

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Programa de pós-graduação em Química

Título: Síntese do feromônio sexual da mariposa
Bonagota cranaodes (Lepidoptera: Tortricidae)
principal praga da maçã no sul do Brasil.

Davi Costa Silva

*Bolsista do CNPq

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química, para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração Química Orgânica.

Curitiba

1998

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Programa de pós-graduação em Química

Título: Síntese do feromônio sexual da mariposa
Bonagota cranaodes (Lepidoptera: Tortricidae)
principal praga da maçã no sul do Brasil.

Davi Costa Silva

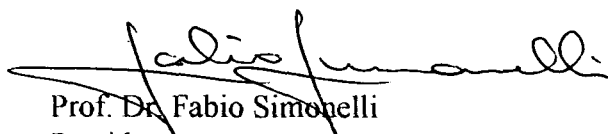
Curitiba

1998

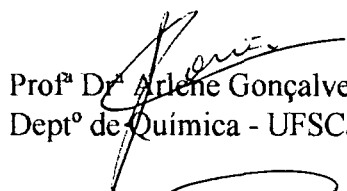
P A R E C E R

Nós, abaixo assinados, membros da Comissão Examinadora da defesa de Dissertação de Mestrado do aluno Davi Costa Silva, avaliamos o trabalho intitulado "**Síntese do Feromônio Sexual da Mariposa *Bonagota cranoades* (Lepdoptera: Tortricidae), Principal Praga da Maçã no Sul do Brasil.**", cuja defesa pública foi realizada no dia 21 de maio de 1998. Após avaliação decidimos pela **aprovação** do candidato com conceito **A**.

Curitiba, 21 de maio de 1998.



Prof. Dr. Fabio Simonelli
Presidente
Deptº de Química - UFPR



Profª Drª Arlene Gonçalves Corrêa
Deptº de Química - UFSCar



Prof. Dr. Francisco de Assis Marques
Deptº de Química - UFPR

“Em toda luta por um ideal
se tropeça com adversários,
mas o homem firme
não se detém a contá-los.
Segue sua rota,
irredutível em sua fé
imperturbável em sua ação,
porque quem marcha
em direção de uma luz
não pode ver o que
ocorre na sombra.”

Dedicação exclusiva à Odete Maria Silva, minha mãe.

Agradecimentos

Aos professores: orientador Fábio Simonelli e co-orientadores Alfredo e Tic (Francisco)

Aos amigos do laboratório pela amizade e companheirismo: Alex, Angelo, Ademir, Alcindo, Alberto, Ana Lúcia, Daniele, Giuliano, George, Giovana, Paulo, Wagner.

Aos amigos do curso de mestrado Fabiano e Ana Paula pela amizade.

Aos amigos e colegas do Departamento de Química da UFPR.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Agradecimento especial ao Alcindo Aparecido dos Santos pelo auxílio na execução do trabalho experimental.

Agradecimento especial ao Prof.Dr. Fábio Simonelli, pelo incentivo, estímulo, dedicação e empenho em transmitir seus conhecimentos.

Agradeço às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram a execução deste trabalho.

Sumário

Lista de abreviaturas e fórmulas químicas	i
Abstract	iv
Resumo	vii
Introdução	1
I.1. Aspectos gerais	1
I.1.1. Equilíbrio Ecológico	1
I.1.2. Lepidopteras (borboletas e mariposas)	2
I.1.3. Controle de pragas	5
I.1.3.1. Agrotóxicos	5
I.1.3.2. Manejo integrado de pragas (MIP)	7
I.1.3.3. Feromônios	7
I.1.3.4. Propriedades e características dos feromônios das Lepidopteras	8
I.2. O Inseto e o feromônio estudado	10
I.3. Métodos de formação de duplas conjugadas	11
I.3.1. Introdução	11
I.3.2. Reagentes organocobre	12
I.3.3. Características dos reagentes organocobre	14
II.Proposta retrossintética	15
III. Resultados e discussões	17
III.1. Preparação do fragmento I	17
III.2. Proposta retrossintética do composto modelo II	19
III.3. Preparação do fragmento Ia	20
III.4. Preparação do fragmento IIa	20
III.5. Estudo do acoplamento entre os fragmentos Ia e IIa	21
III.6. Aplicação de cupratos vinílicos na preparação de dienos	22

III.7. Adição de vinil cupratos a halo-alquinos	23
III.7.1.Halo-alquinos não funcionalizados	23
III.7.2.Halo-alquinos funcionalizados.....	25
III.8. Hidrólise, redução e acetilação do composto (12).....	25
III.9. Proposta retrosintética do composto modelo III.....	27
III.10. Preparação do composto modelo III	27
III.11. Síntese do feromônio.....	31
IV.Conclusão	36
V.Parte Experimental	38
V.1.Aspectos gerais	38
V.2. Procedimentos Experimentais	40
V.2.1. Preparação do hidreto de n-tributilestanho	40
V.2.2. Proteção do álcool propargílico ou homopropargílico	40
V.2.3. Preparação da vinil estanana E (3-tetrahidropiranoloxi-1-n-tributilestanho) (4)	42
V.2.4. Procedimento empregado visando a preparação da vinil estanana (1-n-tributilestanho-1Z-octeno) (I).....	43
V.2.5. Preparação do iodeto vinílico Z - (1-iodo-1Z-hexeno) (Ia).....	44
V.2.6. Procedimento empregado visando o acoplamento entre os fragmentos Ia e IIa	44
V.2.7. Procedimento empregado visando a formação do 1-tetrahidropiranoloxi-(2E,4Z)-undecadienila (7).....	45
V.2.8. Preparação do 1-iodo-1-hexino (09)	46
V.2.9. Preparação do dodeca-5Z-en-7-inila (10)	46
V.2.10. Preparação do 1-iodo-3-tetrahidropiranoloxi-1-propino (11)	47
V.2.11. Preparação do 1-tetrahidropiranoloxi-nona-2-in-4Z-enila (12).....	48
V.2.12. Preparação do nona-2-in-4Z-en-1-ol (13)	50
V.2.13. Preparação do decadien-(2E,4Z)-dien-1-ol (14)	51
V.2.14. Preparação do 1-iodo-4-tetrahidropiranoloxi-1-butino (15).....	51

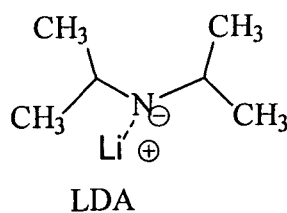
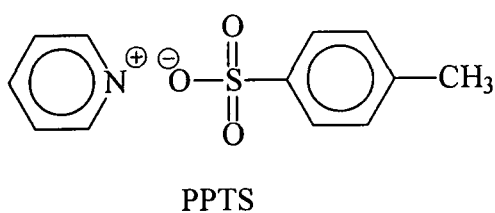
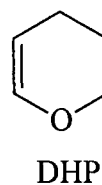
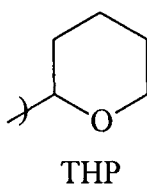
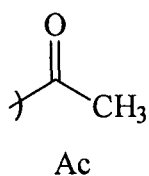
V.2.15. Preparação do 1-tetrahidropirani-oxi-deca-3-in-5Z-enila (16).....	52
V.2.16. Preparação do deca-3-in-5Z-en-1-ol (17)	54
V.2.17. Preparação do 1-tetrahidropirani-oxi-dodeca-3-in-5Z-enila (22)....	55
V.2.18. Preparação do dodeca-3-in-5Z-en-1-ol (23).....	56
V.2.19. Preparação do acetato do (3E,5Z) de dodecadienila (1)	57
V.2.20. Preparação do 1-iodo-4-butilol (25)	59
V.2.21. Preparação do eninol (23) via 1-iodo-4-butilol	59
VI. Referências Bibliográficas.....	61
VII. Espectros	66

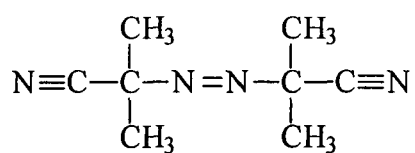
Lista de abreviaturas e fórmulas químicas:

Ac*	Acetil
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
AIBN*	2,2'-azo-bis (2-metil propanonitrila)
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
n-BuLi	n-Butil lítio
NaHCO ₃	Carbonato ácido de sódio (bicarbonato de sódio)
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CuCN	Cianeto de cobre
LiCl	Cloreto de lítio
CuBr.Me ₂ S	Complexo de dimetil sulfeto brometo de cobre
Diglima*	Dietilenoglicol metil éter
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
DHP*	Diidropirano
LDA*	Diisopropil amideto de lítio
i-Pr ₂ NH	Diisopropilamina
EtOH	Etanol
Et ₂ O	Éter etílico
HMPA*	Hexametilfosforamida
Bu ₃ SnH*	Hidreto de n-tributilestanho

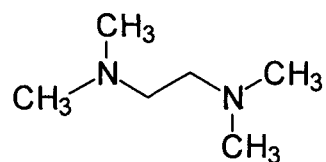
NaOH	Hidróxido de sódio
CuI	Iodeto de cobre
I ₂	Iodo
Bu ₃ SnOSnBu ₃	Óxido de tributil estanho
PPTS*	p-toluenossulfonato de piridínio
CCl ₄	Tetracloroeto de carbono
THF	Tetraidrofurano
THP*	Tetraidropirano
TMEDA*	Tetrametiletenodiamina
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sódio
PPh ₃	Trifenilfosfina
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
(C ₆ H ₅ CH=CHCOCH=CHC ₆ H ₅) ₃ Pd ₂	tri (dibenzilidenoacetona) dipaládio (0)

*Estruturas indicadas

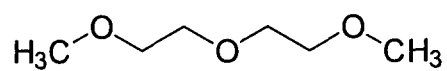




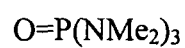
AIBN



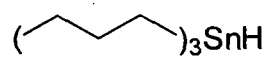
TMEDA



Diglima



HMPA

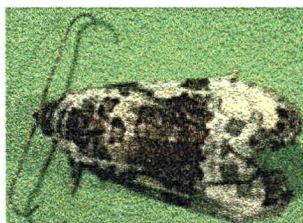


Hidreto de tri-n-butil estanho

Abstract:

This work describes a methodology for the synthesis of (E,Z) conjugated diene compounds based on the carbocupration of acetylene by non-functionalized lithium alkyl or magnesium dialkyl cuprates, followed by the coupling of the resulting Z alkenyl or dialkenyl cuprates with functionalized alkynyl iodides and the stereoselective reduction of the resulting enynes with lithium aluminum hydride.

