

DEREK H.R. BARTON
 WILLIAM B. MOTHERWELL
 M. TERESA BARROS DA SILVA *
 Institut de Chimie des Substances Naturelles
 91190 Gil-Sur-Yvette
 França

Entre os oxidantes mais utilizados em química orgânica encontram-se os derivados de crómio e do manganésio. Contudo, a sua utilização apresenta inconvenientes associados à natureza electrofílica e na intervenção de intermediários formados pela transferência de um simples electrão [1].

Nós prevemos [2] que a conversão de bismuto (V) - bismuto (III) podia funcionar como uma fonte de oxidantes. O mecanismo visualizado (esquema 1) permitia realizar um

CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH PRECISION STATIC BOMB CALORIMETER

Table 3

Combustion of 3-Methylcatechol in Manchester Static — Bomb Calorimeter

	1	2	3	4
m (CO ₂ , total)/g	2.79184	2.52083	2.72785	2.45187
m ^I (compound)/g	1.12359	1.01400	1.09747	0.98650
m ^{III} (cotton)/g	0.00284	0.00274	0.00267	0.00275
ΔT _{ad} /K	2.07477	1.87363	2.02788	1.82204
ε _i /(J.K ⁻¹)	14.4	14.3	14.4	14.2
ε _f /(J.K ⁻¹)	16.0	15.7	15.9	15.6
Δm (H ₂ O)/g	-0.1	-0.2	0.2	0.1
-ΔU (IBP)/J	31770.6	28689.5	31055.1	27901.7
ΔU (HNO ₃)/J	11.6	11.8	16.3	9.0

CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH PRECISION STATIC BOMB CALORIMETER

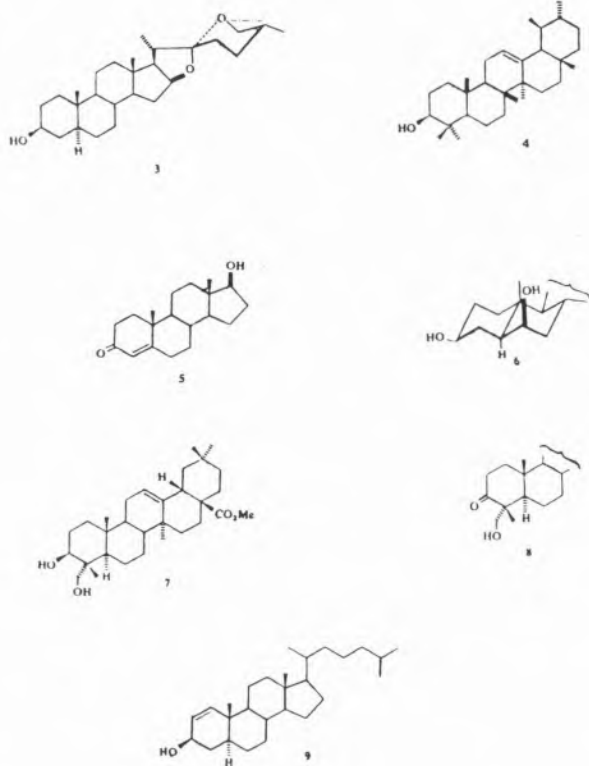
electrical ignition energy and ΔU (carbon) is the energy correction associated with a small carbon residue in the crucible. The mass of water added to the calorimeter differed slightly for each experiment resulting in small changes in the total energy equivalent. The average mass of water added was 3119.6 g and the calibration experiments were corrected to give the energy equivalent, ε (calor) corresponding to this mass of water. The results of eight calibration experiments

a compound measured using the Porto bomb calorimeter for which the results have been checked by independent measurements using the Manchester bomb calorimeter.

3-Methylcatechol (Lancaster Syntheses Limited) was purified by repeated sublimation in *vacuo* and the purity checked by ir spectroscopy and C, H microanalyses. The purification process was repeated until the combustion results were consistent and the carbon dioxide recovery ratio was satisfac-

Table 1

reagente, conduz à formação dos compostos carbonílicos correspondentes.



