

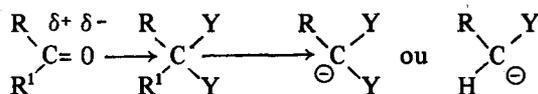
SELENOTELUROACETAIS: UMA NOVA CLASSE DE COMPOSTOS ORGANOELEMENTO.

Carlos A. Brandt, João V. Comasseto, Walter Nakamura e Nicola Petragani

Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 20.780 - São Paulo - SP

(Recebido em 15/04/83)

Nas últimas duas décadas, acetais de elementos não metálicos encontraram larga aplicação em síntese orgânica.¹ Esses reagentes têm sido aplicados com sucesso para efetuar uma série de transformações, difíceis de realizar por métodos clássicos. A versatilidade desses acetais está associada à capacidade dos elementos não metálicos que os constituem em estabilizar carbânions,¹ bem como à facilidade com que o heteroelemento pode ser removido da molécula orgânica. Acetais de alguns elementos não metálicos podem ser preparados a partir de compostos carbonílicos; essa transformação inverte a polaridade da molécula, isto é, o carbono carbonílico (eletrofílico) passa a se ligar a átomos capazes de estabilizar cargas negativas, o que permite sua transformação em carbânions (nucleófilos) (Esquema I).

R¹ = H Y = S, Se

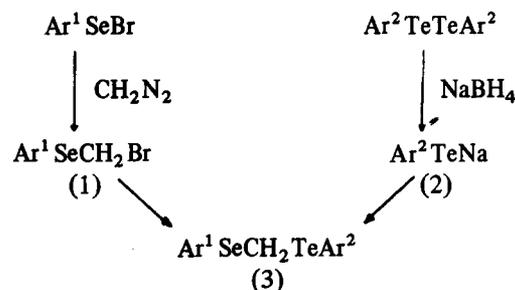
Esquema I

Seebach denominou esse processo de "Umpolung", isto é, inversão de polaridade.^{2,3} Tioacetais, extensivamente estudados por Seebach, são hoje reagentes de uso rotineiro em laboratórios de síntese orgânica.^{1,2,3,4,5} Selenoacetais têm, em alguns casos, substituído os tioacetais com vantagens.¹

Ao lado dos acetais "simétricos", nos quais Y representa um mesmo heteroelemento, foram desenvolvidas várias classes de acetais "assimétricos", nos quais os heteroelementos são diferentes. Assim foram sintetizados acetais mistos contendo enxofre e selênio, enxofre e silício, bem como selênio e silício,¹ além de outros elementos ainda considerados "exóticos" pelos químicos orgânicos.⁶ Esses acetais são interessantes sob o ponto de vista sintético, devido à diferença de reatividade dos dois heteroelementos frente a um mesmo reagente.

Apesar do desenvolvimento explosivo da química do selênio na última década^{7,8,9} e do crescente interesse pela química do telúrio,¹⁰ acetais mistos contendo esses dois elementos não haviam sido ainda sintetizados. Neste trabalho descrevemos a preparação e algumas propriedades de selenoteluroacetais, uma nova classe de compostos organoelemento.¹¹

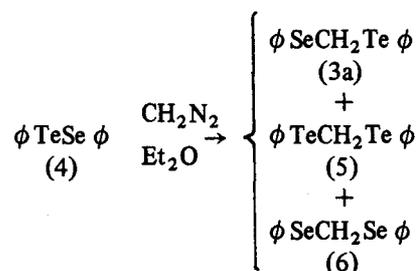
A reação entre seleneto de bromometil fenila (1)^{12,13} e ânions arilteluroato (2)¹⁴ foi o melhor método encontrado para a síntese dos selenoteluroacetais (3), conforme mostrado no esquema II.



Esquema II

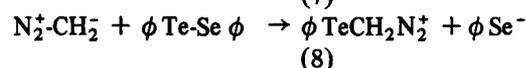
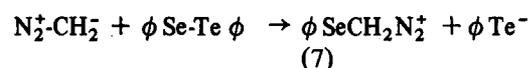
Os selenoteluroacetais (3) são obtidos com rendimentos quantitativos sob a forma de óleos alaranjados, que cristalizam por adição de etanol. No entanto, em vista de sua instabilidade frente ao ar, considerável decomposição é observada durante o processo de recristalização. Os rendimentos mostrados na Tabela são dos produtos recristalizados.