A stereoselective synthesis of (3E,5Z)-dodecadienyl acetate was accomplished by using this approach. The mentioned compound is the sex pheromone of the leafroller moth *Bonagota cranaodes* (Lepidoptera: Tortricidae), the most important insect pest of apples in Southern Brazil (FIGURE 1).



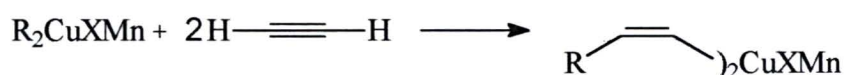
Bonagota cranaodes



3E, 5Z-dodecadienyl acetate

(FIGURE 1)

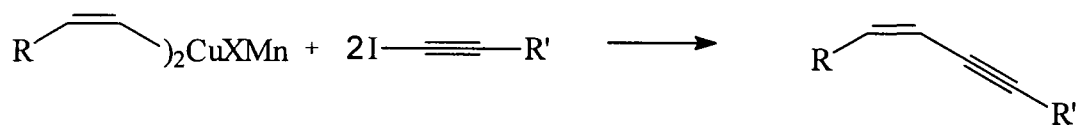
The Z configuration of the double bond was accomplished by the carbocupration of acetylene by non-functionalized lithium or magnesium alkyl cuprates (Scheme 1).



M = Li (n = 2), M = Mg (n = 1); R = Butyl, Hexyl

(Scheme 1)

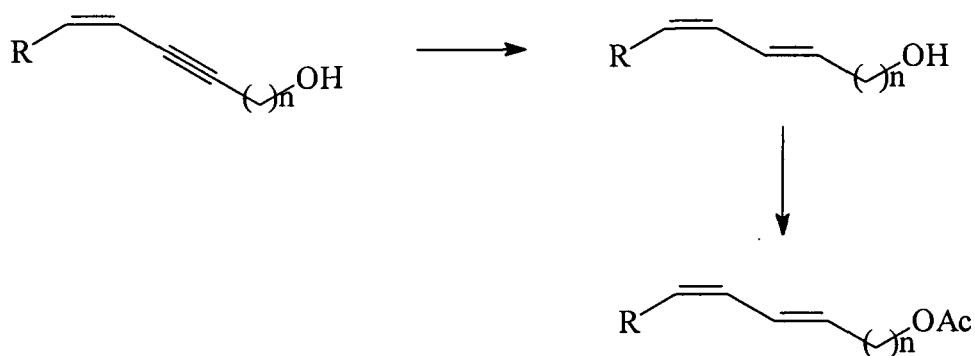
The coupling of the resulting *Z* alkenyl cuprates with functionalized alkynyl iodides provides the enyne with retention of the *Z* configuration (Scheme 2).



R = Butyl, Hexyl; R' = Butyl, CH_2OTHP , CH_2CH_2OTHP , CH_2CH_2OH

(Scheme 2)

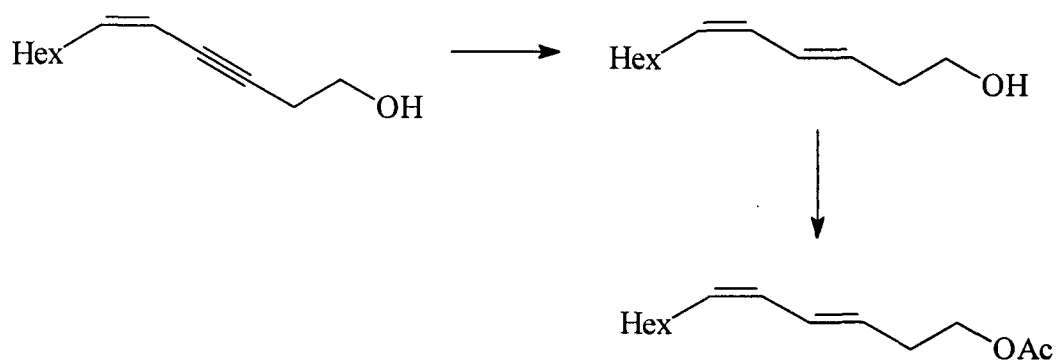
The stereoselective reduction of the alkynyl alcohols with lithium aluminum hydride, followed by acetylation afforded the respective dienic acetates (Scheme 3).



R = Butyl, Hexyl n = 1 and 2

(Scheme 3)

The synthesis of (3E,5Z)-dodecadienyl acetate was accomplished by using n-hexyl bromide and homopropargylic alcohol as starting material (Scheme 4).



Pheromone of the *Bonagota cranaodes*
(Scheme 4)

Resumo:

Este trabalho descreve a síntese estereosseletiva de dienos conjugados (E,Z) via alquilação de cupratos vinílicos, preparados a partir da adição de cupratos alquílicos ao acetileno. Os cupratos vinílicos preparados desta forma foram acoplados com iodetos alquínicos, gerando as eninas correspondentes, as quais foram submetidas à reação com hidreto de lítio e alumínio levando à formação dos dienos conjugados com total controle da estereoquímica das duplas ligações.

Empregando esta metodologia preparou-se o acetato de (3E,5Z)-dodecadienila, que é o feromônio sexual da mariposa *Bonagota cranaodes* (*Lepidoptera: Tortricidae*), principal praga da maçã no sul do Brasil (FIGURA 1).



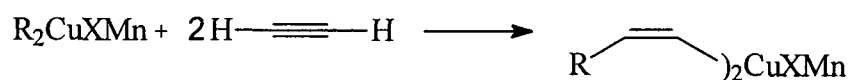
Bonagota cranaodes



Acetato de (3E, 5Z) dodecadienila

(FIGURA 1)

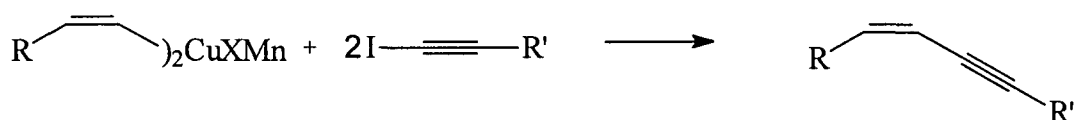
A dupla com estereoquímica (Z) foi obtida a partir da adição de cupratos alquílicos, de alquil lítio ou alquil magnésio, ao acetileno (Esquema 1), gerando assim cupratos vinílicos via adição “sin”.



M = Li (n = 2), M = Mg (n = 1); R = Butil, Hexil

(Esquema 1)

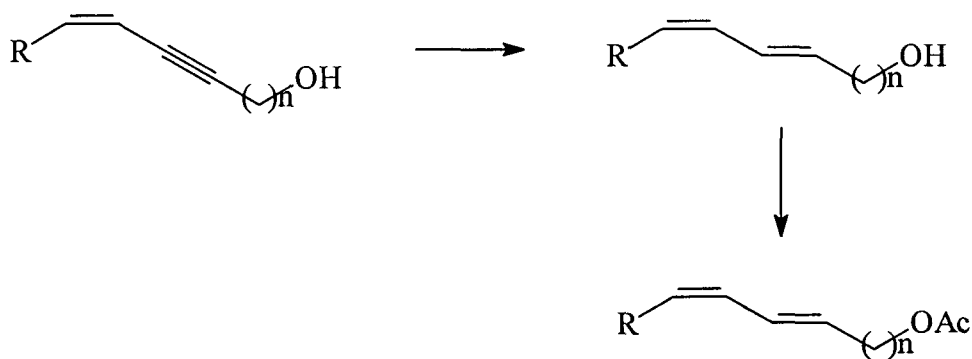
Estes cupratos vinílicos, adicionados exclusivamente em syn, foram alquilados com halo-alquinos, fornecendo as respectivas eninas (Esquema 2), com retenção da estereoquímica da dupla ligação.



