

ESTUDO SOBRE O MECANISMO DE PROTONDESILILAÇÃO DE ALILSILANOS*

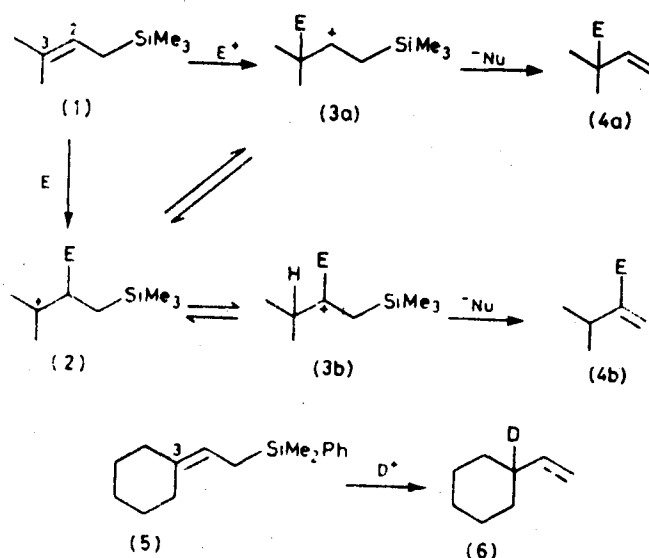
Decio Marchi Jr. **

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
13.100 – Campinas, SP, Brasil

(Recebido em 17/02/82)

Alilsilanos com o padrão de substituição (1) usualmente reagem com eletrófilos no sentido geral esperado de um alilsilano (1) \rightarrow (4a)¹. Deleris e colaboradores² calcularam que o grupo sililmetil de (1) polariza a ligação π mais do que os dois grupos metila o fazem, com o resultado que tanto o coeficiente HOMO e a carga líquida no C-3 são maiores do que no C-2. O valor σ^+ para um grupo sililmetil é aproximadamente o dobro daquele para um grupo metil³, de modo que a polarização da ligação π em (1) pode ser esperada, também com base nesses fundamentos empíricos, como sendo muito proximamente balanceada. Não é muito perturbador, portanto, que um eletrófilo pareça atacar mais rapidamente a extremidade mais substituída da dupla ligação do que a extremidade menos substituída. Entretanto, é possível que a reação inicial seja um ataque rápido e reversível do eletrófilo (1) \rightleftharpoons (2) na extremidade menos substituída da dupla ligação e somente a irreversibilidade da etapa (3a) \rightarrow (4a) pode, eventualmente, ocasionar que a reação siga este caminho. É também possível que o cátion (2) seja um intermediário na formação do produto final (4a), uma vez que o rearranjo (2) \rightarrow (3a) é uma etapa plausível, para a qual existem precedentes⁴.

Devido ao nosso interesse pela química de alilsilanos e em rearranjos de íons carbônio controlados por silício, investigamos este tipo de reação usando o deutério como eletrófilo.

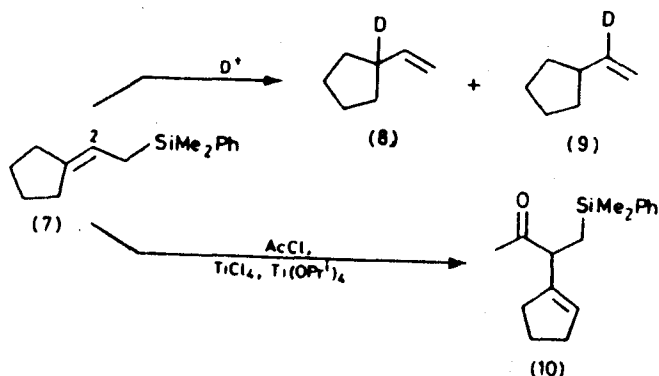


Verificamos que o alilsilano (5) reage com o ácido trifluoroacético deuteroado para dar o vinilciclohexano (6).

