


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.



PROF. MARCOS CAROLI REZENDE, Ph.D.
ORIENTADOR



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Ph.D.
COORDENADOR

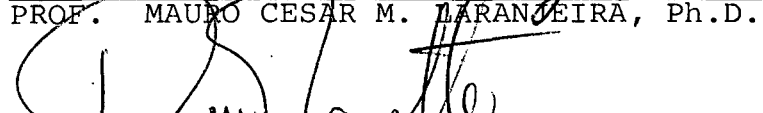
BANCA EXAMINADORA:



PROF. MARCOS CAROLI REZENDE, Ph.D.



PROF. MAURO CESAR M. LARANJEIRA, Ph.D.



PROF. DINO ZANETTE, Ph. D.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

PREPARAÇÃO DE TRANS-ESTILBENOS POR REARAN
RANJO DE 1,1 - DICLORO - 2,2 - DIARILEU
TANOS EM PRESENÇA DE COMPOSTOS DE ORGANI
NOCOBALTO

Tese submetida à Universidade Federal
de Santa Catarina para obtenção do grau de "Mestr
e em Ciências".

NILO SÉRGIO DE SOUZA

FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA - BRASIL

NOVEMBRO - 1984

Aos meus pais, esposa
e filho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Marcos Caroli Rezende por sua eficiente orientação e apoio durante toda a realização do trabalho.
- Ao Professor Faruk Nome pelas valiosas contribuições e estímulo.
- Aos meus amigos do curso de Pós-Graduação em Físico-Química.
- Ao amigo Professor Méricles Thadeu Moretti pelo auxílio e incentivo.
- A Universidade Federal de Santa Catarina, CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Compostos de organocobalto análogos à vitamina B ₁₂	2
1.3 - Reações via quebra homolítica da ligação Co-C.....	6
1.4 - Reações via quebra heterolítica da ligação Co-C com formação de carbocation.....	8
1.5 - Reações via quebra heterolítica da ligação Co-C com formação de carbanion.....	9
1.6 - Rearranjos de alquilcobaloximas.....	12
1.7 - Carbenos e carbenóides.....	13
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 - Instrumentação.....	17
2.2 - Compostos adquiridos.....	17
2.3 - Sínteses.....	17
2.3.1 - Cobalto(I) bis (N,N'- disalicilalētilenodiamina).....	17
2.3.2 - Dietil acetal do aldeido dicloroa _c tético.....	18
2.3.3 - 1,1-dicloro-2,2-difeniletano.....	18
2.3.4 - 1,1-dicloro-2,2-bis (p-metilfenil) etano.....	18
2.3.5 - 1,1-dicloro-2,2-bis (p-etilfenil) etano.....	19
2.3.6 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil) etano.....	19
2.3.7 - 1,1-dicloro-2,2-bis (p-bromofenil) etano.....	22
2.3.8 - 1,1-dicloro-2,2-bis (p-nitrofenil) etano.....	22
2.3.9 - Bis(dimetilglioximato) de cobalto (II).....	25

2.3.10 - 4,4'-trans-dicloroestilbeno.....	25
2.3.11 - Reação de 1,1-dicloro-2,2- bis(p- cloro) fenil etano com vitamina B ₁₂ S.....	26
2.3.12 - Reação de 1,1-dicloro-2,2- bis (p- clorofenil) etano com cobalto (I) salen.....	26
2.3.13 - Trans-estilbeno.....	27
2.3.14 - 4,4'dimetilestilbeno.....	27
2.3.15 - 4,4'-dietilestilbeno.....	28
2.3.16 - 4,4'dibromoestilbeno.....	28
2.3.17 - 4,4'dimetoxiestilbeno.....	29
 CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 30
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.....	 41
 BIBLIOGRAFIA.....	 42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Comprimento das ligações Co-R e Co-B em compostos de organocobalto do tipo [R-Co(quelante)B].....	4
Tabela II - Preparação de 1,1-dicloro-2,2-diariletanos a par tir de dicloroacetaldeido dietilacetal e dos corres pondentes arenos em presença de H ₂ SO ₄	31
Tabela III- Formação de estilbenos com 1,1-dicloro-2,2- diarile tanos.....	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro de ressonância magnética nuclear em CDCl ₃ do composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil) etano.	20
Figura 2 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil) etano em KBr.....	21

- Figura 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear em CDCl_3 ,
do composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano. 23
- Figura 4 - Espectro de absorção no infravermelho do composto
1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano em KBr..... 24

RESUMO

Foi estudada a reação entre diversos 1,1-dicloro - 2,2-diariletanos e compostos de organocobalto (I) análogos à vitamina B₁₂. Os produtos rearranjados da reação são estilbenos 4,4' -dissubstituídos formados com rendimentos regulares e bons.

A discussão do mecanismo destes rearranjos favorece a hipótese de intermediários carbenóides e descarta outras alternativas radicalares, carbocatiônicas ou carbaniônicas. (Os resultados desta tese foram publicados no Journal of Organic Chemistry, 48, 5357-9, 1983).

ABSTRACT

The reaction between various 1,1-dichloro- 2,2-diarylethanes and some organocobalt compounds, with reactivities similar to vitamin B₁₂S, was studied. The rearranged products of this reaction are 4,4'-disubstituted stilbenes, formed in regular to good yields.

The mechanistic discussion of these rearrangements favours the hypothesis of carbenoid intermediates and discards other alternatives, involving radicals, carbocations or carbonions. (The results of this thesis were published in the Journal of Organic Chemistry, 48, 5357-9, 1983).

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos

Este trabalho vem dar continuidade à linha de pesquisa em andamento em nosso departamento, envolvendo a interação de pesticidas clorados com complexos de organocobalto relacionados com a vitamina B₁₂.

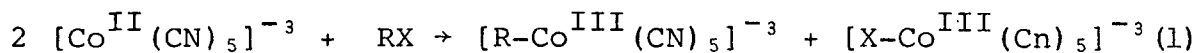
A reação da vitamina B₁₂ com 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano, produzindo os correspondentes estilbenos-4,4'-disubstituídos foi estudada em nosso departamento.

No presente trabalho nos propomos estender esta reação para análogos da vitamina B₁₂, tais como bis(dimetilglioximato) de cobalto (I) e cobalto (I) bis(N,N'-dicilaletilenodiamina) e investigar a reação destes compostos de organocobalto com uma série de 1,1-dicloro-2,2-diariletanos, a fim de esclarecermos o mecanismo destes rearranjos.

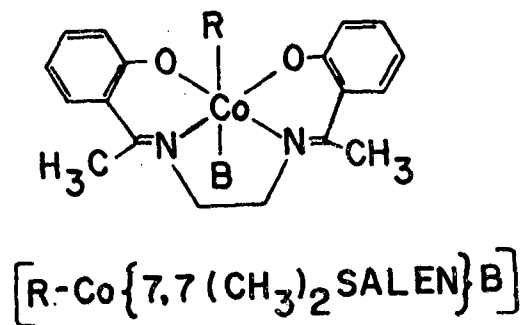
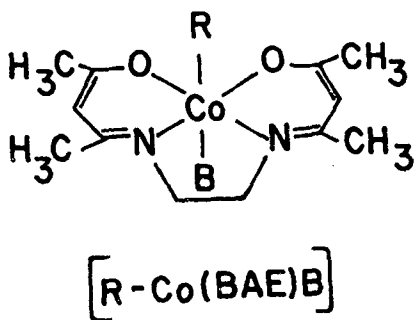
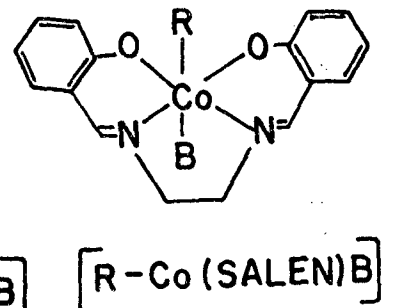
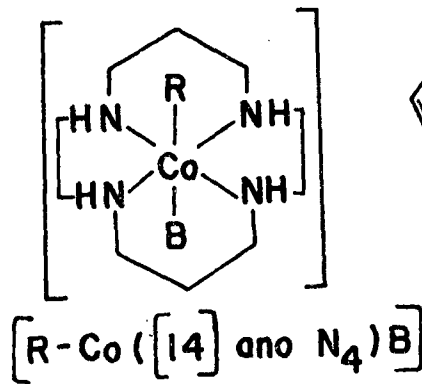
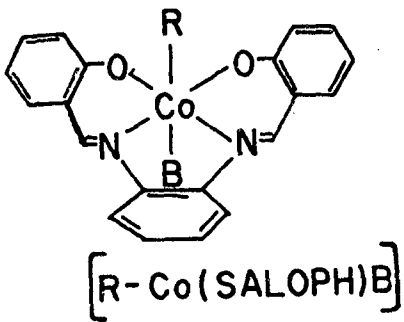
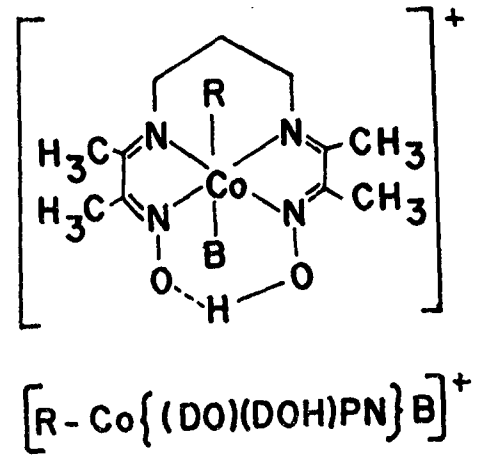
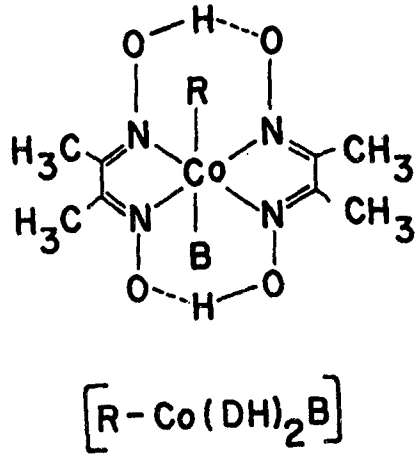
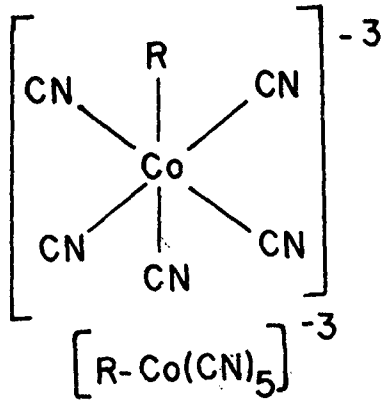
1.2- Compostos de organocobalto análogos à vitamina B₁₂

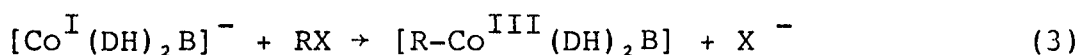
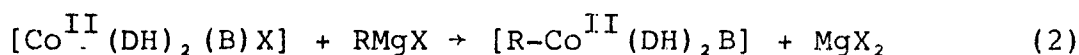
Muitas características químicas da vitamina B₁₂ e seus derivados são encontradas também em outros complexos de cobalto. Estas características comuns incluem: (a) a ocorrência das séries redox compreendendo o Co(III), Co(II) e Co(I) de tais formas complexas (as duas últimas formas correspondem à vitamina B_{12R} e vitamina B_{12S} respectivamente); (b) a relativa estabilidade dos derivados de organocobalto contendo ligações sigma cobalto-carbono e (c) as reações destas formas complexas reduzidas (Co(III) e Co(I)) com agentes alquilantes tais como haletos orgânicos, para formar os correspondentes derivados de organocobalto.

Os primeiros análogos da vitamina B₁₂ foram identificados em 1964 quando Halpern e Maher¹ descreveram a reação do íon pentacianocobalto (II) com haletos orgânicos em solução aquosa para formar derivados estáveis de organopentacianocobaltato de acordo com a seguinte equação:



Ao mesmo tempo Schrauzer e Kohnle² descreveram a alquilação dos complexos de bis (dimetilgloximato) de cobalto de acordo com as equações abaixo (onde (DH) é dimetilgloxima e B é um ligante axial neutro tal como água, amina ou fosfina).





