

J. V. Comasseto

Instituto de Química - Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20780, 01498-970 - São Paulo, SP

Recebido em 16/3/92; cópia revisada em 2/9/92

The more general methods to prepare nucleophilic and electrophilic species of tellurium and their reaction with organic substrates are reviewed. Some detelluration reactions of organic derivatives with possible utility in organic synthesis are discussed.

Keywords: Tellurium reagents, organic synthesis.

INTRODUÇÃO

Embora o primeiro composto orgânico de telúrio tenha sido preparado por Wöhler em 1840¹, esse ramo da química orgânica não havia sido estudado sistematicamente até a metade deste século. A primeira tentativa séria de sistematizar a química orgânica do telúrio foi efetuada por Rheinboldt, o químico alemão que introduziu a química no Brasil em 1934, trabalhando na então recentemente fundada Universidade de São Paulo. Rheinboldt e seus colaboradores reinvestigaram várias reações conhecidas do telúrio e de derivados inorgânicos desse elemento com substratos orgânicos, bem como a reatividade dos compostos orgânicos resultantes. O conhecimento disponível nessa área da química até a metade deste século foi criticamente revisada por Rheinboldt em 1955². No final da década de 50, Petragani, o último doutorando a ser orientado por Rheinboldt, iniciou um estudo sistemático da interação entre compostos orgânicos de telúrio e substratos orgânicos. O trabalho original de Petragani constitui hoje a base para a maior parte das investigações cujo objetivo é o uso de reagentes de telúrio para finalidades sintéticas.

Nos últimos dez anos foi observado um desenvolvimento considerável da química do telúrio e várias revisões e livros sobre esse assunto foram publicados³⁻¹³. Este artigo não pretende ser mais uma revisão, mas uma tentativa de fornecer uma visão breve e compreensiva da química orgânica do telúrio, focalizando a atenção nas reações mais gerais usadas na preparação de compostos orgânicos de telúrio e as transformações químicas sofridas ou provocadas por eles. Será dado ênfase às contribuições recentes de nosso laboratório, onde estamos explorando reações conhecidas, tentando estabelecer sua generalidade ou fazendo transformações em compostos orgânicos de telúrio, as quais poderão levar a metodologias sintéticas valiosas.

Concluindo esta introdução deve ser dito que a maioria dos compostos de telúrio dos quais trata este artigo são, ao contrário da crença usual, ou totalmente inodoros [compostos de Te(IV)] ou de odor penetrante mas localizado, em vista da baixa volatilidade [compostos de Te(II)]. Apenas os derivados totalmente alquílicos e de peso molecular baixo apresentam tal "odor penetrante" bastante acentuado e devem ser manuseados em capela, evitando-se o contato com a pele ou sua inalação, o que causa um desagradável "bafo de alho", devido ao telureto de dimetila, resultante da metabolização do Te

pelo organismo. Com relação à toxidez dos compostos de telúrio, pouco é conhecido, sendo que os poucos estudos existentes (ver ref.11) levam a crer que os compostos desse elemento são menos tóxicos do que os largamente utilizados reagentes de estanho.

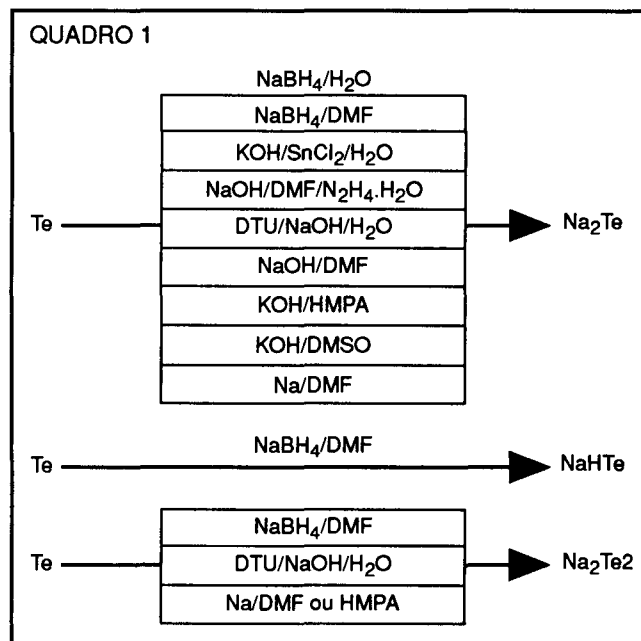
1. GERAÇÃO DE ESPÉCIES NUCLEOFÍLICAS DE TELÚRIO

As principais fontes de espécies nucleofílicas de telúrio são o telúrio elementar e os diteluretos de diorganoila.

(A) Reação de Telúrio Elementar com Agentes Redutores

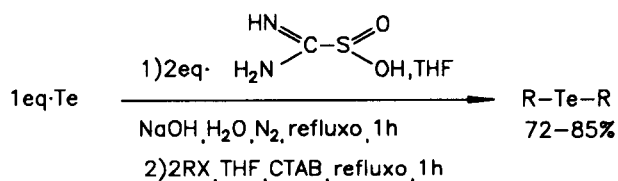
Telúrio elementar reage com vários agentes redutores para fornecer espécies nucleofílicas de telúrio, tais como hidroteluretos alcalinos, teluretos alcalinos e diteluretos alcalinos. A natureza do produto pode variar, dependendo da relação Telúrio/Agente Redutor, das condições de reação e da natureza do agente redutor. Os métodos para gerar essas espécies foram recentemente revisados¹³. Alguns desses métodos podem ser vistos no quadro 1.

QUADRO 1

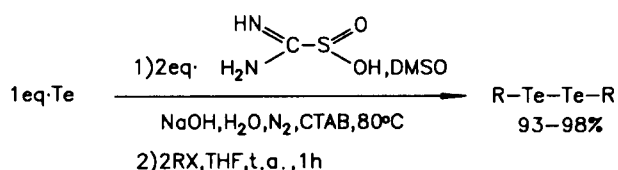


* Parte deste artigo é tradução da conferência proferida pelo autor na 6th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, realizada em Osaka, Japão em julho de 1991.

Um novo método para gerar telureto ou ditelureto de sódio foi desenvolvido em nosso laboratório. Reação entre o ácido formamidino-sulfínico (dióxido de tiouréia - DTU) em meio alcalino com telúrio elementar leva ao telureto ou ditelureto de sódio, os quais reagem com haletos de alquila para fornecer os teluretos ou diteluretos de diorganoila correspondentes (Eqs.1,2)¹⁴.



Equação 1

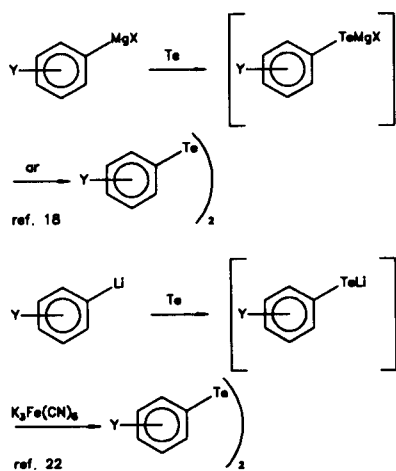


Equação 2

Todas as espécies nucleofílicas de telúrio mencionadas acima são sensíveis ao ar e devem ser geradas em atmosfera inerte cuidadosamente desoxigenada, sendo usadas *in situ* logo após sua preparação.