Dentro dos limites de integração da r.m.n., somente o sinal do metino ficou reduzido em intensidade e não apareceu sinal de qualquer polideuteração no espectro de massa de baixa voltagem. Esta reação deve então seguir o curso simples correspondente ao caminho (1) \rightarrow (3a) \rightarrow (4a), exatamente conforme predisseram Deleris e colaboradores. Entretanto, simplesmente mudando-se o tamanho do anel, podemos contrariar este quadro.

O alilsilano (7) reagiu com o ácido trifluoroacético deuteroado dando uma mistura dos vinilciclopentanos (8) e (9), em quantidades aproximadamente iguais.

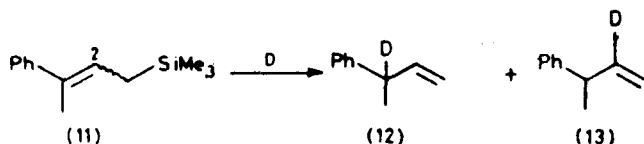
A integração do sinal vinílico interno e do sinal metínico no espectro de 400 MHz forneceu uma relação de 52:48; o espectro de massa novamente mostrou a presença de somente um átomo de deutério. Evidentemente a reação não tomou o curso simples, correspondendo a (1) \rightarrow (3a) \rightarrow (4a), nem a etapa correspondente a (1) \rightleftharpoons (2) é uma simples reação lateral reversível. Existem três explicações plausíveis: (i) Ataque inicial do deutério ao C-2 dando lugar a um rearranjo no sentido (2) \rightarrow (3a) + (3b) \rightarrow (4a) + (4b), com um efeito isotópico negligenciável. O efeito isotópico cinético K_H/K_D , em rearranjos, está usualmente no intervalo 1,5-3,⁵ de modo que esta possibilidade não parece ser a história toda; (ii) Ataque competitivo do deutério a C-2 e C-3 havendo então um rápido equilíbrio no sentido (3a) \rightarrow (2) \rightarrow (3b). A proporção entre (8) e (9) é consistente com esta possibilidade; (iii) A reação tomou o curso indireto no sentido (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3a) + (3b) \rightarrow (4a) + (4b), ocorrendo um equilíbrio incompleto no sentido (3a) \rightleftharpoons (2) \rightleftharpoons (3b) ou parte da reação seguiu o curso direto no sentido (1) \rightarrow (3a) \rightarrow (4a) em competição com o curso indireto.



A acilação do alilsilano (7) forneceu o produto anômalo (10). Este tipo de reação já tem precedentes para os alilsilanos⁶ e sustenta a idéia que pelo menos parte do ataque

inicial tem lugar no C-2 do alilsilano (7). Parece razoável que a mudança do tamanho do anel deva encorajar o ataque pelos eletrófilos na extremidade menos substituída da dupla ligação: usualmente cátions ciclopentila são formados mais rapidamente do que os cátions ciclohexila correspondentes.⁷

Finalmente, a deutériodesililação do alilsilano (11) forneceu os 1-metilalilbenzenos (12) e (13). Desta vez, uma estimativa muito exata da proporção de cada um foi possível usando o espectro ²H n.m.r., onde sinais do deutério em (12) e (13) estavam na relação 40:60.



Neste caso, a relação mostra que pelo menos parte da reação seguiu o curso correspondendo a (1) → (2) → (3b) → (4) e que o equilíbrio no sentido (3a) ⇌ (2) ⇌ (3b), se estiver ocorrendo, é incompleto. Verificou-se também uma pequena quantidade (<20%) do produto ²H₂ mas o espectro de ²H n.m.r. mostrou que a maior parte do deutério extra estava no grupo metila.