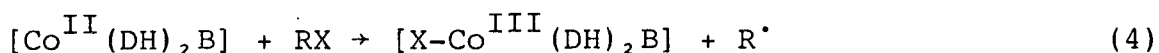
Muitas propriedades químicas da vitamina B₁₂ e seus derivados não são rigorosamente dependentes da natureza dos ligantes. Os ligantes desempenham entretanto papel relevante na estabilização dos três estados de oxidação (isto é, +3, +2 e +1) do cobalto e a forma complexa de baixo spin do cobalto em cada um desses estados de oxidação. Os números de coordenação destes complexos são: 6 para Co^{III}, 5 para Co^{II} e 5 ou 4 para Co^I. O comprimento das ligações cobalto-carbono em vários compostos de organocobalto listados na tabela I¹ variam entre 1,93 a 2,20 Å. A influência dos fatores eletrônicos no comprimento das ligações Co-C ou Co-B quase não é observada, mas a influência dos fatores estéricos é bem marcante.

Tab. I - Comprimento das ligações Co-R e Co-B em compostos de organocobalto do tipo, [R-Co(quelante)B]^a

R	QUELANTE ^b	B	COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO (Å)	
			Co-R	Co-B
CH ₃	(DH) ₂	H ₂ O	1.990	2.058
CH ₃	(DH) ₂	Piridina	1.998	2.068
CH ₃	(DH) ₂	P(C ₆ H ₅) ₃	2.026	2.418
CH(CH ₃) ₂	(DH) ₂	Piridina	2.085	2.099
CH(CH ₃) ₂	(DH) ₂	P(C ₆ H ₅) ₃	2.20	2.412
CH=CH ₂	(DH) ₂	Piridina	1.966	2.073
CH ₃	BAE	Piridina	1.990	2.160
CH=CH ₂	SALEN	Piridina	1.930	2.119

(a) Ver referência 1; (b) Ver esquema I

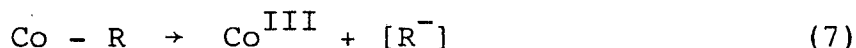
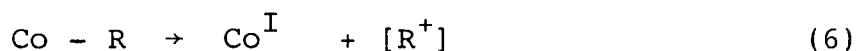
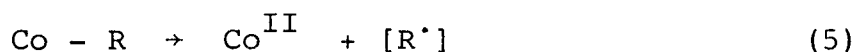
Comparando os dados de $[R-Co(DH)_2B]$ ($R=CH_3$ ou $CH(CH_3)_2$, e $B=$ piridina ou $P(C_6H_5)_3$), observa-se que com o crescimento no tamanho de R ou B tem-se um alongamento na ligação Co-C. A ligação Co-C em $[(CH_3)_2CH-Co(DH)_2PPh_3]$ ($2,20\text{\AA}$) é maior que a citada para $[(CH_3)_2Co(DH)_2C_5H_5N]$ ($1,998\text{\AA}$). Um grande efeito estérico nesta molécula se reflete numa acentuada distorção dos dois ligantes coplanares na dimetilgloxima. O efeito estérico desta magnitude contribui para um enfraquecimento da ligação cobalto-carbono e promove uma dissociação homolítica. Muitas ligações axiais também contribuem na oxidação do complexo $[Co^{II}(DH)_2B]$ por hatelos orgânicos, como na reação exemplificada na equação (4).



É provável que as influências estéricas também estabeleçam regras significativas no contexto da química e da estabilidade da vitamina B_{12} e seus derivados.

Os mecanismos através dos quais as ligações Co-C são rompidas e os fatores que promovem (ou inibem) tais quebras são de considerável interesse químico e bioquímico. Três mecanismos de quebra de ligação podem ser formulados, correspondentes a formação de Co^{III} , Co^{II} ou Co^I . Estes processos são descritos no esquema II, (5), (6) e (7) onde, R^{\cdot} , R^+ e R^- representam espécies radicalares, catiônicas ou aniônicas respectivamente.

Esquema II



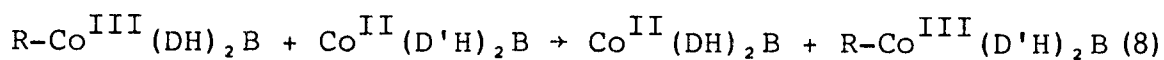
Trataremos a seguir de cada um dos três casos citados.

1.3 - Reações via quebra homolítica da ligação Co-C

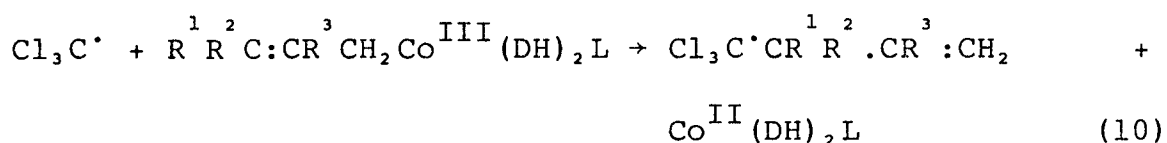
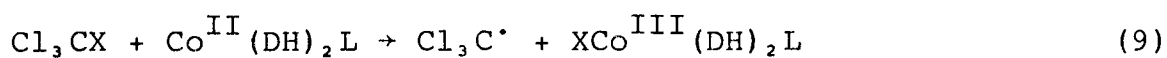
A quebra homolítica na ligação Co-C (esquema II, eq. (5)) pode ser conduzida fotoquimicamente ou termicamente.

A fotolabilidade da organocobalamina é bem conhecida e tem sido amplamente estudada³⁻⁵. Embora a maioria das reações de decomposição sejam complexas, é provável que o processo fotoquímico primário envolva a quebra homolítica da ligação Co-C para formar Co^{II} e R^{\cdot} . O processo fotoquímico de quebra da ligação cobalto-carbono tem sido observado para uma variedade de compostos de organocobalto, incluindo cobaloximas, compostos de base de Shiff e compostos de cobalto tetraazamacrocíclicos.^{3, 6, 7}

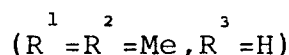
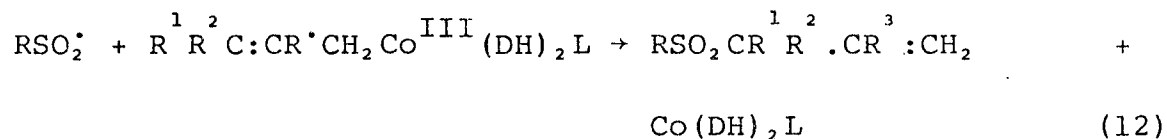
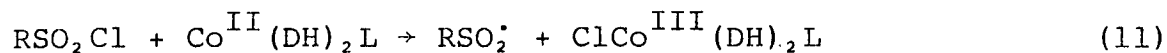
A dissociação térmica da ligação Co-C e processos relacionados tem sido discutido. Para alguns compostos de alquilcobalto, incluindo alquilcobalaminas, a energia de dissociação da ligação Co-C aparece no intervalo de 15-30 Kcal/mol, de modo que a homólise pode ocorrer a temperatura relativamente baixa. Diversos estudos tem sido feito⁸ sobre a quebra homolítica da ligação Co-C, envolvendo a transferência de radicais de cobalto para o radical aceptor, notadamente outro átomo metálico tal como Co^{II} e Cr^{II} como exemplificado pela equação (8), (onde DH_2 e $\text{D}'\text{H}_2$ são diferentes dioximas ligantes tal como dimetilgloxima e difenilgloxima). Estas reações aparentemente são de transferência direta e ocorrem com a inversão de configuração do átomo de carbono ligado ao cobalto.



Bougeard e Johnson⁹ demonstraram que o radical triclorometila reage com alilcobaloximas à temperatura ambiente e no escuro, formando 1,1,1-triclorobut-3-enos. Os autores propõem que a reação ocorra por um mecanismo no qual um radical triclorometila é gerado por ação da cobaloxima II, ou dicobaloxima II, formada por decomposição da alilcobaloxima (III), e que o radical triclorometila reage diretamente com alilcobaloxima (III) através de um ataque regioespecífico sobre o carbono do ligante alila com subsequente expulsão da cobaloxima (II). (equações 9 e 10).



Essas reações não ocorrem apenas com radicais triclorometila, mas com outros radicais de carbono derivados de haletos de metila, substituídos por grupos hogeno, ciano ou carbetoxi e radicais sulfonila.

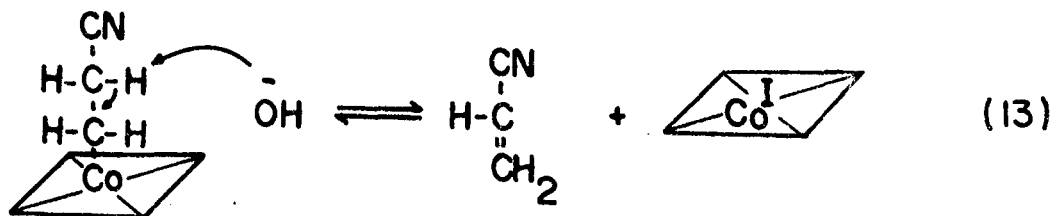


1.4 - Reações via quebra heterolítica da ligação Co-C com formação de carbocátion

Outra forma de ruptura da ligação Co-C é a quebra heterolítica, onde ambos os elétrons da ligação vão para o átomo de cobalto, gerando portanto um carbocátion (esquema II, (6)).

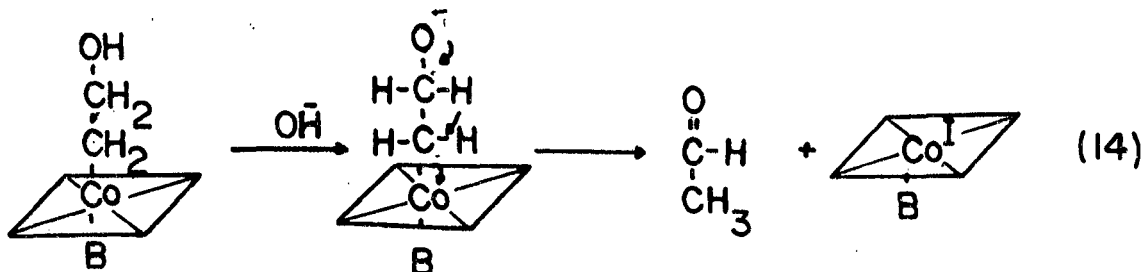
As decomposições heterolíticas não são tão abundantemente documentadas quanto as homolíticas. Há exemplos na literatura de substituição nucleofílica de alquilcobalaminas, mas em muitos casos trata-se de reações mais complexas do que simples substituição nucleofílica, envolvendo em muitos casos espécies radicalares.

Um exemplo de processo heterolítico é a degradação da cianoetilcobalamina em base fraca por uma reação de β -eliminação.



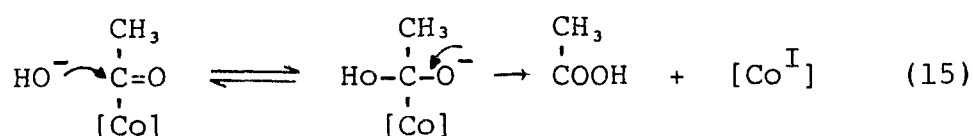
Esta reação é reversível porque a espécie de Co^{I} reage com olefinas ativadas.

As β -hidroxialquilcobaloximas são rapidamente de compostas em hidróxido de sódio 0,05-0,1N; a β -hidroxietilcobaloxima produz acetaldeído e cobaloxima I.

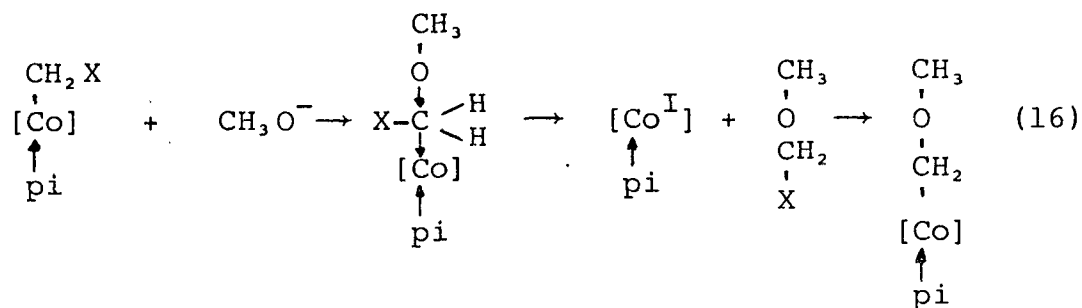


Estas reações provavelmente ocorrem através de uma migração 1,2 de hidreto e não via uma β -eliminação porque a β -alcoxiethylcobaloxima é absolutamente estável em base.