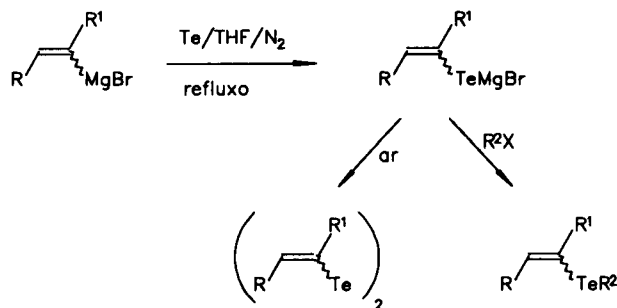
(B) Reação entre Telúrio Elementar e Reagentes de Grignard e de Organo-Lítio

A reação entre telúrio elementar e alquil-lítio e alquil-Grignard foi muito pouco estudada^{15,16}. A reação entre telúrio elementar e reagentes de aril-Grignard foi estudada com mais detalhes^{4,17}. Quando a reação é efetuada em THF na presença de pequena quantidade de oxigênio, o produto obtido após a oxidação da mistura reacional pelo oxigênio do ar é o ditelureto de diarila correspondente¹⁸. A inserção de telúrio elementar na ligação carbono-lítio ocorre com maior facilidade^{19,21}. Recentemente foi descrita a preparação de vários teluretos de diarila pela reação entre telúrio elementar e compostos de aril-lítio seguida de oxidação com Fe(III) (Esquema 1)²².



Esquema 1

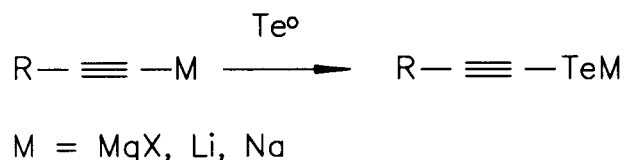
A reação entre telúrio elementar e brometos de vinil-magnésio em THF foi por nós utilizada como uma rota para teluretos de vinil-magnésio, precursores de teluretos e diteluretos de vinila^{23,24} (Esquema 2).



Esquema 2

A facilidade de reação de inserção depende do telúrio utilizado. Quando usamos telúrio com grânulos grandes, o elemento não reage, mesmo sob refluxo; o telúrio de 150-300 mesh reage apenas aquecendo-se a mistura a refluxo, e telúrio finamente dividido (300 mesh) reage espontaneamente, com evolução de calor. Em todos os casos o telúrio elementar foi ativado a 110°C por 12 horas antes da adição ao composto de Grignard. Para a obtenção de diteluretos de divinila é essencial a oxidação da mistura com ar antes da adição de fontes de prótons. Caso sejam adicionados água ou cloreto de amônio antes da oxidação, obtém-se uma mistura complexa de produtos.

A inserção de telúrio elementar em ligações sp carbono-metal é muito mais fácil do que a inserção em ligações sp² carbono-metal e foi explorada por vários autores na preparação de teluretos acetilênicos (Eq.3)^{25,26}. O método usado em nosso laboratório consiste na geração do acetileno de lítio por reação do acetileno correspondente com n-butil-lítio em THF a 0°C sob nitrogênio, seguido por adição de telúrio elementar (200-300 mesh) previamente secado por 12 horas a 110°C, aquecendo-se a mistura sob refluxo por cerca de 30 minutos, até que o telúrio tenha reagido completamente²⁶.



Equação 3

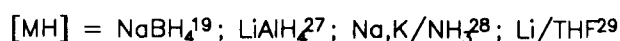
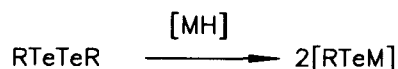
(C) Transformação de Diteluretos de Diorganoila em Ânions Organoiltelureolato

A redução da ligação telúrio-telúrio dos diteluretos de diorganoila com hidreto de boro e sódio em etanol, introduzida por Piette e Renson¹⁹ é o método por excelência para gerar organoteluretos de sódio^{5,13}. Hidreto de alumínio e lítio é também usado para preparar organoteluretos de lítio²⁷. Outros métodos para gerar essas espécies são também disponíveis, tais como a reação de diteluretos de diorganoila com sódio ou potássio em amônia líquida²⁸ ou lítio em THF²⁹.

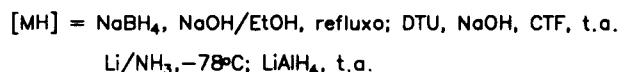
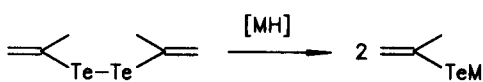
Em nosso laboratório desenvolvemos um método de gerar ânions organoiltelureolato que consiste na reação de diteluretos de diorganoila com hidróxido de sódio aquoso, em analogia com as reações de desproporcionamento análogas envolvendo

dissulfetos³⁰ e disselenetos³¹ de diorganoila. Em nosso trabalho utilizamos um sal de amônio quaternário como catalisador. O organotelulolato de sódio pode ser capturado com um haleto de alquila, levando a teluretos de diorganoila³². Os rendimentos melhoram sensivelmente pela adição de dióxido de tiouréia à mistura reacional³³, o qual, provavelmente, reduz o sub-produto da reação de desproporcionamento (organotelurinato de sódio) ao ânion telulolato correspondente³⁴.

Os métodos de redução da ligação telúrio-telúrio mencionados acima foram empregados por nós para reduzir diteluretos de divinila (ver seção 1.B) aos ânions viniltelulolato correspondentes (Eq. 5)²⁴, os quais podem ser capturados com eletrófilos (ver seção 3B,C,D).



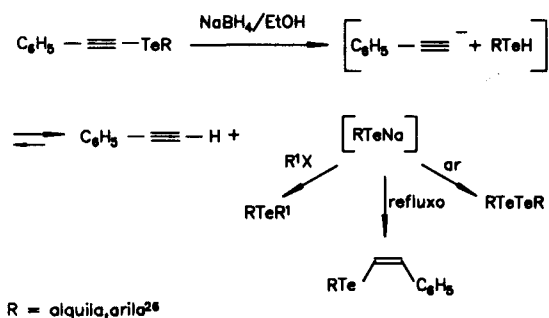
Equação 4



Equação 5

Deve ser enfatizado que a presença de NaOH no meio reacional durante a redução do ditelureto de divinila com hidreto de boro e sódio é fundamental. Na ausência de hidróxido de sódio, o produto obtido após oxidação da mistura reacional com ar é o ditelureto de dialquila correspondente²⁴.

Outro método que desenvolvemos para gerar organotelulolatos consiste na redução da ligação carbono telúrio de teluretos acetilênicos com hidreto de boro e sódio em etanol²⁶. Dependendo das condições de reação e dos reagentes adicionados posteriormente, diferentes produtos são obtidos (Esquema 3).



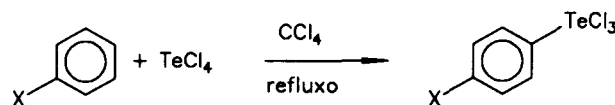
Esquema 3

2. GERAÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE TELÚRIO

As principais fontes de espécies eletrofílicas de telúrio são o tetracloreto de telúrio, o dióxido de telúrio e os diteluretos de diorganoila.

(A) Reação de Tetracloreto de Telúrio com Substratos Insaturados e com Compostos Orgânicos de Mercúrio

A reação de tetracloreto de telúrio com compostos aromáticos que contém um substituinte doador de elétrons fornece tricloreto de aril telúrio^{4,5,35,36} (Eq. 6). Compostos aromáticos não ativados reagem com tetracloreto de telúrio na presença de ácidos de Lewis (AlCl₃)^{37,38}. No entanto neste caso, a reação é difícil de controlar e geralmente forma-se uma mistura de produtos. O problema é resolvido reagindo-se tetracloreto de telúrio com cloretos de arilmercúrio, de modo a se obter tricloreto de ariltelúrio sem grupamentos ativantes no anel aromático^{4,35} (Eq. 7).