Inicialmente mostrámos que o μ -oxo-bis (clorotrifenílo de bismuto) (2) é um bom oxidante em presença de uma base (carbonato ou bicarbonato), igualmente para os álcoois alílicos, benzílicos, primários e secundários (Tabela 1), em condições suaves de pH e temperatura. É de salientar que a oxidação dos álcoois alílicos por este método é um processo particularmente simples. A clivagem de dióis - 1,2 também se processa com altos rendimentos. A oxidação selectiva da metilhederagenina (7) em cetona (8) [8] sem reacção retroaldol concomitante traduz um melhoramento sobre o método descrito na literatura.

Subsequentemente efectuámos um estudo mais detalhado do reagente (2) e dos seus congéneros pentavalentes Ar_3BiX_2 . Assim, em ausência de outro fenómeno secundário, a comparação dos resultados experimentais

sugeriu-nos que a introdução de substituintes electroattractores sobre o anel aromático conduz a um aumento da velocidade de oxidação, o que está de acordo com a nossa hipótese no que diz respeito à facilidade de perda de um protão (p-tolil: fenil: p-clorofenil: m-nitrofenil = 1: 1,5:6:10). Contudo, nas mesmas condições "standard" que foram utilizadas com o reagente (2) foi inicialmente surpreendente observar que, a velocidade da reacção é praticamente independente da natureza do grupo rejeitado na série $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ONO}_2$. Ao contrário, a substituição do carbonato ou bicarbonato pela piridina ou colidina conduz a reacções mais lentas e a uma perda significativa da capacidade oxidante do reagente. O conjunto destas observações levou-nos a postular que o oxidante efectivo em todas estas reacções passa pela formação de um intermediário possuindo um ligante carbonato.

Uma amostra autêntica de carbonato de trifeníl bismuto [10] revelou ser um oxidante de carácter electrofílico moderado, altamente selectivo para uma larga variedade de grupos funcionais (Tabela 2). Novamente a oxidação de álcoois alílicos e a clivagem de glicóis ocorre rapidamente e com altos rendimentos. O grupo tiocarbonilo em xantatos, dialquiloaminotiocarbamato, ou em di-t-butilo tiocetona não é afectado. Pelo contrário se o grupo tiocarbonilo se encontra ao lado de uma ligação N-H ionisável, reage com o carbonato de trifeníl bismuto. Assim a oxidação do monoariltionocarbamato (12) deu o dissulfureto (13). Apesar de ter sido observada a clivagem da ligação C-C com a formação de benzaldeído na tentativa de oxidação de efedrina (10), a oxidação do derivado acetamida deu a cetona correspondente. A oxidação competitiva dum álcool alílico na presença dum tiol é sem precedente. O facto de compostos tais como anilina, dimetilanilina, pirrolidina, indole e 3-pirrolidina-colesta 3,5-dieno serem inertes nas condições "standard" de utilização do reagente pode ser aplicado na síntese de produtos naturais complexos.

Tabela 1

Oxidação do grupo hidroxilo pelo μ -oxo-bis (clorotrifetil bismuto)

Alcool	Tempo/h	Temp./°C	Base	Produto	Rend./%
PRIMÁRIO					
1-Pentanol ^s	6	60	A	Pentanal (^a)	79
SECUNDÁRIO					
Colestanol	30	21	B	Colestanona	75
Tigogenina ^s (3)	4	60	A	Tigogenona	80
α -Amyrine ^s (4)	15	21	B	α -Amyrona	86
Testosterona (5)	4	60	A	Androsta-4-eno-3,17-diona	88
Colestano-3,6-diol (6)	15	21	B	Colestano-3 -ol-6-ona	50
				Colestano-3,6 diona	25
PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO					
Metilhederagenina ^s (7)	24	21	B	Metilhederagenona (8)	36
BENZÍLICO					
Alcool Benzílico	15	21	B	Benzaldeído (^a)	82
Alcool p-nitrobenzílico	1	60	A	p-nitrobenzaldeído (^a)	87
Alcool anisílico	1	60	A	Anisalaldeído (^a)	75
ALILICO					
Colesta-1-eno-3 -ol (9)	6	21	B	Colesta-1-eno-3-ona	85
Colesta-4-eno-3 -ol	6	21	B	Colesta-4-eno-3-ona	89
(-)-Carveol	6	21	B	Carvone (^a)	84
Alcool crotilico	5	60	A	Crotonaldeído (^a)	76
Alcool cinâmico	15	21	B	Cinamalaldeído (^a)	83
Geraniol	15	21	B	Geranial (^a)	95
Alcool da vitamina A ^s	15	21	A	Aldeído da vitamina A (^a)	68
CLIVAGEM DE α-GLICÓIS					
Meso-hidrobenzoína	3	21	B	Benzaldeído (^a)	80
1,2,5,6-Di-0-isopropilideno-D-Manitol	0,25	60	A	2,3-isopropilideno-D-gliceraldeído	76