A acetilcobalamina decompõe-se em base, dando acetato e cobalamina I; esta reação provavelmente envolve um ataque nucleofílico no carbono da carbonila seguido da eliminação da cobalamina I.



Schrauzer e seus colaboradores relatam que monometilcobaloximas são decompostas por nêtóxido de sódio em metanol anidro dando halometilmetileter e cobaloxima (I). A subsequente reação destes produtos na ausência de ar produz metoximetilcobaloxima. Esse resultado sugere que a ligação carbono-cobalto é quebrada após o ataque nucleofílico do íon metóxido sobre o grupo halometila.



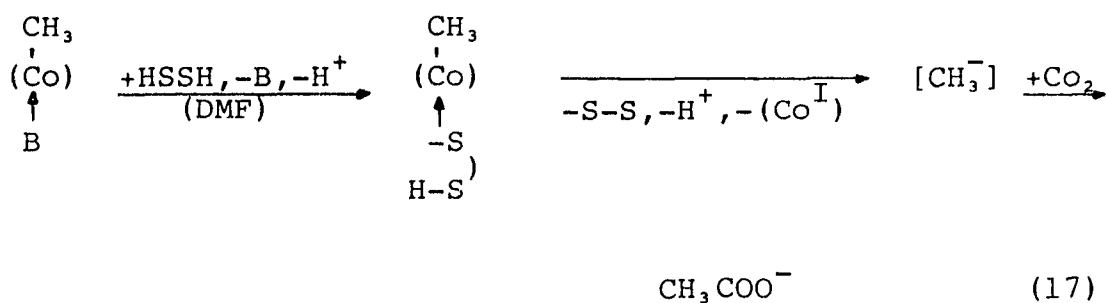
(pi=piridima)

1.5 - Reações via quebra heterolítica da ligação Co-C com formação de carbânion.

Uma terceira possibilidade de quebra da ligação Co-C é uma quebra heterolítica gerando uma espécie carbaniô

nica (esquema II, (7)).

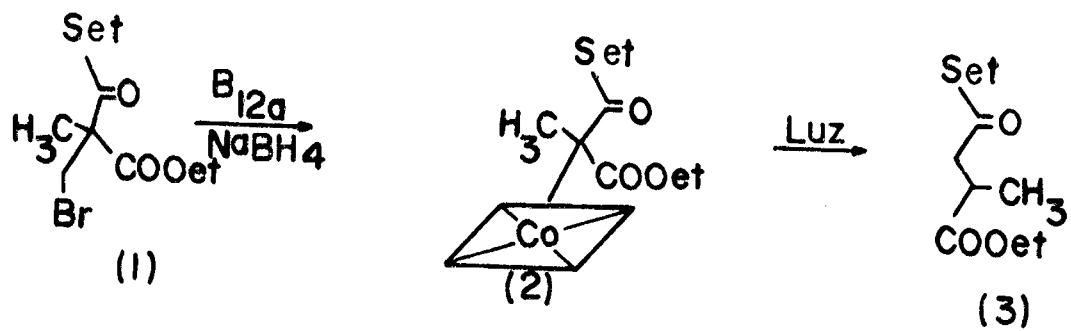
Schrauzer¹⁰ propõe a formação de carbânion no rompimento da ligação Co-C na metilcobalamina em presença de tióis. Nesta reação um metilcarbânion é gerado e reage com a solução aquosa para formar o metano. Uma confirmação deste mecanismo seria a formação de CH_3CO_2^- em ambiente anidro, quando a quebra heterolítica se processasse na presença de CO_2 .



Para verificar a equação 17 em um modelo de sistema não enzimático, a metilcobaloxima foi redutivelmente quebrada com ditioeritritol em solução aquosa com menos de 1 atm de CO_2 . Embora o produto principal tenha sido o CH_4 , como esperado, o ácido acético apesar disso foi detectado com rendimento de 0,01% do total da cobaloxima. Para aumentar a formação de acetado a reação foi conduzida em dimetilformamida anidro com 1,4-butanodiol como agente redutor, dando um rendimento de 1% de ácido acético.

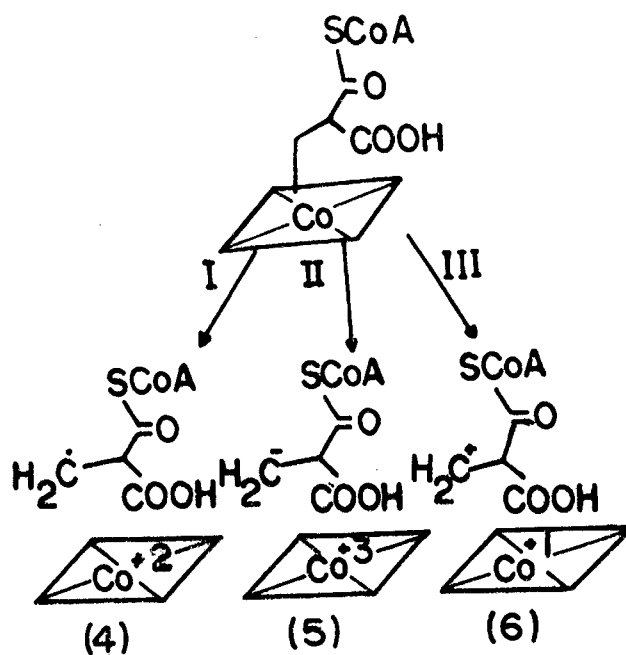
O complexo dimetilmalonatocobalamina (2), sofre um rearranjo exclusivo do grupo tioéster durante a reação 1+3¹¹ (esquema III).

Esquema III



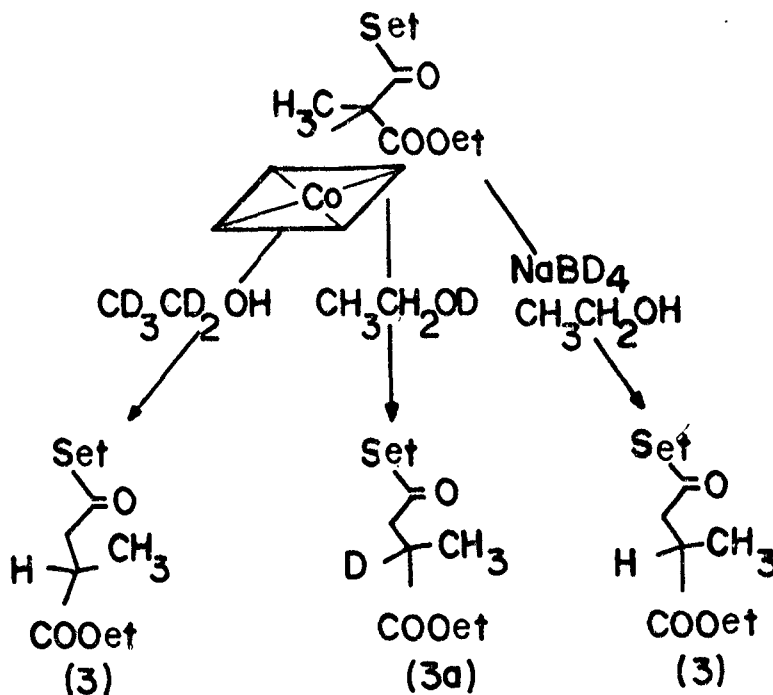
As três rotas possíveis para o rearranjo estão representadas no esquema IV.

Esquema IV



Fazendo a reação em solventes e reagentes deutera- dos e analisando a incorporação de deutério nos produtos, os autores propõem a formação de um carbânion intermediário (rota II) na reação.

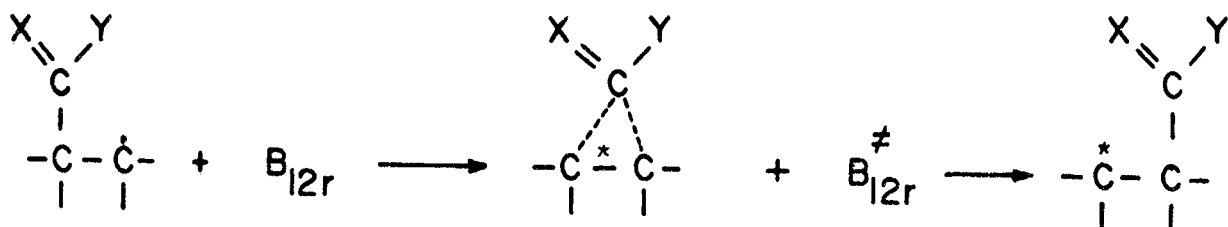
Esquema V



1.6 - Rearranjos de alquilcobaloximas

Estudos feitos por Masaru Tada e colaboradores com alquilcobaloximas^{1,2} descrevem a migração do grupo acila por ação de coenzima B₁₂. O mecanismo deste rearranjo, tal como é proposto pelos autores, é representado no esquema VI. Embora postulem uma quebra homolítica inicial, Masaru Tada e colaboradores não fazem qualquer afirmação definitiva quanto ao tipo de rearranjo envolvido (radicalar ou iônico).

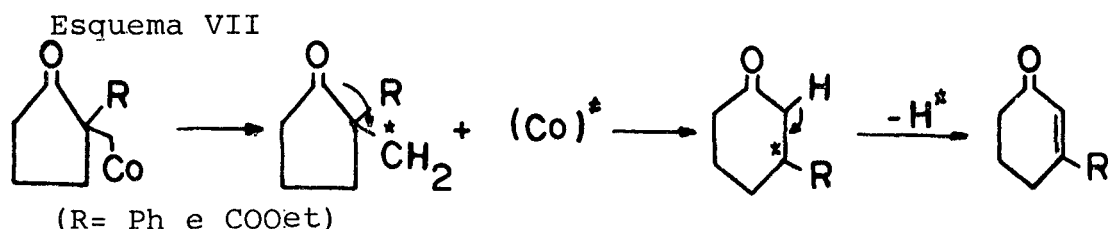
Esquema VI



(X= CH₂, Y= COOH) ou (X= O, Y= SCoA)

(* = . , ≠ = .) ou (* = + ou - , ≠ = - ou +)

Outra migração do grupo acila foi observada pelos mesmos autores quando irradiaram a alquilcobaloxima abaixo. O mecanismo proposto é apresentado no esquema VII, e os autores apresentam evidências de um rearranjo radicalar.



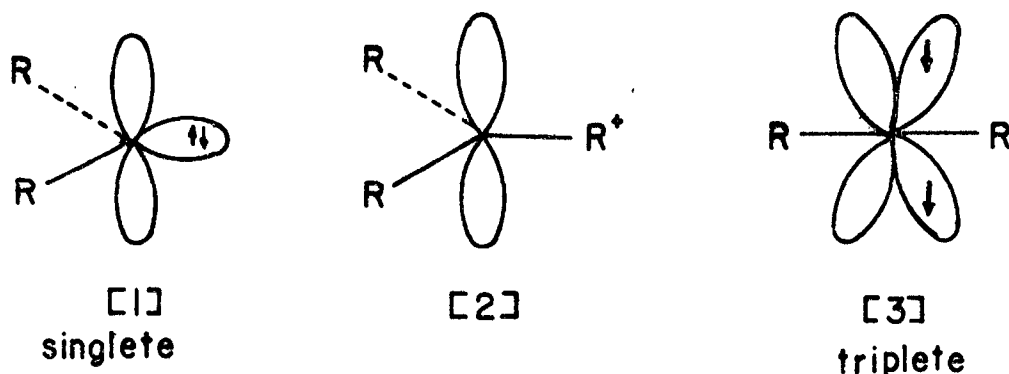
1.7 - Carbenos e carbenóides¹³

Um carbeno é uma espécie química na qual um átomo de carbono apresenta apenas seis elétrons de valência. Devido a essa deficiência eletrônica, os carbenos são espécies eletrofílicas muito reativas. Existem dois tipos diferentes de estruturas eletrônicas que podem ser visualizadas para o carbeno. Os dois elétrons da camada de valência que não são usados para formar ligações poderiam estar em um mesmo orbital (carbeno singlete) ou em orbitais diferentes e, neste caso, a molécula poderia ser considerada

como um dirradical. Neste caso, os elétrons teriam seus spins não emparelhados (carbeno triplete).