O alilsilano (11) foi preparado pelo método de Seyferth e colaboradores,⁸ usando a reação de Wittig com a acetofenona. Embora este método tenha dado bons resultados com a ciclohexanona^{8,9}, com a ciclopentanona o rendimento foi muito baixo^{9,10}. Em vista disso preparamos o alilsilano (7) por um novo método, utilizando fenildimetilsililcuprato e o acetato alílico apropriado¹¹. O alilsilano (5) foi obtido por um método semelhante.

Referências

¹T. H. Chan e I. Fleming, *Synthesis*, 761 (1979).

NOVIDADE CIENTÍFICA

OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS A PARTIR DE CETONAS CONJUGADAS:

André Luis Gemal* e Jean Louis Luche**

*Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – Departamento de Química
Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, Brasil.

**L.E.D.S.S. – Université Scientifique et Médicale, Grenoble, França.

(Recebido em 17/02/82)

A redução seletiva de cetonas α, β conjugadas (1) é um problema frequentemente encontrado em esquemas sintéticos. Um de nós publicou recentemente um método de redução regioseletiva pelo NaBH₄ em solução metanólica¹, na presença de tricloreto de lantanídeos. A redução regioseletiva 1,2, e conseqüente obtenção do álcool alílico 2 por este procedimento, é complementar àqueles métodos

²G. Deleris, J. P. Pillot e J. C. Rayez, *Tetrahedron*, 36, 2215 (1980).

³C. Eaborn, T. A. Emokpae, V. I. Siderov e R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1454 (1974); W. Hanstein, H. J. Berwin e T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 829 (1970).

⁴Para rearranjo dos grupos difenilfosfinoil, veja A. H. Davidson, I. Fleming, J. I. Grayson, A. Pearce, R. L. Snowden e S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 550 (1977); para rearranjos de grupos feniltio, veja I. Fleming, I. Paterson e A. Pearce, *ibid.*, 256 (1981); para rearranjos de grupos alquila veja I. Fleming e J. P. Michael, *ibid.*, 1549 (1981); para rearranjo de hidreto, veja H. Sakurai, T. Imai e A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, 4045 (1977); e para rearranjos de hidretos, grupos alquila e fenila veja I. Fleming e S. K. Patel, *Tetrahedron Lett.*, 2321 (1981).

⁵J. L. Fry e G. J. Karabatsos em "Carbonium Ions", ed. G. A. Olah e P. von R. Schleyer, Wiley, New York, 1970, Vol. II, p. 527.

⁶M. Laguerre, J. Dunogues e R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 831 (1980).

⁷H. C. Brown, R. S. Fletcher e R. B. Johannesen, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 212 (1951).

⁸D. Seyferth, K. R. Wursthorn e R. E. Mammarella, *J. Org. Chem.*, 42, 3104 (1977); D. Seyferth, K. R. Wursthorn, T. F. O. Lim e D. J. Sepelack, *J. Organomet. Chem.*, 181, 293 (1979).

⁹I. Fleming e I. Paterson, *Synthesis*, 446 (1979).

¹⁰I. Paterson, resultado não publicado; P. Magnus, *Aldrichimica Acta*, 13, 43 (1980).

¹¹I. Fleming e D. Marchi, *Synthesis*, 560 (1981).

¹²S. Wanizonek, B. J. Studnicka e A. R. Zigman, *J. Org. Chem.*, 34, 1316 (1969).

* Extraído do artigo "The Mechanism of the Protodesililation of allylsilanes which are Disubstituted on C-3" I. Fleming, D. Marchi Jr. e S. K. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1981).

**Agradecemos à FAPESP o patrocínio de uma bolsa de estudos.

que permitem a obtenção de cetonas saturadas 3 tais como a utilização de hidrotelureto de sódio² e do tetrahidroboreto de sódio em piridina³. A utilidade do método NaBH₄ – CeCl₃ é ilustrado pela conversão de 2-ciclopentenona (4a) em 2-ciclopentenol (5a) em 97% e somente 3% de ciclopentanol.

Este exemplo é bem significativo pois, em geral, o álcool