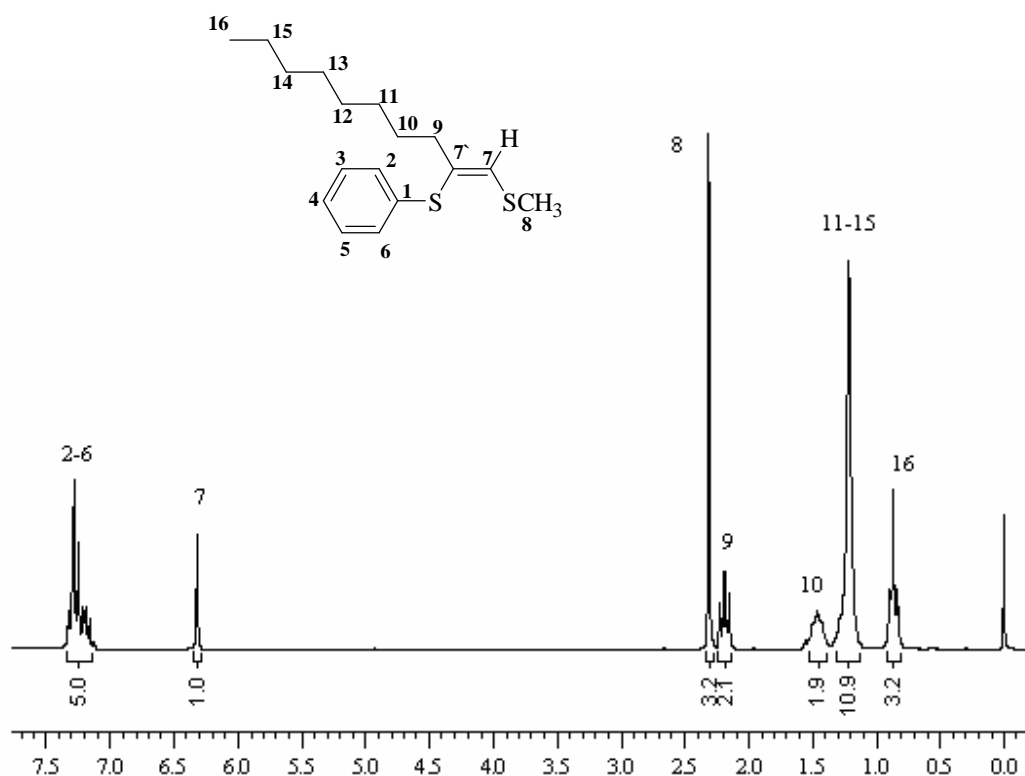


Figura 3: Espectro de RMN ^1H do composto **2a** em CDCl_3 a 200 MHz.

Dentre os hidrogênios alquílicos, observou-se em 2,18 ppm um tripleto referente a 2H do grupo metileno, o qual está ligado diretamente ao sistema vinílico, cuja constante de acoplamento é de 7,05 Hz. Verificou-se um sinal referente a 2H com constante de acoplamento $J_{H-H} = 7,02$ Hz, num deslocamento químico de 1,46 ppm referente aos hidrogênios **10**. Os hidrogênios **11-15** estão representados por um multiplete integrado relativamente para 10H, em um intervalo de 1,30-1,20 ppm. E, finalmente, no deslocamento químico de 0,86 ppm observa-se um tripleto, cuja constante de acoplamento $J_{H-H} = 7,0$ Hz, sinal este referente aos hidrogênios **16** do grupamento metila.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **2a** (Figura 4), por sua vez, observa-se todos os sinais referentes aos carbonos da molécula, totalizando 15 sinais, conforme o esperado.

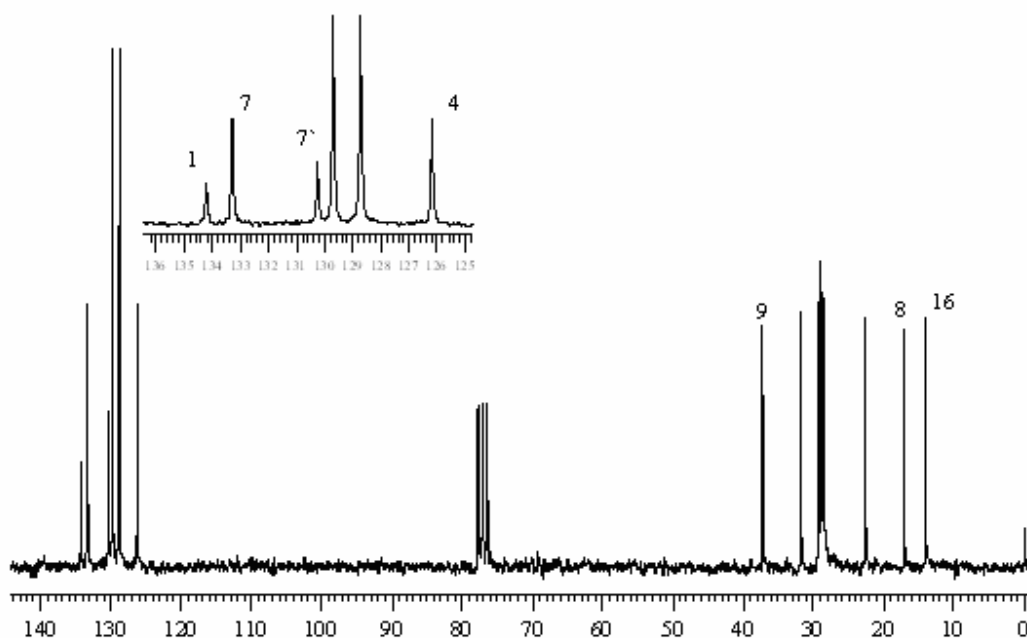


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C do composto **2a** em CDCl_3 a 50 MHz.

Nos deslocamentos químicos de 134,18; 129,68; 128,70 e 126,16 ppm pode-se observar os sinais referentes aos carbonos 1-6 presentes no anel aromático.

Os carbonos da dupla ligação apresentam seus sinais em 130,23 ppm para o C-7 quaternário, e em 133,27 ppm aparece o sinal referente ao C-7 hidrogenado, com maior intensidade. É possível constatar essa diferença, pois o mecanismo de relaxação do ^{13}C resulta de interações dipolo-dipolo com os hidrogênios diretamente ligados a ele. Dessa

maneira, os átomos de carbono que não são hidrogenados possuem tempo de relaxação mais longos, levando a obtenção de sinais mais fracos.

O sinal referente ao C-**9**, por estar em posição α à dupla ligação, sofre desblindagem, sendo observado em 37,16 ppm. Os demais sinais foram observados em campo mais alto, na região característica de grupamentos alquílicos, com os seguintes deslocamentos químicos: 31,72; 29,19; 29,07; 28,72; 28,43; 22,53; 17,01 e 13,99 ppm.

Vale ressaltar que o sinal em 17,01 ppm refere-se ao C-**8**, o qual está ligado ao átomo de enxofre, isto pode ser determinado com auxílio do experimento de correlação ^1H - ^{13}C HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence), nos quais são observados os acoplamentos entre hidrogênio e carbono da mesma ligação química (Figura 5).

A partir deste experimento, pode-se ainda atribuir que o sinal no deslocamento químico de 133,27 ppm possui correlação com o hidrogênio vinílico, logo sendo este sinal referente ao C-**7** hidrogenado da dupla ligação.

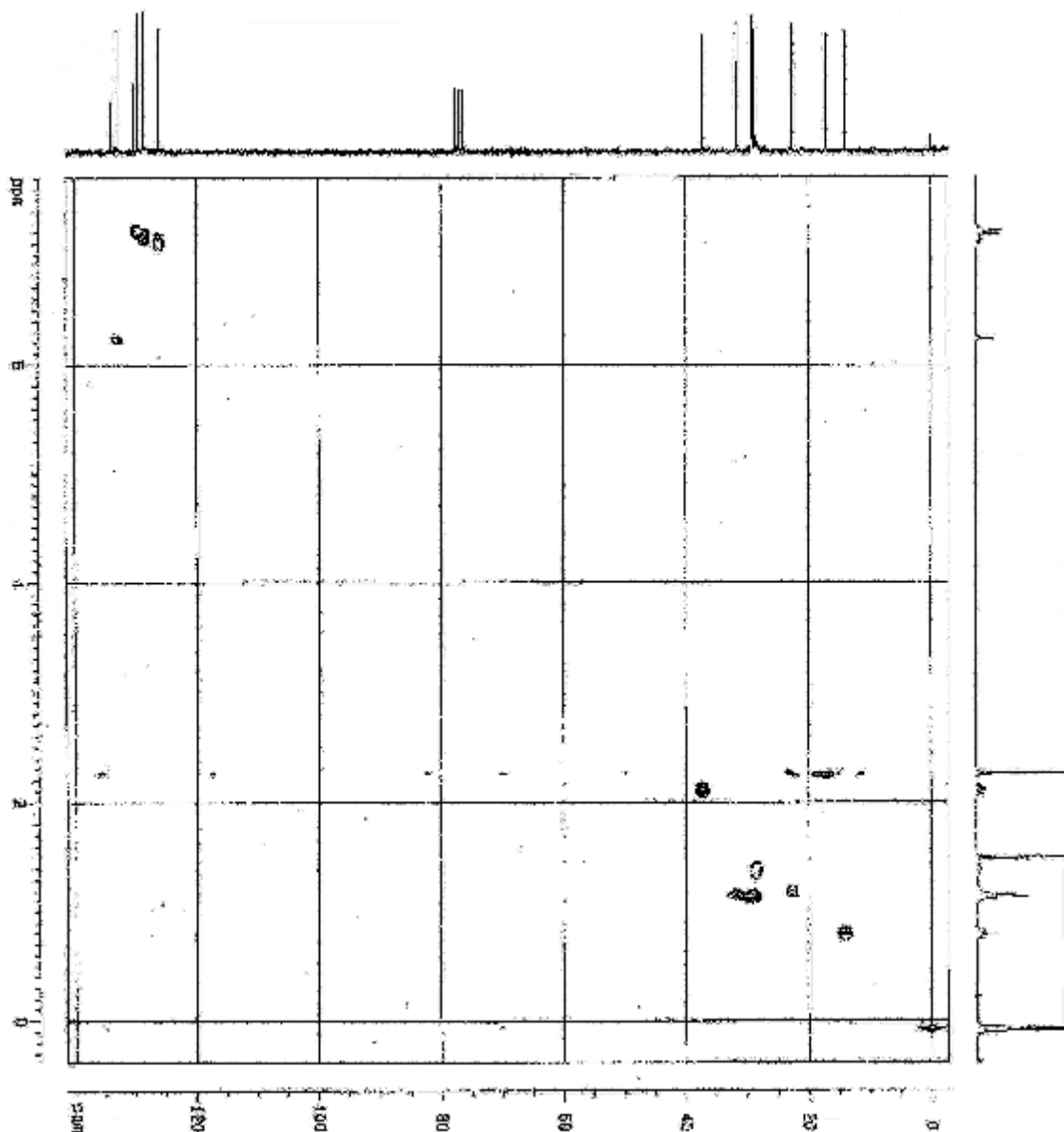


Figura 5: Espectro de HMQC do composto **2a**.

Uma vez atribuídos os sinais da estrutura, partiu-se para a determinação da estereoquímica do composto **2a**. A fim de realizar tal determinação, realizou-se o experimento de correlação bidimensional Homonuclear Noesy.

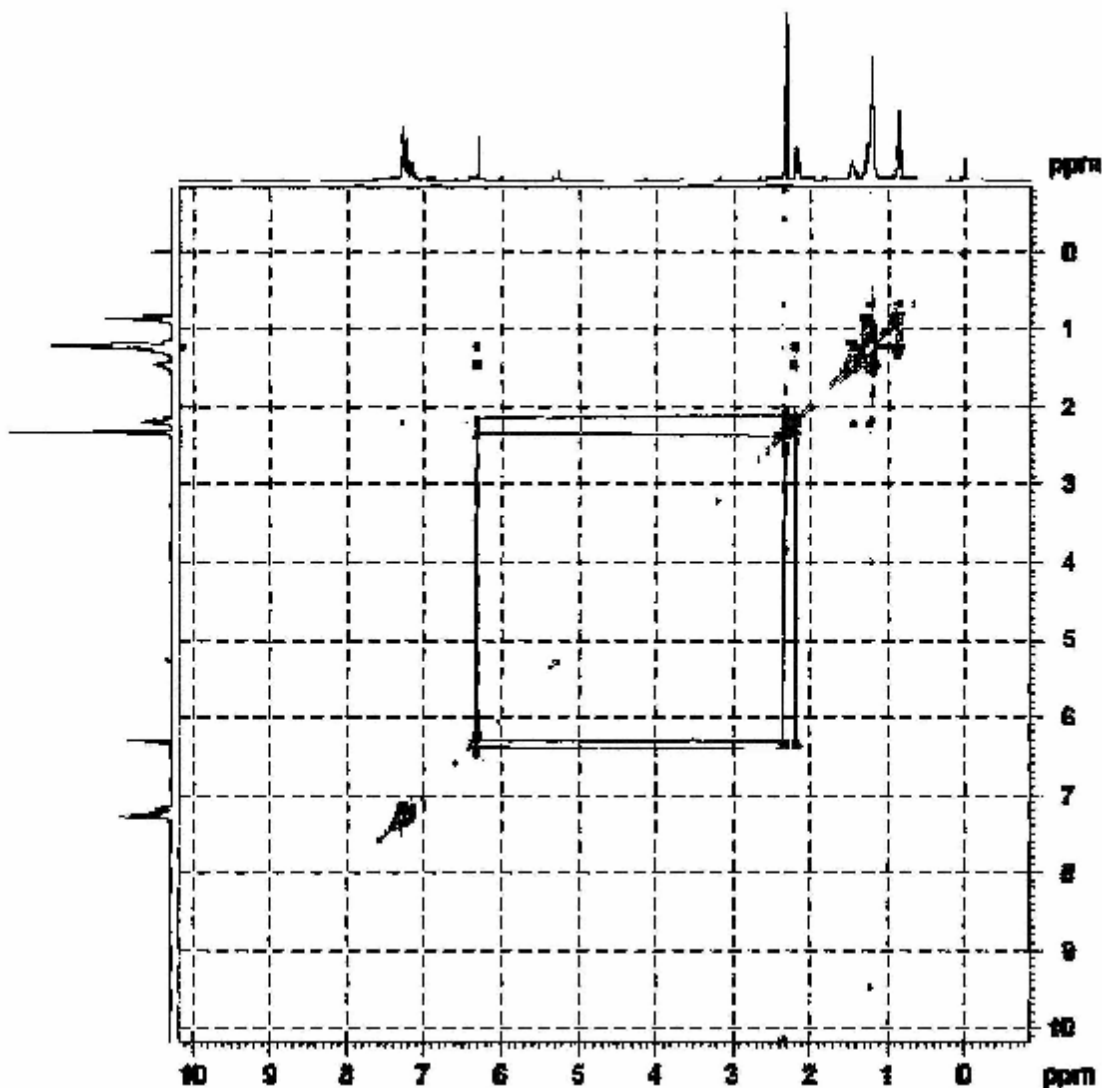


Figura 6: Espectro de Noesy do composto 2a

No espectro de Noesy (Figura 6), observou-se a correlação entre os hidrogênios no espaço. Pode-se constatar que o hidrogênio vinílico H-7 possui correlação com os sinais dos hidrogênios 9 do grupamento metileno, e com os hidrogênios 8 do grupamento SMe. É importante ressaltar que não houve correlação do hidrogênio vinílico com os hidrogênios do grupamento SPh. Portanto, o hidrogênio vinílico H-7 encontra-se *cis* em relação aos hidrogênios 9 do metileno, *gem* em relação ao grupamento SMe, e *trans* ao grupamento SPh.

Logo, a reação de hidrotiolção de acetilenos internos promovida por PhSeBr, mostrou-se uma metodologia eficiente para a preparação estereosseletiva de bis-sulfetos vinílicos, fornecendo o isômero de configuração Z (Figura 7), proveniente da adição *Anti*.

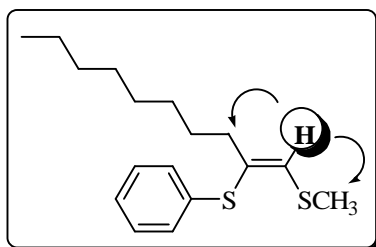
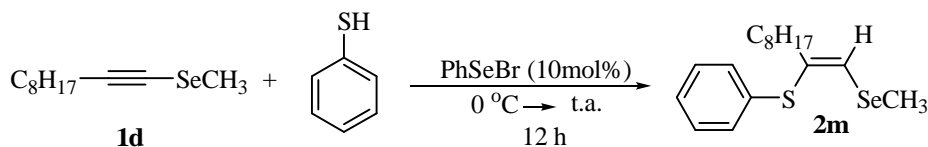


Figura 7: Correlação do Hidrogênio Vinílico

2.3 PREPARAÇÃO DOS SULFETOS VINÍLICOS VIA HIDROTIOLAÇÃO DE ACETILENOS INTERNOS FUNCIONALIZADOS

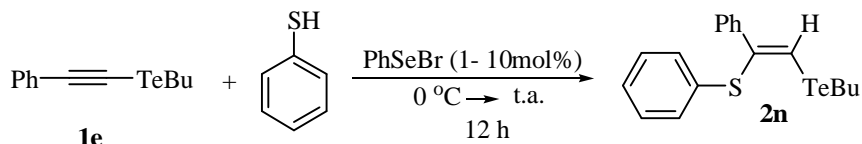
Baseados nos resultados obtidos quando a reação foi conduzida com acetilenos contendo $R^1 = \text{SCH}_3$ e $R^2 = \text{SPh}$ conforme descrito no Esquema 1, iniciaram-se estudos focados na extensão deste procedimento para acetilenos funcionalizados com átomos de Se, Sn e Te, no intuito de obter alquenos com diferentes funcionalizações.

De posse de uma condição considerada satisfatória, partiu-se para a preparação de outros sistemas vinílicos. Inicialmente, a partir do seleneto acetilênico **1d** procedeu-se a reação de adição de tióis a acetilenos catalisada por PhSeBr para a obtenção de bis-calcogeno alqueno contendo átomo de selênio. Porém, nestas condições reacionais apenas traços do produto **2m** foi obtido. Entretanto, o aumento de 1 para 10mol% da espécie catalítica permitiu a formação do produto esperado, bis-calcogeno alqueno **2m**, com 40% de rendimento (Esquema 20).