(^a) Isolado como derivado 2,4-dinitrofenilhidrazona.

A Bicarbonato de sódio.

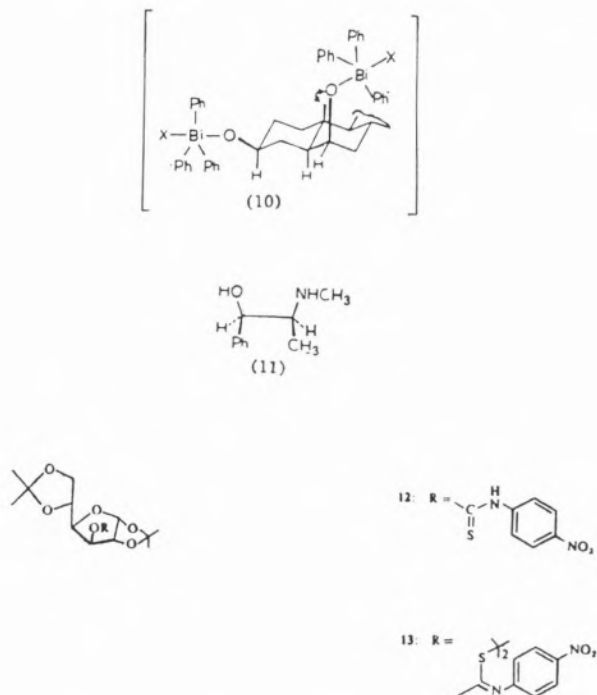
B Carbonato de potássio.

Algumas observações de interesse mecânico merecem ser comentadas. A oxidação selectiva do grupo 6β -OH estéreo-bloqueado em colestane- 3β , 6β -diol (**6**) sugere que a etapa determinante da velocidade de oxidação

de um grupo hidróxido é a decomposição de um intermediário do tipo (**10**).

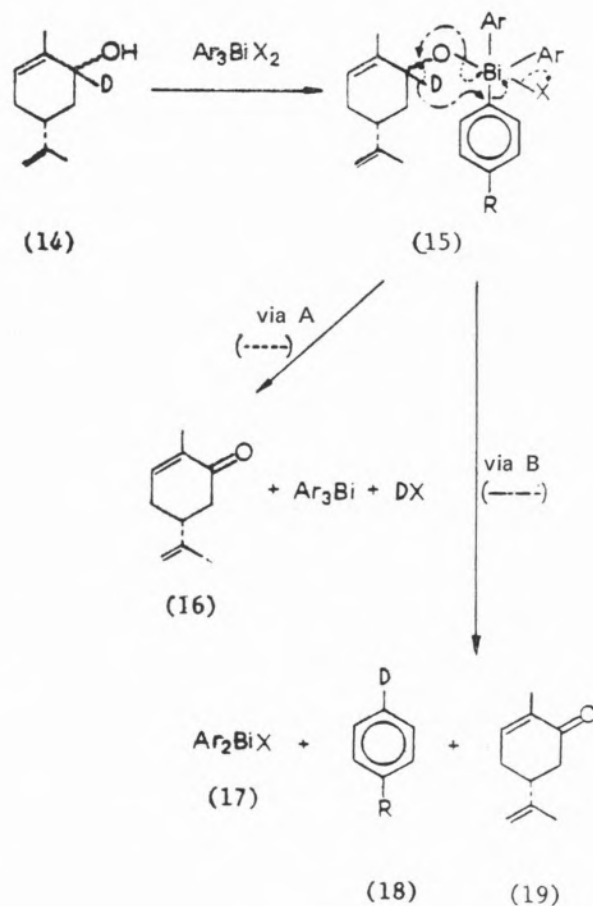
Se o mecanismo anteriormente proposto fosse inteiramente correcto o rendimento de trifetilbismuto recuperado após oxidação