R = Butil, hexil; R' = butil, CH₂OTHP, CH₂CH₂OTHP, CH₂CH₂OH

(Esquema 2)

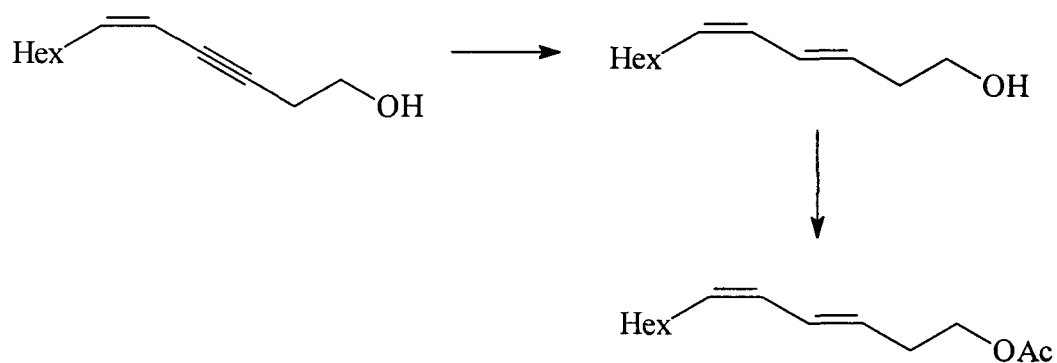
A redução dos alquenil álcoois formados, empregando LiAlH₄, forneceram os dienos com estereoquímica (E,Z) desejados, que posteriormente foram acetilados (Esquema 3).



R = Butil, Hexil n = 1 e 2

(Esquema 3)

No caso específico empregando brometo de n-hexila e o álcool homopropargílico foi possível a preparação do feromônio em questão (Esquema 4).



Feromônio da *Bonagota cranaodes*

(Esquema 4)

I.INTRODUÇÃO

I.1- ASPECTOS GERAIS:

I.1.1.-Equilíbrio ecológico

Todos os seres vivos têm necessidades básicas e, portanto, retiram da natureza os alimentos essenciais a sua subsistência. Enquanto a ação dos organismos, em geral, não destrói o equilíbrio ecológico, a atividade humana produz um grande impacto nos ecossistemas.

No século passado, economistas, sociólogos e geógrafos já denunciavam a degradação ambiental e o perigo que isso representava. Entretanto, somente após a Segunda Grande Guerra começaram a ser realmente questionadas as formas como o homem vem ocupando o espaço e as condições indispensáveis a sua própria sobrevivência.

No início do século passado, Malthus divulgou a tese segundo a qual a humanidade estaria caminhando para uma explosão demográfica¹ catastrófica, e a população se tornaria tão grande que não poderia ser alimentada. Na realidade, a previsão de Malthus não se concretizou, pois o crescimento da população não se deu no ritmo previsto e, por outro lado, a capacidade de produção agrícola aumentou muito.

Acompanhando o crescimento populacional, deve haver uma produção equivalente de alimento e uma distribuição mais equilibrada. Na batalha pela sobrevivência através do alimento, os insetos² são os maiores competidores do homem, sendo responsáveis pela destruição de aproximadamente 25% do alimento, entre a produção e o armazenamento.

No sul do Brasil existe uma espécie de inseto, ordem das Lepidopteras³ e família Tortricidae, responsável pela destruição de pomares de maçãs, hoje considerada a principal praga desta cultura.

I.1.2.-Lepidopteras (borboletas e mariposas)³

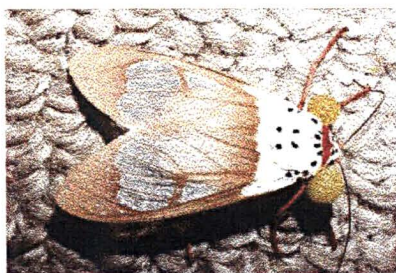
As borboletas e mariposas (Figura 2a) são insetos comuns e bem conhecidos por todos. São mais prontamente reconhecidos pelas escamas das asas, que saem como poeira em nossos dedos quando esses insetos são manuseados; a maior parte do corpo e das pernas estão também recobertos por escamas. A ordem Lepidoptera é a que apresenta o segundo maior número de espécies conhecidas (mais de 100.000). Seus espécimes podem ser encontrados quase em todos os lugares, freqüentemente em número considerável.



Borboleta: *Papilio zelicaon*
(Lepidoptera: Papilionidae)



Borboleta: *Ithomia near patilla*,
Costa Rica.



Mariposa: *Amerila crokeri*,
ARCTIIDAE



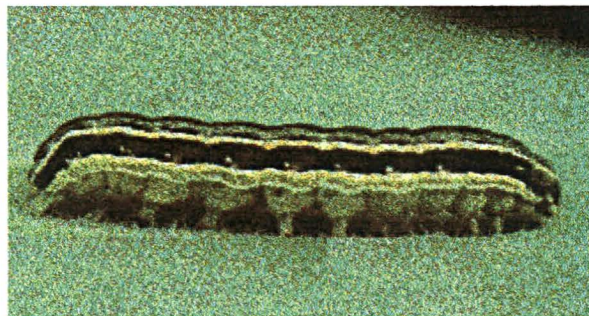
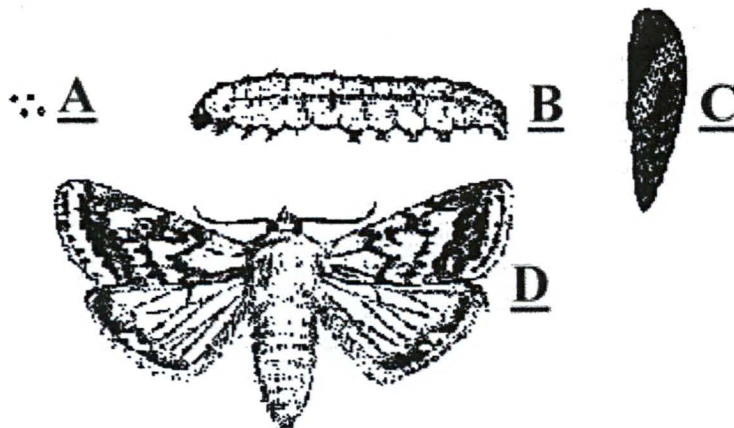
Mariposa: *Amerila crokeri*,
ARCTIIDAE

(Figura 2a: acima borboletas e abaixo mariposas)

As Lepidopteras têm considerável importância econômica, algumas vezes provocando a destruição de plantações inteiras, já que as larvas da maioria das espécies são fitófagas e muitas são sérias pragas de culturas diversificadas. Algumas Lepidopteras

se alimentam de tecidos variados, e outras de alimentos armazenados, como por exemplo, cereais. Em alguns casos beneficiam o homem, por exemplo, produzindo a seda natural.

Os membros desta ordem passam por metamorfose completa (ovo - larva - pupa - mariposa ou borboleta) e suas larvas são usualmente denominadas lagartas (FIGURA 2b).



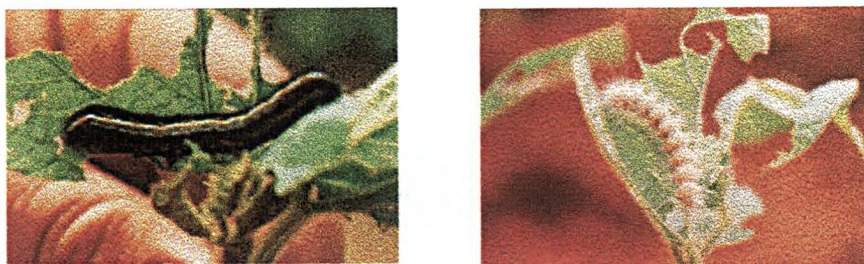
Foto

(FIGURA 2b: A- ovos; B- lagarta (foto) ou larva : C- pupa e D- mariposa)

Muitas larvas das Lepidopteras possuem uma aparência feroz ou grotesca, e algumas pessoas sentem medo delas, mas a grande maioria é inofensiva quando manuseada.

A maioria das larvas de borboletas e mariposas se alimentam de plantas, mas a maneira de se alimentar difere de espécie para espécie. As larvas maiores geralmente comem a borda da folha e consomem tudo, exceto as grandes nervuras (FIGURA 2c); as larvas menores deixam apenas o esqueleto da folha, ou nela cavam

pequenos buracos. Muitas larvas vivem dentro das folhas (bicho mineiro), onde fazem galerias que podem ser lineares, sinuosas, ou em forma de mancha. Algumas são formadoras de tumores (galhas), e outras perfuram frutos.



(FIGURA 2c)

As larvas das Lepidopteras apresentam glândulas de seda bem desenvolvidas, que são glândulas salivares modificadas que se abrem no lábio inferior. Muitas larvas utilizam essa seda para fazer casulos, e outras para abrigos. As enroladoras ou dobradoras de folhas enrolam ou dobram a folha e amarram estas folhas com seda; outras larvas amarram algumas folhas uma às outras; em ambos os casos se alimentam dentro do abrigo assim formado.

A formação de pupas ocorre de várias maneiras. Muitas larvas constroem um casulo elaborado e dentro dele se transformam em pupa; outras constroem casulos muito simples, e outras, ainda, nunca os constroem. Muitas larvas transformam-se em pupas em certos tipos de lugares abrigados. As pupas são usualmente do tipo obecto, com os apêndices firmemente aderidos ao corpo; as pupas de mariposas são usualmente marrons e relativamente lisas, enquanto que as pupas das borboletas têm coloração variada e frequentemente apresentam tubérculos ou ornamentações. A maioria das borboletas não contrói casulo, e suas pupas são frequentemente denominadas crisálidas.