Esquema 20

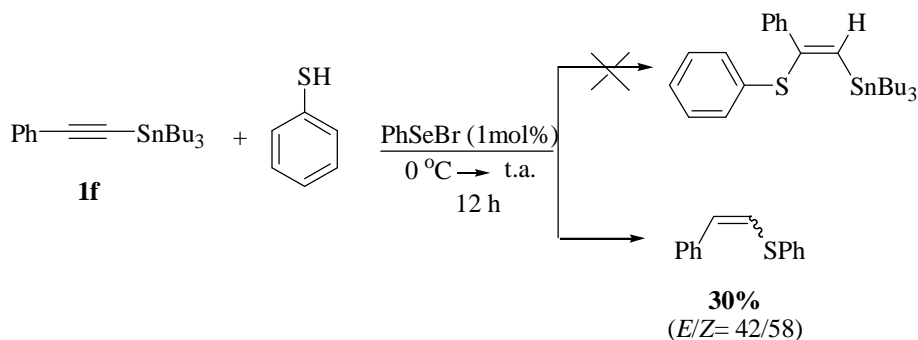
Similarmente, realizou-se a preparação do bis-calcogeno alqueno contendo átomo de Telúrio (Esquema 21). Sob a condição padrão estabelecida foi possível obter apenas traços do produto **2n**, observando-se a formação de subprodutos, tais como ditelureto de dibutila e dissulfeto de difenila.



Esquema 21

Mesmo com aumento na quantidade da espécie promotora da reação, obteve-se o mesmo resultado. Vale ressaltar que a obtenção deste substrato permitiria uma série de transformações subseqüentes, uma vez que os teluretos vinílicos possuem a habilidade de sofrerem reações de troca Telúrio-Metal com diversos reagentes organometálicos, procedendo de forma fácil e eficiente, originando organometálicos vinílicos, os quais constituem importantes intermediários sintéticos.³⁴

Procedimento análogo foi realizado com acetileno contendo átomo de Sn. Este substrato foi submetido à reação de hidrotiolacção sob a condição padrão (Esquema 22).

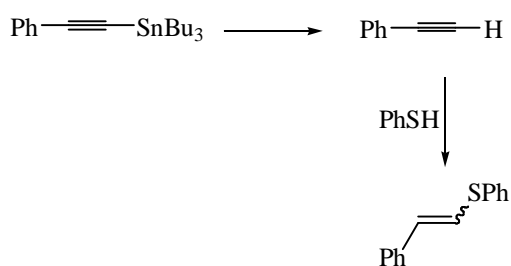


Esquema 22

Vale destacar que o produto esperado constituiria uma importante unidade para posteriores modificações estruturais, como a formação de novas ligações carbono-carbono

³⁴ Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.

via reação de acoplamento de Stille.³⁵ Porém, ao contrário do esperado, obteve-se o sulfeto vinílico em 30% de rendimento na forma de mistura de isômeros (*E/Z*), sem a presença do grupamento organoestanho. De acordo com este resultado, assumiu-se que estaria ocorrendo a formação do acetileno terminal como intermediário da reação, o qual poderia reagir com benzenotiol, fornecendo o sulfeto vinílico com baixa estereosseletividade, uma vez que não há nenhum grupo que direcione a adição do tiol (Esquema 23).



Esquema 23

Essa evidência experimental pode ser entendida devido ao fato da ligação C-Sn exibir maior susceptibilidade à clivagem heterolítica frente a reagentes nucleofílicos, se comparada a ligação C-S e C-Se. Além disso, há outros fatores relevantes, como por exemplo, o volume do átomo de estanho, caráter iônico e a facilidade de polarização da ligação.

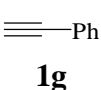
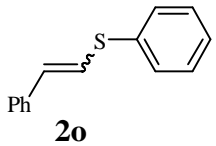
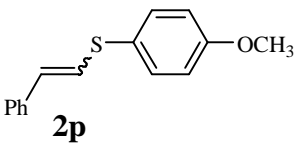
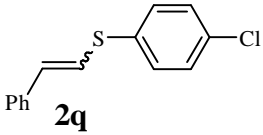
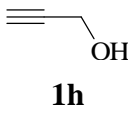
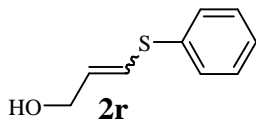
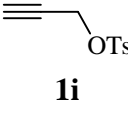
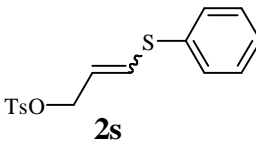
De acordo com as evidências experimentais apresentadas, pode-se concluir que, embora esta metodologia tenha se mostrado vantajosa para síntese de sulfetos vinílicos via hidrotiolação de sulfetos acetilênicos, não apresentou similar eficiência para preparação de sistemas vinílicos a partir de acetilenos funcionalizados com átomos de Sn e Te.

³⁵ Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.

2.4 PREPARAÇÃO DOS SULFETOS VINÍLICOS VIA HIDROTIOLAÇÃO DE ACETILENOS TERMINAIS E ACETILENOS INTERNOS

Após verificar a aplicação desta metodologia para acetilenos funcionalizados com átomos de S, Se, Te e Sn, buscou-se realizar um estudo complementar para avaliar também o comportamento de acetilenos terminais e acetilenos internos frente a reação de hidrotiolacão promovida por PhSeBr. Para isso, aplicou-se sistematicamente a condição pré estabelecida, uma vez que esta apresentou bons resultados para a síntese da classe de bis-sulfetos vinílicos já descrita previamente neste trabalho.

Tabela 4- Preparação dos Sulfetos Vinílicos via Hidrotiolacão de Acetilenos Terminais e Internos

#	Alquino	Tiol	Produto	Rend. (%)
1	 1g	PhSH	 2o	62 (E/Z= 90/10)
2	1g	<i>p</i> -OMePhSH	 2p	76 (E/Z= 25/75)
3	1g	<i>p</i> -ClPhSH	 2q	70 (E/Z= 17/83)
4	 1h	PhSH	 2r	NR
5	 1i	PhSH	 2s	NR

Continuação da Tabela 4

6		PhSH		NR
7		PhSH		50
8		PhSH		55

Investigando-se a Tabela 4, observou-se que bons rendimentos foram obtidos utilizando-se fenilacetileno **1g** frente à reação com benzenotióis contendo grupos neutro, doador e retirador de elétrons (Entradas 1-3). É importante destacar que os sulfetos vinílicos foram obtidos como mistura de estereoisômeros, sendo que no caso da reação do fenilacetileno com benzenotiol verifica-se a obtenção predominante do estereoisômero de configuração *E*. Nos casos seguintes, com substituintes no anel aromático do benzenotiol, ocorre inversão da estereosseletividade para ambos os casos, fornecendo preferencialmente o estereoisômero de configuração *Z* (Entradas 2 e 3).

No intuito de verificar se a proporção da mistura de estereoisômeros é variável via ocorrência de pós-isomerização, a reação realizada com 4-clorotiofenol e fenilacetileno foi monitorada por RMN ^1H , onde efetuou-se a análise de duas alíquotas, sendo uma delas protegida da luz, a cada 2 horas, por um dia. Após um dia e finalmente depois de uma semana, foi constatado que não houve diferença considerável na proporção de estereoisômeros obtidos, sendo descartada a hipótese de pós-isomerização.³⁶

A reação também foi testada utilizando-se álcool propargílico como substrato para a hidrotiolação, porém esta não foi efetiva, uma vez que não permitiu a formação do produto desejado. Mesmo com a utilização de grupos protetores no oxigênio, a reação não se

³⁶ Yatsumonji, Y.; Okada, O.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 62, 1.

processa (Entradas 4-6). No entanto, variando-se o substrato para o alquínol **1k**, torna-se viável a obtenção do produto vinílico em bom rendimento (Entrada 7).

E, por fim, vale ressaltar que essa metodologia possibilitou a utilização do dímero **1l** para a preparação de uma estrutura com alto padrão de substituição, fornecendo o dieno conjugado com rendimento moderado de **55%** (Entrada 8).

Estes dados previamente descritos sugerem a possibilidade da extensão da condição desenvolvida para outros acetilenos simétricos e terminais.

2.5 ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE HIDROTIOLAÇÃO DE ACETILENOS PROMOVIDA POR BROMETO DE FENILSELENENILA

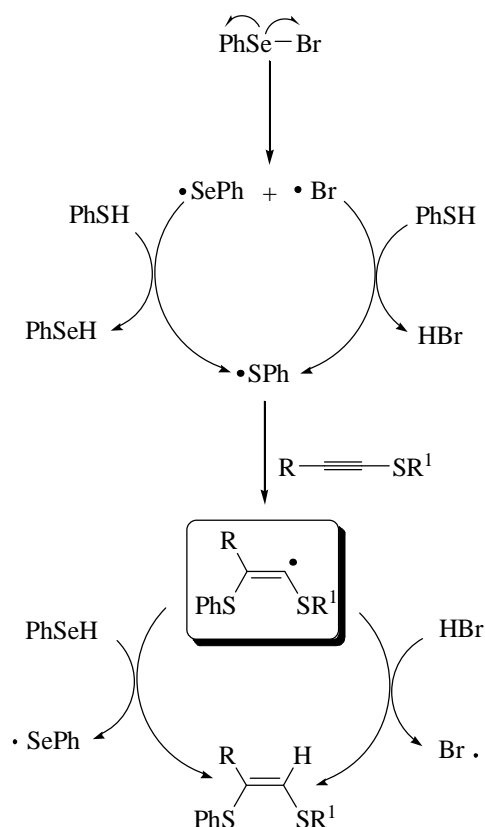
Com o intuito de investigar o possível mecanismo pelo qual ocorre a adição de tióis a acetilenos internos e terminais, promovida por brometo de fenilselenenila, foram realizados alguns experimentos.

Relatos descritos na literatura mostraram que a reação de adição de benzenotiol, realizada com ou sem a presença de azoisobutironitrila (AIBN), iniciador radicalar, procedeu-se via adição regioseletiva dos radicais benzenosulfanila ao carbono da tripla ligação, fornecendo o radical vinílico.²⁵ O intermediário vinílico facilmente sofre transferência de hidrogênios do tiol, fornecendo mistura *E* e *Z* do sulfeto vinílico.²³ Além disso, trabalho descrito por Kondoh¹⁷ e colaboradores, relatou a reação de hidrotiolção com ou sem a presença catalítica de base, e constatou-se que a reação sem carbonato de céσιο ocorria via mecanismo radicalar.

Tendo em vista que espécies de calcogênio como $\text{PhS})_2$ e $\text{PhSe})_2$ sofrem clivagem homolítica quando expostos à radiação próximo ao ultravioleta ou até mesmo frente a luz visível, adicionando-se a olefinas com alta regioseletividade,³⁷ sugeriu-se uma possível formação do produto desejado via reação radicalar, conforme mostrado no Esquema 24. Onde ocorreria a formação das duas espécies radicalares Br^\cdot e PhSe^\cdot . Estas espécies reagiriam com o benzenotiol gerando o radical organo enxofre, o qual reagiria com o sulfeto acetilênico, formando o radical vinílico. O radical organo enxofre adicionaria,

³⁷ Ogawa, A.; Tanaka, H.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Yokoyama, K.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 111.

preferencialmente à tripla por ser mais reativo, visto que a reatividade relativa entre os radicais calcogênicos decresce com o aumento do peso molecular, sendo assim $\text{PhS} > \text{PhSe} > \text{PhTe}$.³⁸

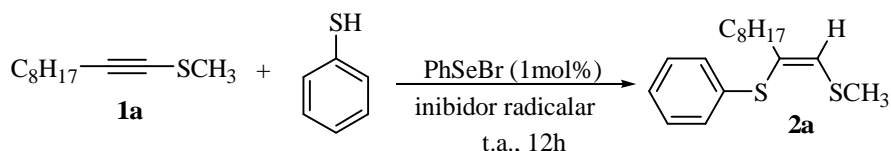


Esquema 24

Porém, de posse destas informações, uma vez havendo a possibilidade da reação descrita no presente trabalho, realizar-se via mecanismo radicalar, realizou-se alguns experimentos a fim de confirmar se a reação efetivamente ocorreria via este mecanismo. Para tanto, partindo-se da condição reacional padrão estabelecida, num primeiro momento avaliou-se a reação frente a espécies que inibissem o mecanismo radicalar, tais como hidroquinona e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-oxil (TEMPO) (Esquema 25).

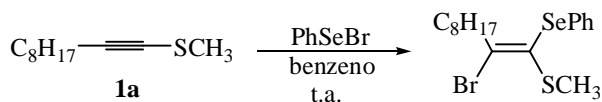
³⁸(a) Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 850. (b) Ito, O.; Matsuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1815. (c) Ito, O.; Matsuda, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 17.

Analisando-se os resultados obtidos nestes experimentos, pode-se constatar que a reação ocorre mesmo na presença de um inibidor radicalar, levando à formação do produto com 64% de rendimento.



Esquema 25

Uma segunda hipótese investigada refere-se a reação via mecanismo de adição iônica, ocorrendo a formação do íon selenônio. Sabe-se que espécies eletrofílicas tais como, haletos de arilselenenila adicionam-se facilmente à ligações múltiplas, onde a formação do íon selenônio ocorre na primeira etapa, com posterior abertura do mesmo pela espécie nucleofílica presente no meio reacional ou pelo contraíon. Para avaliar tal reação, preparou-se o brometo vinílico proveniente da adição de PhSeBr ao sulfeto acetilênico **1a** (Esquema 26), e observou-se a possibilidade da adição do tiol a esta espécie. Porém, a reação de adição do tiol ao brometo vinílico não ocorreu, podendo-se observar que não houve consumo do material de partida.



Esquema 26

Ainda realizou-se reação com HBr catalítico para investigar se a formação do sulfeto vinílico ocorreria via formação do dicalcogeneto misto e HBr, sendo o último a espécie ativa, levando ao mecanismo de adição iônica. Porém, o resultado obtido foi a formação do produto desejado em 30%.

Investigando-se as perspectivas apresentadas, e de acordo com os dados observados nos experimentos, não foi possível atribuir a um determinado mecanismo a formação do sulfeto vinílico, uma vez que os resultados obtidos não foram conclusivos.

Considerações Finais

Ao analisar-se os resultados obtidos e considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho, é possível obter algumas informações pertinentes.

A metodologia desenvolvida permitiu a preparação de uma série de sulfetos vinílicos, sendo que a reação ocorreu de maneira régio- e estereosseletiva, em bons rendimentos. A reação de hidrotiolação dos alquinil sulfetos forneceu bis-sulfetos vinílicos em bons rendimentos, sendo importante ressaltar que levou à formação do isômero de configuração *Z*.

Através de um método similar, apenas variando-se o substrato alquinílico, foi possível sintetizar sulfetos vinílicos a partir de acetilenos terminais, porém este procedimento forneceu mistura de isômeros *E/Z*, sendo a proporção dos isômeros dependente dos grupamentos substituintes no benzenotiol. Observou-se inversão de estereosseletividade para produtos contendo grupos doador e retirador de elétrons em detrimento a reação com benzenotiol sem substituinte, onde obteve-se preferencialmente o isômero de configuração *E*.

Além disso, a metodologia foi sistematicamente aplicada a acetilenos internos simétricos, acetilenos contendo átomo de Se, Te e Sn. Vale salientar que por meio desta metodologia não foi possível a síntese de sulfetos vinílicos via adição de tíois alquílicos. Ainda, não obteve-se êxito na reação com acetileno interno contendo grupamento organoestanho, possivelmente devido a ligação C-Sn exibir maior facilidade de clivagem frente a reagentes nucleofílicos, se comparada a ligação C-S e C-Se.

Por fim, convém destacar que o método desenvolvido para a síntese de sulfetos vinílicos mostrou-se satisfatório, uma vez que não utilizou reagentes ou catalisadores de valores elevados e não foi necessário o uso de solventes, processando-se sob condição branda, fornecendo os produtos desejados em bons rendimentos e com alta seletividade.

Capítulo 3
Parte Experimental

3.1. MATERIAS E MÉTODOS

3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Brucker DPX-NMR, que operam nas frequências 200 MHz e 400 MHz /50 MHz e 100 MHz, respectivamente (Departamento de Química - UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao pico residual do tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de prótons) em CDCl_3 , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, d = dublete, t = tripleto, quart = quarteto, quint = quinteto, sex = sexteto, m = multiplete), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

3.1.2. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas de baixa e alta resolução foram obtidos a partir de um aparelho Kratos MS50TC 70 eV (Iowa State University, Ames, EUA).

3.1.3. Rota – Evaporadores

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas foram utilizados:

- Evaporador Heidolph VV 2000. (aparelho operando à pressão reduzida ~ 50 mmHg).
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuumbrand, modelo RD 4, 4,3 m³/h.

3.1.4. Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados de acordo com os métodos usuais.³⁹ O tetraidrofurano foi destilado de sódio e benzofenona imediatamente antes do uso. Os reagentes restantes, tais como: acetilenos, dissulfeto de dimetila, selênio, telúrio, cloro-tributilestanana, foram obtidos de fontes comerciais.

A concentração do reagente de alquil-lítio foi determinada através de titulação com isopropanol, utilizando-se 1,10-fenantrolina como indicador.⁴⁰ O telúrio elementar e selênio utilizados foi obtido comercialmente e seco em estufa a 85 °C, durante 12 horas.

Purificações por cromatografia em coluna foram efetuadas, utilizando-se sílica-gel Merck (230-400 mesh), seguindo método descrito por Still e colaboradores.⁴¹ Cromatografia em camada delgada (CCD) foi efetuada, utilizando-se placas de sílica-gel GF ou placas GF Merck, bem como placas preparadas no laboratório, utilizando-se placas de vidro de 0,5 mm de espessura e uma mistura de gesso e sílica-gel (1 /8) em 1mL de água para cada placa. Para a visualização, as placas foram colocadas em luz ultravioleta, vapor de iodo e vanilina/H₂SO₄.

3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Procedimento Geral para Preparação de Dissulfetos⁴²

Em um balão de três bocas, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo o tiol desejado (10 mmol) e solução aquosa de hidróxido de sódio 15% (2,8 mL), foi resfriado a 0 °C. A esta solução, adicionou-se, lentamente, iodo (5 mmol; 1,27 g) dissolvido em uma solução aquosa de iodeto de potássio 40% (3,3 mL). Após o término da adição da solução de iodo, agitou-se a mistura por 2h a temperatura ambiente. Após esse

³⁹ Perrin, D. D.; Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a Edição, Pergamon Press, Oxford, New York, **1980**.

⁴⁰ Watson, S.C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.

⁴¹ Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

⁴² Cava, J. A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2266.

tempo, extraiu-se com diclorometano (3x10mL), lavando a fase orgânica com solução NaOH 5%. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em hexano. Rend.: 80-90%.

3.2.2. Preparação do Tiosulfato PhSS(O)₂Ph⁴³

Em um balão de 100 mL munido de tubo secante e agitação magnética, adicionou-se o dissulfeto de difenila (11g, 50 mmol), o ácido acético (50 mL) e deixou-se solubilizar completamente o dissulfeto. Posteriormente, adicionou-se lentamente, peróxido de hidrogênio 30% (12 mL). Deixou-se reagir por 24 horas, após resfriou-se o sistema com banho de gelo e houve formação de um precipitado branco, adicionou-se água (50 mL) e em um funil de extração de 250 mL, extraiu-se o óleo amarelo que depositou-se no fundo deste. À este óleo amarelo foi adicionado 200 mL de diclorometano, lavou-se com água (2x 100 mL), e solução saturada de NaHCO₃. Secou-se com MgSO₄ anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna eluindo-se, primeiramente com hexano e posteriormente com uma mistura hexano/acetato de etila (99:1) e aumentando gradativamente a proporção de acetato de etila até (70/30). Rend.: 60%.

