

## Oxidações eletroquímicas de cinamatos de metila aríltio substituídos

Hans Viertler\* (PQ), Vera Lúcia Pardini (PQ), Luís Rogério Ferreira Santos (PG)

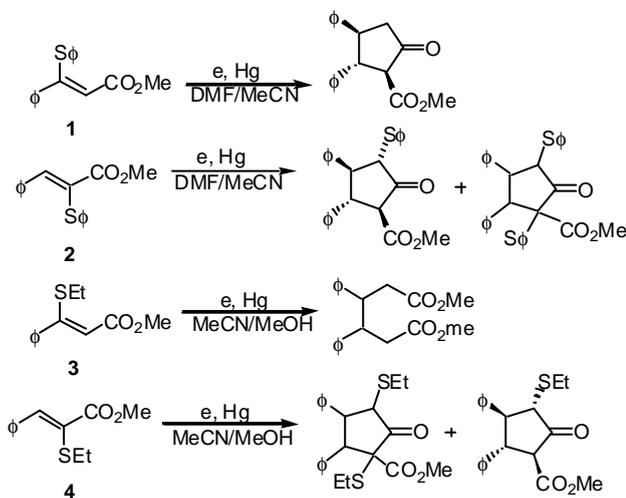
Instituto de Química, Universidade de São Paulo – SP - \*e-mail: hviertle@iq.usp.br

Palavras Chave: oxidação eletroquímica, cinamatos aríltio substituídos

### Introdução

A redução catódica de cinamatos de etila  $\alpha,\beta$ -aríltio substituídos já foi investigada. O cinamato  $\alpha$ -aríltio substituído manteve ao menos um dos grupos feníltio, enquanto no isômero  $\beta$  houve a clivagem da ligação carbono-enxofre<sup>1</sup>.

Para os compostos etíltio substituídos, houve a formação de anéis apenas no isômero  $\alpha$ , enquanto o  $\beta$  levou à formação de dímeros acíclicos<sup>2</sup>.



O presente trabalho apresenta o resultado das oxidações anódicas dos ésteres 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila (**1**) e 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila (**2**).

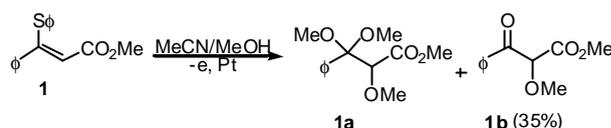
### Resultados e Discussão

O 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila **1** teve o seu potencial de oxidação estabelecido por experimentos de voltametria cíclica, em MeCN contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de TEAP, anodo de Pt, eletrodo de referência Ag/AgI e velocidade de varredura  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

Nas eletrólises preparativas de **1** utilizou-se cela dividida e como anodo eletrodo de Pt. As oxidações foram feitas em  $+2,26 \text{ V}$  vs Ag/AgI, em MeCN e MeCN/MeOH. Em MeCN, a reação apresentou um baixo consumo de carga, por causa de formação de um filme isolante no eletrodo, levando à recuperação de grande parte do substrato. Para mudar este quadro, modificou-se o procedimento, mantendo a corrente constante e não mais o potencial. Nestas condições, em MeCN, houve a formação de uma mistura complexa de

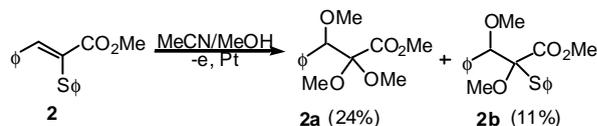
30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

produtos, mas em MeCN/MeOH foi isolado, como produto, principal, o 3-fenil-3-oxo-2-metoxi-propanoato de metila (**1b**).



A formação destes produtos é justificada pela presença do metanol. O composto **1a** foi observado em análise por  $^1\text{H-RMN}$ , mas não foi isolado, pois na separação cromatográfica este foi hidrolisado fornecendo **1b**.

O composto 3-fenil-2-feniltio-propenoato de metila (**2**) eletrolizado em MeCN/MeOH nas mesmas condições a corrente constante conduziu a **2a** e **2b** como produtos principais.



Semelhante ao éster **1**, a oxidação de **2** forneceu compostos metoxilados, porém com a mudança da posição do grupo cetil. O tioacetil correspondente ao composto **2b** formado na oxidação de **2**, não foi observado nos experimentos com o éster **1** e é provável **1a** seja o produto de oxidação deste tioacetil. A formação de **2b** indica que a saída do grupo feníltio não é tão favorecida quando o mesmo está na posição  $\alpha$  à carbonila.

### Conclusões

As eletrólises preparativas realizadas mostraram que é necessário fixar a corrente e não o potencial para que a oxidação proceda. As diferenças de reatividade dos dois substratos estudados também foram encontradas nas reduções eletroquímicas.

### Agradecimentos

À CAPES pelas bolsas concedidas.

<sup>1</sup> Viertler, H.; Pardini, V. L.; Santos, L. R. F. *Resumos 27ª RASBQ*, 2004, Salvador, Bahia.

<sup>2</sup> Viertler, H.; Pardini, V. L.; Santos, L. R. F. *Resumos 28ª RASBQ*, 2005, Poços de Caldas, MG.