A ordem Lepidoptera é dividida em duas sub-ordens, *Rhopalócera* e *Hetórocera*. Os indivíduos da sub-ordem *Rhopalócera*, ou borboletas, têm antenas com as extremidades apicais dilatadas, não possuem frênulo, são geralmente de corpo pequeno, e voam durante o dia; os da sub-ordem *Hetórocera*, ou mariposas, apresentam

antenas de vários tipos (usualmente não dilatadas no ápice), freqüentemente tem frênilo, são geralmente de corpo volumoso, e voam durante à noite.

Dentro da ordem das Lepidopteras se inclui a família **Tortricidae**. Os insetos da família Tortricidae são pequenas mariposas geralmente cinzentas ou pardas, com manchas de outras cores; apresentam as asas anteriores truncadas no ápice; quando em repouso as asas são dobradas sobre o corpo como um telhado (FIGURA 2d). As larvas têm hábitos variados. Muitas espécies são enroladoras, outras dilaceradoras de folhas. Elas podem encrisalidar-se nesses ninhos de folhas ou tecer casulos entre detritos ou sob troncos. Os adultos geralmente diferem dos da família precedente pela ausência da longa franja de sedas na nervura cubital da asa posterior.



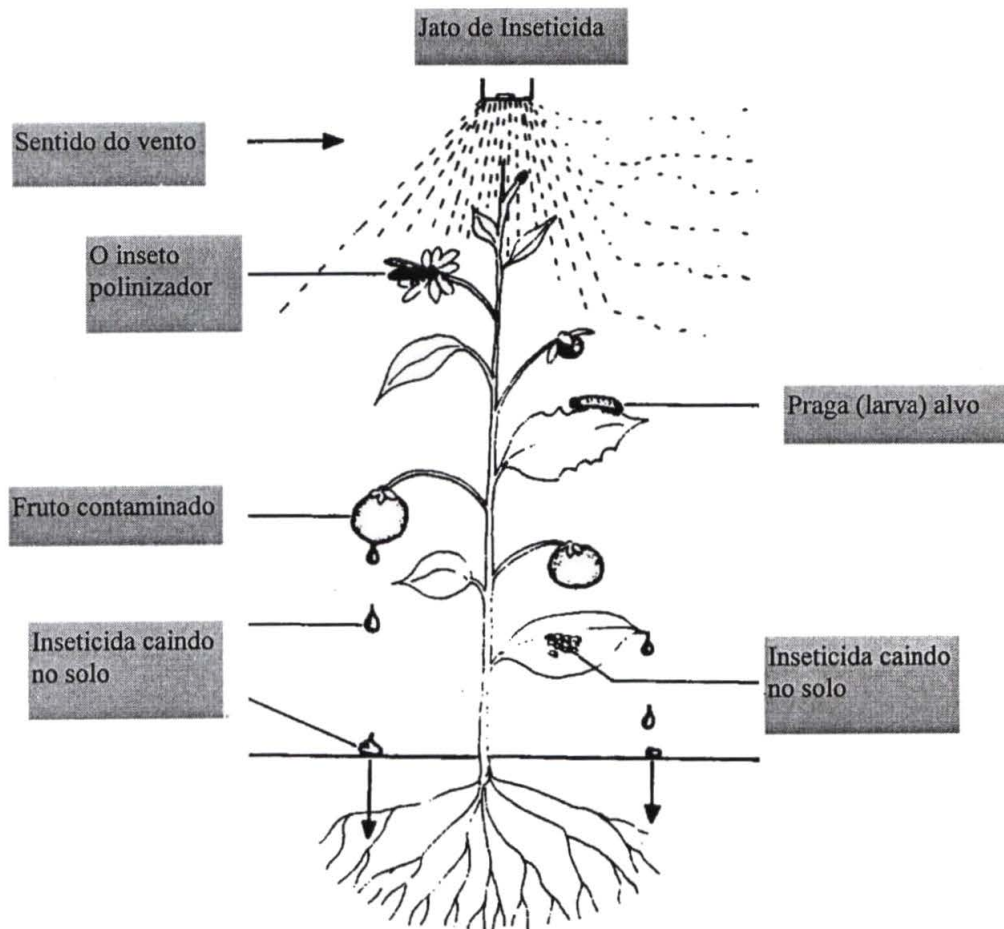
(FIGURA 2d)

I.1.3.-Controle de pragas^{4,5}

I.1.3.1- Agrotóxicos

Contra estes pequenos, porém numerosos competidores, os insetos, o homem tem recorrido principalmente ao uso de agrotóxicos tradicionais, que são usados para proteger as culturas contra as pragas. Inseticidas, herbicidas e fungicidas, tais como os organofosforados e os organoclorados, que não são específicos, têm sido empregado amplamente causando sérios danos a todo o ecossistema. Os agrotóxicos pulverizados nas lavouras (FIGURA 3) não atuam somente contra a praga alvo, atingindo diretamente o agricultor, o inseto polinizador, o fruto que será consumido pelo homem e por último acumulando-se no solo. No solo, são arrastados pela chuva até os rios e mares,

contaminando e matando peixes, crustáceos, moluscos, etc. No homem, podem ser progressivamente acumulados no organismo, especialmente nos tecidos gordurosos, e são altamente tóxicos, causando lesões renais, hepáticas e nervosas, além de serem cancerígenos⁶.



(FIGURA 3)

A importância da preservação do nosso ecossistema contra pressões externas, tem levado pesquisadores de várias áreas a estudar formas alternativas para o combate de pragas na agricultura.

I.1.3.2.-Manejo Integrado de Pragas

Tendo em vista que o combate às pragas pela metodologia tradicional tem se mostrado danosa ao ecossistema e muitas vezes levando a produtos de qualidade inferior, tem-se procurado medidas fitossanitárias que sejam eficientes e seguras para tal propósito. Neste sentido o emprego do controle biológico pela manipulação do comportamento dos insetos com o uso de feromônios e cairomônios sintéticos, tem-se apresentado como uma alternativa⁷.

I.1.3.3.-Feromônio

Feromônios⁸ são substâncias produzidas por um determinado organismo e que irá estimular uma resposta pré-determinada num indivíduo da mesma espécie, como atração sexual (mariposa), marcação de trilha (formigas), alarme (abelhas), entre outros.

De um modo geral, nas Lepidopteras, os feromônios são produzidos em glândulas situadas nos dois últimos segmentos abdominais. O conteúdo dessas glândulas é despreendido, evertendo-as e expondo-as ao ar (Figura 4). As fêmeas de insetos, geralmente, emitem feromônios que quando carregados pelo vento, formam uma trilha de odor extremamente diluída que pode ser interceptada pelos machos. Essa trilha intermedia o encontro entre os adultos de sexos opostos para o acasalamento. Machos se deslocam contra o vento, seguindo a trilha até encontrarem a origem do odor, ou seja, a fêmea.



(Figura 4)

O estudo de feromônios tem sido muito útil principalmente como um meio de combater pragas agrícolas através de métodos biodegradáveis e específicos. O controle pode ser feito através do uso de armadilhas nas quais o feromônio foi aplicado, sendo o inseto atraído e capturado, podendo ser morto ou esterilizado e devolvido ao seu habitat.

Os feromônios sexuais são os mais empregados para o controle de pragas porque geralmente apresentam melhores resultados na captura de insetos.

O uso de feromônio para o manejo de pragas tem várias vantagens, entre as quais destacam-se:

a- O feromônio tem caráter espécie específico e isso faz com que a medida de controle afete somente a espécie praga alvo e não os seus inimigos naturais, ou os inimigos naturais de outros herbívoros simpátricos.

b- O feromônio não é tóxico, não prejudica a saúde do lavoureiro ou do consumidor, bem como não interfere de maneira direta na dinâmica populacional de outros organismos não alvo;

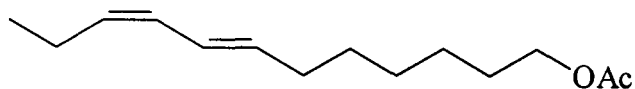
c- O feromônio pode ser utilizado para controlar ou fazer levantamentos de pragas mesmo quando a densidade populacional é extremamente baixa.

Normalmente se o equilíbrio ecológico do ambiente e o custo da poluição ambiental são levados em conta, feromônios são mais baratos que a maioria dos inseticidas presentes no mercado⁸.

Atualmente feromônios de mais de mil espécies de insetos foram identificados, mais de 250 espécies podem ser monitoradas com iscas feromonais disponíveis comercialmente, mas somente cerca de vinte espécies tem feromônio sintético registrado para o uso no controle de pragas, com eficácia comprovada para cerca de uma dúzia de espécies⁹.