3.2.3. Preparação do Cloreto de Fenilselenenila⁴⁴

Em um balão de 100 mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo uma solução de disseleneto de difenila (3,12g; 10 mmol) em tetracloreto de carbono seco (25 mL), adicionou-se, gota-a-gota, o cloreto de sulfurila (1,35g; 10 mmol). Observou-se liberação de gás durante a adição e a solução tornou-se vermelha escura. Em seguida, manteve-se a mistura reacional a temperatura de refluxo de tetracloreto de carbono sob agitação por 6 horas. Após resfriamento, obteve-se um sólido de coloração vermelha

⁴³ Trost, B.; Massiot, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4405.

⁴⁴ Behaghel, O.; Muller, W. *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 105.

escura que, após filtração, foi recristalizado com hexano. Rend.: 83%. P.f.: 55-57 °C (Lit.: 59-60 °C)

3.2.4. Preparação do Brometo de Fenilselenenila⁴⁵

Em um balão de 200 mL de três bocas munido de funil de adição e agitação magnética sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se disseleneto de difênila (3,2 g; 10 mmol) e tetracloreto de carbono seco (30 mL). O balão foi envolto em um banho de gelo e iniciou-se a adição, gota-a-gota de uma solução de bromo (1,6 g, 10 mmol) em tetracloreto de carbono (10 mL). Após o término da adição, a mistura reacional foi agitada por 30min, a esta temperatura. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida sem aquecimento do banho do rotavapor, obtendo-se um sólido de cor púrpura, o qual foi recristalizado com hexano. Rend.: 80%

3.2.5. Preparação dos Sulfetos Acetilênicos 1a- 1c⁴⁶

Em um balão de duas bocas munido de agitação magnética sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se o acetileno apropriado (20 mmol) em THF (25 mL). A esta solução adicionou-se *n*-butil lítio (20 mmol, 1,51 M em hexano) a -78 °C e deixou-se reagir por 1 hora. A esta solução do acetileno de lítio efetuou-se a adição do dissulfeto apropriado (20 mmol) a -78 °C. Deixou-se reagir a temperatura ambiente por 1 hora. Posteriormente, diluiu-se com hexano e lavou-se duas vezes com solução de NaOH 1N e solução saturada de NaCl (10 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando hexano como eluente. Rend.: 70- 78%.

⁴⁵ Betagel, O.; Seibert, H. *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 815.

⁴⁶ Brandsma, L.; Verkruyne, H. D. “*Synthesis of acetylenes, allenes and, cumulenes. A laboratory manual*” Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1981**.

3.2.6. Preparação do Seleneto Acetilênico 1d⁴⁷

Em um balão de 100 mL de duas bocas munido de agitação magnética flambado sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se o THF seco (30 mL) e 1-decino (2,76 g, 20 mmol), resfriou-se o sistema a -78 °C e adicionou-se *n*-butil lítio (20 mmol, 1,51 M em hexano), lentamente. Deixou-se reagir por 30 minutos, obtendo-se o acetileto de lítio correspondente. A esta solução adicionou-se selênio elementar (20 mmol, 1,58 g), em pequenas porções. Removeu-se o banho de gelo e permitiu-se a temperatura subir para 0 °C, deixou-se reagindo até total consumo do selênio elementar. Posteriormente, adicionou-se iodo metano (20 mmol, 2,84 g) e deixou-se reagir por duas horas à temperatura ambiente. Diluiu-se com diclorometano (20 mL) e lavou-se duas vezes com solução saturada de NH₄Cl (2 x 10 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando hexano como eluente. Rend.: 90%

3.2.7. Preparação do Telureto Acetilênico 1e⁴⁸

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de condensador de refluxo e agitação magnética, à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio, adicionou-se fenilacetileno (10 mmol, 1,02 g) e THF (15 mL). A esta solução adicionou-se *n*-butil lítio (10 mmol, 1,51 M em hexano) a -78 °C. Após 30 minutos nesta temperatura, adicionou-se telúrio elementar (10 mmol, 1,27 g), em pequenas porções, por mais 30 minutos. Removeu-se o banho de gelo e permitiu-se a temperatura subir a 0 °C. Adicionou-se o bromo butano (10 mmol, 1,37 g) e deixou-se reagir por duas horas à temperatura ambiente. Diluiu-se com hexano (20 mL) e lavou-se com solução saturada de cloreto de amônio (2 x 20 mL) e extraiu-se a fase aquosa com acetato de etila (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e concentrada sob vácuo. Rend.: 97%

3.2.8. Preparação da Estanana Acetilênica 1f⁴⁹

⁴⁷ Raucher, S.; Hansen, M.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4884.

⁴⁸ Petragnani, N.; Torres, L.; Wynne, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 185.

⁴⁹ Brandsma, L. In *Preparative Acetylenic Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, **1988**.

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio, adicionou-se fenilacetileno (20 mmol, 2,04 g) e THF (20 mL), a esta solução é adicionado *n*-butil lítio (20 mmol, 1,51 M em hexano) a -40 °C. Após 30 minutos nesta temperatura, adicionou-se cloreto de tributilestano (20 mmol) a -30 °C. Removeu-se o banho de gelo e permitiu-se a temperatura subir a temperatura ambiente. Diluiu-se com hexano (20 mL) e lavou-se com solução saturada de cloreto de amônio (2 x 20 mL) e extraiu-se a fase aquosa com acetato de etila (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e concentrada sob vácuo. Rend.: 80%

3.2.9. Preparação do 1,4-Diorganoil-1,3-diacetileno simétrico⁵⁰

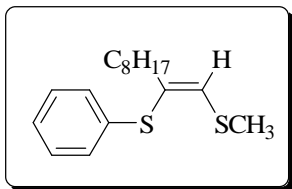
Em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética, adicionou-se CuCl desidratado a um solução de acetona e TMEDA. A solução tornou-se azulada. O oxigênio passou a ser borbulhado. Por 15 minutos a reação permaneceu sob agitação vigorosa, após adicionou-se o acetileno (20 mmol) gota-a-gota, e trocou-se o sistema para um agitador a 45 °C. Borbulhou-se O₂ até total evaporação da acetona. Dilui-se com acetato de etila (2 x 20 mL) e lavou-se com solução saturada de NH₄Cl. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando hexano como eluente. Rend: 55%

3.2.10. Procedimento Típico para a Preparação dos Sulfetos Vinílicos

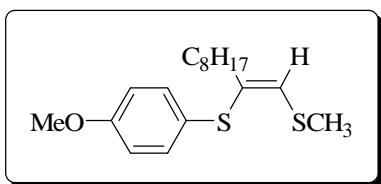
Em um tubo de Schlenk de 10mL, provido de agitação magnética, sob atmosfera de argônio, contendo o brometo de fenilselenenila (1 mol%, 0,0023 g), adicionou-se o alquino requerido (1 mmol) a 0°C. Posteriormente, a esta temperatura, adicionou-se o benzenotiol correspondente (1,1 mmol) e permitiu-se que a temperatura do sistema atingisse a temperatura ambiente. Deixou-se reagindo por 12 horas, após dilui-se em diclorometano e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Os produtos obtidos foram purificados por

⁵⁰ Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320.

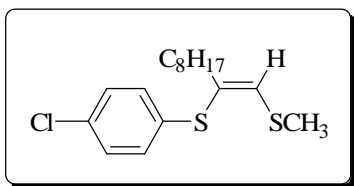
cromatografia em coluna de gel de sílica, utilizando-se hexano como eluente. Os rendimentos obtidos encontram-se descritos nas Tabelas 3 e 4.



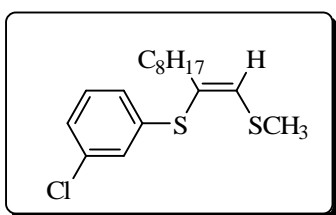
(Z)-1-(Metiltio)-2-(feniltio)-2-octileno (2a): Rend.: 0.226g (77%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,33- 7,12 (m, 5H); 6,31 (s,1H); 2,31 (s, 3H); 2,18 (t, $J= 7,05$ Hz, 2H); 1,50 (t, $J= 6,9$ Hz, 2H); 1,30- 1,21 (m, 10H); 0,86 (t, $J= 5,88$ Hz, 3H). RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz $\delta(\text{ppm})$: 134,18; 133,27; 130,23; 129,68; 128,70; 126,16; 37,19; 31,72; 29,17; 29,10; 28,72; 28,44; 22,54; 17,01; 14,00. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 294 (100); 185 (82); 170 (32); 155 (35); 140 (39); 125 (33); 109 (40); 88 (15); 77 (43); 29 (12). HRMS Calcd. para $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{S}_2$: 294,1475. Encontrado: 294,1479.



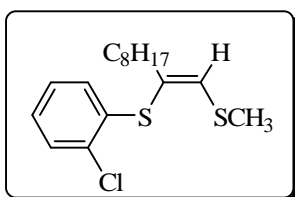
(Z)-1-(Metiltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-octileno (2b): Rend.: 0.243g (75%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,31 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,82 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,11 (s, 1H); 3,78 (s, 3H); 2,33 (t, $J = 7,05$ Hz, 2H); 1,45 (t, $J= 7,05$ Hz, 2H); 1,30- 1,20 (m, 10H); 0,90 (t, $J= 7,0$ Hz, 3H). RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz $\delta(\text{ppm})$: 158,94; 133,32; 132,48; 129,06; 124,03; 114,28; 55,09; 36,42; 31,70; 29,13; 29,05; 28,66; 28,33; 22,51; 17,14; 13,98. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 323 (100); 309 (62); 295 (51); 281 (64); 267 (45); 253 (54); 139 (12); 77 (11); 43 (38); 31 (35). HRMS Calcd. para $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}_2$: 324,1581. Encontrado: 324,1585.



(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-octileno (2c): Rend.: 0.171g (50%). RMN ¹H : CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,26- 7,22 (m, 4H); 6,36 (s, 1H); 2,33 (s, 3H); 2,18 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,45 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,30- 1,22 (m, 10H); 0,87 (t, *J*= 7,05 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 134,39; 132,88; 132,09; 130,72; 129,55; 128,91; 37,26; 31,76; 29,22; 29,11; 28,75; 28,43; 22,58; 17,03; 14,04. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 327 (100); 312 (58); 298 (39); 284 (27); 270 (42); 258 (30); 242 (38); 143 (13); 111 (41). HRMS Calcd. para C₁₇H₂₅ClS₂: 328,1086. Encontrado: 328,1091.

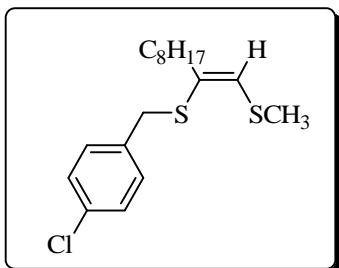


(Z)-1-(metiltio)-2-(3-clorofeniltio)-2-octileno (2d): Rend.: 0.242g (74%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,23- 7,14 (m, 4H); 6,42 (s, 1H); 2,33 (s, 3H); 2,21 (t, *J*= 7,20 Hz, 2H); 1,47 (t, *J*= 7,20, 2H); 1,30- 1,22 (m, 10H); 0,86 (t, *J*= 7,20 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 136,63; 135,85; 134,58; 129,77; 128,65; 128,38; 126,96; 126,08; 37,46; 31,77; 29,24; 29,12; 28,76; 28,47; 22,59; 17,00; 14,05. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 327 (100); 312 (80); 298 (27); 284 (38); 270 (41); 256 (27); 242 (35); 143 (11); 111 (40). HRMS Calcd. para C₁₇H₂₅ClS₂: 328,1086. Encontrado: 328,1090.

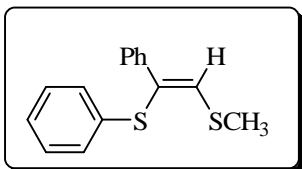


(Z)-1-(metiltio)-2-(2-clorofeniltio)-2-octileno (2e): Rend.: 0.272g (83%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,35- 7,30 (m, 1H); 7,18- 7,04 (m, 3H); 6,51 (s, 1H); 2,31 (s, 3H); 2,22 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,49 (t, *J*= 7,05, 2H); 1,30- 1,23 (m, 10H); 0,86 (t, *J*= 7,05 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 50 MHz, δ(ppm): 136,61; 133,58; 133,08; 129,61; 128,79; 127,95; 126,77; 126,54; 37,61; 31,68; 29,15; 29,05; 28,75; 28,42; 22,49; 16,86; 13,97. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 327 (100); 312 (54); 298 (25); 284 (36); 270 (39);

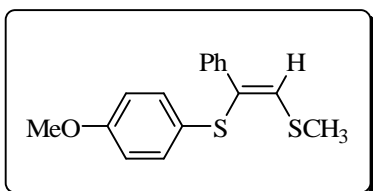
256 (23); 242 (29); 143 (17); 111 (42). HRMS Calcd. para $C_{17}H_{25}ClS_2$: 328,1086. Encontrado: 328,1088.



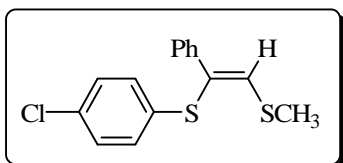
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorobenziltio)-2-octileno (2f): Rend.: 0.188g (55%). RMN 1H : $CDCl_3$ 200 MHz, δ (ppm): 7,26- 7,24 (m, 4H); 6,09 (s, 1H); 3,88 (s, 2H); 2,29 (s, 3H); 1,41 (t, $J= 7,0$ Hz, 2H); 1,30- 1,24 (m, 10H); 0,88 (t, $J= 7,0$ Hz, 3H). RMN ^{13}C : $CDCl_3$ 100 MHz, δ (ppm): 136,65; 131,06; 130,19; 129,98; 128,43; 119,97; 37,77; 35,27; 31,83; 29,36; 29,21; 28,92; 28,33; 22,64; 17,13; 14,09. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 341 (100); 307 (100); 292 (41); 278 (42); 264 (75); 250 (41); 185 (15); 122 (67). HRMS Calcd. para $C_{18}H_{27}ClS_2$: 342,1242. Encontrado: 342,1247.



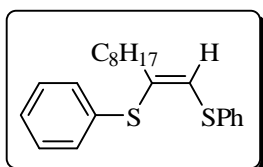
(Z)-1-(metiltio)-2-(feniltio)-2-fenileteno (2g): Rend.: 0.180g (70%). RMN 1H : $CDCl_3$ 200 MHz, δ (ppm): 7,55- 7,50 (m, 2H); 7,29- 7,12 (m, 8H); 7,02 (s, 1H); 2,44 (s, 3H). RMN ^{13}C : $CDCl_3$ 100 MHz, δ (ppm): 139,40; 136,00; 135,76; 128,76; 128,30; 127,82; 127,23; 126,38; 125,60; 17,35. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 257 (42); 181 (11); 148 (100); 108 (47); 101 (32). HRMS Calcd. para $C_{15}H_{14}S_2$: 258,0536. Encontrado: 258,0539.



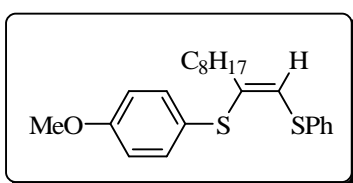
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-fenileteno (2h): Rend.: 0.167g (58%). RMN ¹H: CDCl₃ 400 MHz, δ(ppm): 7,49 (d, *J*= 7,44 Hz, 2H); 7,25- 7,16 (m, 5H); 6,84 (s, 1H); 6,70 (d, *J*= 7,49 Hz, 2H); 3,70 (s, 3H); 2,44 (s, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 160,62; 138,35; 135,65; 131,22; 127,66; 127,08; 122,51; 114,04; 55,23; 14,79.



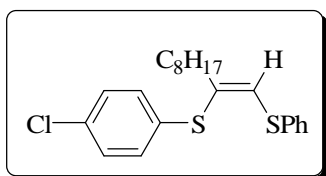
(Z)-1-(metiltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-fenileteno (2i): Rend.: 0.087g (30%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,30- 7,19 (m, 4H); 7,13- 7,11 (m, 5H); 7,03 (s, 1H); 2,45 (s, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 139,79; 138,50; 136,50; 129,79; 129,14; 128,92; 128,44; 128,13; 127,42; 126,35; 17,37. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 291 (36); 181 (13); 149 (100); 143 (53); 101 (39). HRMS Calcd. para C₁₅H₁₃ClS₂: 292,0147. Encontrado: 292,0151.



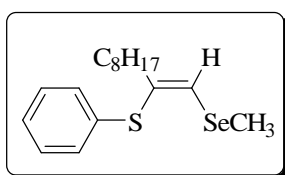
(Z)-1-(feniltio)-2-(feniltio)-2-octileteno (2j): Rend.: 0.221g (62%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,44- 7,21 (m, 10H); 6,56 (s, 1H); 2,24 (t, *J*= 7,20 Hz, 2H); 1,49 (t, *J*= 7,20 Hz, 2H); 1,30- 1,21 (m, 10H); 0,86 (t, *J*= 7,20 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 135,83; 134,33; 133,76; 130,42; 129,65; 129,02; 128,90; 126,77; 126,68; 37,04; 31,78; 29,22; 29,15; 28,77; 28,49; 22,60; 14,07. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 355 (33); 341 (42); 327 (43); 313 (30); 289 (36); 285 (22); 247 (100); 109 (46); 77 (29). HRMS Calcd. para C₂₂H₂₈S₂: 356,1632. Encontrado: 356,1636.



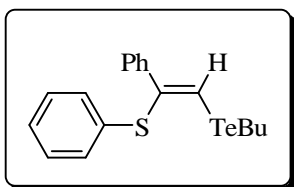
(Z)-1-(feniltio)-2-(4-metoxifeniltio)-2-octileno (2k): Rend.: 0.196g (51%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,40- 7,25 (m, 8H); 6,87- 6,83 (m, 2H); 6,36 (s, 1H); 3,80 (s, 3H); 2,15 (t, *J*= 7,50 Hz, 2H); 1,46 (t, *J*= 7,50 Hz, 2H); 1,30- 1,21 (m, 10H); 0,86 (t, *J*= 7,50 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 159,37; 137,50; 135,24; 134,12; 129,30; 128,92; 127,84; 126,55; 125,88; 118,70; 55,25; 36,44; 32,63; 31,81; 29,16; 28,77; 28,47; 22,62; 14,09. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 385 (56); 371 (48); 357 (29); 343 (42); 329 (19); 315 (38); 247 (100); 139 (52); 31 (21). HRMS Calcd. para C₂₃H₃₀OS₂: 386,1738. Encontrado: 386,1743.