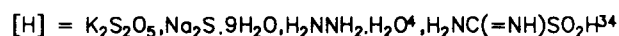
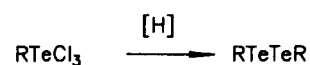


Equação 6



Equação 7

Acetilenos reagem com tetracloreto de telúrio, levando aos tricloreto de vinil-telúrio correspondentes^{39,40}. A adição de tetracloreto de telúrio a olefinas foi descrita há vários anos por Petragnani⁴¹. Recentemente a reação foi reinvestigada por Engman^{42,43}. Tetracloreto de telúrio reage com cetonas (provavelmente na forma enólica), levando às α-triclorotelurocetonas correspondentes⁴⁴. Entre as reações mencionadas acima, apenas a reação de tetracloreto de telúrio com compostos aromáticos ativados^{4,5,35,36} e com cloretos de aril-mercúrio^{4,35}, levando a tricloreto (Eqs. 6,7) apresentam caráter geral e encontram largo uso na síntese de compostos orgânicos de telúrio. É importante salientar que a redução dessa classe de compostos (Eq. 8)³⁻⁵ constitui um dos métodos mais eficientes de preparação de diteluretos de diorganoila, os quais por sua vez, constituem uma das matérias primas mais importantes para introduzir grupos organotelúrio em substratos orgânicos.



Equação 8

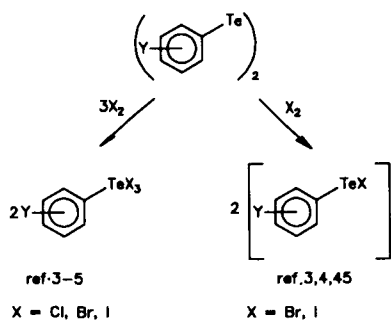
(B) Clivagem da Ligações Telúrio-Telúrio de Diteluretos de Diorganoila com Halogênios

Tratamento de diteluretos de diorganoila com quantidades estequiométricas de cloro, bromo ou iodo leva aos tricloreto de organotelúrio correspondentes, os quais são sólidos cristalinos estáveis (Esquema 4)³⁻⁵.

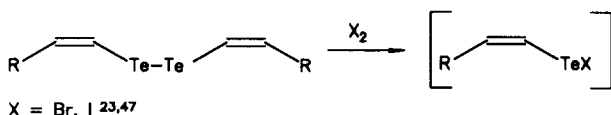
Tratamento de diteluretos de diorganoila com quantidades equimolares de bromo ou iodo fornece os respectivos haletos

de organotelurenila^{3,4,45}. Na sua maioria os derivados dessa classe de compostos de telúrio é estável apenas em solução e são utilizados *in situ* em reações subseqüentes. Alguns exemplos de haletos de organotelurenila estáveis são conhecidos^{4,46}.

Em nosso laboratório diteluretos de divinila (ver seção 1.B) foram transformados em iodetos de viniltelurenila por reação com quantidades equimolares de iodo²³. É digno de nota o fato de que a reação de diteluretos de divinila com bromo também leva a brometos de viniltelurenila, não sendo observados produtos de adição à ligação dupla carbono-carbono (Eq. 9)⁴⁷. Os haletos de viniltelurenila podem ser capturados com eletrófilos, levando a teluretos vinílicos (ver seção 4.A).



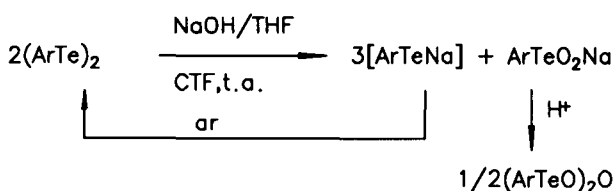
Esquema 4



Equação 9

(C) Hidrólise de Tricloreto de Ariltelúrio e de Diteluretos de Diarila a Anidridos Telurínicos

Anidridos telurínicos, os quais foram recentemente utilizados em reações de ciclização e como agentes oxidantes⁴⁸, podem ser preparados por reação entre trihaletos de ariltelúrio e hidróxido de sódio, conforme descrito por Petragnani⁴⁹. Alternativamente esses reagentes podem ser obtidos por reação entre diteluretos de diarila e hidróxido de sódio a temperatura ambiente na presença de ar, num sistema bifásico, usando-se um sal de amônio quaternário como catalisador³². Por reação com hidróxido de sódio, o ditelureto de diarila desproporciona, fornecendo ariltelurinato de sódio e arilteluroloato de sódio (ver seção 1.C), o qual por oxidação pelo ar regenera o ditelureto de diarila. O processo é repetido até a completa transformação do ditelureto de diarila em ariltelurinato de sódio. Neutralização do meio reacional com ácido clorídrico fornece o anidrido telurínico (Esquema 5).

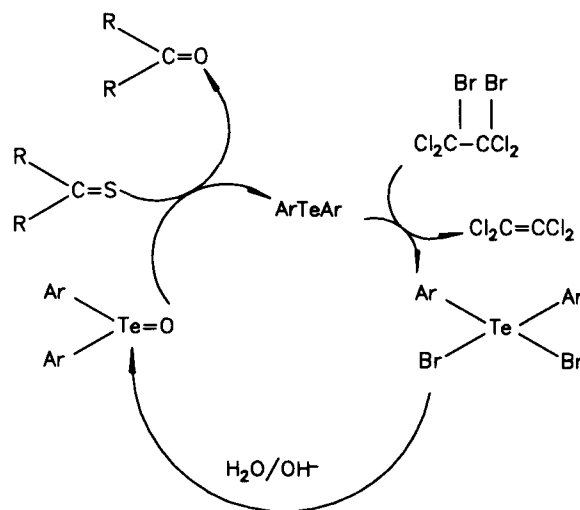


Esquema 5

3. INTERAÇÃO DE ESPÉCIES NUCLEOFÍLICAS DE TELÚRIO COM SUBSTRATOS ORGÂNICOS

(A) Redução de Substratos Orgânicos

O primeiro exemplo da redução de um substrato orgânico por meio de um reagente de telúrio foi relatado por Petragnani, ao transformar dihaletos vicinais em olefinas por meio de um telureto de diarila⁵⁰. Barton e colaboradores⁵¹ utilizaram essa reação num processo oxidativo, o qual utilizava o 1,2-dibromotetracloroetano para regenerar o agente oxidante, teluróxido de diarila (Esquema 6).



Esquema 6

Variações dessa reação de desalogenação utilizando ânions teluroloatos foram relatadas nos últimos anos. Atualmente muitas outras funcionalidades podem ser reduzidas por reação com vários reagentes nucleofílicos de telúrio. Essas reações são, no momento, as transformações sintéticas envolvendo reagentes de telúrio mais utilizadas em síntese orgânica. No esquema 7 são mostradas de forma genérica algumas das mais importantes transformações envolvendo esses reagentes¹³.