I.1.3.4.-Propriedades e características dos feromônios das Lepidopteras

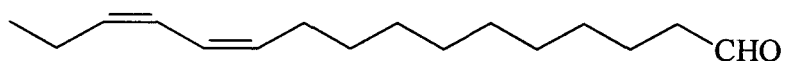
A complexidade estrutural de feromônios sexuais varia grandemente, sendo que os das Lepidopteras são, via de regra, cadeias carbônicas longas funcionalizadas (álcool, acetato e aldeído), contendo insaturações ou sistemas de duplas conjugadas. Estes dienos podem ser do tipo E-E e Z-Z, sendo mais frequentes as configurações E-Z e Z-E¹⁰ (FIGURA 5). Abaixo são ilustradas algumas estruturas de feromônios das Lepidopteras.



(7E-9Z)-Acetato de dodecadienila

(*Lobesia botrana*)

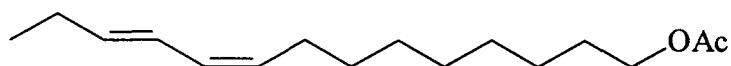
Feromônio da mariposa da praga da uva videira Européia



(11Z-13Z)-hexadecadien-1-al

(*Amyelois transsitella*)

Feromônio do verme da laranja



(9Z-11E)-Acetato de tetradecadienila

Spodoptera littoralis

Feromônio da lagarta da folha do algodão



(5Z-7E)-dodecadien-1-ol

(*Malascoma disstria*)

Feromônio da lagarta da floresta tenda

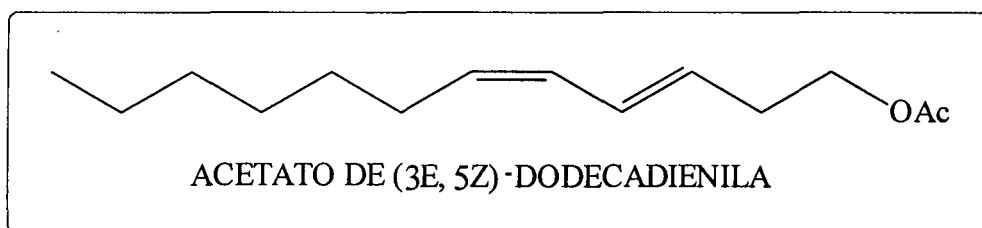
(FIGURA 5)

A atividade biológica apresentada pelos feromônios está diretamente relacionada com a estereoquímica existente nas estruturas destes compostos. Faz-se necessário que qualquer rota sintética utilizada na preparação de feromônios garanta a estereoquímica desejada.

I.2-O INSETO ESTUDADO E SEU FEROMÔNIO:

A mariposa *Bonagota cranaodes* (Lepidoptera: Tortricidae), anteriormente denominada *Phtheochroa cranaodes*, é, economicamente, a mais importante praga que ataca plantações de maçã no sul do país.

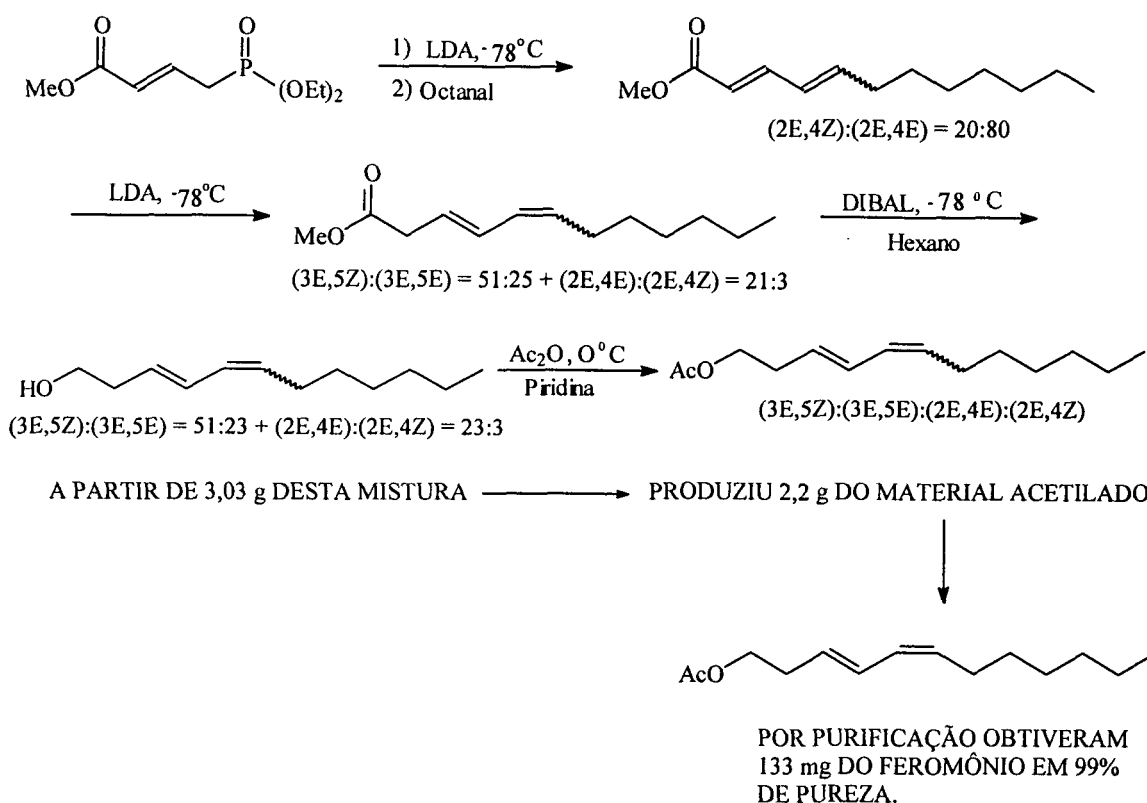
Testes em laboratório e no campo mostraram que as fêmeas da mariposa *Bonagota cranaodes* (Lepidoptera: Tortricidae) emite um feromônio sexual que atrai machos da mesma espécie para a copulação¹¹. Após estudos analíticos e eletrofisiológicos este feromônio foi identificado¹² como sendo o acetato do (3E,5Z)-dodecadienila (FIGURA 6).



(FIGURA 6)

Esta substância foi testada em pomares de maçãs na cidade de Vacaria no Rio Grande do Sul. A utilização de armadilhas com 100 µg desta substância pura atraíram um número igual de machos comparado com armadilhas com fêmeas vivas (1264 a 1317 machos).

A única síntese desta substância, até o momento descrita na literatura, foi publicada em 1996¹³. A metodologia empregada (Esquema 5) produziu uma mistura dos isômeros (3E,5Z) : (2E,4Z) : (3E,5E) : (2E,4E) numa proporção de 51:3:23:23, respectivamente, determinada por cromatografia gasosa. A partir de 3,03 g desta mistura os autores obtiveram apenas 133 mg do acetato de (3E,5Z)-dodecadienila puro.



(Esquema 5)

Os feromônios das Lepidopteras são, normalmente, mais simples quando comparados com os de outras ordens, tendo, na maioria das vezes, duplas conjugadas, alternadas ou isoladas. A seguir será abordado uma das principais metodologias para a obtenção de compostos com duplas de estereoquímica Z, que se constitui na adição de cupratos a compostos alquínicos.

I.3.-MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE DUPLAS CONJUGADAS.

I.3.1.Introdução

Atualmente compostos organometálicos, principalmente os organocobre, são amplamente empregados em reações de adição a alquinos¹⁴⁻¹⁷ para formação de

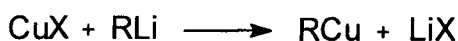
olefinas com alta estereosseletividade, tendo como vantagem adicional uma elevada quimiosseletividade.

Estes reagentes organocobre podem ser preparados pela transmetalção de um reagente organometálico, com um sal de cobre. Vários sais de cobre podem ser usados para este propósito, usualmente os mais comuns são CuI, CuBr, SMe_2 e CuCN. Os solventes mais utilizados para a preparação e reação de reagentes organocobre, Rcu, e cupratos, $\text{Li}(\text{CuR}_2)$, são éter etílico, tetrahidrofurano e dimetil sulfeto.

I.3.2.Reagentes organocobre

Estes reagentes organocobre são divididos em:

Monoorganocobre: são usualmente preparados de haletos de cobre (I) com um equivalente de RMgX ou RLi ¹⁸.



Homocuprato: são usualmente preparados com dois equivalentes de RMgX ou RLi para um equivalente do sal de cobre (I), formando os reagentes organocobre, R_2CuLi ou R_2CuMgX . Em geral, eles apresentam maior nucleofilicidade e estabilidade, comparada com os monoorganocobre, e, de maneira geral, conduzem à transformações mais reprodutíveis.

$\text{Li}[\text{CuR}_2]$ cupratos de Gilman

$\text{Li}_2[\text{CuR}_3]$, $\text{Li}[\text{Cu}_2\text{R}_3]$, $\text{Li}[\text{Cu}_3\text{R}_5]$

Heterocupratos: usualmente os organocobre do tipo $\text{RCu}(\text{Z})\text{M}$, incluindo $\text{Z}=\text{CN}$, são também eficientes em termos de transferências de seus grupamentos R, embora eles sejam usualmente menos reativos do que os homocupratos¹⁹⁻²⁶.