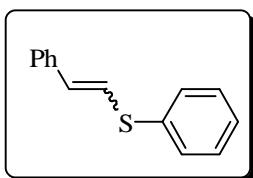
(Z)-1-(feniltio)-2-(4-clorofeniltio)-2-octileno (2l): Rend.: 0.253g (65%). RMN ¹H: CDCl₃ 200 MHz, δ(ppm): 7,44- 7,24 (m, 9H); 6,60 (s, 1H); 2,23 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,48 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,30- 1,22 (m, 10H); 0,87 (t, *J*= 7,05 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 135,57; 133,39; 132,68; 132,51; 131,48; 130,33; 129,10; 126,97; 37,16; 31,80; 29,24; 29,15; 28,78; 28,48; 22,62; 14,07. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 389 (100); 375 (35); 361 (41); 347 (52); 332 (39); 319 (28); 281 (76); 109 (54); 77 (41). HRMS Calcd. para C₂₂H₂₇ClS₂: 390,1242. Encontrado: 390,1246.



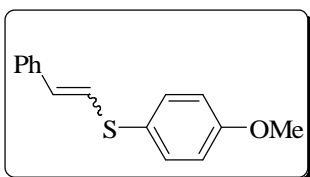
(Z)-1-(metilselanil)-2-(feniltio)-2-octileno (2m): Rend.: 0.137g (40%). RMN ¹H: CDCl₃ 400 MHz, δ(ppm): 7,42- 7,18 (m, 5H); 6,62 (s, 1H); 2,17 (s, 3H); 1,47 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,26 (t, *J*= 7,05 Hz, 2H); 1,30- 1,21 (m, 10H); 0,87 (t, *J*= 7,05 Hz, 3H). RMN ¹³C: CDCl₃ 100 MHz, δ(ppm): 132,55; 130,45; 129,83; 129,07; 128,87; 126,39; 37,87; 37,06; 31,81; 29,27; 29,15; 28,79; 28,38; 22,61; 14,08. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 341 (100); 327 (32); 313 (41); 299 (28); 285 (63); 271 (29); 233 (12); 218 (9); 139 (48); 82 (63). HRMS Calcd. para C₁₇H₂₆SSe: 342,0920. Encontrado: 342,0924.



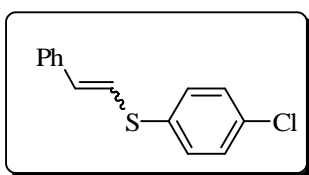
(Z)-1-(butiltelurenil)-2-(feniltio)-2-fenileteno (2n): Rend.: 0,03g (7%). RMN ^1H : CDCl_3 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,50-7,48 (m, 2H); 7,42-7,39 (m, 2H); 7,31-7,27 (m, 6H); 2,89 (t, $J=7,04$ Hz, 2H); 1,91 (qui, $J=7,04$ Hz, 2H); 1,45 (sex, $J=7,03$ Hz, 2H); 0,95 (t, $J=7,03$ Hz, 2H). RMN ^{13}C : CDCl_3 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 136,99; 131,72; 129,02; 128,15; 127,48; 127,12; 126,17; 123,74; 33,61; 24,66; 13,34; 9,90.



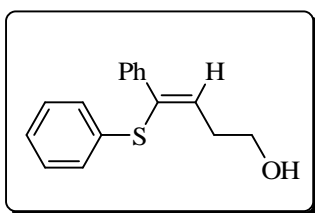
1-(feniltio)-2-fenileteno (2o, E/Z= 90:10): Rend.: 0,131g (62%). RMN ^1H : CDCl_3 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,45- 7,22 (m, 10H); 6,87 (d, $J=16$ Hz, 0,90 x 1H); 6,71 (d, $J=16$ Hz, 0,90 x 1H); 6,57 (d, $J=10$ Hz, 0,1 x 1H); 6,47 (d, $J=10$ Hz, 0,1 x 1H). RMN ^{13}C : CDCl_3 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 136,36; 135,14; 131,66; 129,64; 129,02; 128,64; 128,55; 127,44; 126,78; 123,24. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 211 (45); 109 (28); 102 (100); 77 (25). HRMS Calcd. para $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$: 212,0659. Encontrado: 212,0663.



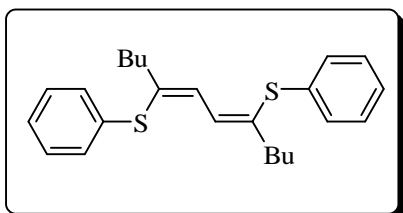
1-(4-metoxifeniltio)-2-(fenileteno) (2p, E/Z= 25:75): Rend.: 0,172g (70%). RMN ^1H : CDCl_3 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,52- 7,50 (m, 2H); 7,43- 7,38 (m, 5H); 7,28- 7,27 (m, 2H); 6,82 (d, $J=16$ Hz, 0,25 x 1H); 6,51 (d, $J=16$ Hz, 0,25 x 1H); 6,48 (d, $J=10,5$ Hz, 0,75 x 1H); 6,39 (d, $J=10,5$ Hz, 0,75 x 1H); 3,81 (s, 3H). RMN ^{13}C : CDCl_3 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 159,49; 136,62; 133,45; 132,91; 128,96; 128,66; 128,28; 126,91; 125,73; 114,88; 55,36.



1-(4-Clorofeniltio)-2-(fenileteno) (2q, E/Z= 17:83): Rend.: 0,183g (76%). RMN ^1H : CDCl_3 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,50- 7,48 (m, 2H); 7,38- 7,24 (m, 7H); 6,79 (d, $J= 15$ Hz, 0,17 x 1H); 6,71 (d, $J= 15$ Hz, 0,17 x 1H); 6,58 (d, $J= 10,5$ Hz, 0,83 x 1H); 6,38 (d, $J= 10,5$ Hz, 0,83 x 1H). RMN ^{13}C : CDCl_3 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 136,19; 131,23; 130,94; 129,29; 128,74; 128,33; 128,02; 127,33; 126,08; 125,15; 122,46. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 245 (17); 143 (43); 111 (35); 102 (100). HRMS Calcd. para $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClS}$: 246,0270. Encontrado: 246,0274.



(Z)-4-(fenil)-4-(feniltio)-but-3-en-1-ol (2u): Rend.: 0.128g (50%). RMN ^1H : CDCl_3 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,61- 7,57 (m, 2H); 7,37- 7,21 (m, 8H); 6,89 (s, 1H); 3,76 (t, $J= 6,03$ Hz, 2H); 2,54 (t, $J= 6,03$ Hz, 2H); 1,70 (s, 1H). RMN ^{13}C : CDCl_3 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 136,09; 134,81; 133,74; 131,62; 130,85; 129,28; 129,06; 128,04; 127,54; 126,96; 61,09; 41,23. MS (EI, 70 eV) m/z (intensidade relativa): 255 (17); 238 (100); 224 (9); 147 (35); 108 (52); 77 (38). HRMS Calcd. para $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$: 256,0921. Encontrado: 256,0925.



5,8-bis(feniltio)-5,7-dodecadieno (2v): Rend.: 0,210g (55%). RMN ^1H : CDCl_3 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,32-7,20 (m, 10H); 7,01 (s, 2H); 2,22 (t, $J= 7,29$ Hz, 4H); 1,46 (qui, $J= 7,75$ Hz,

4H); 1,20 (sex, $J= 7,44$ Hz, 4H); 0,81 (t, $J= 7,44$ Hz, 6H). RMN ^{13}C : CDCl_3 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 137,54; 135,00; 130,67; 130,08; 128,85; 126,31; 37,44; 30,86; 21,98; 13,83.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

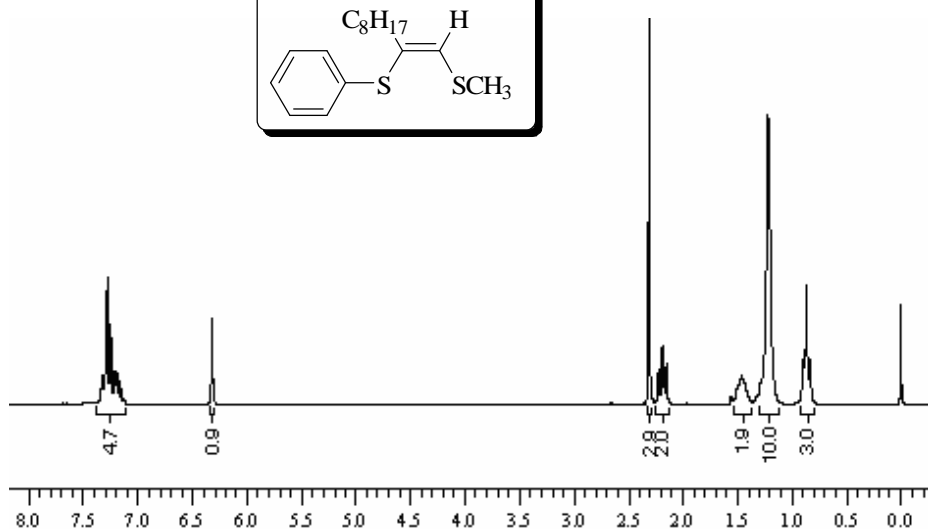
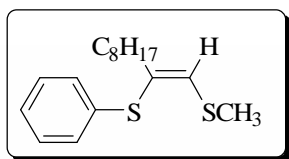
- 1 (a) Muraoka, N.; Masahiro, M.; Itami, K.; Yoshida, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6933. (b) Itami, K.; Mineno, M.; Muraoka, N.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11778.
- 2 Trost, B. M.; Lavoie, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075.
- 3 (a) Miller, R. D.; Hassig, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2395. (b) Aucagne, V.; Lorin, C.; Tatibouet, A.; Rollin, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4349.
- 4 Johannesson, P.; Lindeberg, G.; Johansson, A.; Nikiforovich, G. V.; Gogoll, A.; Synnergren, B.; Lês Greves, M.; Nyberg, F.; Karlén, A.; Hallberg, A. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1767.
- 5 Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Petrini, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4553.
- 6 Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 769.
- 7 (a) Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2647. (b) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1135. (c) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1258.
- 8 (a) Zeni, G.; Alves, D.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4823. (b) Zeni, G.; Alves, D.; Pena, J. M.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 803. (c) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662.
- 9 (a) Borges, L. P.; Borges, V. C.; Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *Toxicology* **2005**, *210*, 1. (b) Gonçalves, C. E. P. Araldi, D.; Panatieri, R. B.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Life Sciences* **2005**, *76*, 2221. (c) Stangherlin, E. C.; Fávero, A. M.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Toxicology* **2005**, *207*, 231. (d) Borges, V. C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicol. Lett.* **2004**, *152*, 255.
- 10 Thuillier, A.; Metzner, P. *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: New York, 1994.
- 11 Sader, H. S.; Johnson, D. M.; Jones, R. N. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2004**, *48*, 53.
- 12 Busi, E.; Capozzi, G.; Menichelli, S.; Nativi, C. *Synthesis* **1992**, 643.
- 13 Truce, W. E.; Simms, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2756.
- 14 Truce, W. E.; Heine, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5311.

- 15 (a) Truce, W. E.; Tichenor, G. J. W. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2391. (b) Truce, W.; Heine, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *81*, 592.
- 16 Caserio, M. C.; Pratt, R. E.; Holland, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5747.
- 17 Kondoh, A.; Takami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6468.
- 18 Tzalis, D.; Koradin, C.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193.
- 19 Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257.
- 20 Griesbaum, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 273.
- 21 Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2818.
- 22 Benati, L.; Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 1035.
- 23 (a) Giese, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 969. (b) Giese, B.; Lachein, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 768. (c) Singer, L. A.; Chen, J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4849.
- 24 Benati, L.; Montevecchi, P. C.; Spagnolo, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 2103.
- 25 Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3837.
- 26 (a) Holmquist, H. E. Carnahan, J. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2240. (b) Talley, J. J.; Colley, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, c38. (c) McKervey, M. A.; Ratananukul, P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2509. (d) Iqbal, J.; Pandey, A.; Shukla, A.; Srivastava, R. R.; Tripathi, S. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6423. (e) Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205.
- 27 (a) Malyshev, D. A.; Scott, N. M.; Marion, N.; Stevens, E.D.; Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 4462. (b) Han, L.; Zhang, C.; Yazawa, H.; Shimada, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5080.
- 28 Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 1970.
- 29 Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796.
- 30 Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 284.
- 31 Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 576.
- 32 Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275.

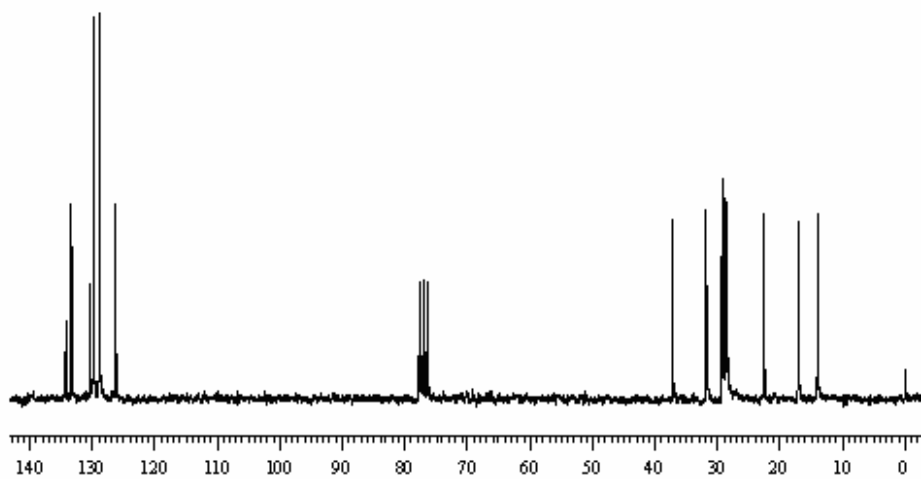
- 33** Iwaoka, M.; Komatsu, H.; Katsuda, T.; Tomoda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5309.
- 34** Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.
- 35** Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- 36** Yatsumonji, Y.; Okada, O.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *62*, 1.
- 37** Ogawa, A.; Tanaka, H.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Yokoyama, K.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 111.
- 38** (a) Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 850. (b) Ito, O.; Matsuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1815. (c) Ito, O.; Matsuda, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 17.
- 39** Perrin, D. D.; Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a Edição, Pergamon Press, Oxford, New York, **1980**.
- 40** Watson, S.C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- 41** Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- 42** Cava, J. A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2266.
- 43** Trost, B.; Massiot, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4405.
- 44** Behaghel, O.; Muller, W. *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 105.
- 45** Betagel, O.; Seibert, H. *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 815.
- 46** Brandsma, L.; Verkruyne, H. D. “*Synthesis of acetylenes, allenes and, cumulenes. A laboratory manual*” Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1981**.
- 47** Raucher, S.; Hansen, M.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4884.
- 48** Petragani, N.; Torres, L.; Wynne, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 185.
- 49** Brandsma, L. In *Preparative Acetylenic Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, **1988**.
- 50** Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.