seria comparável com o do substrato orgânico, pois que mostrámos que o trifenilbismuto é estável nas condições da reacção. Contudo, sem nenhuma excepção, os rendimentos em trifenilbismuto são muito inferiores



res aos do produto oxidado. Observámos também uma variação significativa de acordo com a natureza do grupo rejeitado. Assim foi de interesse examinar a mistura reacional directamente por espectrometria de NMR. A oxidação de (-)-carveol com dibenzoato de trifenilbismuto em clorofórmio deuterado contendo tetrametilguanidina resultou no crescimento de um singuleto aromático (δ 7,24), de desvio químico análogo ao do benzeno. Por repetição da experiência usando dibenzoato de tri-p-tolilbismuto em tetrametilguanidina como solvente foi possível isolar tolueno. Finalmente, oxidação de carveol deuterado (14) com carbonato de tri-p-metóxfenilbismuto forneceu exclusivamente p-deuterioanisol [8]. Tornou-se assim evidente que, a clivagem da ligação bismuto-aryl resulta em duas vias competitivas

(A e B) a partir do intermediário orgânico de bismuto (esquema 2).



Esquema 2

A intervenção eventual de radicais durante a formação de Ar-H parece muito pouco provável pois que a adição de nitrosobenzene não altera o curso de uma oxidação típica. O mecanismo da clivagem dos glicóis é completamente diferente. A rutura do cis-1,2-ciclohexanediol é consideravelmente mais rápida que a do isómero trans e os rendimentos em trifenilbismuto recuperado são essencialmente quantitativos em todos os casos estudados. Estes resultados sugerem a formação preferencial de um intermediário orgânico de bismuto cíclico, o qual se decompõe com formação exclusiva de trifenilbismuto. Um ciclo catalítico para a clivagem dos α -glicóis é portanto uma possibilidade

Tabela 2

Selectividade do grupo funcional na oxidação com carbonato de trifetil bismuto

Substrato	Tempo/h	Temp./°C	Produto	Rend./%
ALCOOL ALÍLICO				
(-)-Carveol	1,5	40	(-)-Carvone	84
Colesta-4-eno-3-ol	18	20	Colesta-4-eno-3-ona	97
Geraniol	2,5	40	Geranial (*)	95
SELECTIVIDADE				
Androsta-4-eno-3, 17-diol	43	20	Testosterona	51
			Androste-4-eno-3,17 diona	15
			Androste-4-eno-3,17 diol	22
Colestano-3 -ol (1 equiv.) + Colestano-4-eno-3-ol (1 equiv.)	5,5	40	Colestano-3 -ol	80
			Colesta-4-eno-3-ona	89
Tiofenol (1 equiv.) + Colesta-4-eno-3 -ol (1 equiv.)	24	20	Colesta-4-eno-3-ona	76
Iso-butil-tiol (1 equiv.) + Colesta-4 eno-3 -ol (1 equiv.)	23	40	Colesta-4-eno-3-ona	95
Pirrolidina (1 equiv.) + (-)-Carved (1 equiv.)	18	20	(-)-Carvone	87
Índole (1 equiv.) + (-)-Carveol (1 equiv.)	24	24	(-)-Carvone	80
N-Acetilfedrina	18	40	N-Acetil- α -metil-amino-propiofenona	75
Efedrina	1,5	40	Benzaldeído (*)	100
TIÓIS				
Tiofenol	18	20	Difenildissulfureto	70
orto-Tiocresol	3	20	Di-orto-toluil-dissulfureto	90
para-tiocresol	3	20	Di-para-toluil-dissulfureto	89
Oxima de 5- α -Colestano-3 ona	15	20	5 α -Colestano-3-ona	60
Hidrazona de benzofenona	5	20	Difenildiazometano	97
Hidrazobenzeno	1,5	20	Azobenzeno	90
Fenilhidrazotrifetilmetano	4	20	Fenilazotrifetilmetano	89
1,2,5,6-di-0-isopropilideno-3(N-4-nitrofenilitiono-carbamato) α -D-Glucofuranose (12)	17	40	Dissulfureto (13)	81
CLIVAGEM DE GLICÓIS				
cis-Ciclohexano 1,2-diol	2	40	1,6-Hexanedial	100
meso-Hidrobencina	1,5	40	Benzaldeído	97
1,2,5,6-di-0-isopropilideno D-Manitol	2	40	2,3-0-isopropilideno α -D-Gliceraldeído	89