$\text{Li}[\text{CuR}(\text{CN})]$ cianocupratos de baixa ordem

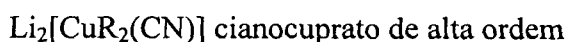
$\text{Li}[\text{CuR}(\text{OR}')]$ alcoxicupratos

$\text{Li}[\text{CuR}(\text{SR}')]$ tiolatocupratos

$\text{Li}[\text{CuR}(\text{NR}'_2)]$ aminocupratos

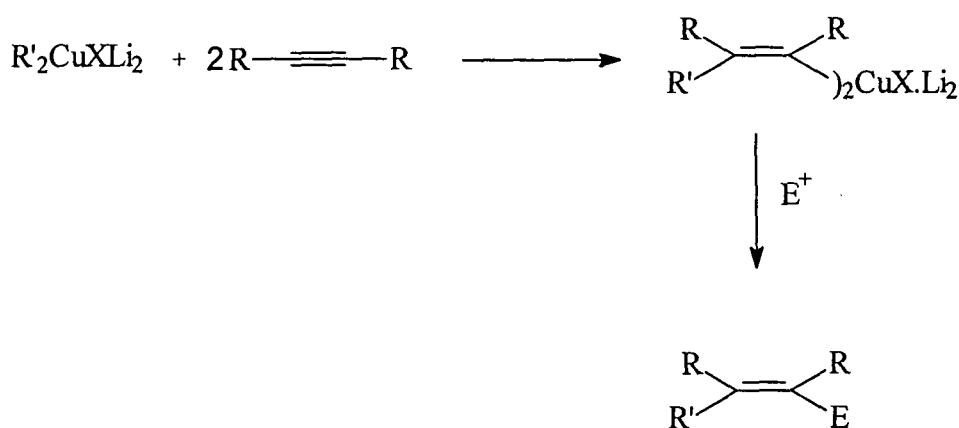
$\text{Li}[\text{CuR}(\text{PR}'_3)]$ fosfitocupratos

Heterocupratos de alta ordem: particularmente os cianocupratos, têm provado ser reagentes sintéticos extremamente versáteis²⁷⁻³⁴. Eles são formados facilmente (usualmente $\text{CuCN} + 2\text{RLi}$, embora CuSCN possa também ser empregado) e combina a estabilidade de heterocupratos com a reatividade de homocupratos. O emprego de CuCN apresenta a vantagem de ser barato, não higroscópico, não fotossensível e mais difícil de ser oxidado, comparado com haletos de cobre.



Em geral, somente um dos dois grupos R de um cuprato de estequiometria $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ pode ser transferido para um substrato. Cupratos mistos do tipo $\text{Li}[\text{CuR}_t\text{R}_r]$ têm sido usadas, onde R_t é um ligante facilmente transferível e R_r é um ligante não transferível (ligante “dummy”)

Estes reagentes podem ser adicionados à tripla ligação de vários alquinos, gerando novas espécies organometálicas, que podem ser rapidamente transformadas e, assim, gerar olefinas substituídas com total controle da estereoquímica das duplas ligações (Esquema 3).



(Esquema 3)

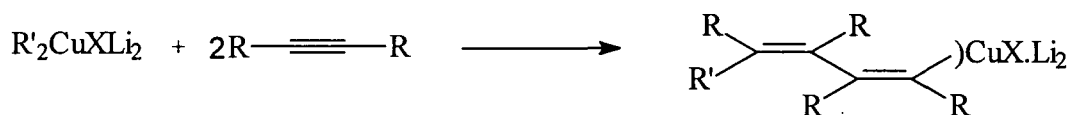
I.3.3.Características dos reagentes organocobre

Alguns fatores devem ser considerados na estratégia sintética de formação de alquinos ou compostos poli-insaturados empregando esta metodologia:

1. **O tipo de adição:** estes reagentes organocobre (cupratos) são adicionados exclusivamente de forma “sin”.

2. **Adição:** usualmente a direção de adição é consistente com a polaridade da tripla ligação, embora muitos fatores possam modificar esta aproximação, assim como o efeito estérico e complexação com grupos funcionais do alquino.

3. **Poliadições:** as espécies alquenilmetálicas geradas podem ser reativas e competir com o primeiro reagente organometálico no processo de adição, conduzindo à polimerização em alguns casos (Esquema 4):



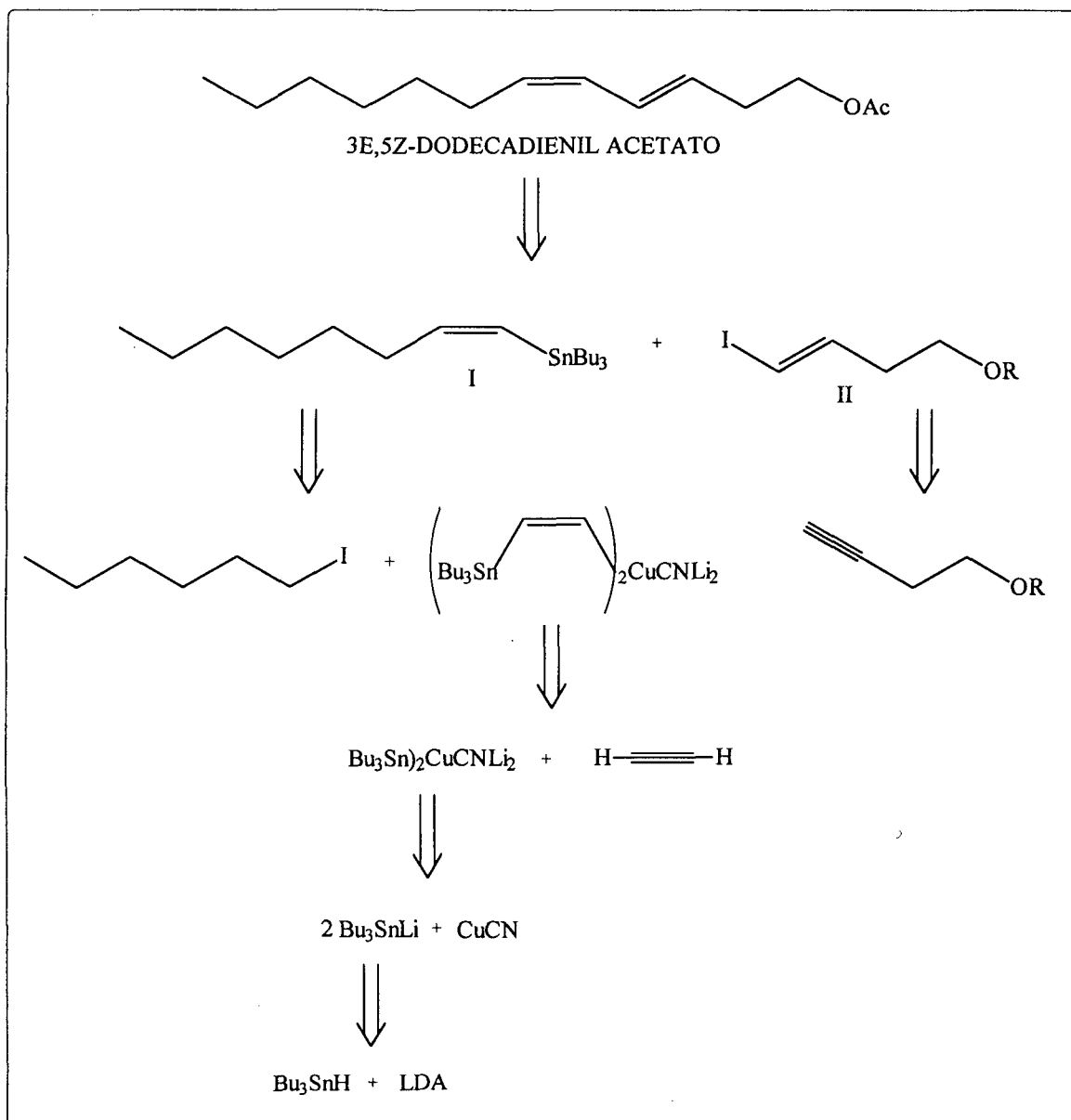
(Esquema 4)

4. **A estabilidade térmica do reagente alquenilmetálico:** a reação de adição pode necessitar de uma temperatura em que a nova espécie alquenilmetálica não é estável, levando à decomposição do reagente.

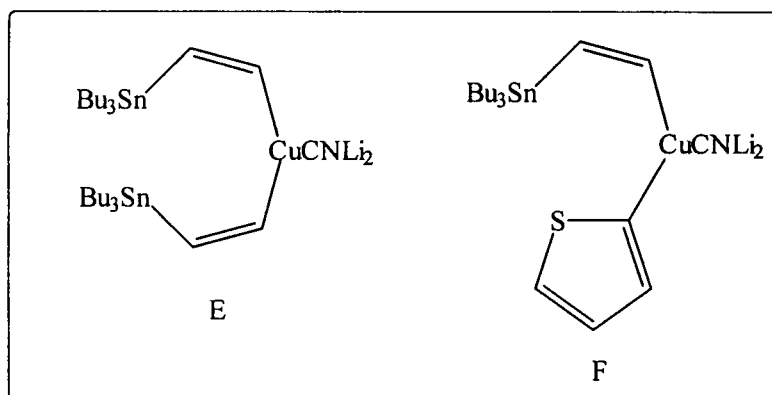
5. **Condições de reação:** mudanças de temperatura, solvente ou agente complexante, aos quais os reagentes organometálicos são muito sensíveis, podem modificar totalmente o curso da reação.