Capítulo 4

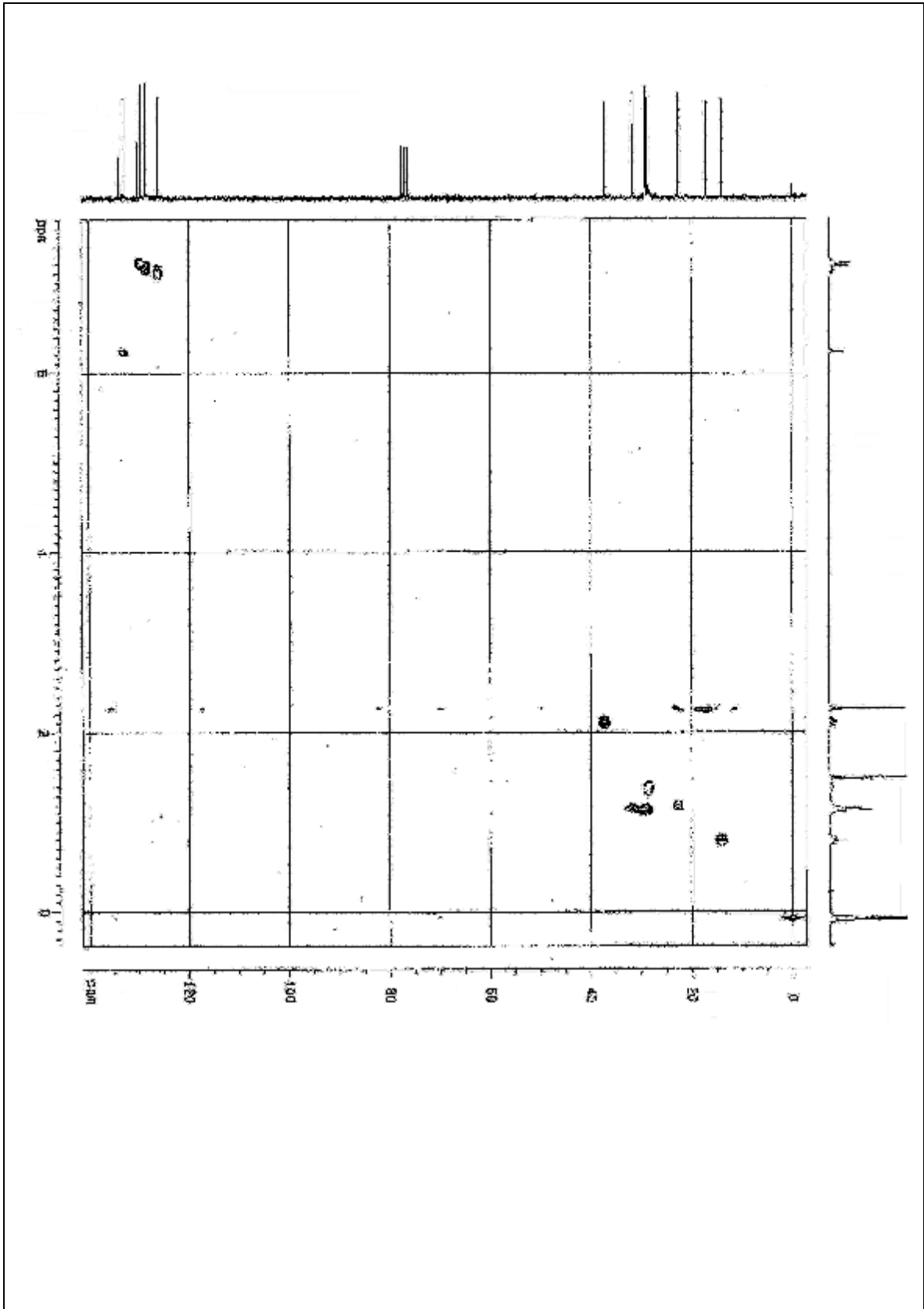
Espectros Seleccionados

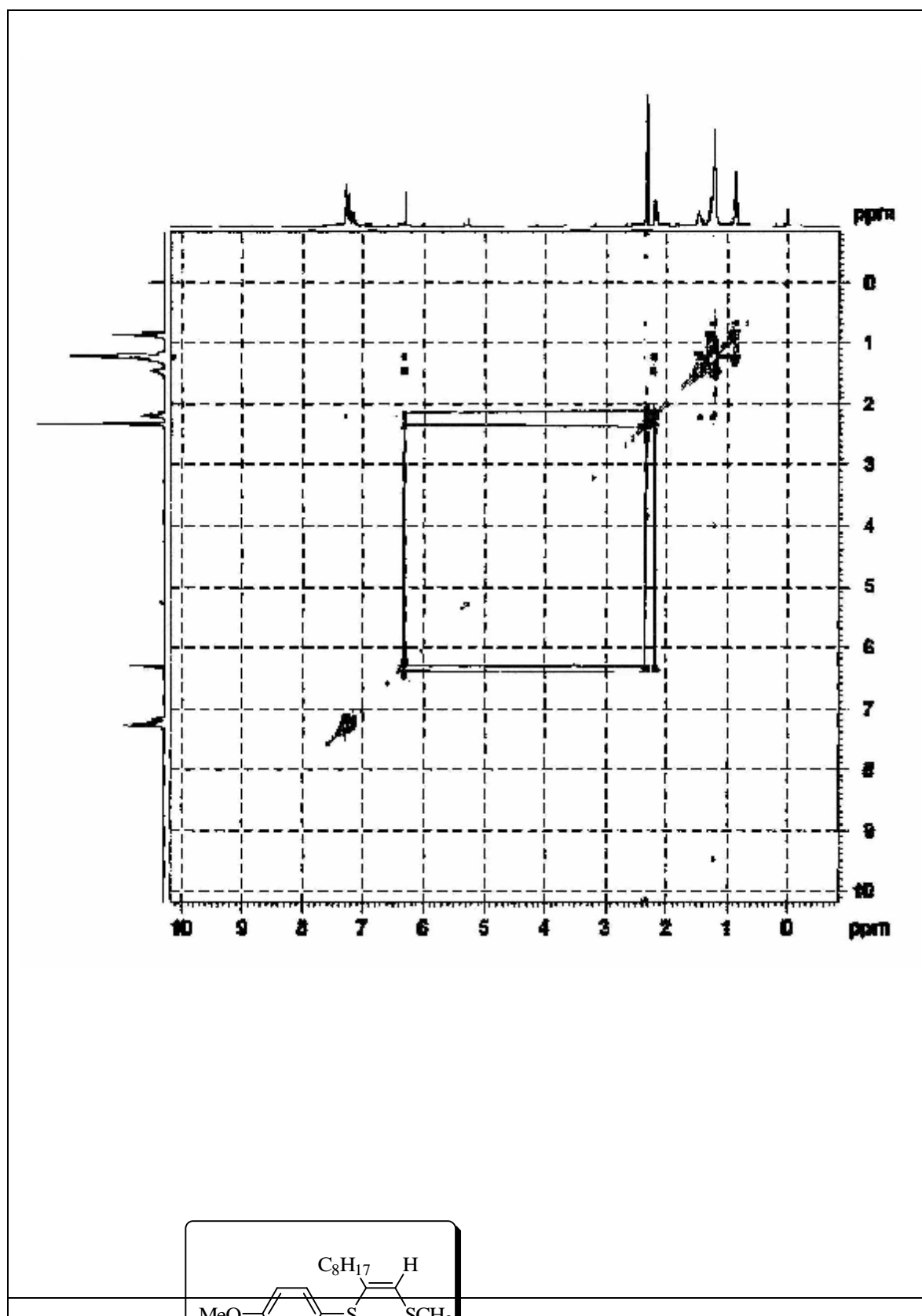


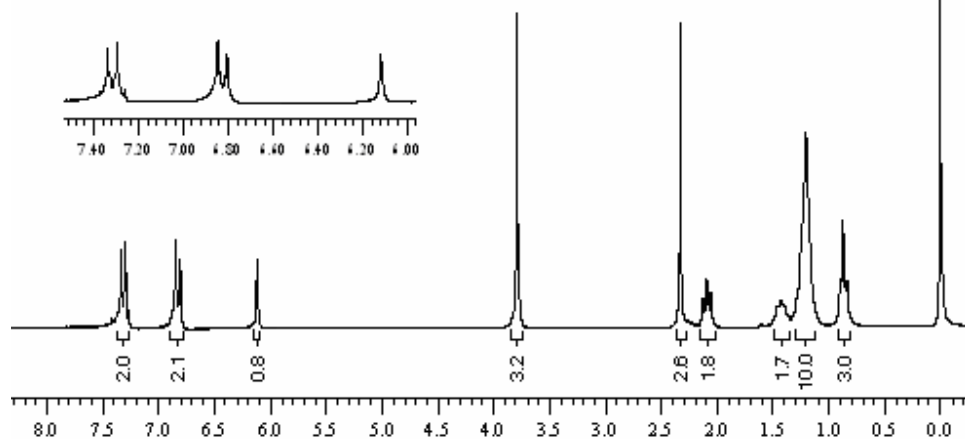
Espectro de RMN ^1H do composto **2a** em CDCl_3 a 200MHz.



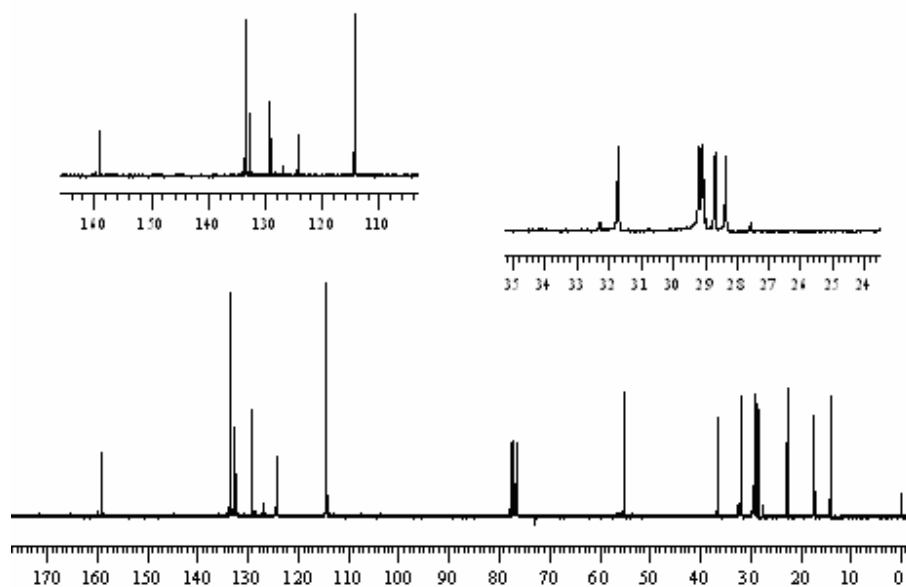
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2a** em CDCl_3 a 50MHz



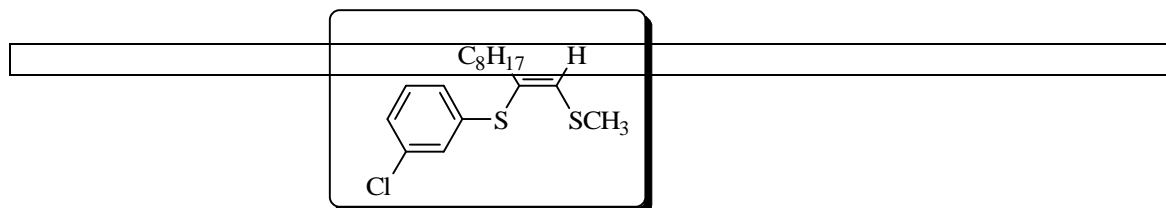
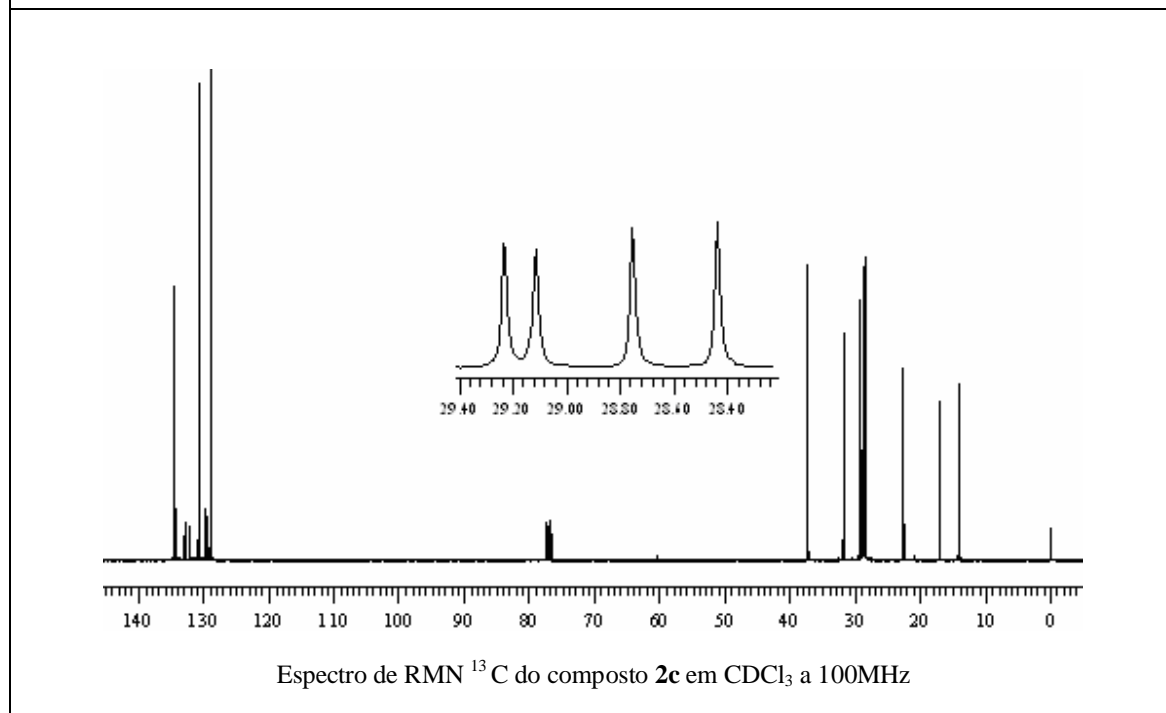
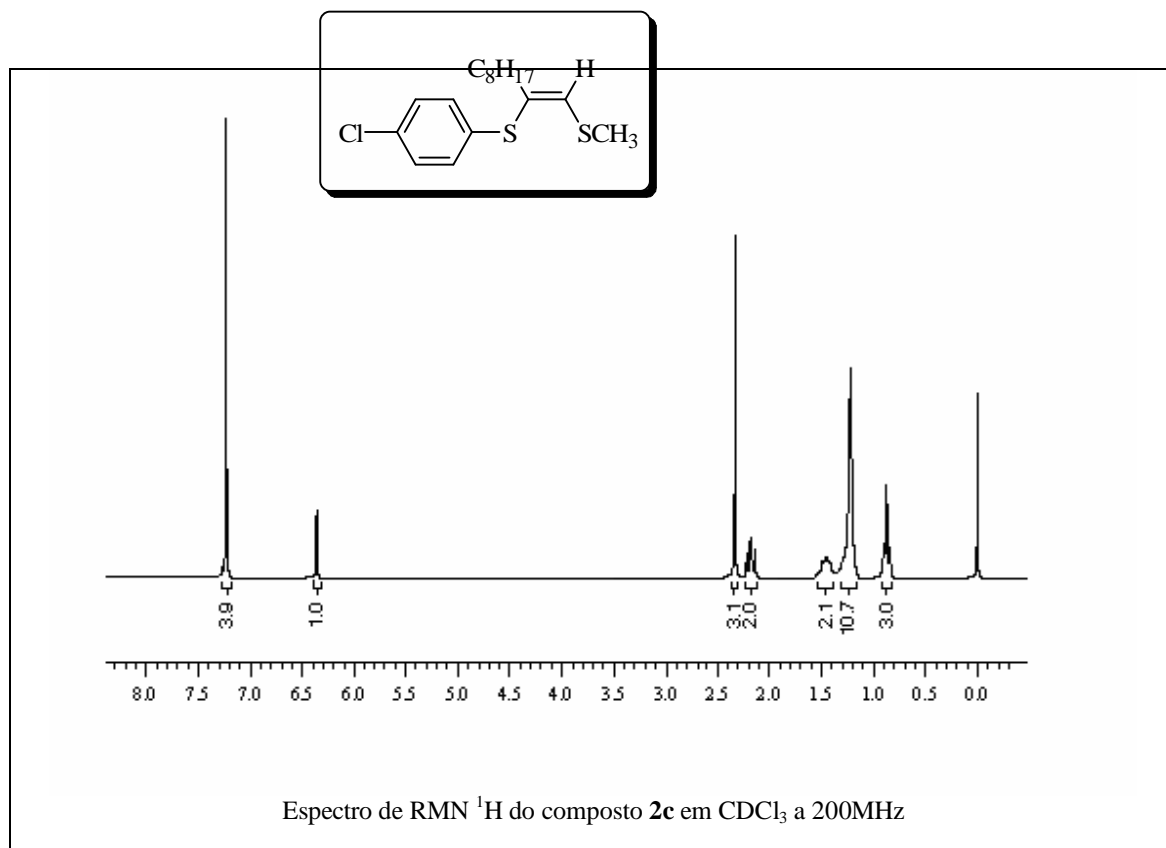