Os compostos seguintes não foram oxidados pelo reagente, (composto, temperatura, tempo). Fenilhidrazona de benzofenona, 40,24; 2,4 Dinitrofenilhidrazona de benzofenona, 40, 24; Semicarbazona de benzofenona, 20, 72; Tosilhidrazona de 5 α -colestane-3- ona, 20, 24; Tro-0-acetil glucal, 20, 24; Anilina, 20, 18; N, N-dimetilanilina, 20, 24; 3-Pirrolidina-colesta-3,5 dieno, 20, 24; di-t-butil tiocetona, 40, 16; Xantato de S-metil 3-Colestano, 40, 24; tiocarbamato de N, N dietil 3 β -colestano, 40, 24.

(*) Isolado como derivado 2,4 dinitrofenilhidrazona.

Tabela 3

Clivagem da meso-hidrobenzoína catalisada pelo trifenil bismuto

Trifenil bismuto n.º de Equiv.	Benzaldeído Rend. %			
	Peróxido de hidrogénio (3 Equiv.) + NaCO ₃ (9 Equiv.)	Tempo (H)	T-butil hidroperóxido (3 Equiv.)	Tempo (H)
1,0	98	1	93	2,5
0,5	—	—	93	2,5
0,25	94	1	90	16
0,1	73	2	84	16
0,05	70	16	—	—

prática. Estudos preliminares (Tabela 3) indicam que a ruptura da hidrobenzoína pelo peróxido de hidrogénio na presença de bicarbonato de sódio ou por t-butil hidroperóxido pode ser catalisada por trifenilbismuto.

Em resumo, os resultados indicados constataam que os reagentes de bismuto V são oxidantes estequiométricos, altamente selectivos e compatíveis com vários grupos funcionais. Do ponto de vista prático, condições anidras não são necessárias. Assim, os compostos de Bi (V) constituem reagentes muito úteis em síntese orgânica.

Recebido 23.Maio.1984

REFERÊNCIAS

- [1] J. ROČEK, A.E. RADKOWSKI, *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 2986; P.M. NAVE, W.S. TRAHANOVSKY, *Ibid* (1970), **92**, 1120.
- [2] D.H.R. BARTON, J.P. KITCHIN, W.B. MOTHERWELL, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1978), 1099; D.H.R. BARTON, D.J. LESTER, W.B. MOTHERWELL, M.T.B. PAPOULA, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979), 705; *Ibid. Chem. Comm.* (1980), 246.
- [3] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Band 47, Bismuth-organische Verbindungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- [4] W. RIGBY, *J. Chem. Soc.* (1950), 1907; C.J.W. BROOKS, J.K. NORYMBERKI, *Biochem. J.* (1953), **55**, 371.
- [5] W. RIGBY, *J. Chem. Soc.* (1951), 793.
- [6] R.H. REITSEMA, *J. Am. Chem. Soc.* (1957), **79**, 4465.
- [7] R.G. GOEL, H.S. PRASAD, *J. Organometal. Chem.* (1972), **36**, 323.
- [8] D.H.R. BARTON, J.P. KITCHIN, D.J. LESTER, W.B. MOTHERWELL, M.T.B. PAPOULA, *Tetrahedron* (1981), **37**, 73.
- [9] W.A. JACOBS, *J. Biol. Chem.* (1925), **63**, 631.
- [10] R.G. GOEL, H.S. PRASAD, *Can. J. Chem.* (1967), **32**, 2531.