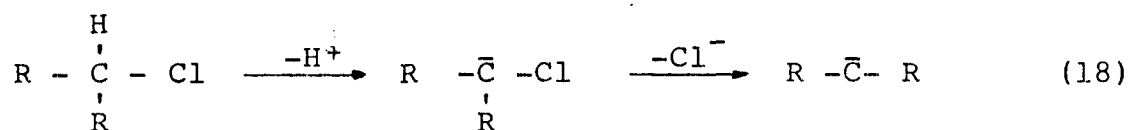
Uma estrutura razoável para um carbeno singlete é um híbrido sp^2 [1], que, com uma estrutura deste tipo, se assemelha a um íon carbônio [2]. Em um carbeno triplete os dois elétrons ocupam orbitais p distintos [3]. Esta espécie se comporta como um radical.

Esquema VIII

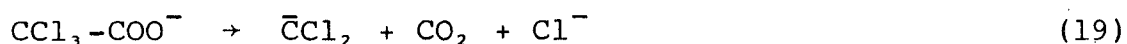


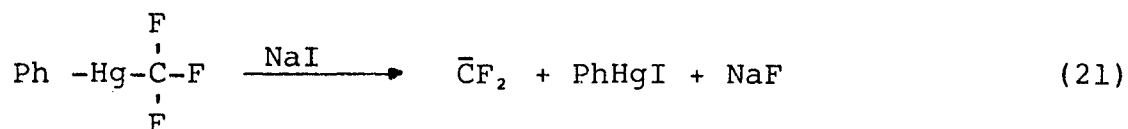
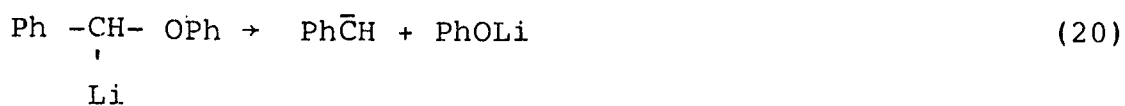
Alguns dos métodos mais importantes para formação de carbenos são:

1. Na eliminação α um carbono perde um grupo sem seu par de elétrons, normalmente um próton, e então um grupo com seu par, usualmente um íon haleto.



O exemplo mais comum disto é a formação de diclorocarbênio por tratamento de clorofórmio com uma base. Outros exemplos são:



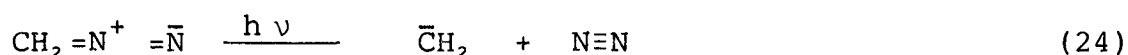
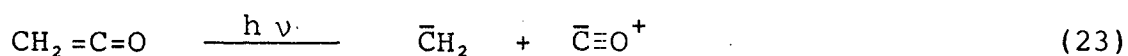


Embora em muitos casos da eliminação α o grupo po-
sitivo saia antes do negativo, esta ordem pode ser inverti-
da, podendo se dar ainda a saída simultânea dos dois gru-
pos.

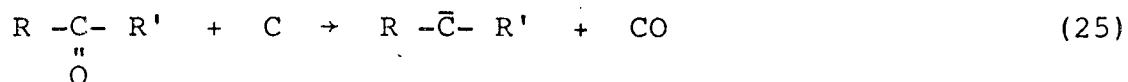
2. Decomposição de compostos contendo certos tipos de li-
gações duplas:



Como exemplo a fotólise do ceteno e a decomposição
isoeletrônica do diazometano.



Outro exemplo é o tratamento de aldeídos e cetonas
com carvão em alto vácuo a -196°C , em uma reação conhe-
cida como desoxigenação.



Por serem muito reativos, muitas vezes é difícil
provar a presença dos carbenos em uma reação. Em alguns
casos onde carbenos são produzidos por eliminação ou por
decomposição de um composto com dupla ligação existem evi-
dências do envolvimento de carbeno livre. O termo carbenói-

de é usado para espécies de comportamento semelhante ao de um carbeno, mas cuja reatividade não é a de um carbeno livre típico.

CAPÍTULO 2

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação

Para a determinação dos pontos de fusão usou-se um aparelho tipo Koffler e as temperaturas de fusão não foram corrigidas.

Os espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 720.

Os espectros RMN foram obtidos com aparelho Varian T-60, utilizando-se $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) como referência interna.

Nas análises cromatográficas foi empregado um cromatógrafo a gás modelo C.G. 370 com coluna OV-17.

2.2 - Compostos adquiridos

Os compostos utilizados eram em sua maioria de pureza analítica. A vitamina B₁₂ proveniente da Fischer Scientific Company, boroidreto de sódio adquirido da Merck e o 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano adquirido da Aldrich Chemical Company.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - Cobalto(I) bis(N,N'-disalicilaletilenodiamina)

Preparado segundo procedimento da literatura.¹⁴

2.3.2 - Dietil acetal do aldeído dicloroacético

Borbulhou-se cloro por 3 dias em 200ml de etanol (95%) mantendo-se uma temperatura inferior a 40 °C; a cama da inferior que se separou foi refluxada por 2 1/2 horas com 70 ml de etanol (95%). Adicionou-se uma solução saturada de NaOH à mistura em refluxo, rejeitou-se a fase aquosa, lavou-se a fase orgânica com água e extraiu-se com éter etílico. Evaporou-se o éter e destilou-se o acetal, com p. eb. 182 °C, p. eb. lit.¹⁵ 183-4 °C, n_D^{25} 1,4415, n_D^{25} lit.¹⁵ 1,4363.

2.3.3 - 1,1-dicloro-2,2-difeniletano - (8a)

A uma mistura de dietil acetal do aldeído dicloroacético (2,5ml; $1,5 \times 10^{-2}$ mol) e benzeno (3,51ml; $4,5 \times 10^{-2}$ mol) foi adicionado gota a gota a frio e com agitação, no período de 45 minutos, ácido sulfúrico concentrado (10ml). A mistura reacional foi agitada por mais 75 minutos. A massa viscosa resultante foi vertida em água fria (200ml), o produto que se separou foi lavado com água, filtrado e recristalizado com metanol, fornecendo 3,01g (94%) de 1,1-dicloro-2,2-difeniletano, p.f. 76 °C, p.f.lit.¹⁶ 74 °C; RMN (CDCl₃) δ 4,5(1H,d,J=8Hz), 6,3(1H,d,J=8Hz), 7,3(10H,s); IV (KBr) $\bar{\nu}$ 3020,1485,1450,755,730,695,1220cm⁻¹.

2.3.4 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil) etano-(8b)

Preparado segundo o procedimento acima. 2ml ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de acetal e 3,82ml ($3,6 \times 10^{-2}$ mol) de tolueno em

presença de 6ml de H_2SO_4 concentrado deram, ao fim de 2 horas de reação, 2,5g (81%) de 1,1-dicloro-2,2-bis (p-metilfenil) etano, recristalizado em metanol, p.f. $79\text{ }^\circ C$, p.f. lit.¹⁶ $80\text{ }^\circ C$, RMN ($CDCl_3$), δ 2,3 (6H, s), 4,45 (1H, d, J=8Hz), 6,3 (1H, d, J=8Hz), 7,18 (8H, m); IV (KBr) $\bar{\nu}$ 3010, 2970, 2910, 1495, 1020, 730, 690 cm^{-1} .

2.3.5 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano-(8c)

Preparado segundo o procedimento acima. 2ml ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de acetal e 2,55ml ($3,6 \times 10^{-2}$ mol) de etilbenzeno em presença de 10ml de H_2SO_4 concentrado deram, ao fim de 2 horas de reação, 1,5g (41%) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil) etano, recristalizado em metanol, p.f. $55\text{ }^\circ C$, p.f. lit.¹⁶ $56-6,5\text{ }^\circ C$. RMN ($CDCl_3$), δ 1,23 (6H, t, J=7Hz), 2,62 (4H, q, J=7Hz), 4,55 (1H, d, J=8Hz), 6,39 (1H, d, J=8Hz), 7,3 (8H, m). IV (KBr) $\bar{\nu}$ 3010, 2950, 2800, 1500, 1450, 1420, 730, 690 cm^{-1} .

2.3.6 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano-(8d)

A uma mistura de 2ml ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de acetal, 3,82 ml ($3,6 \times 10^{-2}$ mol) de anisol e 5ml de ácido acético, foi adicionada gota a gota a frio e com agitação uma solução de 5ml de H_2SO_4 concentrado e 5ml de ácido acético no período de 45 minutos. A mistura reacional foi agitada por mais 75 minutos. A massa viscosa resultante foi vertida em água fria (200ml). O produto que se separou foi lavado com água, filtrado e recristalizado com metanol, fornecendo 3,0g (79%) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil) etano, p.f. $116\text{ }^\circ C$, p.f. lit.¹⁷ $115-6\text{ }^\circ C$. RMN ($CDCl_3$), 3,8 (6H, s),

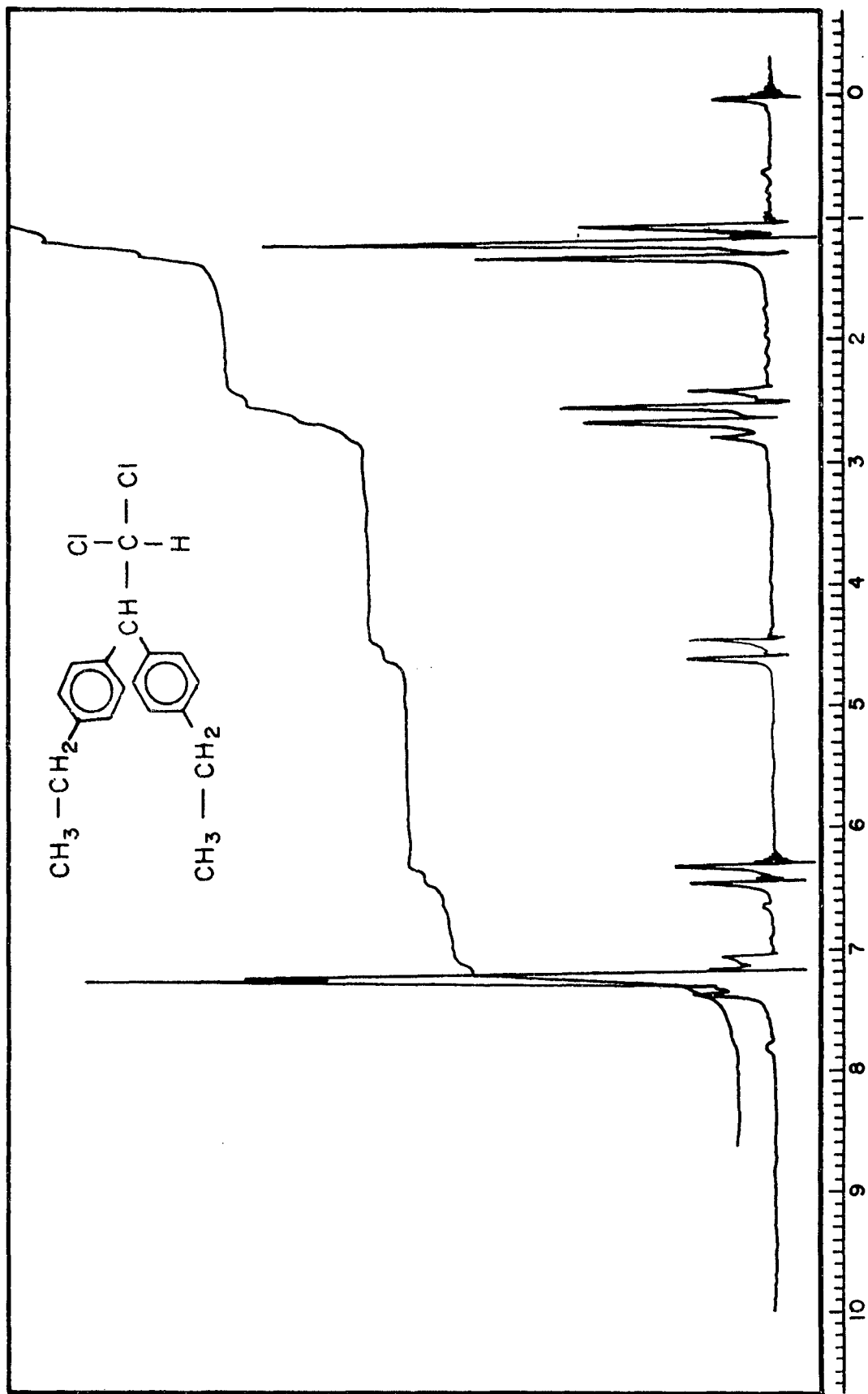


Figura 1 - Espectro de ressonância magnética nuclear em CDCl_3 do composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano.