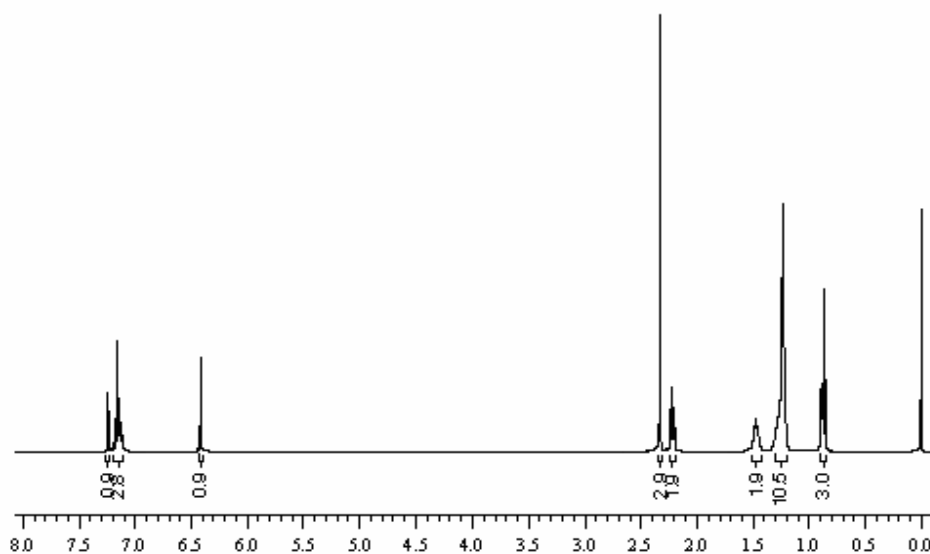


Espectro de RMN ¹H do composto **2b** em CDCl₃ a 200MHz

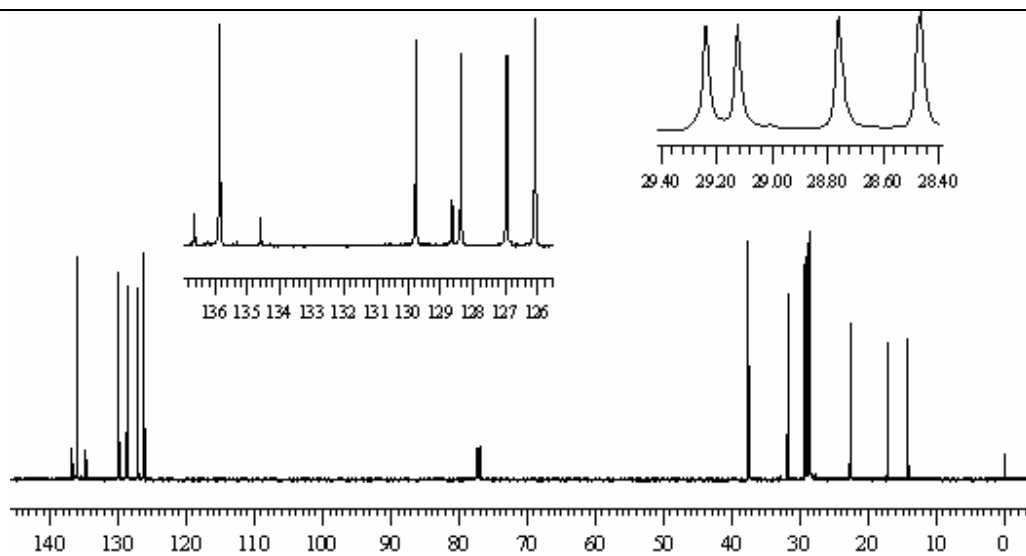


Espectro de RMN ¹³C do composto **2b** em CDCl₃ a 50MHz

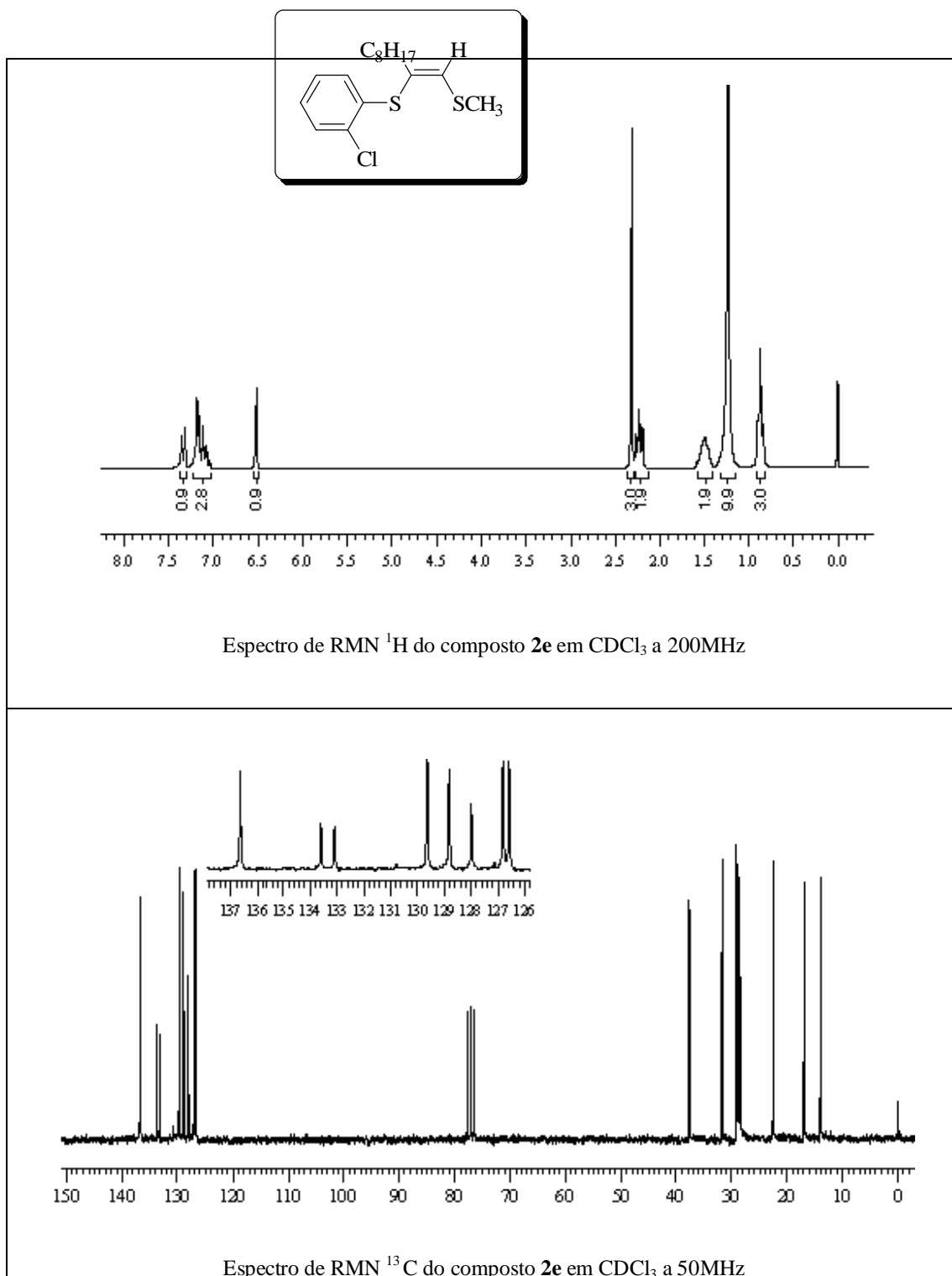


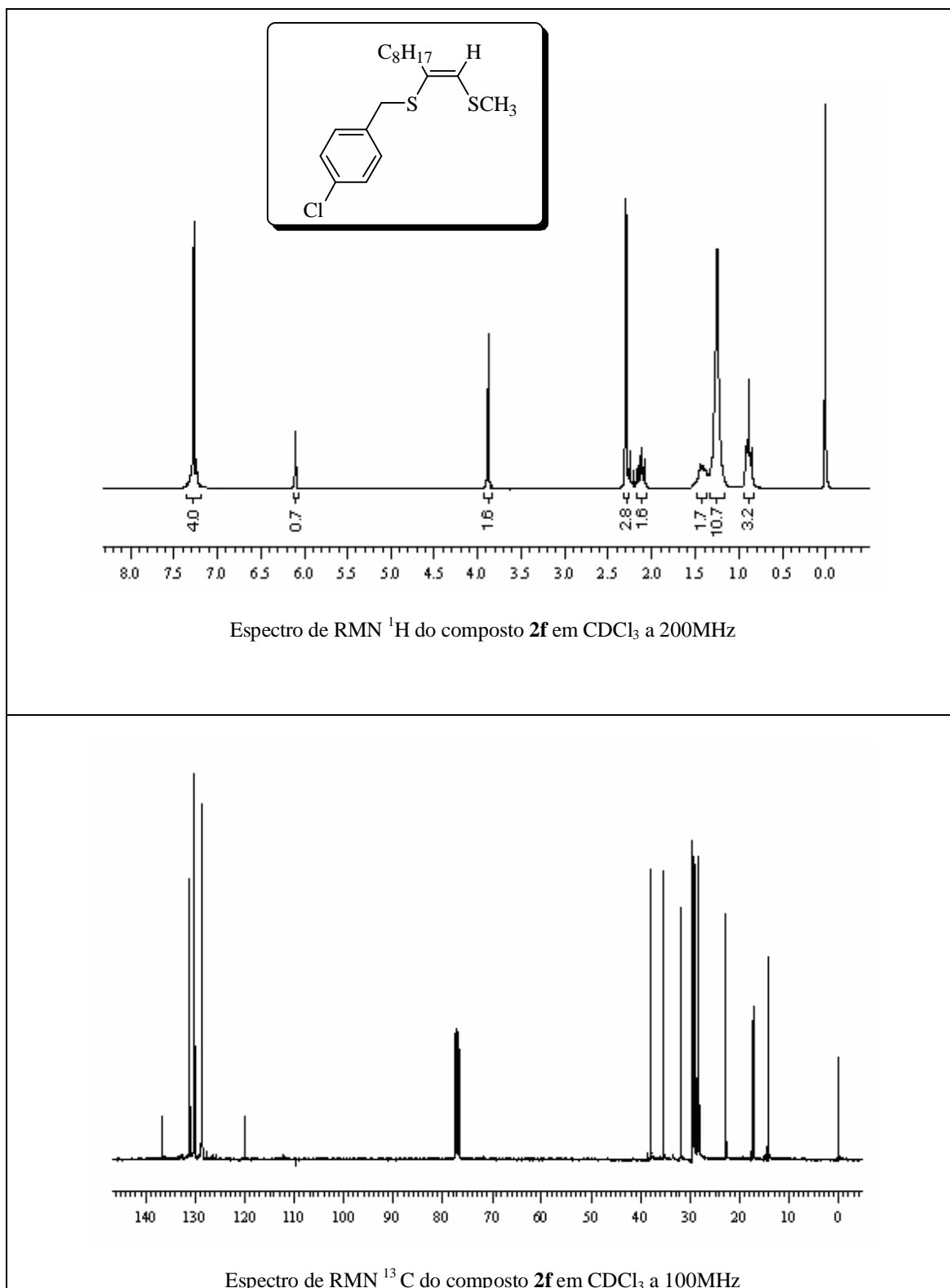


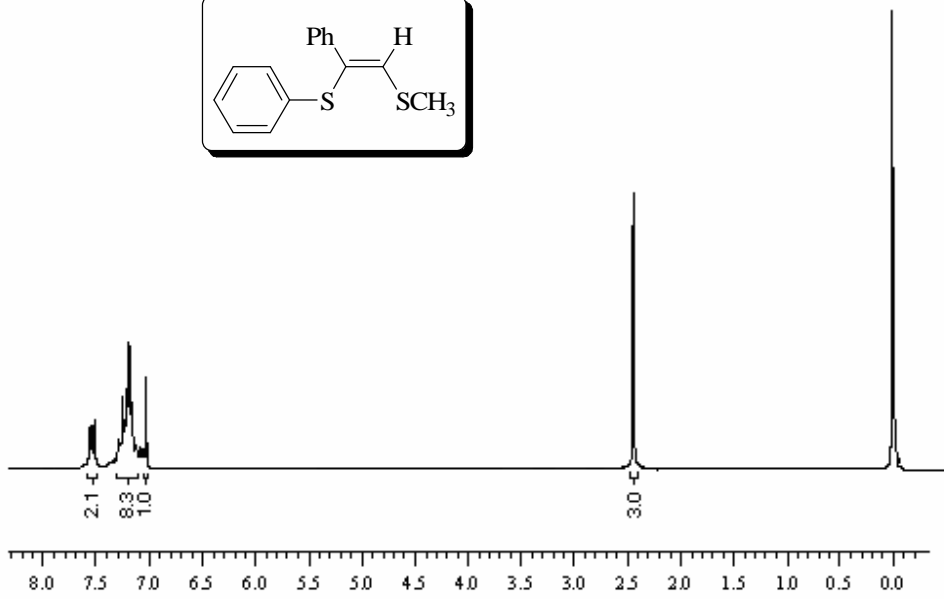
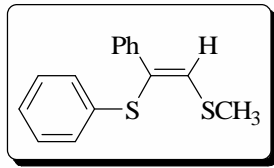
Espectro de RMN ^1H do composto **2d** em CDCl_3 a 400MHz



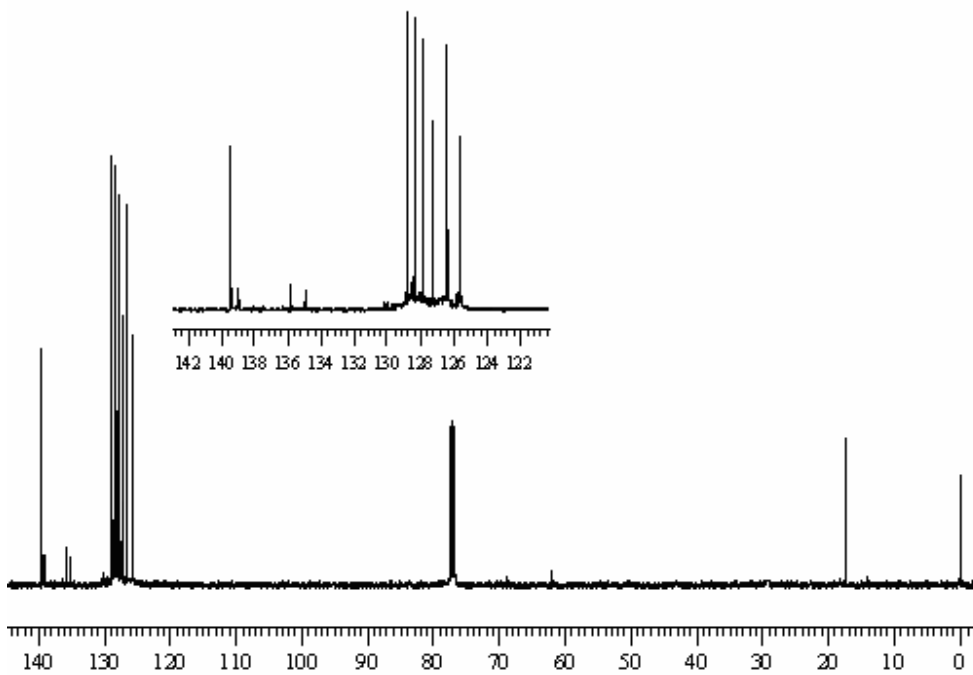
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2d** em CDCl_3 a 100MHz



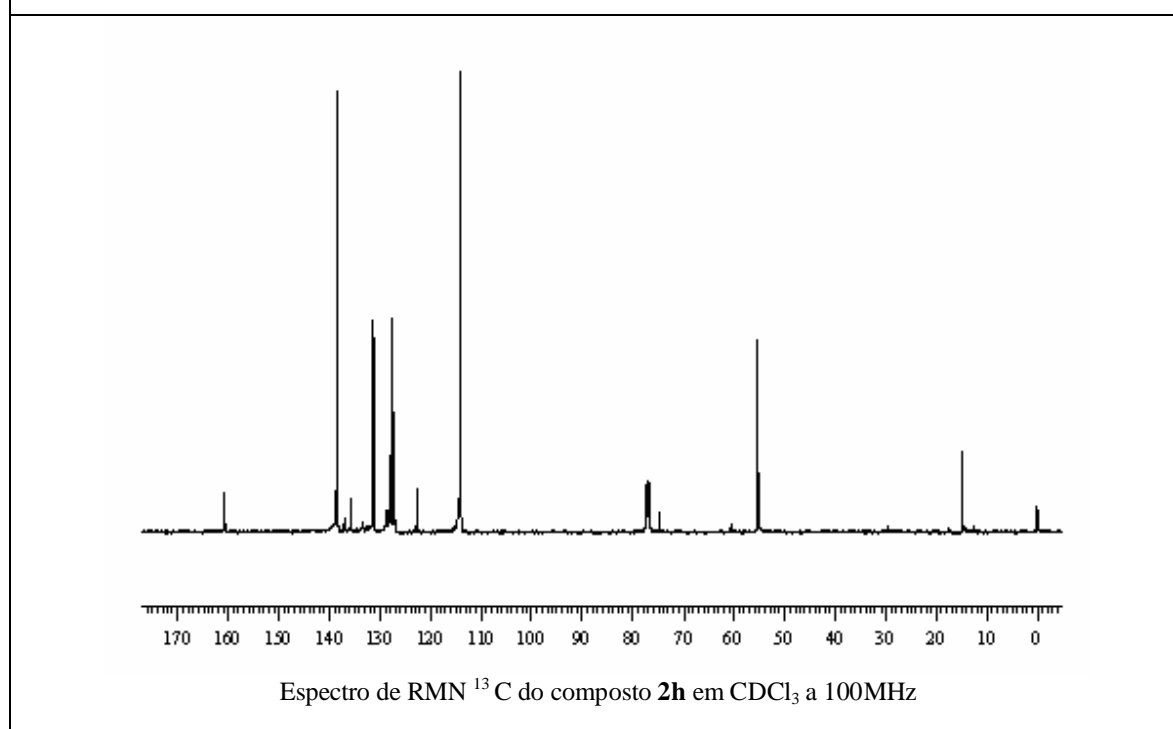
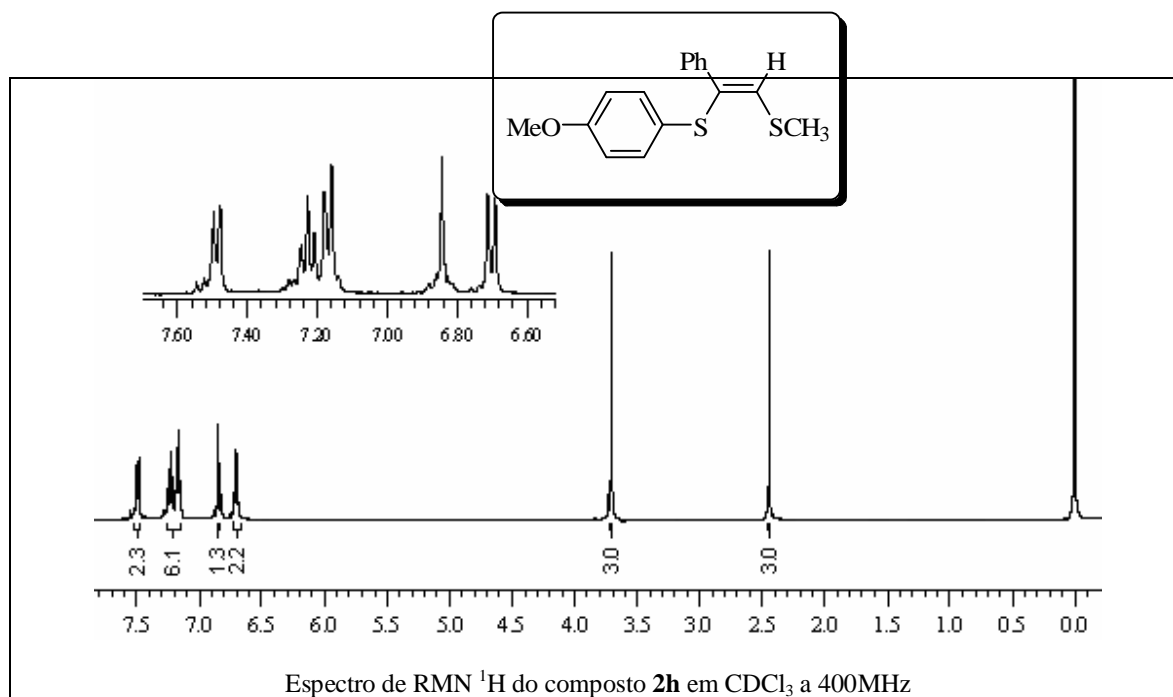


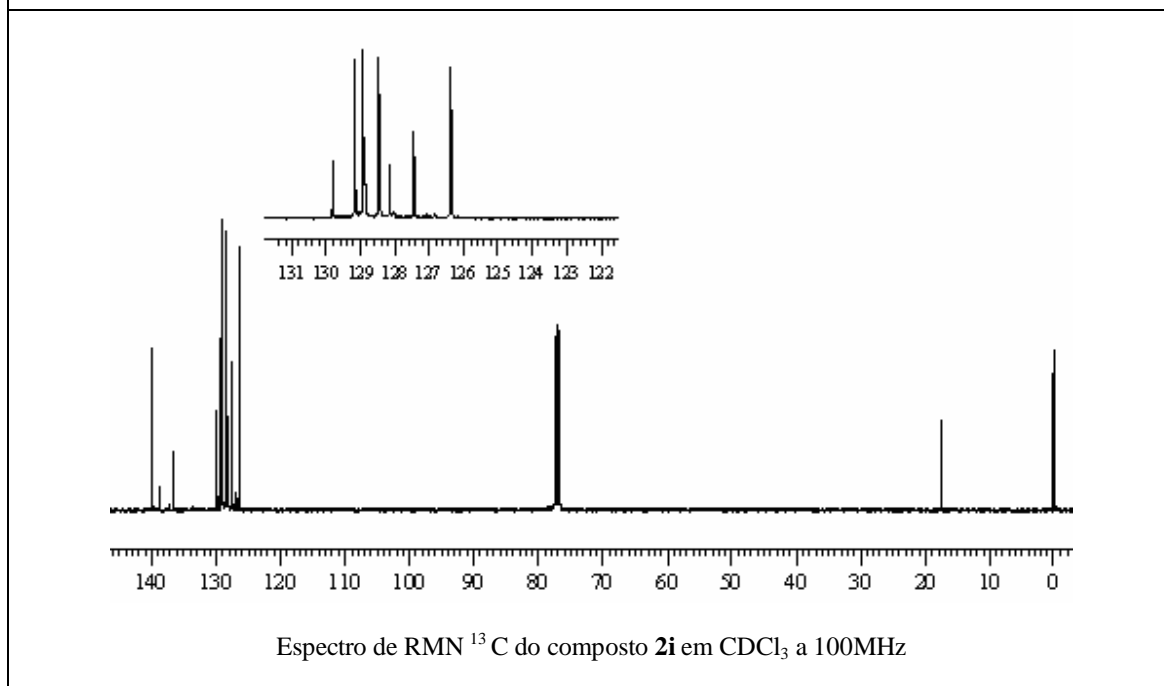
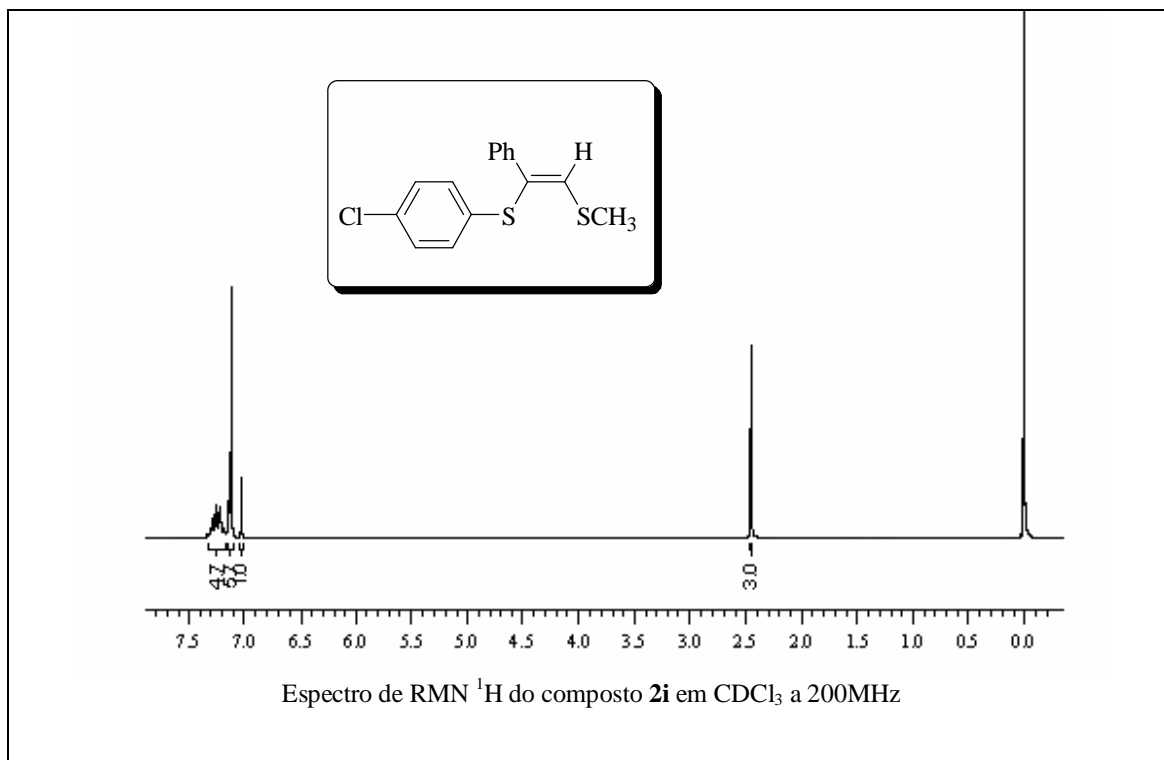