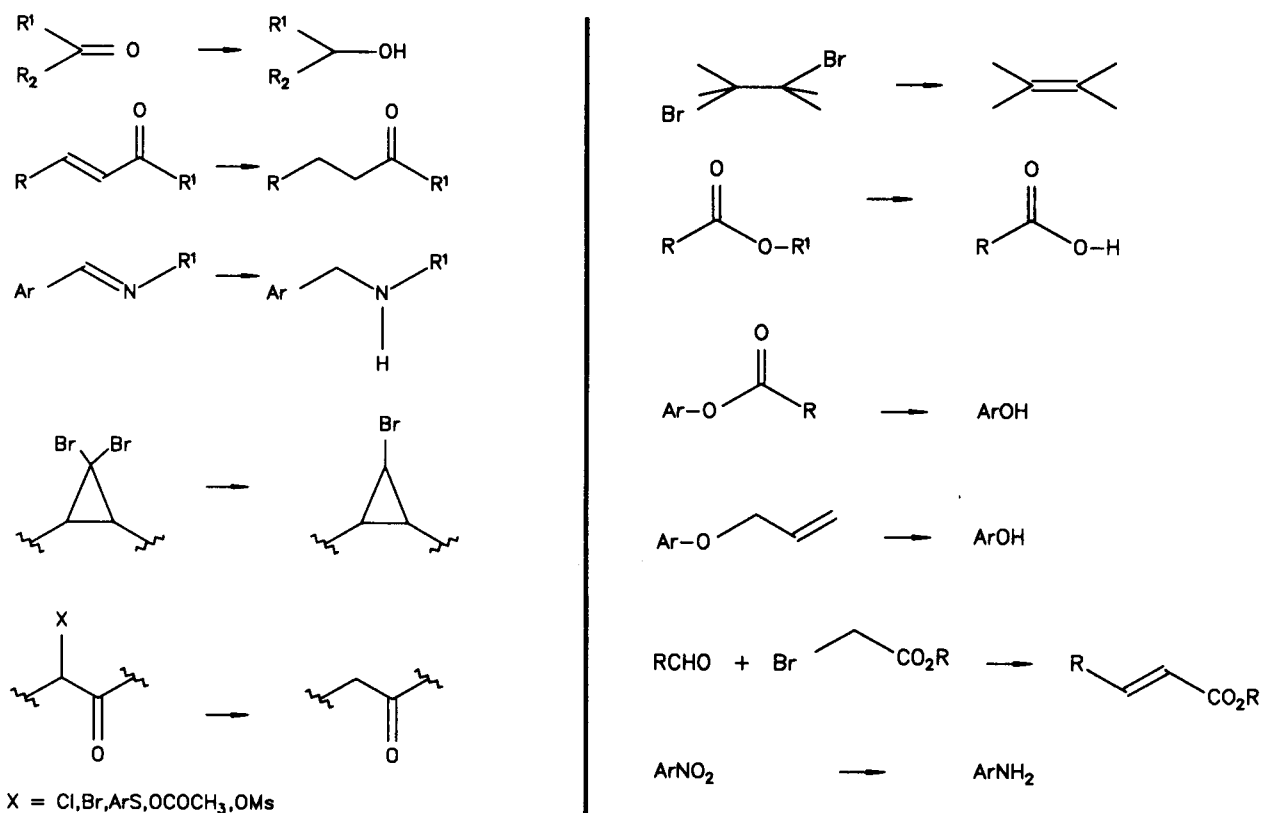
Recentemente foi desenvolvido em nosso grupo uma nova rota para sintetizar ácidos arilacéticos, sendo que na segunda etapa foi efetuada pela primeira vez a remoção de um grupo fenilselênio por meio de um ânion teluroloato, o qual foi utilizado em quantidade catalítica (Esquema 8)⁵².

(B) Adição de Ânions Teluroloato a Acetilenos

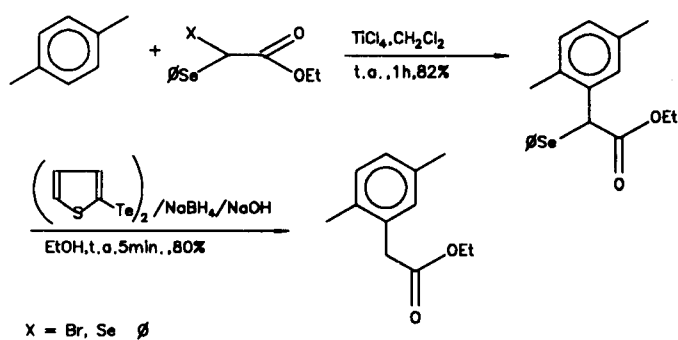
A adição de ânions teluroloato a acetilenos tem sido descrita por vários autores (Eq. 10)^{23,53-57}. A reação parece ser uma adição estereoespecífica *trans* uma vez que o único produto observado é o telureto vinílico *cis*⁵⁸. Em nosso laboratório foi observado que a reação é mais rápida com ânions alquilteluroloatos do que com ânions arilteluroloatos. O processo apresenta elevada regioseletividade com acetilenos aromáticos e conjugados a ligações duplas ou triplas. Com acetilenos apresentando um substituinte atraente de elétrons no carbono 3, a regioseletividade é ainda elevada, fornecendo a olefina *cis* com o átomo de telúrio ligado ao carbono terminal da ligação dupla como produto principal. Acetilenos alquílicos levam ao produto de adição em baixo rendimento e como mistura dos dois possíveis regioisômeros⁵³.

Reação de acetilenos com telureto de sódio gerado pela redução de telúrio elementar com hidreto de boro e sódio em

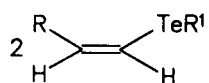
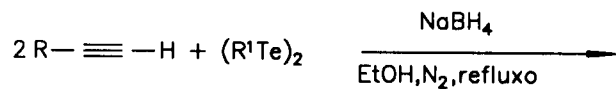
H₂Te, NaHTe, ArTeNa



Esquema 7

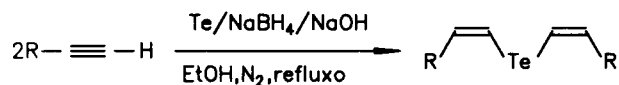


Esquema 8

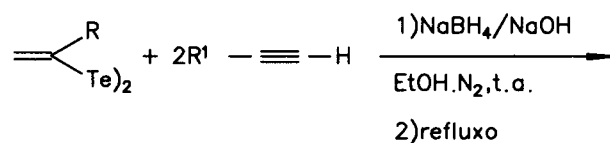


R¹ = alquila, arila

Equação 10



Equação 11



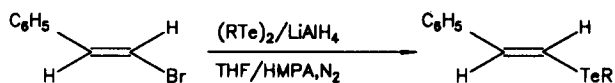
Equação 12

etanol/água/NaOH sob refluxo em atmosfera inerte cuidadosamente desoxigenada, fornece teluretos de divinila. A reação é também uma adição *anti*, fornecendo o telureto divinílico *cis* (Eq. 11)⁵³.

Conforme mencionado anteriormente (seção 1.C), diteluretos de divinila são reduzidos ao vinilteluroato de sódio por reação com hidreto de boro e sódio/hidróxido de sódio²⁴. Adição desses intermediários a um acetileno fornece teluretos de divinila não simétricos (Eq. 12)⁵³.

(C) Substituição Vinílica de Haletos Vinílicos por Ânions Teluroato

Reação de p-metoxifenilteluroato de lítio e butilteluroato de lítio (gerados pela redução do ditelureto de diorganoila com hidreto de lítio e alumínio), com *trans*, β-bromo estireno em THF/HMPA, fornece o telureto vinílico correspondente de configuração *trans*; o teluroato de alquila reage mais rapidamente do que o teluroato aromático (Eq. 13)²². Alternativamente o ânion organoilteluroato pode ser gerado por redução do ditelureto de divinila com sódio em HMPA.



Equação 13

(D) Reação de Ânions Organoilteluroato com Haloacetilenos

Alquil- e alquiniteluroatos de lítio, gerados conforme descrito na seção 1.B reagem com 1-bromo-2-fenil etino para fornecer o telureto acetilênico correspondente (Eq. 14)⁵⁹.



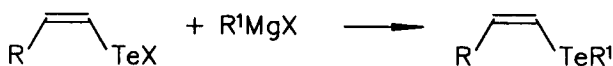
R = alquila, alquínila

Equação 14

4. INTERAÇÃO DE ESPÉCIES ELETRÓFILICAS DE TELÚRIO COM SUBSTRATOS ORGÂNICOS

(A) Reação com Reagentes de Grignard

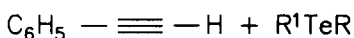
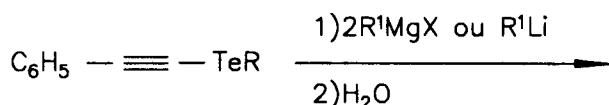
A reação de haletos de telurenila com reagentes de Grignard levando a teluretos de diorganoila foi descrita há vários anos⁴⁵. Recentemente utilizamos essa reação para preparar teluretos vinílicos e bis-vinílicos, reagindo haletos de viniltelurenila (ver seção 2.B) com reagentes de vinil Grignard²³ (Eq. 15).



X = Br, I; R' = alquila, vinila, arila

Equação 15

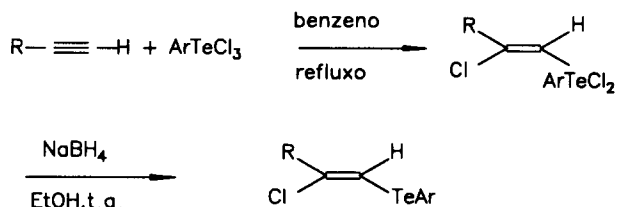
O átomo de telúrio dos teluretos acetilênicos apresenta caráter eletrofílico, reagindo com reagentes de Grignard e com compostos de organolítio, fornecendo acetilenos livres de telúrio e teluretos de diorganoila. Dessa forma, teluretos acetilênicos podem ser considerados acetiletos de telurenila (Eq. 16)²⁶.