Outro método de síntese tentado foi a inserção de diazometano à ligação Se-Te de um selenotelureto (4). No entanto, juntamente com (3a) obtivemos bisfenilditeluroacetal (5) e bisfenildisselenoacetal (6) (Esquema III).

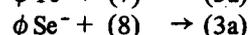


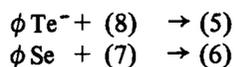
Esquema III

Este último resultado sugere que a reação não ocorre via inserção de carbeno à ligação Se-Te, mas através de um ataque nucleofílico do diazometano ao selênio ou ao telúrio, o que libera respectivamente um ânion fenilteluroato ou fenilselenolato:

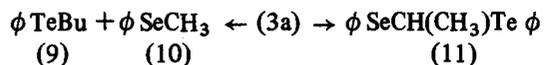


Esses podem atacar indiscriminadamente os intermediários (7) e (8), o que leva à mistura de produtos (3a), (5) e (6):





Reação de (3a) com n-butil lítio a -78°C por 1 minuto, seguida de adição de água, fornece apenas uma mistura de telureto de butil fenila (9) e seleneto de metil fenila (10), conforme indicado pelo espectro de ressonância magnética protônica e cromatografia gás-líquido do produto bruto. Isso mostra que o ataque do nucleófilo (n-BuLi) se deu unicamente ao átomo de telúrio. Por outro lado, reação de (3a) com diisopropilamido de lítio (LDA) por 30 minutos a -78°C , seguida de reação com iodeto de metila, por 15 minutos, à mesma temperatura, forneceu o acetal alquilado (11), em 93% de rendimento (Esquema IV).



Esquema IV

Atualmente estamos explorando essas propriedades com a finalidade de obter teluretos vinílicos, classe de compostos muito pouco explorada que, no entanto, apresenta grande potencialidade sintética, conforme foi recentemente demonstrado.⁶

Agradecimentos:

Agradecemos o apoio financeiro das seguintes entidades: FAPESP, CAPES e CNPq.

Referências:

- 1 A. Krief, *Tetrahedron*, **36**, 2531 (1980).
- 2 B. T. Gröbel e D. Seebach, *Synthesis*, 357 (1977).
- 3 D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 2391 (1979).
- 4 D. Seebach, *Synthesis*, 17 (1969).
- 5 L. Field, *Synthesis*, 101 (1972).
- 6 T. Kauffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 410 (1982).
- 7 D. L. Clive, *Tetrahedron*, 1049 (1978).
- 8 H. J. Reich em "Oxidation in Organic Chemistry", Parte C. ed. W. S. Trahanovsky, Academic Press, New York, 1978, p. 1.
- 9 J. V. Comasseto, J. T. B. Ferreira e M. M. do Canto, *Química Nova*, **2**, 58 (1979).
- 10 K. C. Chikamatsu, T. Otsubo, F. Ogura e H. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 447 (1981).
- 11 C. A. Brandt, J. V. Comasseto, W. Nakamura e N. Petraghani, *J. Chem. Research (S)*, 000 (1983).
- 12 N. Petraghani, R. Rodrigues e J. V. Comasseto, *J. Organometal Chem.*, **114**, 281 (1976).
- 13 J. V. Comasseto e C. A. Brandt, *J. Chem. Research (S)* 56 (1982) e ref. citadas.
- 14 J. L. Piette e M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **79**, 383 (1970).

Tabela

Composto	Ar ¹	Ar ²	Rendimento ^a (%)	P.f. (°C)	δH^b
(3a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	66	50-51	4.00 (s)
(3b)	C ₆ H ₅	p-EtOC ₆ H ₄	62	45-46	3.95 (s)
(3c)	p-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	87	31-33	4.00 (s)
(3d)	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	80	90-92	3.90 (s)
(3e)	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	73	73-75	4.00 (s)
(3f)	p-ClC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	85	31-32	3.93 (s)
(3g)	p-ClC ₆ H ₄	p-EtOC ₆ H ₄	90	56-58	3.97 (s)
(3h)	C ₆ H ₅	2-Naftil	86	57-58	4.10 (s)
(3i)	p-MeOC ₆ H ₄	2-Naftil	57	45-46	4.10 (s)
(3j)	p-MeOC ₆ H ₄	p-EtOC ₆ H ₄	98 ^c		3.90 (s)

a) Rendimento dos produtos recristalizados

b) Deslocamento químico dos prótons do CH₂

c) Óleo a temperatura ambiente.