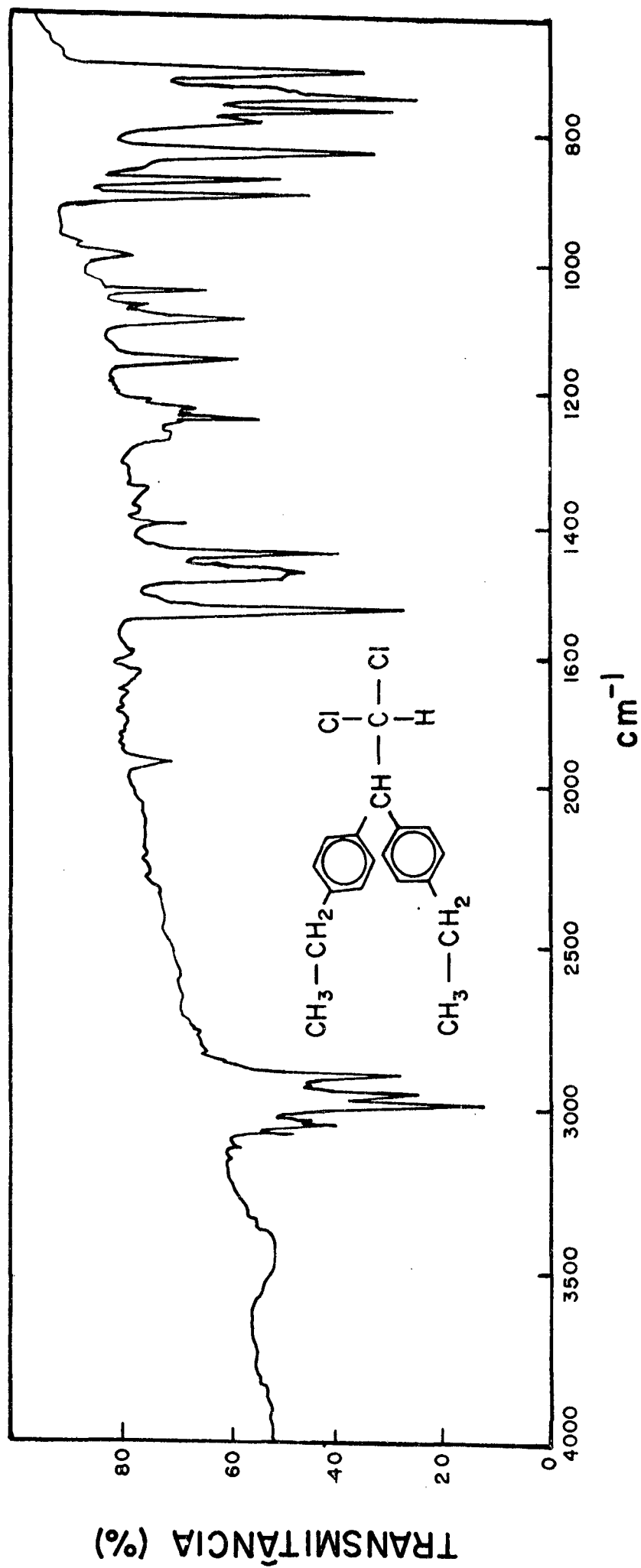


Figura 2 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1,1-dicloro-2,2-bis (p-etilfenil)etano em KBr.

4,42 (1H,d,J=8Hz), 6,25 (1H,d,J=8Hz), 6,8 (4H,d,J=10Hz), 7,2 (4H,d,J=10Hz). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3010,2980,2860,1590,1500, 1250, 1020,820,750,740 cm^{-1} .

2.3.7 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano-(8e)

Preparado segundo o procedimento usado para preparar (8a). 2ml ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de acetal e 3,78ml ($3,6 \times 10^{-2}$ mol) de bromo benzeno em presença de 10 ml de H_2SO_4 concentrado deram ao fim de 2 horas de reação, 3,2g (65%) de 1,1- dicloro-2,2-bis(p-bromofenil) etano, recristalizado em metanol, p.f. 135 °C, p.f.lit.¹⁸ 133 °C. RMN (CDCl_3), δ 4,5 (1H,d,J=8Hz), 6,28 (1H,d,J=8Hz), 7,1 (4H,d,J=10Hz), 7,5 (4H,d,J=10Hz). IV (KBr) $\bar{\nu}$ 3020,1480,1070,1005,760,745 cm^{-1} .

2.3.8 - 1,1-dicloro-2,2-bis(p-nitrofenil)etano-(8g)

A 2g ($7,9 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2- difeniletano foi adicionado a frio e com agitação 3,1ml de HNO_3 (fumegante), alguns cristais de uréia e 3,0ml de anidrito acético gota a gota durante 30 minutos. A mistura reacional foi agitada por mais 2 horas. A massa viscosa resultante foi vertida em água/gelo (200ml). O produto que se separou foi lavado com água, filtrado e recristalizado com metanol, fornecendo 1,1g (41%) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-nitrofenil) etano, p.f. 177 °C. RMN(CDCl_3), δ 4,9 (1H,d,J=8Hz), 6,5 (1H,d,J=8Hz), 7,6 (4H,d,J=10Hz), 8,25 (4H,d,J=10Hz). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3090, 3060,1520,1340,840,760,745 cm^{-1} .

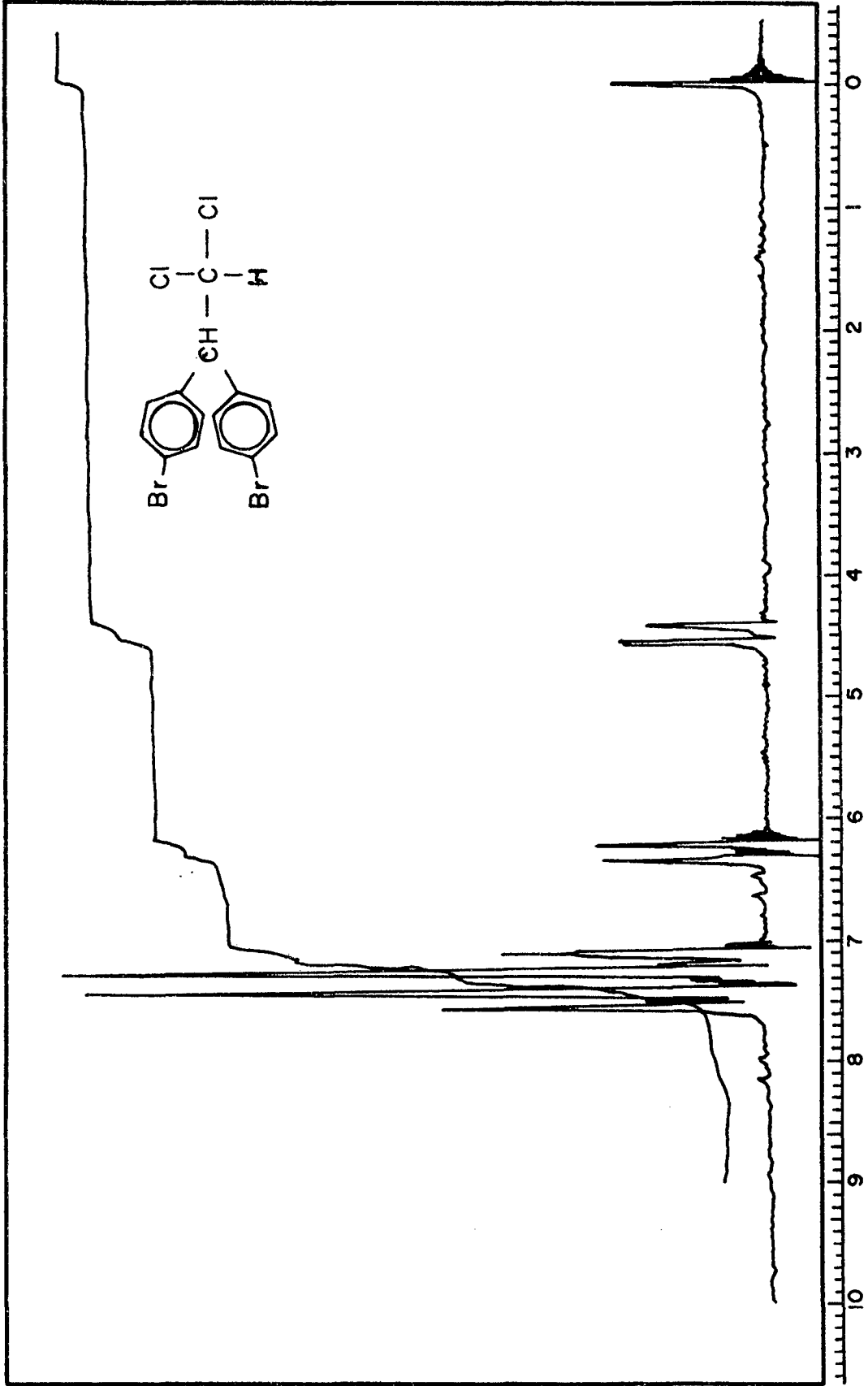


Figura 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear em CDCl_3 do composto 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano.

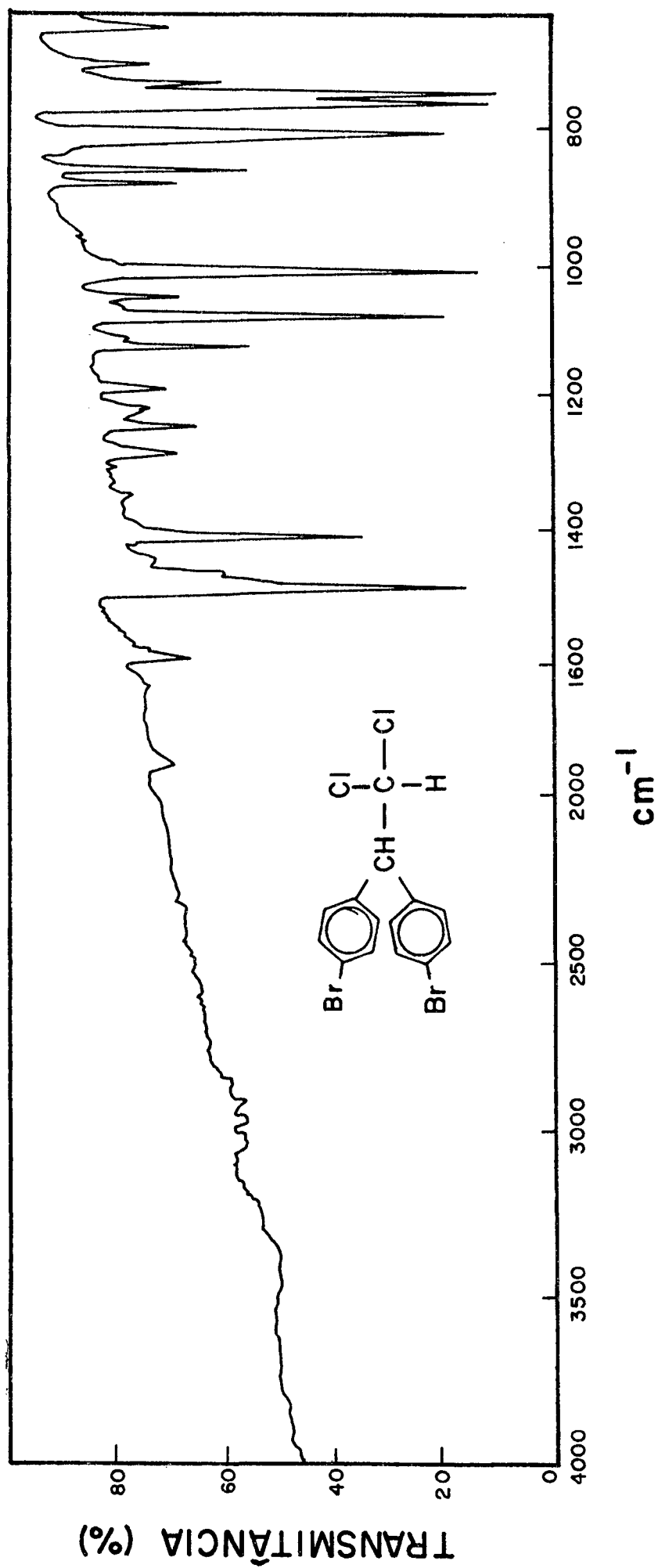


Figura 4 - Espectro de absorção no infravermelho do composto 1,1-dicloro-2,2-bis (p-bromofenil)etano em KBr.