Equação 16

(B) Reação com Acetilenos

A reação de tricloreto de ariltelúrio com acetilenos foi recentemente investigada em nosso laboratório⁶⁰. Observamos que a adição ocorre de maneira *sin*, levando ao dicloreto de aril-viniltelúrio de configuração *Z*, conforme demonstrado por difração de raios X⁶¹. Os dicloreto são reduzidos aos teluretos correspondentes por reação com hidreto de boro e sódio em etanol/THF/H₂O (Eq. 17)⁶⁰.

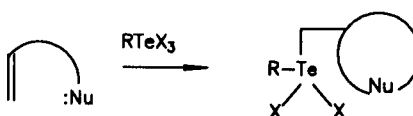


Equação 17.

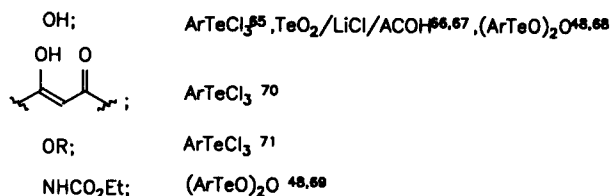
(C) Reação com Olefinas Contendo um Nucleófilo Interno

A reação de espécies eletrofílicas com olefinas contendo um nucleófilo interno (ciclofuncionalização) é uma ferramenta sintética de grande utilidade⁶². Uma das mais importantes de tais reações é a selenociclofuncionalização, descrita pela primeira vez por Petragnani em 1959⁶³. Transformação similar envolvendo reagentes de telúrio foi descrita na mesma publicação⁶³, mas não recebeu a mesma atenção que a selenociclofuncionalização.

Nos últimos anos os químicos orgânicos dedicados à química do telúrio, voltaram a se interessar por essa reação e até o momento vários eletrófilos de telúrio e substratos insaturados foram utilizados, a saber: tricloreto de aril-telúrio⁶³⁻⁶⁵, dióxido de telúrio/cloreto de lítio em ácido acético^{66,67} e anidridos telurínicos^{48,68,69} foram usados para efetuar a ciclofuncionalização de ácidos carboxílicos^{63,64}, álcoois^{48,65-69}, carbamatos^{48,69}, compostos β-dicarbonílicos⁷⁰ e éteres benzílicos⁷¹ insaturados (Esquema 9).



Nu = CO₂H; RTeX₃ = ArTeCl₃^{63,64}

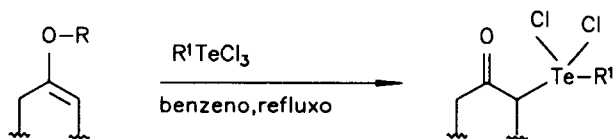


Esquema 9

Várias transformações, tais como eliminação de teluróxido⁶⁸, bromodesteluração⁶⁸, redução⁷² e alquilação reductiva⁷² foram efetuadas com sucesso nos produtos cíclicos, demonstrando o potencial sintético das reações de telurociclofuncionalização.

(D) Reação com Cetonas e com Éteres Enólicos de Silício de Cetonas

Tricloreto de aril- e alquiltelúrio reagem com cetonas⁷³⁻⁷⁷ e com éteres enólicos de silício de cetonas^{76,77}, levando às α -dicloroteluro cetonas correspondentes. As cetonas provavelmente reagem via sua forma enólica (Eq. 18). A reação com éteres enólicos de silício é mais rápida e os rendimentos são mais elevados do que os da reação análoga com cetonas⁷⁷.



Equação 18

5. DESTELURAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE TELÚRIO

As transformações funcionais promovidas por reagentes de telúrio são úteis sob o ponto de vista sintético apenas quando métodos seletivos e suaves de remoção do átomo de telúrio dos produtos orgânicos formados forem disponíveis. O átomo de telúrio pode ser removido de substratos orgânicos por eliminação de teluróxido, por redução da ligação telúrio-carbono, por transmetalção com compostos de organólítio ou com cupratos de ordem superior e por reação com haletênios.

(A) Remoção Oxidativa de Substratos Orgânicos

A remoção oxidativa de substratos orgânicos pode ser efetuada de diversas maneiras, e.g., por oxidação de teluretos seguida por eliminação sin^{5,78}, por transformação de teluretos em teluróxidos por bromação seguida de reação com hidróxido de sódio aquoso e eliminação subsequente⁷⁹, reação de teluretos com cloramina T seguida de eliminação^{5,80}, oxidação de teluretos benzílicos e alílicos pelo ar^{32} ou por peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de t-butila ou periodato de sódio⁸¹, seguida de decomposição espontânea de teluróxido para fornecer produtos oxigenados. No entanto, nenhum desses métodos compete com as transformações análogas envolvendo reagentes de selênio e a remoção oxidativa de telúrio parece ser, no momento, de pouco interesse prático^{5,13}.

(B) Remoção Redutiva do Telúrio de Substratos Orgânicos

Diteluretos de diorganoila e dicloreto de diorganoiltelúrio podem ser destelurados com hidretos de trifetil^{66,82} ou tributíli^{64,72} estanho. A reação ocorre através de um intermediário radicalar, embora não seja necessário adicionar à reação um iniciador de radicais. O radical livre intermediário pode ser capturado com acrilatos, levando a produtos de alongamento de cadeia⁷². Deve ser salientado que este método de redução é seletivo, sendo compatível com a presença de outros grupos funcionais na molécula.

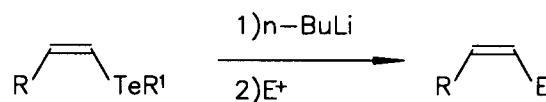
Outros reagentes, tais como níquel de Raney e cobre em pó foram também usados para promover a desteluração de teluretos orgânicos¹². No entanto, é nossa opinião que métodos

mais práticos de desteluração devem ser desenvolvidos e muito trabalho ainda necessita ser feito nessa área particular da química orgânica do telúrio.

(C) Transmetalção com Compostos de Organólítio

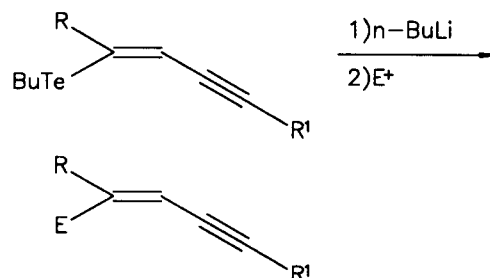
A troca lítio-telúrio em substratos orgânicos é uma reação conhecida há muito tempo⁸³⁻⁸⁷. No entanto, apenas recentemente essa reação foi explorada para finalidades sintéticas. Assim, alquil^{89,93,94}, carbamoil⁹⁰, benzil⁸⁹, aril⁸⁹, vinil^{88,89,91}, acil⁹² e etinil⁸⁹ lítio foram preparados por meio da reação dos compostos de telúrio correspondentes com butil-lítio.

Recentemente estudamos a reação de transmetalção de teluretos vinílicos (ver preparação no item 3.B) com n-butil-lítio⁹¹. Observamos que a reação é geral e ocorre com retenção da geometria da olefina. Os compostos de vinil-lítio formados foram capturados com eletrófilos, tais como aldeídos, cetonas e haletos de alquila (Eq. 19).



Equação 19.