II- PROPOSTA RETROSSINTÉTICA:

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologias sintéticas visando a obtenção do acetato de (3E,5Z)-dodecadienila, com total controle diastereoisomérico. A primeira rota retrosintética proposta está ilustrada na FIGURA 7.



Os cupratos de alta ordem³⁵⁻³⁸ do tipo E ou F (FIGURA 8), de fácil preparação, reagindo com o iodeto de hexila deveriam fornecer em apenas uma etapa o composto I com a estereoquímica desejada (Z).



(FIGURA 8)

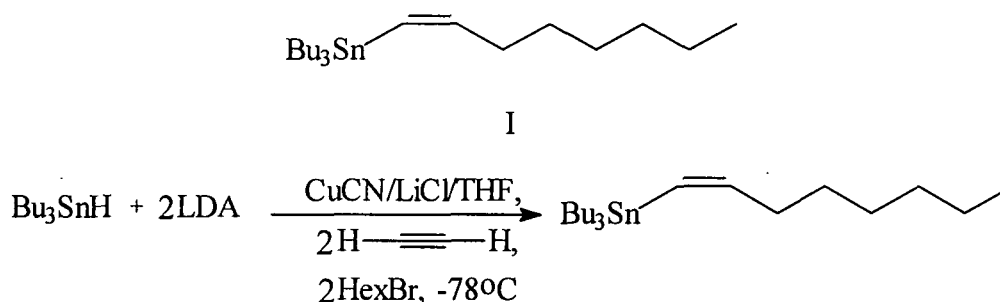
A obtenção do E-iodeto vinílico II, a partir da reação do álcool homopropargílico com hidreto de tri-n-butilestanho sob catálise com 2,2'-azobis-2-metil propanonitrila (AIBN), seguida da reação com iodo molecular em diclorometano, ocorre com alta diastereoseletividade e em bons rendimentos.

Finalmente o acoplamento entre os compostos I e II seria realizado sob catálise com complexo de paládio (0), tendo como base as reações de acoplamento de viniltriflato com organoestanas.

III- RESULTADOS E DISCUSSÕES

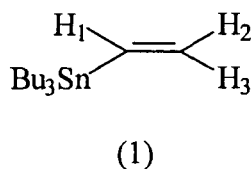
III.1. - PREPARACÃO DO FRAGMENTO I

No intuito de testar as condições reacionais para preparar o composto I, estudou-se a adição de estân timer cupratos de alta ordem³⁹⁻⁴⁶ ao acetileno. Tais cupratos foram preparados a partir da reação de LDA com Bu₃SnH, seguida da adição de cianeto de cobre (Esquema 6).



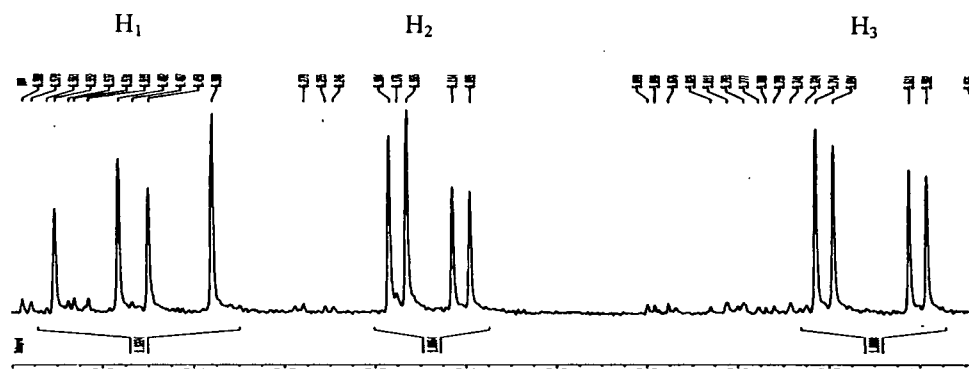
(Esquema 6)

Após várias tentativas, verificou-se que o estân timer cuprato inicialmente formado adicionava-se ao acetileno, porém o vinil cuprato resultante desta adição não era capturado pelo eletrófilo, no caso o brometo de hexila ou tosilato de hexila, levando sempre à obtenção da vinil estanana (1).



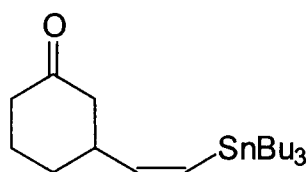
O espectro de RMN ¹H mostrado abaixo, comprova a formação do composto (1) (FIGURA 9). O hidrogênio H₁ é observado em 6,7 ppm e acopla com os hidrogênios H₂ e H₃ com J_{H₁H₂}= 14.00 Hz e J_{H₁H₃}= 20.60 Hz. O hidrogênio H₂ é

observado em 6,13 ppm e acopla com os hidrogênios H_1 e H_3 com $J_{H_2H_1} = 14,00$ Hz e $J_{H_2H_3} = 3,80$ Hz. O hidrogênio H_3 é observado em 5,65 ppm e acopla com os hidrogênios H_1 e H_2 com $J_{H_3H_1} = 20,60$ Hz e $J_{H_3H_2} = 3,80$ Hz.



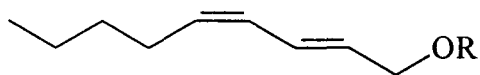
(FIGURA 9)

Testou-se também esta reação utilizando-se como eletrófilo a cicloexenona, reação já descrita na literatura⁴⁷, novamente confirmando a adição do estanil cuprato ao acetileno, uma vez que obteve-se como produto o composto abaixo.



Diante destes resultados optou-se pela utilização de cupratos de baixa ordem⁴⁸⁻⁵⁰, amplamente relatados na literatura, para obtenção de iodetos vinílicos do tipo Ia (FIGURA 10).

Nesta etapa do trabalho empregou-se n-butil lítio na preparação do cuprato de baixa ordem que levaria à obtenção do composto Ia enquanto que a vinil estana IIa, seria obtida a partir da reação do $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ com álcool propargílico. Desta forma o composto modelo (II) foi definido como molécula alvo.



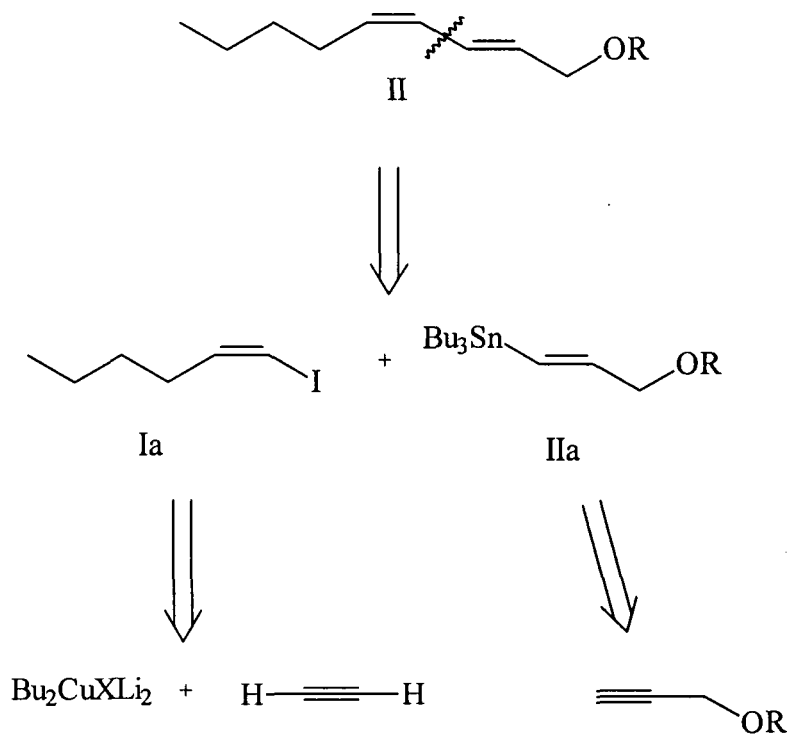
II

ACETATO DE (2E,4Z)-NONADIENILA

R = Ac

III.2.PROPOSTA RETROSSINTÉTICA DO COMPOSTO MODELO II

A rota retrossintética proposta para obtenção do acetato de (2E,4Z) -nonadienila está descrita abaixo (FIGURA 10).

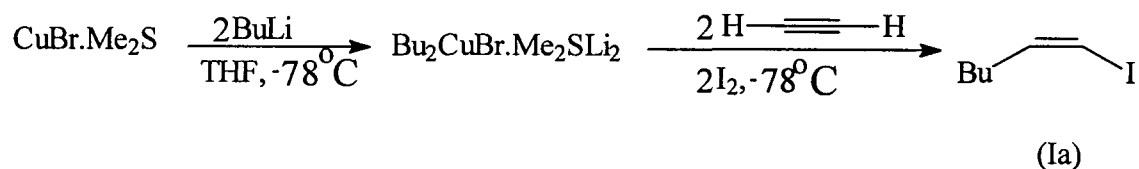


R = H, THP, Ac

(FIGURA 10)

III.3. PREPARAÇÃO DO FRAGMENTO Ia

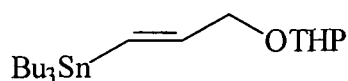
Preparou-se o fragmento Ia, iodeto vinílico, como mostrado abaixo.