2.3.9 - Bis(dimetilglioximato) de cobalto(II)²⁰

Uma mistura de cloreto de cobalto hexaidratado (0,96g, 4 mmol) e dimetilglioxima (0,92g, 8 mmol) dissolvidos em acetona (30-40ml) foi refluxada por 2 horas em um balão de 500ml. O produto foi filtrado, fornecendo 0,72g de um precipitado cristalino verde. O filtrado foi deixado em repouso por 1 dia, fornecendo mais 0,38g de bis(dimetilglioximato) de cobalto (II). Rendimento total 84%. O produto assim obtido foi utilizado nas reações subseqüentes sem qualquer purificação adicional.

2.3.10 - 4,4'-trans-dicloroestilbeno- (9f)

A uma suspensão de 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilglioximato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água, previamente purgada com nitrogênio, se adicionaram 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH₄. Ao fim de 4 minutos após a diminuição da efervescência adicionou-se à solução vermelha escura resultante uma solução desoxigenada de 0,4g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano em 30ml de metanol. O 4,4'-trans-dicloroestilbeno separou-se sob a forma de cristais após cinco minutos, e ao fim de 45 minutos filtrou-se o produto, obtendo-se 0,153g (49%), recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 176 °C, p.f. lit.²¹ 175-C °C. RMN(CF₃COOH) δ 6,87(2H, s), 7,27(4H, s), 7,20(4H, s). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3040, 3000, 1590, 1490, 1435, 1090, 970, 830 cm⁻¹.

2.3.11 - Reação de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano com vitamina B₁₂S

Seguindo-se o mesmo procedimento acima, reagiram-se 0,1g (0,074m mol) de vitamina B₁₂ em 10ml de metanol e 10 ml de água e 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH₄. Ao final de efervescência adicionaram-se 0,4g (1,2 mmol) de 1,1- diclo ro-2,2-bis(p-clorofenil)etano em 30 ml de metanol. Ao fi nal da reação obtiveram-se 0,196g (63%) de 4,4' - trans- dicloroestilbeno recristalizado e caracterizado.

2.3.12 - Reação de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano com cobalto (I) salen

Seguindo procedimento similar, reagiram-se 0,65g (1,8 mmol) de bis(N,N'-disalicilaletilenodiamina) cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH₄. Ao final da efervescência adicionaram-se 0,4g (1,2 mmol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano. em 30ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,12g (38%) de 4,4'-trans-dicloroestilbeno, recristalizado e caracterizado.

2.3.13 - Trans-estilbeno - (9a)

Preparado segundo o procedimento acima, usando 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilgloximato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e adicionando 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH_4 . Ao final da efervescência adicionaram-se 0,30g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-difeniletano em 30ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,17g (79%) de trans-estilbeno, recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 124°C , p.f. lit²² 124°C . RMN(CDCl_3), δ 7,2 (2H, s), 7,3-7,6 (10H, m). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3000, 1600, 1480, 1440, 960, 760, 690 cm^{-1} .

2.3.14 - 4,4'-dimetilestilbeno - (9b)

Preparado segundo o procedimento acima, usando 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilgloximato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e adicionando 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH_4 . Ao final da efervescência adicionaram-se 0,334g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metilfenil)etano, em 30ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,15g (60%) de 4,4'-dimetilestilbeno, recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 181°C , p.f. lit²³. $179-80^\circ\text{C}$. RMN(CD_3)₂CO, δ 2,3 (6H, s), 7,7-7,5 (10H, m). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 30,0, 2970, 2910, 1495, 1020, 730, 690 cm^{-1} .

2.3.15 - 4,4'-dietilestilbeno - (9c)

Preparado segundo o procedimento acima, usando 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilgloximato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e adicionando 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH_4 . Ao final da efervescência adicionaram-se 0,37g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano em 30ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,15g (53%) de 4,4'-dietilestilbeno, recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 132°C , p.f.lit.²⁴ $134-5^\circ\text{C}$. RMN(CDCl_3) δ 1,33 (6H, t, J=7Hz), 2,65 (4H, q, J=7Hz), 6,9-7,7 (10H, m). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3010, 2950, 2910, 1500, 1450, 1420, 730, 690 cm^{-1} .

2.3.16 - 4,4'-dibromoetilbeno - (9e)

Preparado segundo o procedimento acima, usando 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilgloximato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e adicionando 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH_4 . Ao final da efervescência adicionaram-se 0,49g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-bromofenil)etano em 30 ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,196g (49%) de 4,4'-dibromoetilbeno, recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 212°C , p.f.lit.²⁵ 210°C . RMN(CD_3)₂CO δ 7,3 (2H, s), 7,4-7,6 (8H, m). IV(KBr) $\bar{\nu}$ 3040, 3000, 1590, 1485, 1400, 1070, 1000, 965, 820 cm^{-1} .

2.3.17 - 4,4'-dimetoxiestilbeno - (9d)

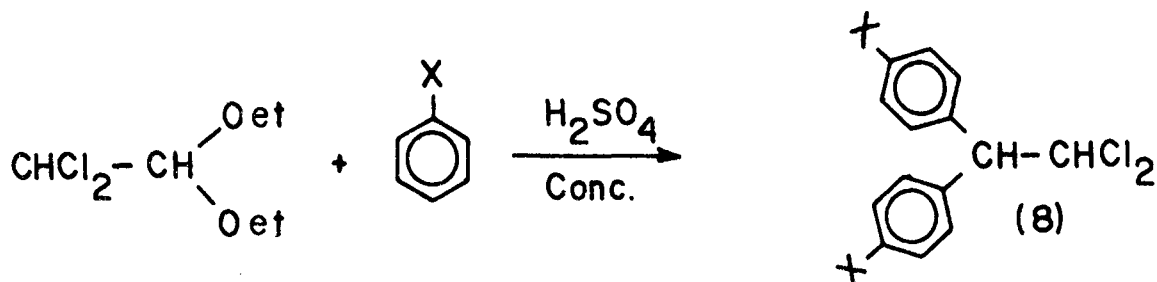
Preparado segundo o procedimento acima, usando 0,65g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) de bis(dimetilglioimato) de cobalto (II) em 10ml de metanol e 10ml de água e adicionando 0,46g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de NaBH_4 . Ao final da efervescência adicionam-se 0,37g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de 1,1-dicloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano em 30ml de metanol. Ao final da reação obtiveram-se 0,16g (57%) de 4,4'-dimetoxiestilbeno, recristalizado em ácido acético glacial, p.f. 211°C , p.f.lit.²⁶ $211,5-12^\circ\text{C}$. $\bar{\nu}$ (KBr) $3000, 2940, 2820, 1600, 1030, 965, 830\text{cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 3

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os 1,1-dicloro-2,2-diariletanos (8) foram preparados por reação dos correspondentes arenos com dicloroacetaldeído dietilacetal na presença de ácido sulfúrico concentrado (esquema IX). Esses resultados são apresentados na tabela II.

Esquema IX



(X=H (a), CH_3 (b), CH_2CH_3 (c), OCH_3 (d), Br (e)).

OBS: O 1,1-dicloro-2,2-bis(p-nitrofenil)etano foi obtido por nitração de 1,1-dicloro-2,2-difeniletano.

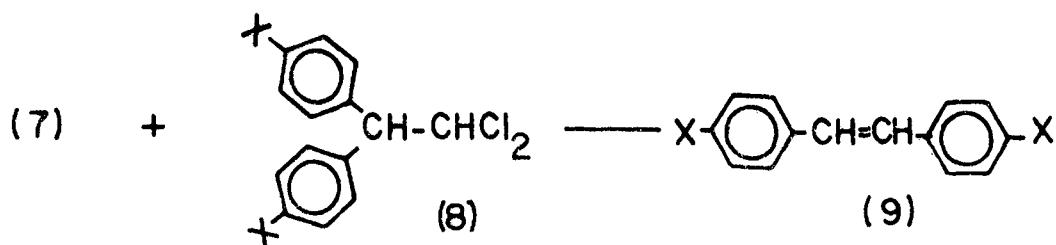
Tabela II - Preparação de 1,1-dicloro-2,2-diariletanos (8) a partir de dicloroacetaldeído dietilacetal e dos correspondentes arenos em presença de H₂SO₄.

Substituinte X	Rendimento (%)	P.F., °C	P.F.Lit., °C
(a) H	94	76	74 ^a
(b) CH ₃	81	79	80 ^a
(c) CH ₂ CH ₃	41	55	56 ^a
(d) OCH ₃	62	116	116 ^b
(e) Br	65	135	133 ^c
(f) NO ₂	41 ^d	177	178 ^e

^a Ref.16; ^b Ref.17; ^c Ref.18; ^e Ref.19; ^d preparado por nitração de 8a.

A adição de (8) a uma solução de bis (dimetilgloximato) de cobalto(I) (7), gerado em solução pela redução em ambiente de nitrogênio por tratamento com excesso de boroidreto de sódio da correspondente espécie de Co(II), forma os estilbenos(9) com rendimentos regulares.

Esquema X



X=H(a), CH₃(b), CH₂CH₃(c), OCH₃(d), Br(e), Cl(f)

A mesma conversão havia sido observada utilizando-se $B_{12}S$ em lugar de bis(dimetilgloximato) de cobalto(I)²⁷. Repetindo a reação com $B_{12}S$ e o substrato (8f) obtivemos 63% do correspondente estilbeno (9f).

A reação não ocorre apenas com cobalaminas e cobaloximas. Quando cobalto(I) bis(N,N'-disalicilaletilenodiamina) (10), Co(I) Salen, foi utilizado no lugar da cobaloxima (7), o estilbeno (9) foi obtido, porém com rendimento inferior.

Foi preparada ainda a ftalocianina de cobalto(II)²⁸, seguindo método de obtenção de ftalocianina de cobre. Este produto foi tratado com excesso de $NaBH_4$ em metanol, conforme descrito acima e à mistura se adicionou o equivalente de dicloroetano (8f). O estilbeno (9f), produto esperado da reação, não precipitou. A análise por cromatografia em camada fina da mistura revelou entretanto traços deste produto. É possível que em melhores condições um maior rendimento destes estilbenos seja alcançado.

Quando o diclorodiariletano (8f) foi adicionado a uma solução de $CoCl_2$ e boroidreto de sódio, não se formou nenhum trans-4,4'-dicloroestilbeno (9f); nestas condições o substrato (8f) foi simplesmente desclorado para formar R_2CH-CH_2Cl e R_2CH-CH_3 . Tal resultado demonstra que o rearranjo descrito depende fortemente da natureza do ligando ao redor do átomo de cobalto. Um sistema ligante planar rígido parece ser essencial para o complexo de cobalto que induz esta transformação.

Os resultados acima descritos estão sumarizados na tabela III.

Tabela III - Formação de estilbenos(9) com 1,1-dicloro-2,2-diariletanos(8).

Composto	Substituinte X	Complexo de cobalto	Rendimento (%)	p.f. (°C)	p.f.Lit. (°C)
8a	H	(DH) ₂ ^a	79	124	124 ^b
8b	CH ₃	(DH) ₂	63	181	179-180 ^c
8c	CH ₂ CH ₃	(DH) ₂	53	132	134 ^d
8d	OCH ₃	(DH) ₂	57	211	211-212 ^e
8e	Br	(DH) ₂	49	212	210 ^f
8f	Cl	(DH) ₂	49	176	175-176 ^g
8f	Cl	Salen ^a	38	176	175-176 ^g
8f	Cl	B ₁₂ S	63	176	175-176 ^g
8f	Cl	FC ^a	traços	- -	- - - -

^a(DH)₂=bis(dimetilgloximato), Salen=bis(N,N'-disalicilaletilenodiamina), FC=ftalocianina. ^b Ref.22, ^c Ref.23, ^d Ref.24, ^e Ref.26, ^f Ref.25, ^g Ref.21.