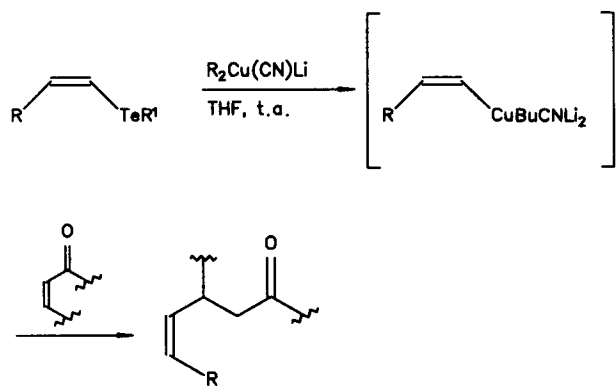
Quando R^1 é um grupo arila, a transmetalção pode levar a um vinil-lítio ou a um aril-lítio, sendo que normalmente obtém-se uma mistura de produtos após a captura com eletrófilos. Dessa maneira, um grupo $\text{R}^1 = \text{alquila}$ deve ser usado de modo a que apenas o vinil-lítio desejado se forme. Quando R^1 é um grupo vinila, formam-se dois equivalentes do vinil-lítio para cada equivalente do telureto vinílico de partida. Digno de nota é o fato que teluretos vinílicos conjugados também sofrem transmetalção com n-butil-lítio, com retenção de configuração⁹⁵ (Eq.20).



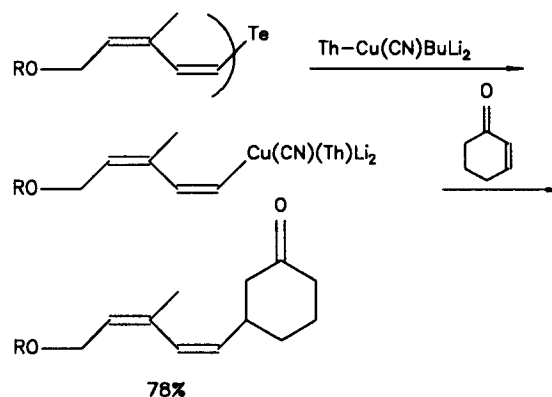
Equação 20

(D) Transmetalção com Cupratos de Ordem Superior

Uma nova reação envolvendo teluretos vinílicos foi desenvolvida em nosso laboratório. A reação de teluretos vinílicos (ver preparação no item 3.B) com cianocupratos de ordem superior fornece o cuprato vinílico correspondente, com retenção de configuração⁹⁶. Os cupratos vinílicos assim formados foram capturados com enonas, levando aos produtos de adição 1,4 (Esquema 10).



Esquema 10

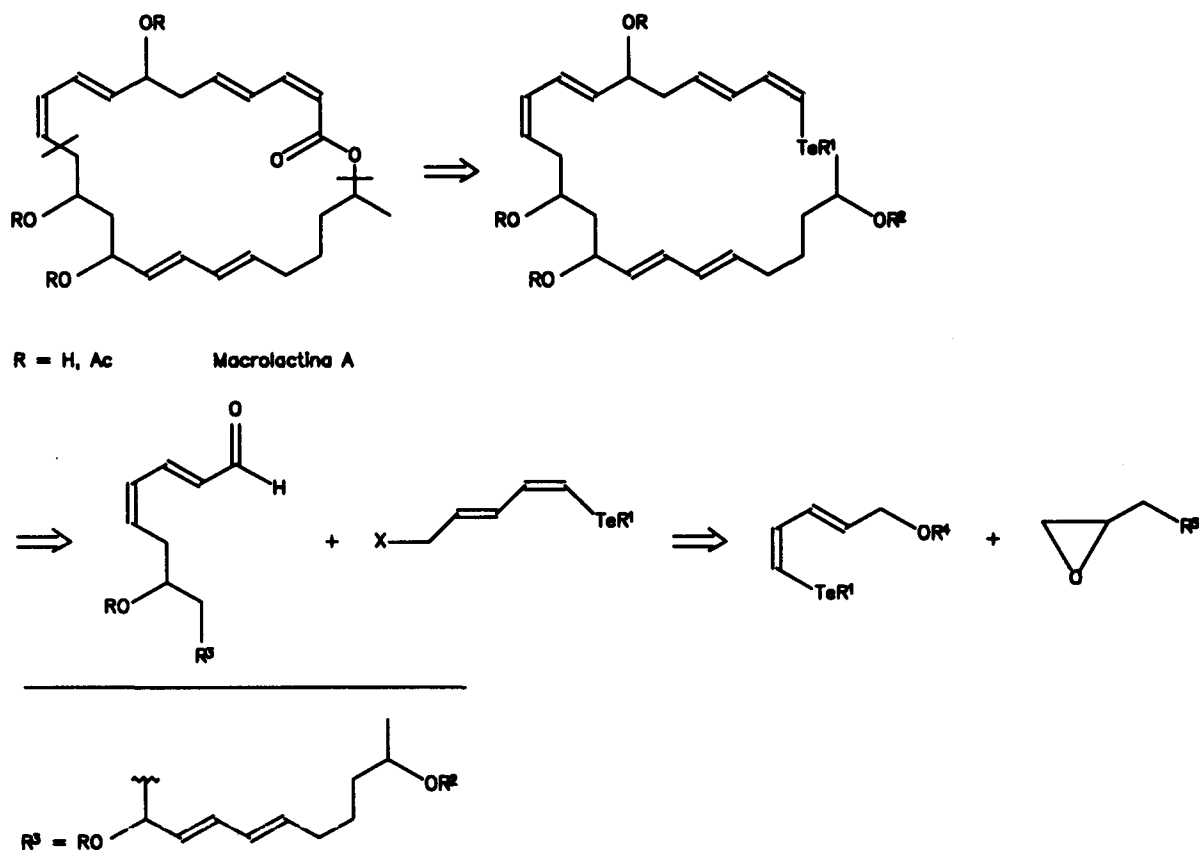


Esquema 11

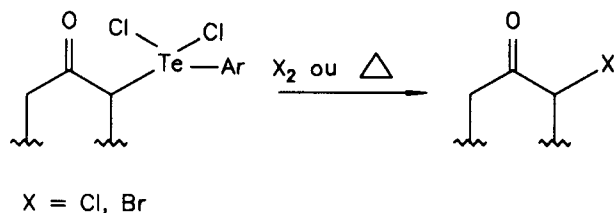
A reação que utiliza o dibutilcianocuprato de lítio, tem apresentado problemas de reprodutibilidade, o cuprato misto podendo também transferir o grupo butila para a enona. Esse problema foi contornado quando introduzimos um segundo ligante não transferível na esfera de coordenação do cobre. O ligante utilizado foi o 1-tienil-lítio, sendo que o complexo tienilcianocuprato de lítio pode ser adquirido comercialmente. Usando esse complexo, a transferência da vinila ocorre com exclusividade. Observamos que dienos conjugados também sofrem transmetalização com retenção de configuração (Esquema 11)⁹⁷.

(E) Halodesteluração

A substituição de um átomo de telúrio em teluretos benzílicos é uma reação conhecida há muito tempo⁹⁸. Mais recentemente a halodesteluração de teluretos de diorganoila, dihaletos de diorganoil-telúrio e trihaletos de organoil-telúrio foi efetuada por fotólise^{5,99}, termólise^{5,100} e por reação com agentes halogenantes^{5,40,101-103}. Em nosso laboratório transformamos α -dicloro(organoil-telúrio)cetonas em α -halocetonas por termólise⁷⁶ ou por reação com halogênios⁷⁷ (Eq. 21).

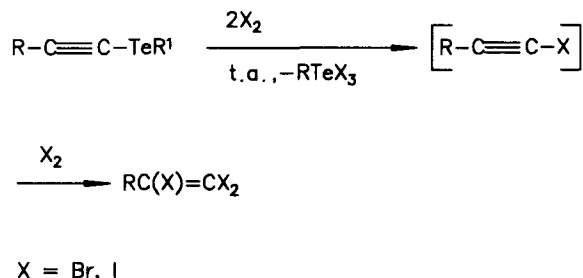


Esquema 12



Equação 21

Halogenólise de teluroacetilenos fornece 1,1,2-trihaloalcoenos via um haloacetileno intermediário (Eq. 22)¹⁰⁴.