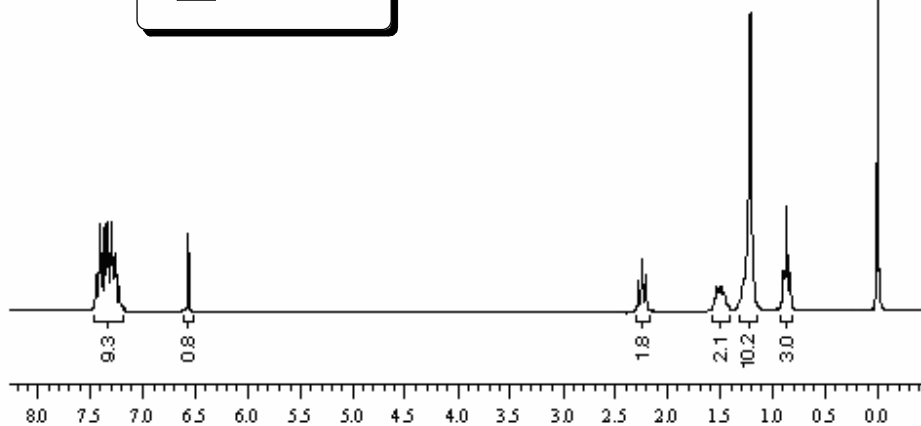
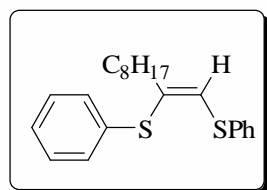
Espectro de RMN ^1H do composto **2g** em CDCl_3 a 200MHz



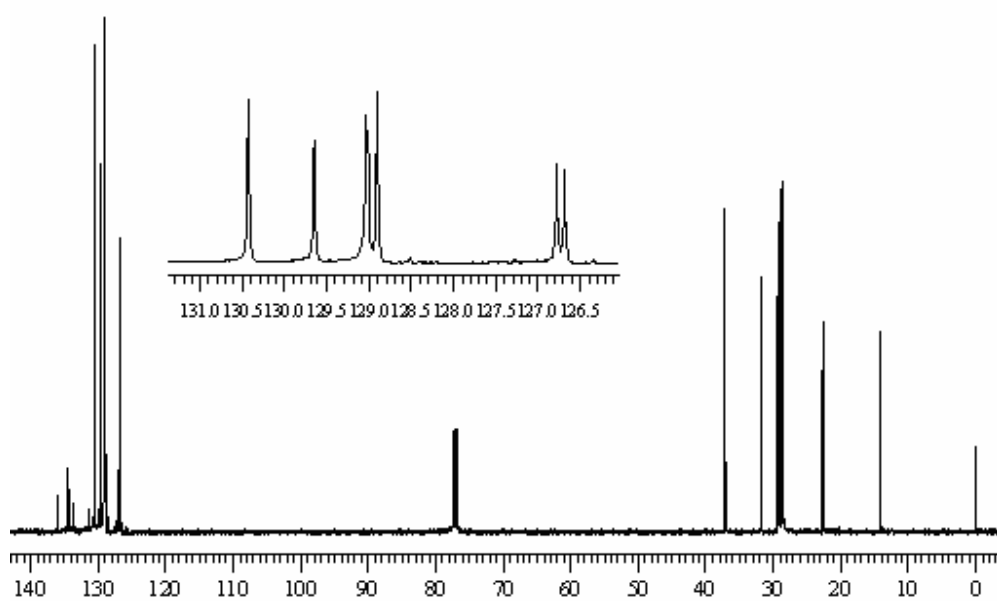
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2g** em CDCl_3 a 100MHz



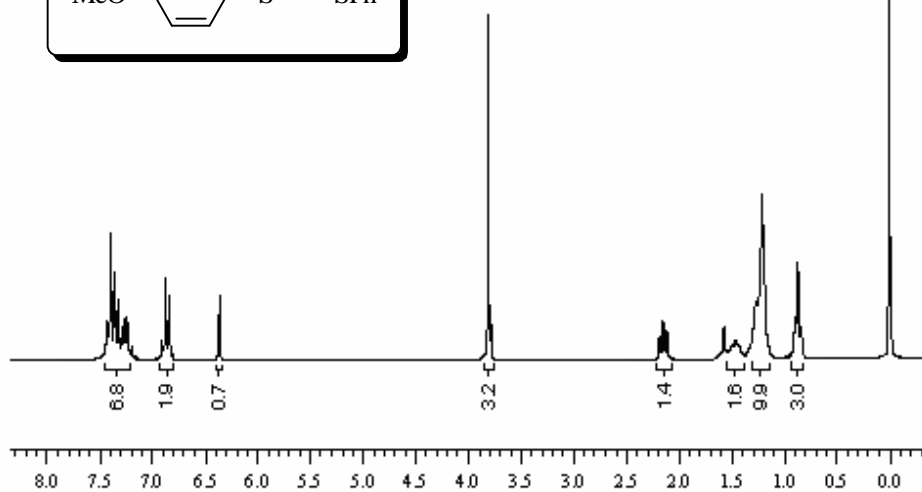
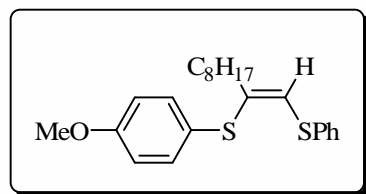




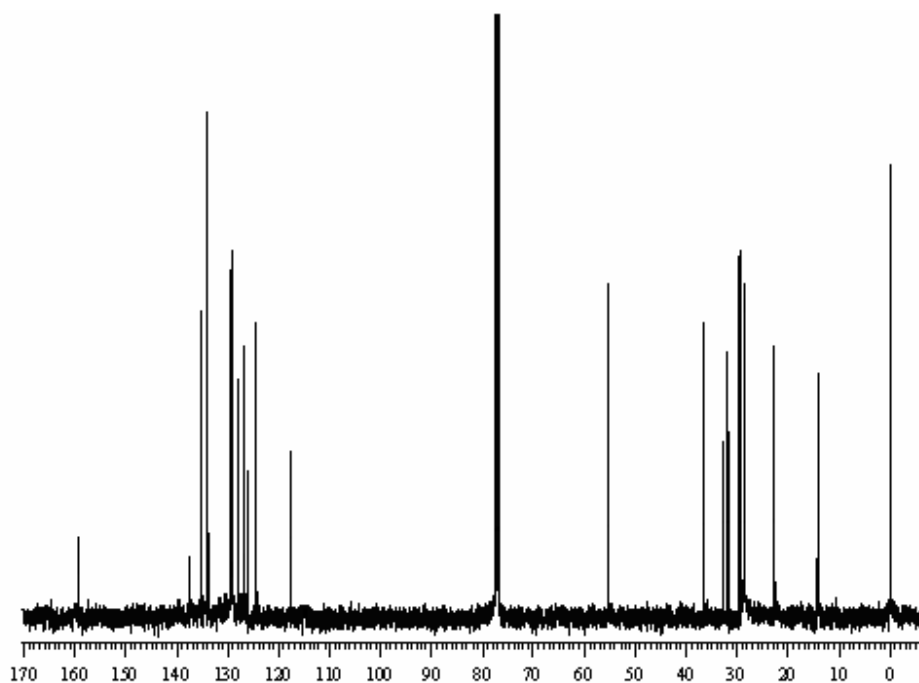
Espectro de RMN ¹H do composto **2j** em CDCl₃ a 200MHz



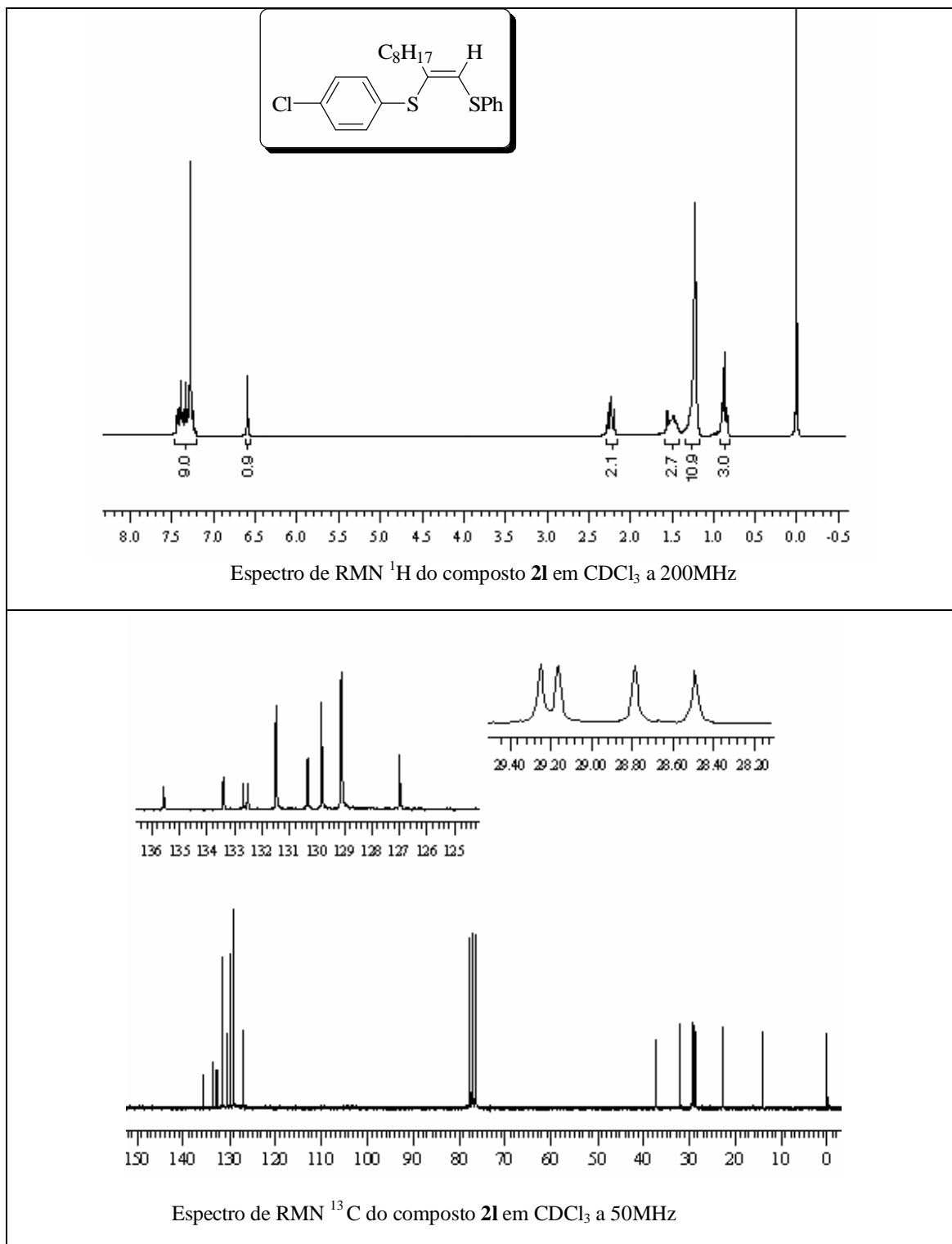
Espectro de RMN ¹³C do composto **2j** em CDCl₃ a 100MHz

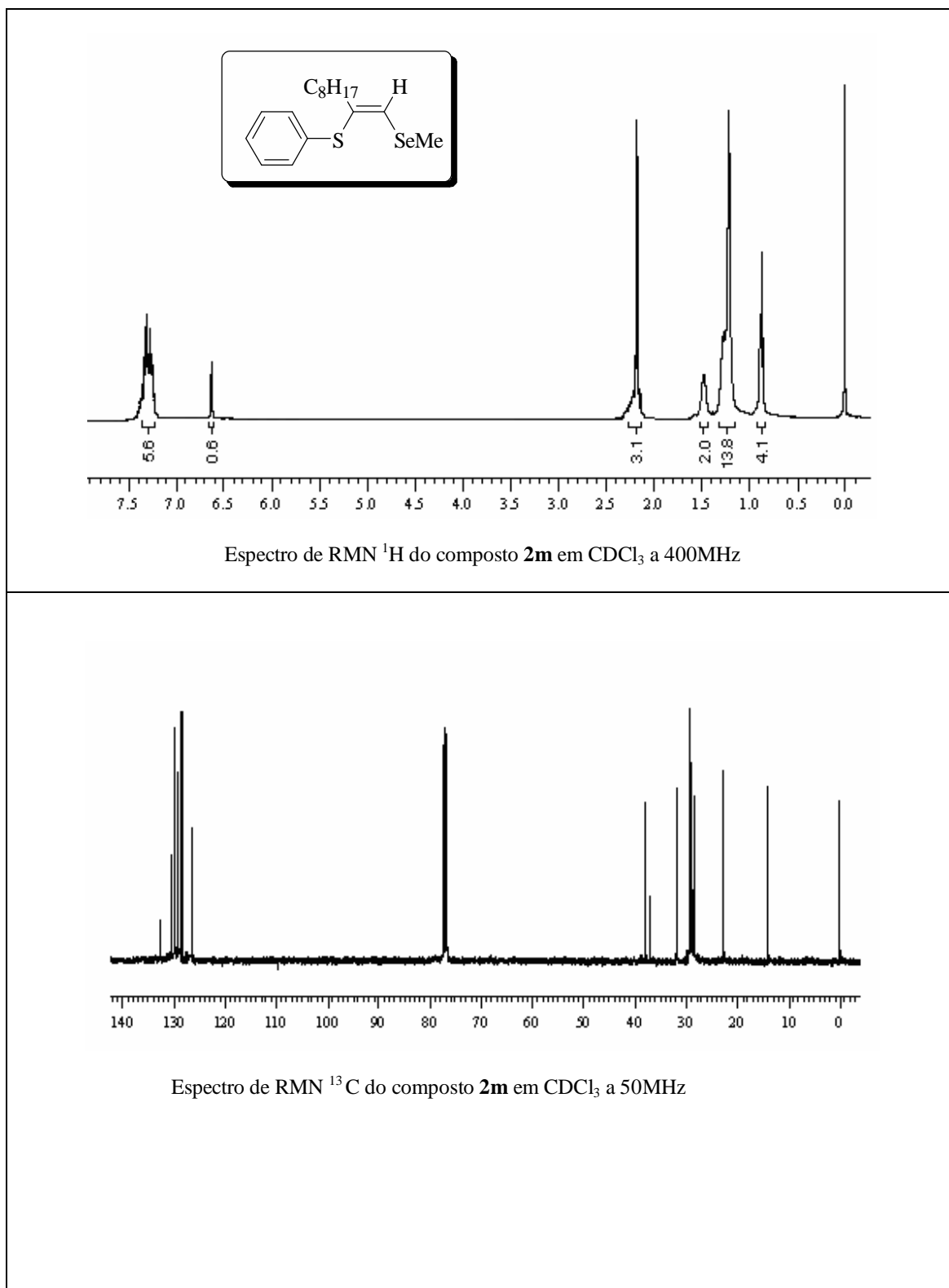


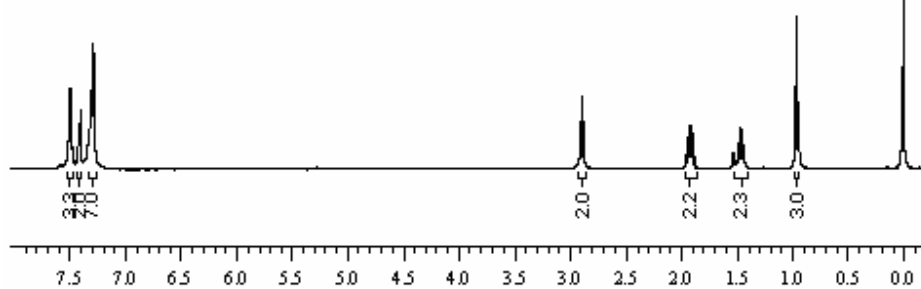
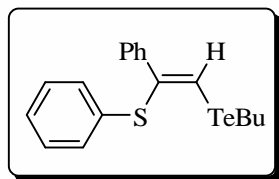
Espectro de RMN ^1H do composto **2k** em CDCl_3 a 200MHz



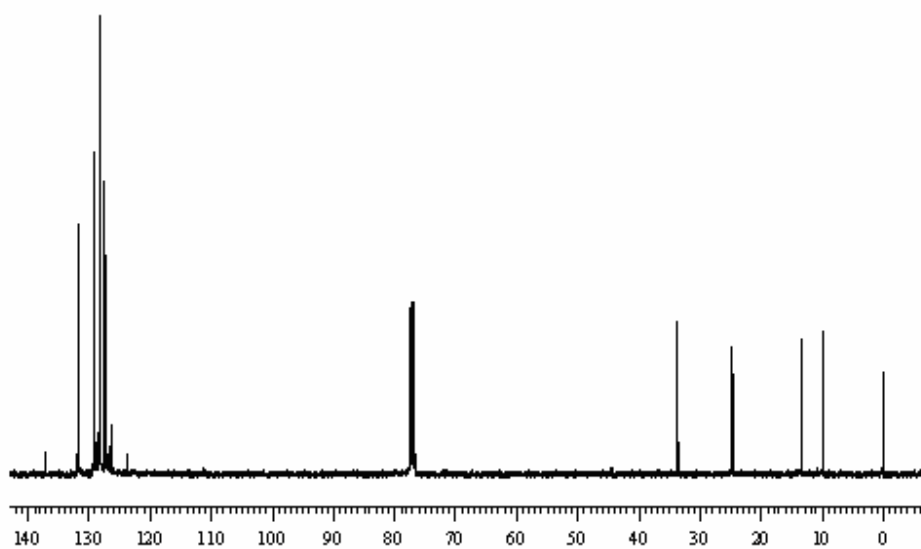
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2k** em CDCl_3 a 100MHz