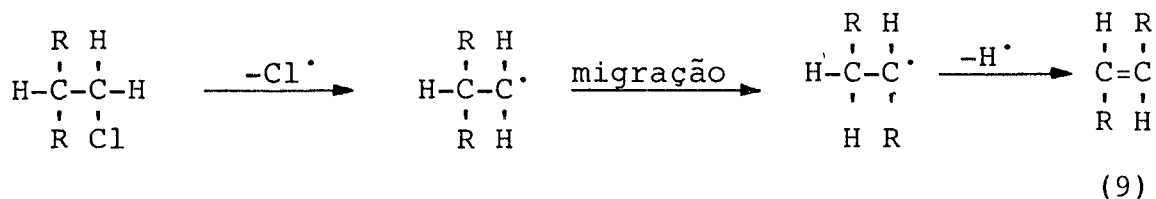
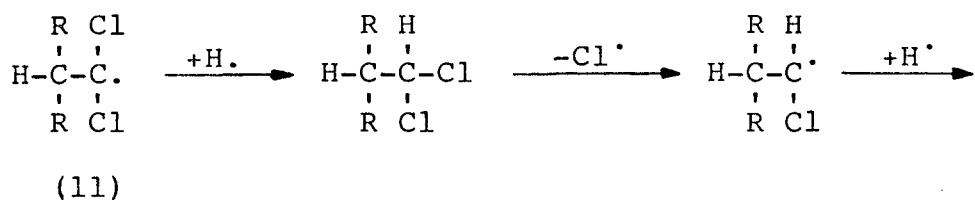
Entre os complexos de cobalto testados, a vitamina B₁₂S provou ser o melhor reagente para este rearranjo.

Verificando a tabela III observamos que o rendimento de estilbenos formados não varia significativamente com diferentes substituintes nos anéis aromáticos. Isto é uma boa indicação de que o rearranjo não envolve espécies iônicas (carbânion ou carbocátion). Duas possibilidades mecanis

ticas compatíveis com as observações acima são um rearranjo radicalar ou um rearranjo envolvendo espécies carbenóides.

A sugestão de um rearranjo radicalar foi proposta por Stotter²⁹ para explicar a formação de trans-4,4'-dicloro estilbena na reação de 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano (DDT) com cloreto de cromo. A descloração do DDT através de radical livre por cromo(II) produz a estrutura (11).

Esquema XI

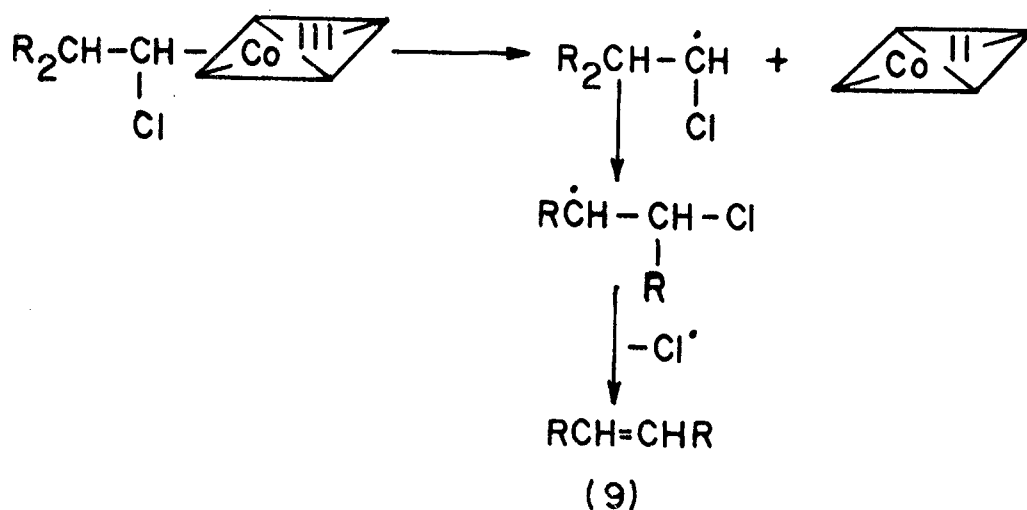


Segundo este esquema, a quebra homolítica da ligação Co-C gera um radical $\text{R}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCl}$, o qual em seguida abstrai um hidrogênio do meio para formar $\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. A descloração deste composto ocorre através do ataque do Co (I), seguido da quebra homolítica da ligação Co-C formando o radical $\text{R}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ que rearranja para estilbena.

A hipótese de um rearranjo radicalar é reforçada por publicações mais recentes envolvendo cobaloximas³⁰⁻³². Baseando-nos nos trabalhos de Masaru Tada e colaboradores³⁰, poderíamos imaginar uma alternativa ao rearranjo radicalar proposto por Stotter, envolvendo um rearranjo direto do

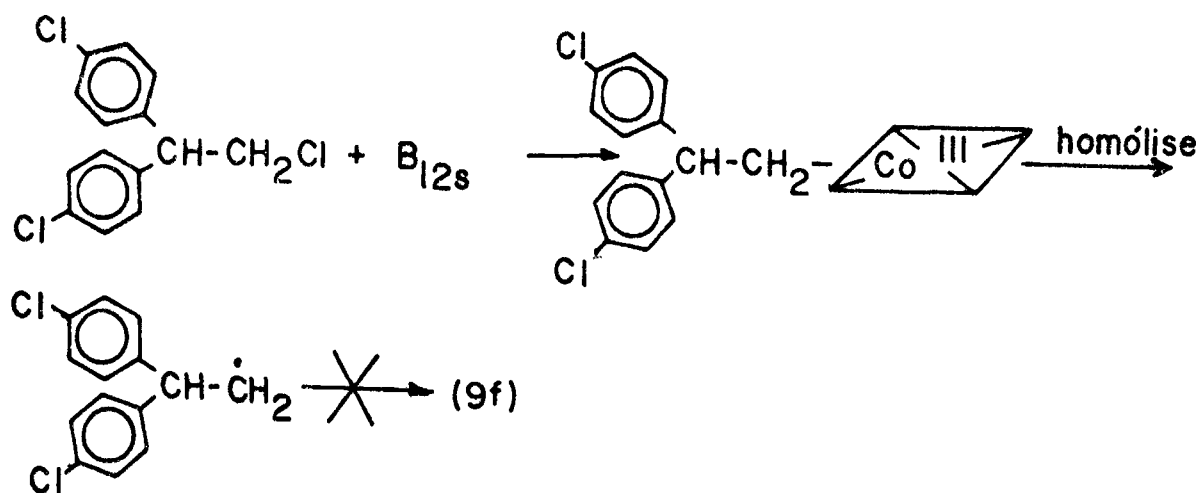
radical $R_2\dot{C}H-CHCl$.

Esquema XII



A proposta de Sotter (esquema XI) pode ser descartada com base em resultados de reações realizadas neste departamento²⁷. A interação entre a vitamina B₁₂S e o 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano (DDM) deve gerar uma alquilcobalamina, a qual, por quebra homolítica e rearranjo, deveria, segundo Stotter, formar o estilbeno (9f).

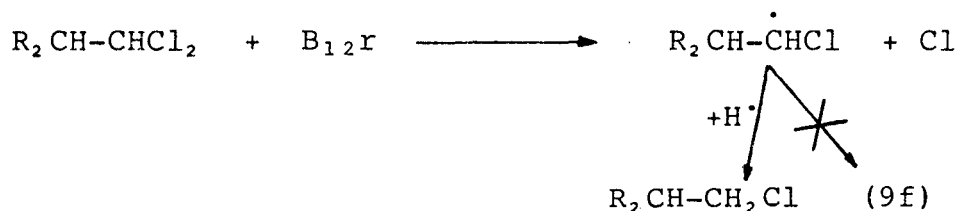
Esquema XIII



Isto entretanto não ocorre. O produto (12) foi isolado desta reação e nenhum estilbeno foi detectado³³.

A segunda alternativa (esquema XII) também pode ser descartada com base em resultados anteriores³⁴. A interação do DDD(8f) com vitamina B_{12r} conduz à formação de um radical $R_2CH-\dot{C}HCl$. Caso a hipótese do esquema XII fosse válida, o rearranjo deste radical deveria conduzir ao estilbeno (9f). Nenhum estilbeno foi entretanto detectado nessa reação, mas unicamente produtos de descloração do DDD³⁴.

Esquema XIV

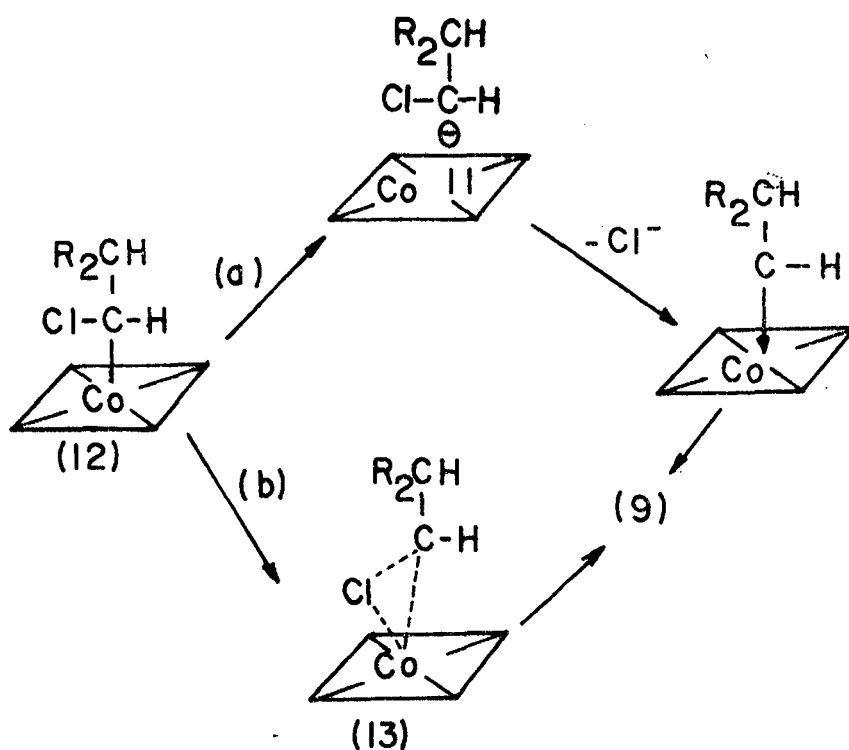


Excluimos portanto um rearranjo radicalar como um possível caminho para esta reação.

A segunda alternativa, que propõe um rearranjo de uma espécie carbenóide encontra apoio na observação de que a interação da vitamina B₁₂s com hidrocarbonetos multialogénados gera carbenos³⁵. Além disso carbenos de cobaloximas tem sido isolados e caracterizados³⁶.

Dois possíveis caminhos que apresentam rearranjo envolvendo espécies carbenóides são mostrados no esquema XV.

Esquema XV



A primeira etapa da reação da cobaloxima(I) com o dicloroetano(8) ocorre com o deslocamento de um haleto pela espécie de cobalto(I) supernucleofílica. A fissão heterolítica da ligação Co-C da alquilcobaloxima(12) gera um carbânion estabilizado por substituinte α -Cl(caminho a). Alternativamente um carbânion pode ser gerado por homólise da ligação Co-C, seguida pela redução do radical resultante. A eliminação de um ânion de cloreto e o rearranjo do carbeno de cobalto leva então à formação do estilbeno(9).

Uma outra alternativa (caminho b), é a saída de um átomo de cloro de (12) auxiliado pelo átomo de cobalto, sem a formação de um carbânion. A eliminação do α -Cl se dá simultaneamente com a ruptura da ligação Co-C e a migração do grupo arila para o carbono deficiente em elétrons. Para se obterem evidências de que a reação ocorre através de um carbenóide, nós submetemos o DDD a uma reação conhecida por gerar espécies carbenóides. Em uma variação da reação de Simmons-Smith de adição de carbenos a duplas ligações, dialetos geminais formam carbenóides por tratamento com cobre e uma quantidade catalítica de iodo³⁷. Embora não esperássemos que a reação com cobre seguisse um caminho idêntico ao da nossa reação com dimetilglioximato Co(I), nós entendíamos que a formação de 4,4'-dicloroestilbeno procedente de DDD sob condições geradoras de carbeno robusteceria a hipótese de um rearranjo via um carbenóide de metal de transição.

Depois de 65 horas de refluxo em tolueno, o produto da reação de DDD com Cu/I₂ consistiu em uma mistura de

4,4'-dicloroestilbeno (8%) e o substrato que não reagiu, análise esta feita por cromatografia gasosa. Este resultado reforça a hipótese do carbenóide.