Equação 22

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A química orgânica do telúrio emergiu em anos recentes, de uma área obscura da química orgânica para se tornar uma alternativa promissora e vantajosa para algumas operações sintéticas importantes. Como pode ser imaginado, o desenvolvimento de algumas reações comentadas neste artigo abre novas perspectivas para a química preparativa do telúrio, bem como para aplicações sintéticas desafiadoras. Um exemplo disso é a síntese planejada¹⁰⁵ para o composto macrocíclico mostrado no esquema 12, o qual apresenta atividade antiviral, inclusive anti-HIV¹⁰⁶. Como pode ser observado, a parte "superior" da molécula poderia ser construída usando-se 2 unidades de um telureto vinílico semelhante ao mostrado no esquema 11, após as devidas transformações.

Concluindo, gostaria de salientar que a perspectiva de aplicação desses "synthons", até recentemente desconhecidos, na síntese de uma molécula complexa tal como a Macrolactina-A só está sendo possível graças ao trabalho árduo e contínuo de um grupo de pessoas que acredita que em química não se obtêm resultados espetaculares em curto espaço de tempo, e que a construção sólida de uma nova área só é possível com uma grande dose de abnegação.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer as pessoas que colaboraram comigo dedicando-se à química orgânica do telúrio, os quais são os verdadeiros autores deste artigo: (em ordem alfabética) Dra. S. M. Barros, Dr. A. L. Braga, Dr. C. A. Brandt, A. Chiffi, Dr. M. J. Dabdoub, V. B. Dabdoub, Ms. M. Grazzini, J. A. Fontanillas, Ms. E. S. Lang, D. N. Moraes, Dr. A. R. M. Oliveira, R. A. Santos, Dr. C. C. Silveira, Dr. F. Simonelli, Dr. H. A. Stefani e F. C. Tucci. Agradecemos às agências financiadoras pelo apoio financeiro concedido ao longo de mais de uma década.

Agradecimentos especiais devo ao Prof. N. Petragnani pela "herança" da química orgânica do Telúrio e pelos 20 anos de "brigas científicas", e ao Prof. J. Tércio Ferreira pelos 20 anos de discussões científico-filosófico-etíficas.

REFERÊNCIAS

1. Wöhler, F.; *Liebigs Ann.Chem.*, (1840) **35**, 111.
2. Rheinboldt, H.; Houben Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, vol. 9, 917.
3. Irgolic, K. J.; "The Organic Chemistry of Tellurium", Gordon and Breach, New York, 1974.
4. Petragnani, N. e Comasseto, J. V.; "Proceedings of the Fourth International Conference on the Organic Chemistry of Selenium and Tellurium", Berry, F. J., McWinnie, W. R., Eds. The University of Aston in Birmingham, 1983, p.98-241.
5. Petragnani, N. e Comasseto, J. V.; *Synthesis*, (1986), 1.
6. Engman, L.; *Acc. Chem. Res.*, (1985) **18**, 274.
7. Engman, L.; *Phosphorus and Sulfur*, (1988) **38**, 105.
8. Uemura, S.; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, (1983) **41**, 804.
9. Suzuki, H.; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, (1987) 603.
10. Sadekov, I. D.; Rivkin, B. B.; Minkin, V. I.; *Russian Chem. Rev.*, (1987) **56**, 343.
11. "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", Patai, S. ed., John Wiley, Chichester, 1986, vol.1; 1987, vol.2.
12. Irgolic, K. J.; Houben Weyl: "Methoden der Organischen Chemie", 4th Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, vol.E, 126.
13. Petragnani, N. e Comasseto, J. V.; *Synthesis*, (1991), 793; Petragnani, N. e Comasseto, J. V.; *ibidem.* (1991), 897.
14. Ferreira, J. T. B.; Oliveira, A. R. M. e Comasseto, J. V.; *Synth. Commun.*, (1989) **19**, 239.
15. Jones, C. H. W. e Sharma, R. D.; *J. Organomet. Chem.*, (1983) **61**, 255.
16. Cava, M. P. e Engman, L.; *Synth. Commun.*, (1982) **12**, 163.
17. Petragnani, N. e Campos, M. M.; *Chem. Ber.*, (1963) **96**, 249.
18. Haller, W. S. e Irgolic, K. J.; *J. Organometal. Chem.*, (1972) **38**, 97.
19. Piette, J. L. e Renson, M.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, (1970) **79**, 353.
20. Dereu, N.; Piette, J. L.; Van Coppenolle, J. e Renson, M.; *J. Heterocycl. Chem.*, (1975) **12**, 423.
21. Seebach, D. e Beck, A. K.; *Chem. Ber.*, (1975) **108**, 314.
22. Engman, L. e Persson, J.; *J. Organomet. Chem.*, (1990) **388**, 71.
23. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V.; Comasseto, J. V. e Petragnani, N.; *J. Organomet. Chem.*, (1986), **308**, 211.
24. Dabdoub, M. J. e Comasseto, J. V.; *J. Organomet. Chem.*, (1988) **344**, 167.
25. Brandsma, L. e Verkruijse, H.; "Preparative Polar Organometallic Chemistry I" Springer-Verlag, Berlin, 1987.
26. Dabdoub, M. J. e Comasseto, J. V.; *Organometallics*, (1988) **7**, 84.
27. Kondratenko, N. V.; Popov, V. I.; Kolomeitsev, A. A.; Sadekov, I. D.; Minkin, V. I. e Yagupol'skiy, L. M.; *J. Org. Chem. USSR*, (1979) **15**, 1394.
28. Liesk, J.; Schultz, P.; Klar, G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1977) **435**, 98.
29. Irgolic, K. J.; Busse, P. J. e Grigsby, R. A.; *J. Organomet. Chem.*, (1975) **88**, 175.
30. Ferreira, J. T. B.; Comasseto, J. V. e Braga A. L.; *Synth. Commun.*, (1982) **12**, 595 e referências citadas.
31. Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B.; Brandt, C. A. e Petragnani, N.; *J. Chem. Res. (S)*, (1982), **212**, e referências citadas.
32. a) Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B. e Fontanillas, J. A.; *J. Organomet. Chem.*, (1984) **277**, 261. b) Ferreira, J. T. B.; Oliveira, A. M. e Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.*; (1982) **33**, 915.