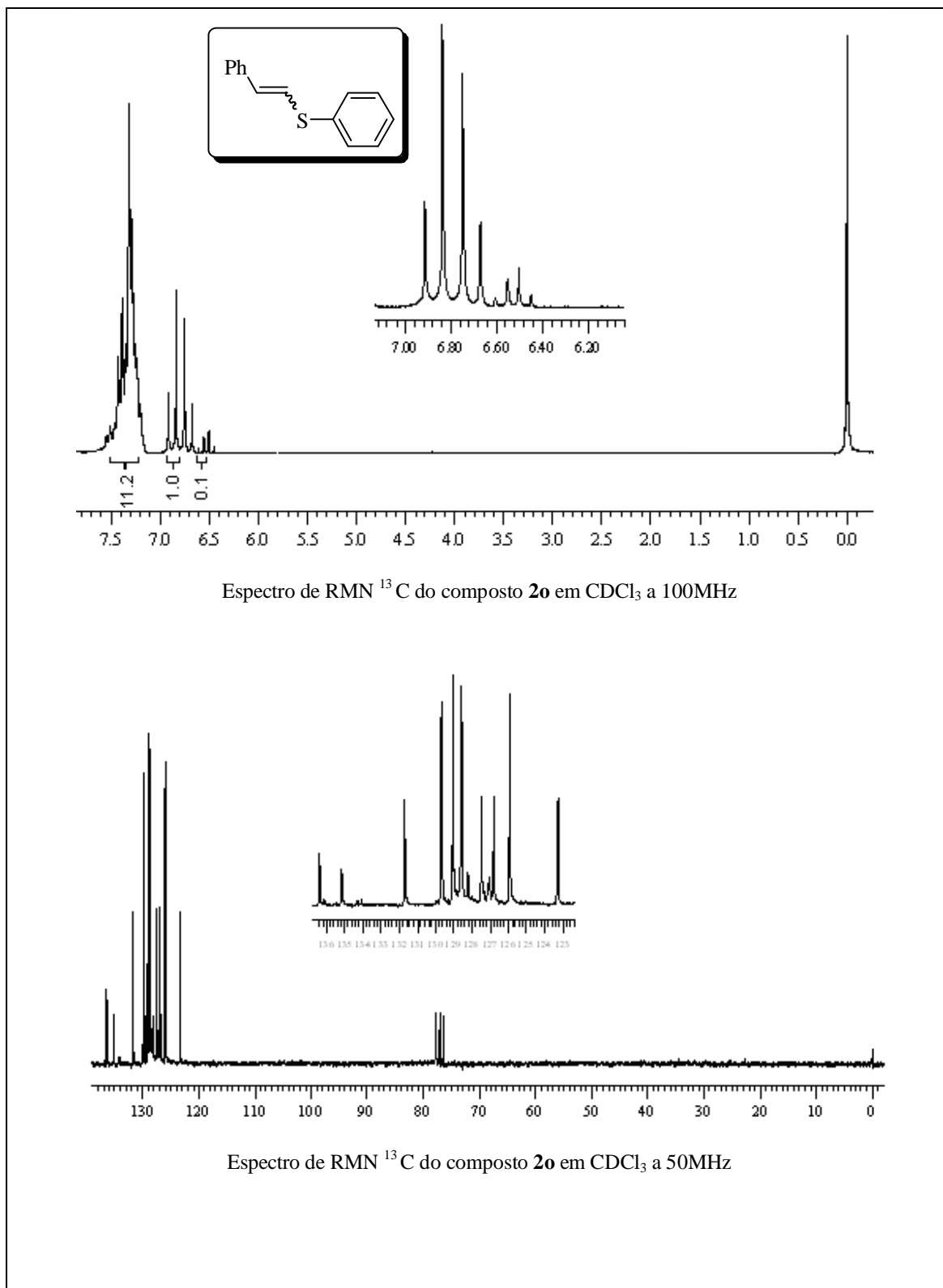


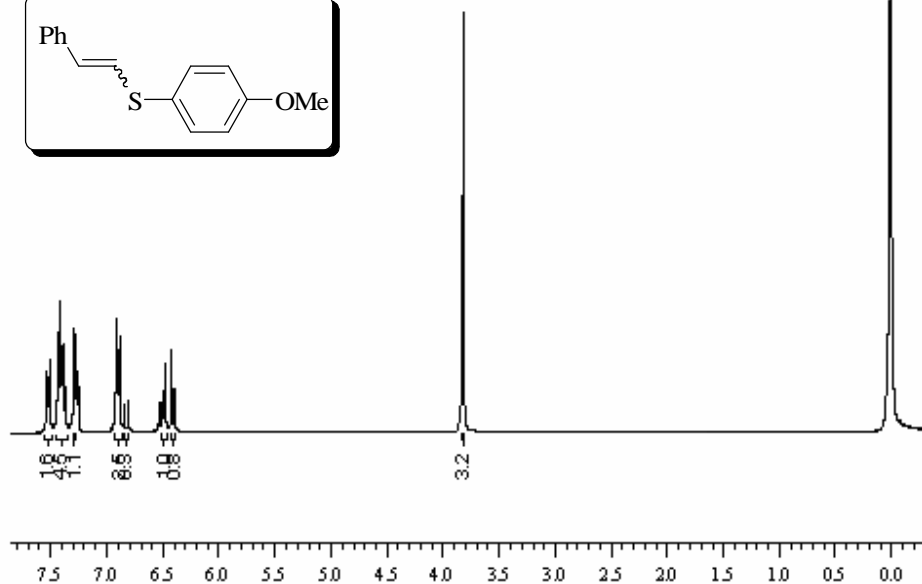
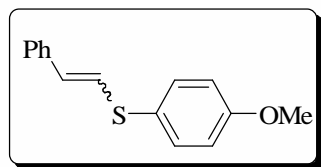


Espectro de RMN ^1H do composto **2n** em CDCl_3 a 400MHz

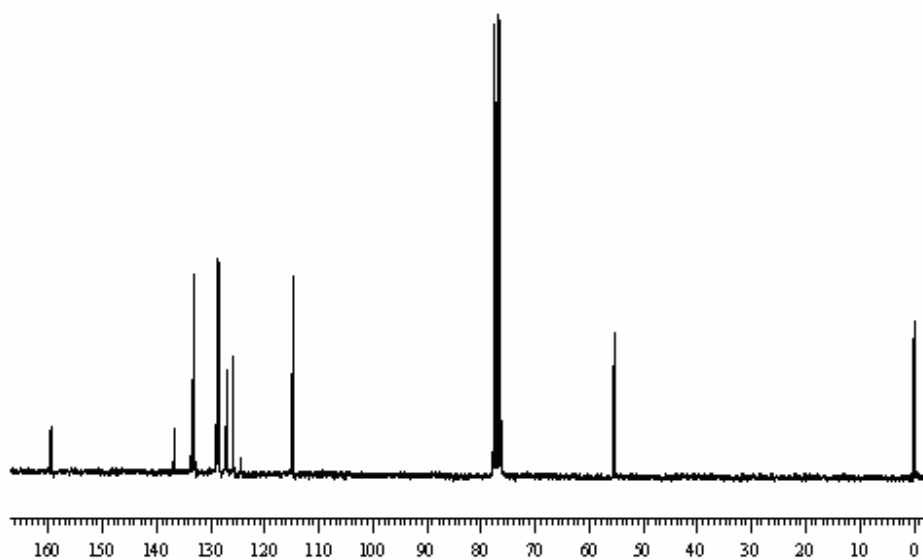


Espectro de RMN ^{13}C do composto **2n** em CDCl_3 a 100MHz

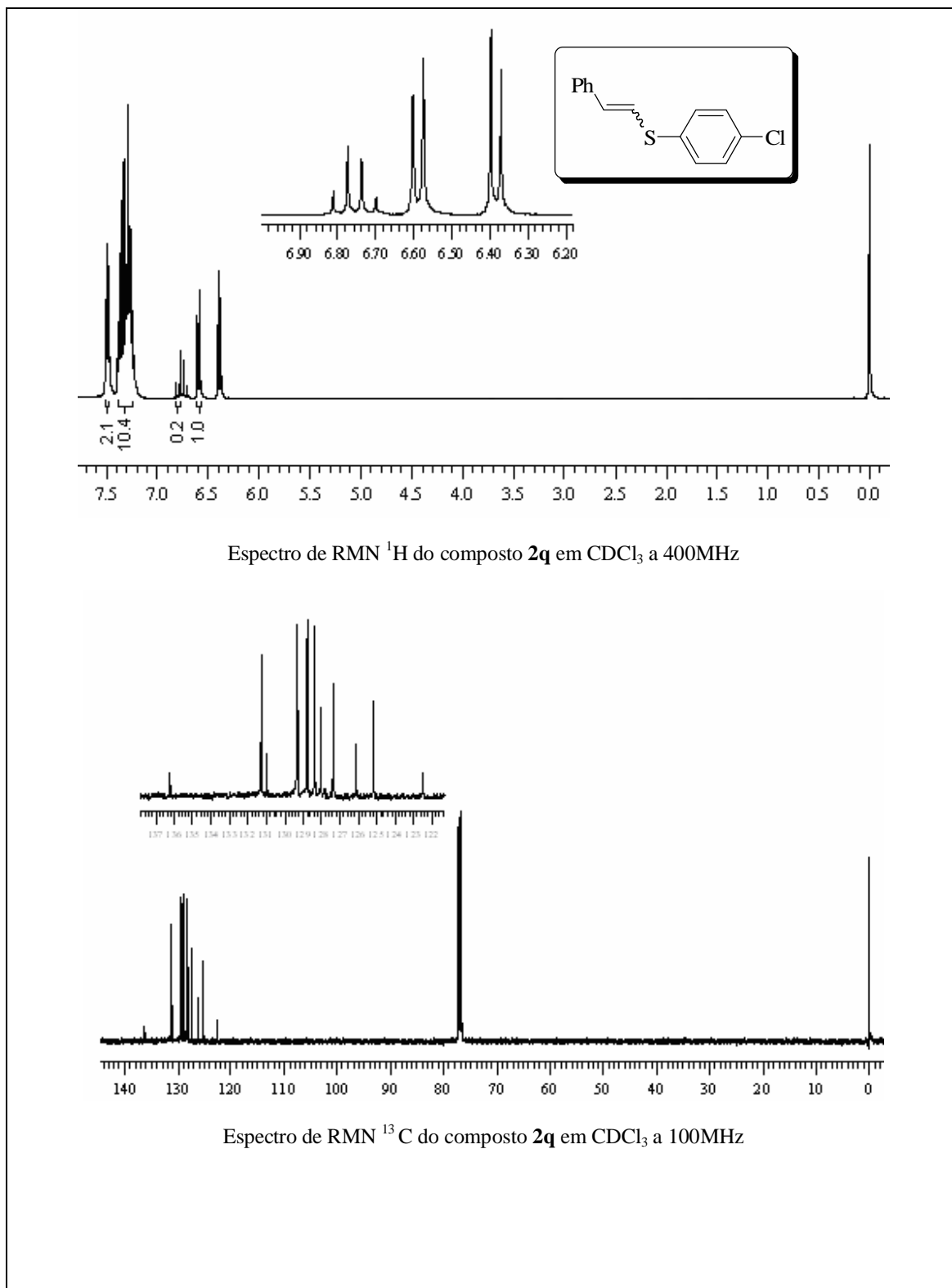


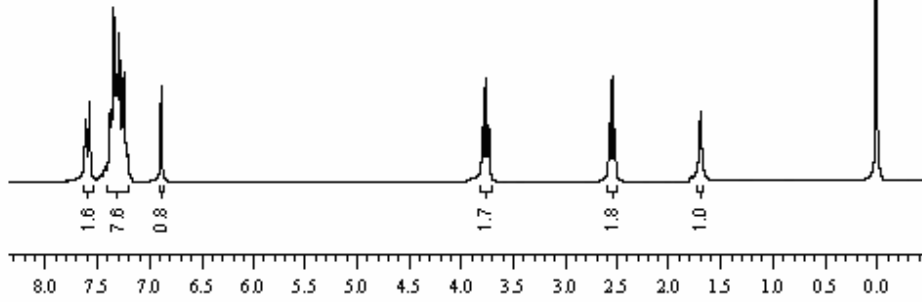
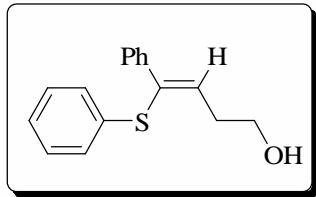


Espectro de RMN ^1H do composto **2p** em CDCl_3 a 400MHz

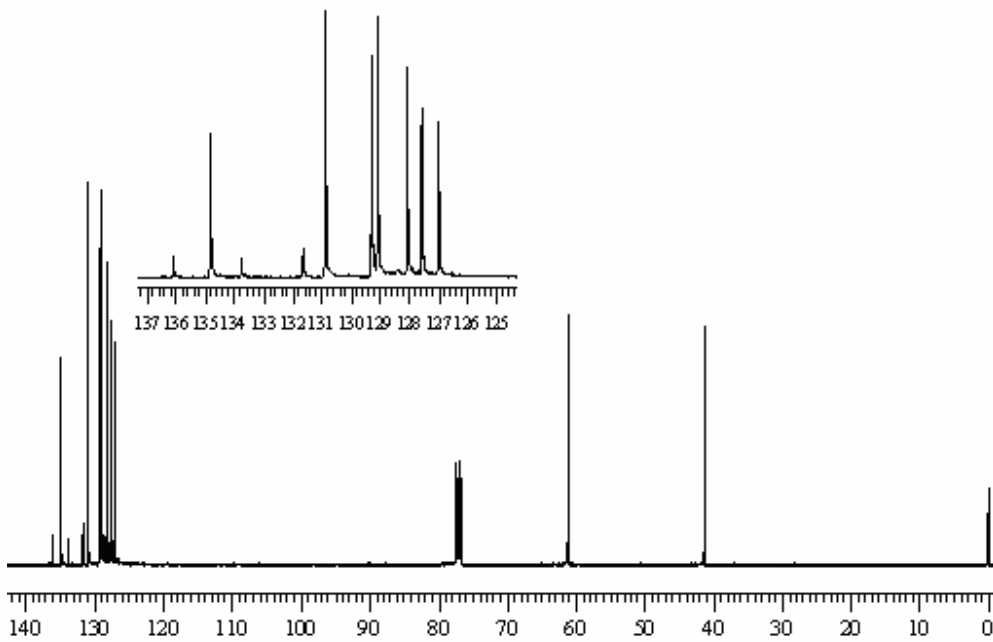


Espectro de RMN ^{13}C do composto **2p** em CDCl_3 a 50MHz

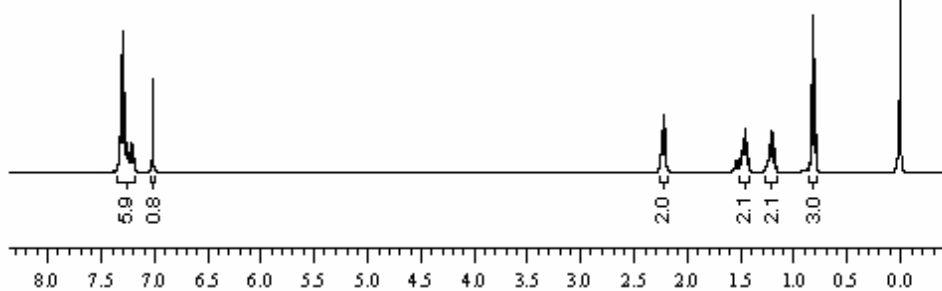
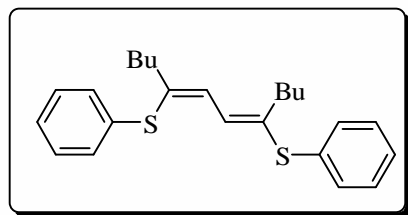




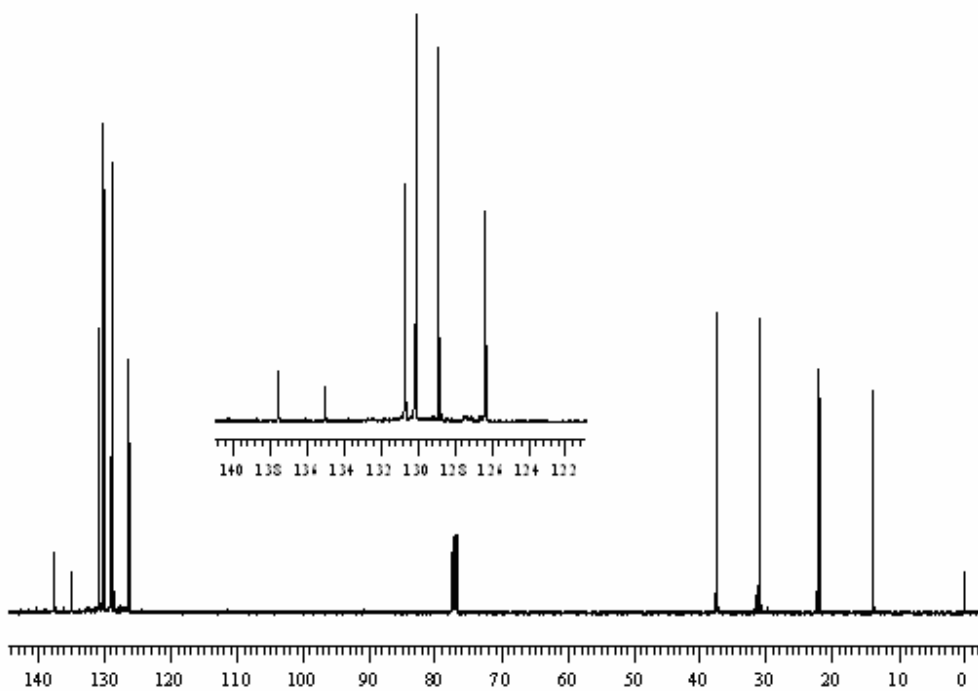
Espectro de RMN ^1H do composto **2u** em CDCl_3 a 200MHz



Espectro de RMN ^{13}C do composto **2u** em CDCl_3 a 100MHz



Espectro de RMN ^1H do composto **2v** em CDCl_3 a 400MHz



Espectro de RMN ^{13}C do composto **2v** em CDCl_3 a 100MHz