Além disso procuramos reforçar esta hipótese na investigação de Castro e Kray³⁸ com as reações de cloreto de cromo(II) com polialometanos. Os autores sugerem para esta reação como intermediário um "carbenóide de reatividade atenuada".

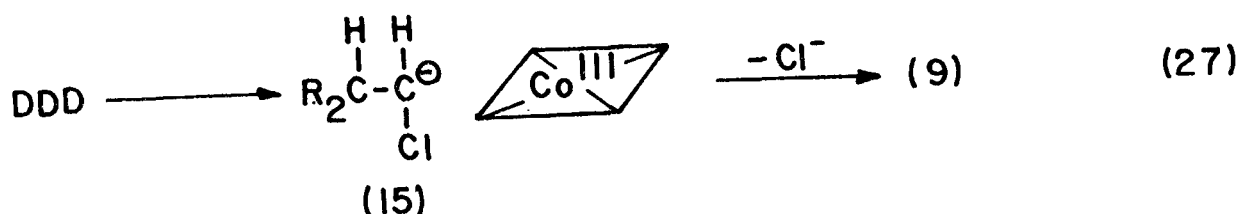
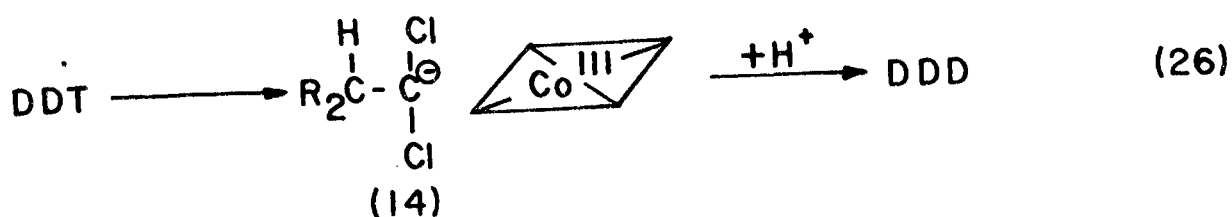
A reação de DDT com cloreto de cromo³⁹ dá uma mistura de produtos dos quais o trans-4,4'-dicloroestilbeno compreende 50%. Outro produto da reação é o DDD e provavelmente o estilbeno que é isolado se origina do DDD formado inicialmente: DDT → DDD → estilbeno. Este resultado mostra a diferença de comportamento do DDT e DDD nas mesmas condições. O DDT é somente desclorado para DDD, enquanto o DDD rearranja para dicloroestilbeno.

Com o objetivo de comparar nosso sistema com a reação acima, a qual de acordo com Castro e Kray³⁸ deve se dar via um carbenóide intermediário, observamos a reação de DDT com vitamina B₁₂S feita em nosso departamento³³. Dos produtos obtidos, o 4,4'-dicloroestilbeno compreendia 45%. O estilbeno clorado RCH-C(Cl)R, que deveria aparecer do rearranjo direto do DDT, de uma maneira análoga ao rearranjo do DDD, não fazia parte do produto. Estes resultados portanto são semelhantes aos observados na reação do DDT com cloreto de cromo, no sentido de que, aqui novamente o DDD comportou-se de forma diferente do DDT na presença da vitamina B₁₂S. O DDT, de forma contrária ao DDD, não sofre

rearranjo, mas simplesmente é desclorado para DDD.

O comportamento diferente destes dois substratos pode ser explicado à luz do caminho via carbenóide proposto. No caso do DDT, a presença de substituintes de cloro estabiliza o carbanion(14) mais efetivamente que o carbanion(15). Além disso, devido ao efeito indutivo do segundo átomo de cloro, a eliminação de um íon cloreto procedente de (14) com a subsequente formação de um carbeno torna-se mais difícil do que no caso (15). O mesmo argumento pode ser invocado se se favorece a alternativa (b) do esquema XIV. Neste caso o efeito indutivo de um segundo átomo de cloro torna a saída de um Cl^- , ajudada pelo cobalto, mais difícil do que em (15). Consequentemente a abstração de um próton do meio torna-se o caminho preferido do complexo (14), o qual é desclorado para DDD em vez de sofrer rearranjo.

Esquema XVI



CAPÍTULO 4

4 - CONCLUSÃO

Concluindo este trabalho, mostramos que a reação de 1,1-diaril-2,2-dicloroetanos com complexos de organocobalto análogos à vitamina B₁₂s (Co(I) salen, dimetilgloximato de Co(I)) fornece trans-estilbenos.

Estes rearranjos ocorrem à temperatura ambiente e se completam num período de 4 a 5 minutos, apresentando rendimentos razoáveis.

Esta reação representa um bom método que pode encontrar aplicações em sistemas similares.

A reação apresentada é também interessante sob o aspecto mecanístico. Nossos resultados indicam a presença de uma espécie carbenóide como intermediária do rearranjo. Muitas questões com respeito a natureza exata destas espécies permanecem ainda em aberto. Contudo, nossos resultados representam uma contribuição para um melhor entendimento da química dos carbenos de metais de transição, em particular para o campo pouco explorado dos rearranjos de alquilcobaloximas.

BIBLIOGRAFIA

1. HALPERN, J. Chemistry and significance of vitamin B₁₂ model systems. B₁₂ (Twelve), 1: 501-41, 1982.
2. SCHRAUZER, G.N. & KOHNLE, J. Coenzyme B₁₂ models. Chem. Ber., 97(11): 3056-64, 1964.
3. SCHRAUZER, G.N. et alli. Photochemical and thermal cobalt-carbon bond cleavage in alkylcobalamins and related organometallic compounds. A comparative study. J. Am. Chem. Soc., 90: 6681-8, 1968.
4. YAMADA, R. et alli. Formation of vitamin B₁₂s by anaerobic photolysis of Co-alkylcobalamins. Biochim Biophys Acta, 124: 195-7, 1966.
5. PAILES, W.H. & HOGENKAMP, H.P.C. Photolability of Co-alkylcobinamides. Biochemistry, 7(12): 4160-6, 1968.
6. MOK, C.Y. & ENDICOTT, J.F. The photochemistry of organocobalt complexes containing tetraazamacrocyclic ligands. Cobalt-methylhomolysis and the nature of the cobalt-carbon bond. J. Am. Chem. Soc., 100: 123, 1978.
7. JENSEN, F.R. & KISKIS, R.C. Stereochemistry and mechanism of the photochemical and thermal insertion of oxygen into the carbon-cobalt bond of alkyl (pyridine) cobaloximes. J. Am. Chem. Soc., 97: 5825, 1975.

8. DODD, D. et alli. Kinetics and mechanism of apparent alkyl transfer from alkylcobaloximes to cobaloximes (I), cobaloximes (II), and cobaloxime (III). J. Am. Chem. Soc., 99: 3664, 1977.
9. BOUGEARD, P. & JOHNSON, M. D. Homolytic displacement at carbon. J. Organomet. Chem., 206: 221-7, 1981.
10. SCHRAUZER, G. N. et alli. Acetate synthesis from carbon dioxide and methylcorrinoids. Simulation of the microbial carbon dioxide fixation reaction in a model system. J. Am. Chem. Soc., 92: 3509-10, 1970.
11. SCOTT, A. I. et alli. Mechanism of action of coenzyme B₁₂. An overall anionic mechanism for carbon-skeleton rearrangement in a model reaction. J. Am. Chem. Soc., 100 (11): 3603-4, 1978.
12. TADA, M. et alli. A mimic study on coenzyme-B₁₂ using organocobaloximes. The rearrangement of 1-substituted-2-oxocyclopentylmethyl radical. Chem. Letters, 33-6, 1981.
13. MARCH, J. Advanced organic chemistry: reaction, mechanisms, and structure. 2ª edição. London, McGraw-Hill, 1977, p. 178.
14. DIEHL, H. & HACH, C. C. Inorganic syntheses, 3, 196, 1950.
15. VAN DORP, D. A. et alli. Ethyl 2-chlorovinylether. Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 70, 289-96, 1951.

16. COLEMAN, G.H. et alii. Reaction of potassium amide in liquid ammonia with diarylbromo ethenes. J. Amer. Chem. Soc., 58: 2310-12, 1936.
17. MEITZNER, E.F. & Hester, F. (to Rohm & Haas Co.), U.S. 2,464,600, mar. 15, 1949. (C.A., 43: 4300a, 1949).
18. BRAND, K. & KRUCKE, D. Reduction of organic halogen compounds, and compounds of the tetraarylbutane series. Cathodic reduction of 1,1-bis(4-bromophenyl)-2,2,2-trichloroethane. Amelung Ber., 72B: 1029-35, 1939.
19. DELABY, R. & BARONNET, R. Preparation of 4,4'-dinitrotolan. Bull. Soc. Chim., p. 148-9, 1951.
20. FEIGL, F. & RUBINSTEIN, H. Complex compounds of cobalt with dimethylglyoxime. Ann., 433, 186, 1923.
21. LUTZ, R.E. & MURPHEY, R.S. Substituted amino ketones and alcohols related to 4,4'-dichlorobenzoin. J. Am. Chem. Soc., 71: 478-81, 1949.
22. BEILSTEINS HANDBUCH ORGANISCHEN CHEMIE. Berlin, Verlag Von Julius Springer, 1943, v.5, II suppl., p.537.
23. BEILSTEINS HANDBUCH ORGANISCHEN CHEMIE. Berlin, Verlag Von Julius Springer, 1943, v.5, II suppl., p.558.
24. BEILSTEINS HANDBUCH ORGANISCHEN CHEMIE. Berlin, Verlag Von Julius Springer, 1922, v.5, p.651.
25. BEILSTEINS HANDBUCH ORGANISCHEN CHEMIE. Berlin, Verlag Von Julius Springer, 1922, v.5, p.635.

26. SILVERMANN, M. & BOGERT, M.T. The synthesis of some indene and dihydronaphthalene derivatives related to stilbertrol. J.Org.Chem., 11: 34-49, 1946.
27. ZANETTE, D. E NOME, F. Vitamin B₁₂s catalyzed dechlorination of 1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophyl) ethane. Novel synthesis of substituted stilbenes. J.Org.Chem., 44: 2308-9, 1979.
28. MANO, E.B. & SEABRA, A.P. Práticas de química orgânica São Paulo, Edart, 1977, p.237
29. STOTTER, D.A. Metal centres and DDT. J.Inorg.Nucl.Chem. 39, 721-7, 1977.
30. TADA, M. et alli. A mimic study on coenzyme-B₁₂ using organocobaloximes, the rearrangement of 1-substituted-2-oxociclopentylmethyl radical. Chem.Letters, 33-6, 1981.
31. OKABE, M. et alli. Acyl migration in 2-substituted-2-acylpropyl radicals. The reaction of organocobaloximes as mimics of coenzyme-B₁₂. Tet.Letters, 22: 1899-1902, 1981.
32. OKABE, M. et alli. Reductive cyclization of 2-(2-propyl) oxy ethyl bromides by a cobalt complex. Cobaloxime(I). A new method for the synthesis of α -methylene - γ - butyrolactones. J.Org.Chem., 47: 1775, 1982.

33. ZANETTE, D. & NOME, F. Mechanistic study of the reaction of vitamin B₁₂s with 1,1-dichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane. Can.J.Chem., 58(23): 2402-5, 1980.
34. LARANJEIRA, M.C.M. et alii. Reactions of vitamin B₁₂r with polyhalogenated hydrocarbon pesticides. Bioorg.Chem., 9: 313-7, 1980.
35. WOOD, J.M. et alii. Reaction of multihalogenated hydrocarbons with free and bound reduced vitamin B₁₂. Biochemistry., 7(5): 1707-13, 1968.
36. DOONAN, D.J. et alii. A comparison of isomeric carbene (ylide) and amidine complexes of cobalt(III). An approach to the study of carbon-coordinated imidazole. J.Amer.Chem.Soc., 98(8), 2129-34, 1976.
37. KAWABATA, N. et alii. A novel synthetic route to cyclopropane derivatives from olefins. J.Amer.Chem.Soc., 98: 2676, 1976.
38. CASTRO, C.E. & KRAY, W.C. Carbenoid intermediates from polyhalomethanes and chromium(II). The homogeneous reduction of geminal halides by chromous sulfate. J.Amer.Chem.Soc., 88, 4447, 1966.
39. CHAU, A.S.Y. & COCHRANE, W.P. Facile degradation of p,p'-DDT via p,p'-DDD, using chromous chloride as reducing agent. Bull.Eviron.Contam.Toxicol., 5:133, 1970.