33. Comasseto, J. V.; Lang, E. S.; Ferreira, J. T. B.; Simonelli, F. e Correa, V. R.; *J. Organomet. Chem.*, (1977) **334**, 329.
34. Lang, E. S. e Comasseto, J. V.; *Synth. Commun.*, (1988) **18**, 301.
35. Petragnani, N.; *Tetrahedron*, (1960) **11**, 15.
36. Zingaro, R. A.; Petragnani, N. e Comasseto, J. V.; *Organometallic Synthesis*, R.B. King and J.J. Eisch (Ed.) Elsevier, 1986, vol. 3.
37. Bergman, J. *Tetrahedron*, (1982) **28**, 3323.
38. Günther, W. H. H.; Nepywoda, J. e Chu, J. Y. C.; *J. Organomet. Chem.*, (1974) **74**, 79.
39. Campos, M. M. e Petragnani, N.; *Tetrahedron*, (1962) **18**, 527.
40. Uemura, S.; Miyoshi, H. e Okano, M.; *Chem. Lett.*, (1979) 1357.
41. Campos, M. M. e Petragnani, N. *Tetrahedron*, (1962) **18**, 521.
42. Engman, L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1984) **106**, 3977.
43. Bäckvall, J. E.; Bergman, J. e Engman, L.; *J. Org. Chem.* (1983) **48**, 3918.
44. Engman, L.; *Organometallics*, (1986) **5**, 427.
45. Petragnani, N.; Torres, L.; Wynne, K. J.; *J. Organomet. Chem.* (1975) **92**, 185.
46. Exemplos recentes: a) Engman, L. e Hallberg, A.; *J. Org. Chem.*, (1989) **54**, 2964; B) Giselbrecht, K.; Bildstein, B. e Sladky, F.; *Chem. Ber.*, (1989) **122**, 1255.
47. Dabdoub, M. J. e Comasseto, J. V.; resultados não publicados.
48. a) Fukumoto, T.; Matsuki, T.; Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T. e Ogura, F.; *Chem. Lett.*; (1990) 2269. b) Revisão: Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T. e Ogura, F.; *Phosphorus and Sulfur*, (1988) **38**, 177.
49. Petragnani, N. e Vicentini, G.; Univ. São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras. *Boletim nº 249 - Química nº 5*, 75 (1959).
50. Campos, M. M.; Petragnani, N. e Thomé, C.; *Tetrahedron Lett.*, (1960) **5**.
51. Ley, S. V.; Meerholz, C. A.; Barton, D. H. R.; *Tetrahedron*, Suppl. 9, (1981) **37**, 213.
52. Silveira, C. C.; Lenardão, E. J.; Comasseto, J. V. e Dabdoub, M. J.; *Tetrahedron Lett.*; (1991) **32**, 5741.
53. Barros, S. M.; Dabdoub, M. J. e Comasseto, J. V.; *Organometallics*, (1989) **8**, 1661.
54. a) Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S. e Sugita, N.; *J. Org. Chem.*, (1987) **52**, 4859. b) Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N.; Masuda, H. e Taga, T.; *J. Org. Chem.*, (1989) **54**, 4169.
55. Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S. e Sugita, S.; *Nippon Kagaku Kaishi*, (1987) 1469.
56. Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S. e Sugita, N.; *J. Organomet. Chem.*, (1987) **326**, 35.
57. Trofimov, B. A.; Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A.; Potapov, V. A.; Sinegovskaya, L. M.; Amosova, S. V. e Voronkov, M. G.; *Tetrahedron*, (1988) **44**, 6739 e referências citadas.
58. Meyers, E. A.; Zingaro, R. A.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V. e Petragnani, N.; *Acta Cryst.*, (1988) **C44**, 1805.
59. Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V. e Braga, A. L.; *Synth. Commun.*, (1988) **18**, 1979.
60. Comasseto, J. V.; Stefani, H. A.; Chieffi, A. e Schpector, J. Z.; *Organometallics*, (1991) **10**, 845.
61. Schpector, J. Z.; Castellano, E. E.; Oliva, G.; Comasseto, J. V. e Stefani, H. A.; *Acta Cryst.* (1991) **C47**, 960.
62. Cardillo, G. e Orena, M.; *Tetrahedron*, (1990) **46**, 3321.
63. Campos, M. M. e Petragnani, N.; *Tetrahedron Lett.*, (1959) 11.
64. Comasseto, J. V. e Petragnani, N.; *Synth. Commun.*, (1983) **13**, 889.
65. Comasseto, J. V.; Ferraz, H. M. C.; Petragnani, N. e Brandt, C. A.; *Tetrahedron Lett.*, (1987), **28**, 5611.
66. Bergman, J. e Engman, L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1981) **103**, 5196.
67. Engman, L.; *Organometallics*, (1989) **8**, 1997.
68. Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T. e Ogura, F.; *J. Org. Chem.*, (1989) **54**, 4391.
69. Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T. e Ogura, F.; *J. Org. Chem.*, (1989) **54**, 4398.
70. Ferraz, H. M. C.; Comasseto, J. V.; Borba, E. B. e Brandt, C. A.; *Química Nova*, (1992) **15**, 298.
71. Comasseto, J. V. e Grazzini, M.; *Synth. Commun.*, (1992) **22**, 949.
72. Comasseto, J. V.; Ferraz, H. M. C.; Brandt, C. A. e Gaeta, K. K.; *Tetrahedron Lett.*, (1989) **30**, 1209.
73. Petragnani, N.; *Tetrahedron*, (1961) **12**, 219.
74. Sadekov, I. D.; Maksimenko, A. A. e Rivkin, B. B.; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl)*, (1978) **14**, 810.
75. Engman, L.; *Organometallics*, (1986) **5**, 427.
76. Stefani, H. A.; Comasseto, J. V. e Petragnani, N.; *Synth. Commun.*, (1987) **17**, 443.
77. Stefani, H. A.; Chieffi, A. e Comasseto, J. V.; *Organometallics*, (1991) **10**, 1178.
78. a) Uemura, S.; Ohe, K. e Fukuzawa, S. I.; *Tetrahedron Lett.*, (1985) **26**, 895. b) Uemura, S. e Ohe, K.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1037.
79. a) Uemura, S.; Fukuzawa, S. I. e Toshimitsu, A.; *Tetrahedron Lett.*, (1982) **23**, 1177. b) Uemura, S.; Fukuzawa, S. I. e Toshimitsu, A.; *J. Organomet. Chem.*, (1983) **250**, 203.
80. Ogura, F.; *Chem. Lett.*, (1981) 447.
81. Uemura, S.; Fukuzawa, S. e Ohe, K.; *Tetrahedron Lett.*, (1985) **26**, 921.
82. Clive, D. L. J.; Chittattu, G. J.; Farina, U.; Kiel, W. A.; Menchen, S. M.; Russell, C. G.; Singh, A.; Wong, C. K. e Curtis, N. J.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1980) **102**, 4438.
83. Franzen, V. e Mertz, C.; *Liebigs Ann. Chem.*, (1961) **643**, 24.
84. Hellwinkel, D. e Fahrbach, G.; *Chem. Ber.*, (1968) **101**, 574.
85. Seebach, D. e Beck, A. K.; *Chem. Ber.*, (1975) **108**, 314.
86. Bergman, J. e Engman, L.; *J. Organomet. Chem.*, (1980), **199**, 377.
87. Bergman, J. e Engman, L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1981) **103**, 2715.
88. Kauffmann, T. e Ahlers, H.; *Chem. Ber.*, (1983) **116**, 1001.
89. Hihiro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S. e Sonoda, N.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1987) **26**, 1187.
90. Hihiro, T.; Mogami, T.; Kambe, N.; Fujiwara, S. I. e Sonoda, N.; *Synth. Commun.*, (1990) **20**, 703.-
91. Barros, S. M.; Comasseto, J. V. e Berriel, J. N.; *Tetrahedron Lett.*, (1989) **30**, 7353.
92. Hihiro, T.; Morita, Y.; Inohue, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Ryu, I. e Sonoda, N.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 455.
93. Brandt, C. A.; Comasseto, J. V.; Nakamura, W. e Petragnani, N.; *J. Chem. Res. (S)*, (1983) 156.
94. Hihiro, T.; Atarashi, Y.; Kambe, N.; Fujiwara, S.; Ogawa, A.; Ryu, I. e Sonoda, N.; *Organometallics*, (1990) **9**, 1356.
95. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. e Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.*; (1992), **31**, 2261.
96. Comasseto, J. V. e Berriel, J. N.; *Synth. Commun.*, (1990) **20**, 1681.
97. Tucci, F. C.; Chieffi, A. e Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.*, (1992), **31**, 5721.
98. Vicentini, G.; *Chem. Ber.*, (1956) **91**, 801.

99. Uemura, S. e Fukuzawa, S.; *Chem. Lett.*, (1980) 943.
100. Chikamatsu, K.; Otsuko, T.; Ogura, F. e Yamaguchi, H.; *Chem.Lett.*, (1982) 1081.
101. Spencer, H. K.; Lekshmikantan, M. V. e Cava, M. P.; *J.Amer.Chem.Soc.*, (1977) **99**, 1470.
102. Spencer, K. e Cava, M. P.; *J. Org. Chem.*, (1977) **42**, 2937.
103. Uemura, S.; Fukuzawa, S. J.; Wakasugi, M. e Okano, M.; *J. Organomet. Chem.*, (1981) **214**, 319.
104. Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V.; Barros, S. M. e Moussa, F.; *Synth. Commun.*, (1990) **20**, 2181.
105. Projeto em colaboração com o Prof. J.P. Marino, Universidade de Michigan.
106. Gustafson, K.; Roman, M. e Fenical, W.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1989) **111**, 7519.

Publicação financiada pela FAPESP