(Esquema 7)

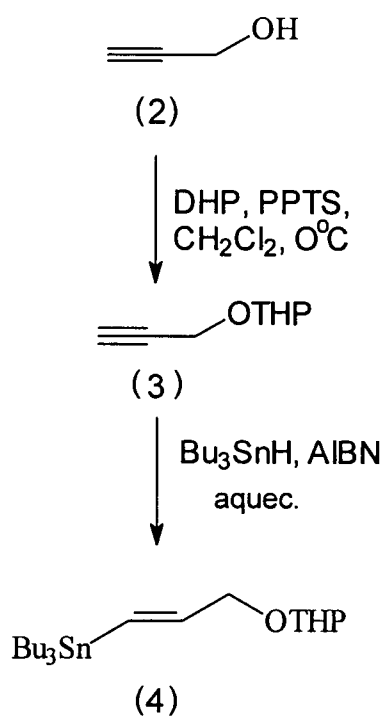
O iodeto vinílico (Ia) formado mostrou ser de difícil purificação, por ser um composto apolar. Tentativas de purificá-lo via coluna cromatográfica não foram bem sucedidas, sendo utilizado na etapa de acoplamento com o fragmento IIa como uma mistura.

III.4. - PREPARAÇÃO DO FRAGMENTO IIa



IIa

Para a preparação do fragmento IIa, utilizou-se a metodologia inicialmente proposta, a partir do álcool propargílico (2). Este álcool foi protegido com DHP (3) e submetido à reação com hidreto de tributil estanho⁵¹⁻⁵⁴, catalizada com AIBN sob refluxo, levando à obtenção do composto (4), em 90% de rendimento, (Esquema 8).

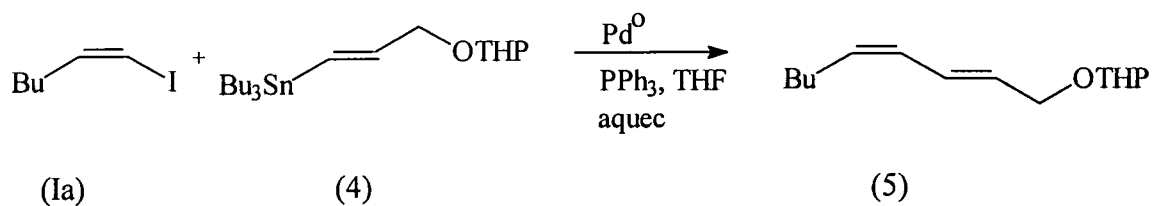


(Esquema 8)

III.5. - ESTUDO DO ACOPLAMENTO ENTRE OS FRAGMENTOS Ia e IIa.

O acoplamento do iodeto vinílico (Ia) com a vinil estanana (4) foi testada utilizando-se complexo de paládio [tri-(dibenzilidenoacetona)-dipaládio (0)]⁵⁵⁻⁵⁷ como catalizador e sob refluxo em THF, no intuito de obter-se o composto (5) (Esquema 9).

Os vários produtos obtidos foram de difícil purificação, o que não permitiu a identificação dos mesmos.

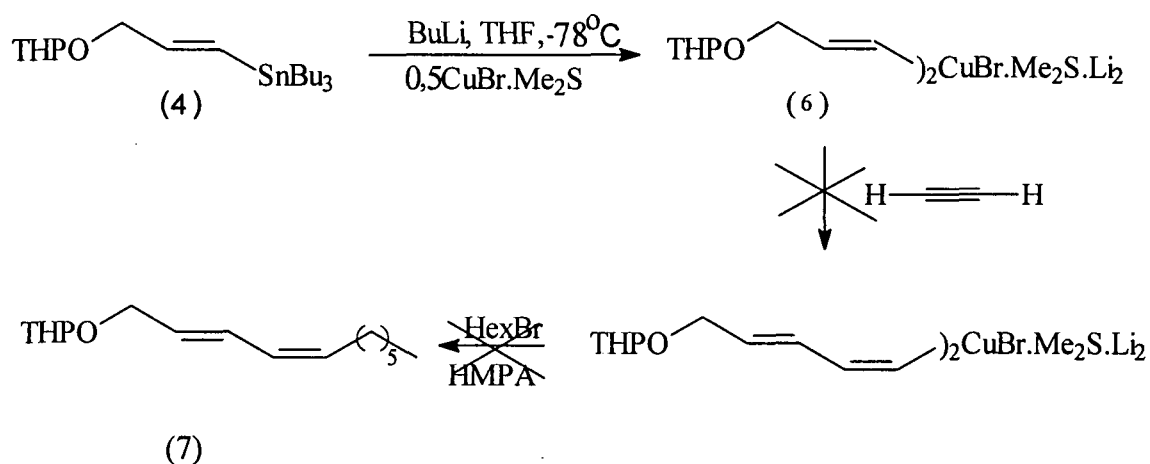


Produto não confirmado

(Esquema 9)

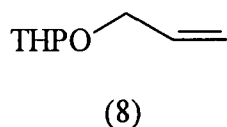
III.6. - APLICAÇÃO DE CUPRATOS VINÍLICOS NA PREPARAÇÃO DE DIENOS.

Paralelamente, aos testes em desenvolvimentos apresentados até então, iniciou-se o estudo da adição de vinil cupratos-E (6) ao acetileno, seguida da captura com haletos de alquila (RX), visando a obtenção do dieno (7) desejado. Para isso, utilizou-se a vinil estanana (4) como material de partida na preparação do cuprato vinílico (6) e brometo de hexila como agente alquilante, como mostrado no Esquema 10.



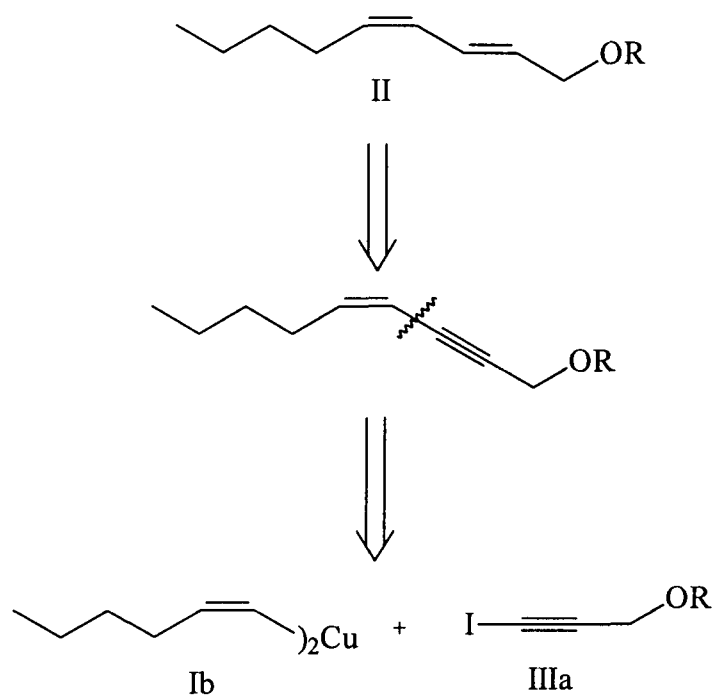
(Esquema 10)

Obteve-se uma mistura de produtos, sendo que o produto majoritário, pelos dados disponíveis, aparenta ser o produto (8), apesar deste composto não ter sido purificado e totalmente caracterizado.



III.7. - ADIÇÃO DE VINIL CUPRATOS A HALO-ALQUINOS.

Uma metodologia alternativa para a produção destes dienos é a preparação de eninas, seguida da redução estereosseletiva da tripla ligação, como mostrado na retrossíntese (FIGURA 11).

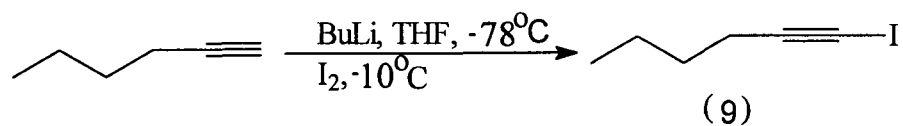


R = H, THP, Ac.

(FIGURA 11)

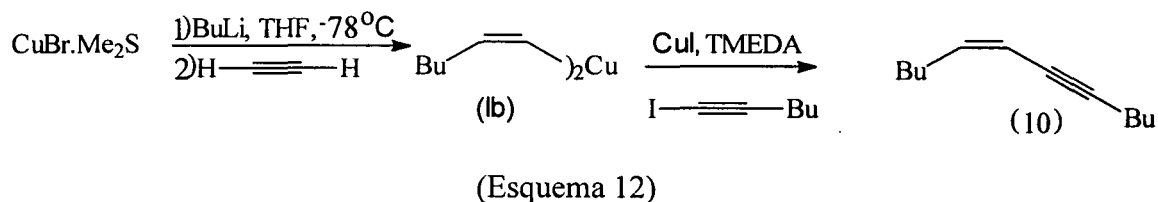
III.7.1.UTILIZAÇÃO DE HALO-ALQUINOS NÃO FUNCIONALIZADOS

Para se testar a metodologia proposta, inicialmente preparou-se o haloalquino (9) pela abstração do hidrogênio do hexino com butil lítio, seguido da captura do ânion gerado, com iodo molecular, em 93% de rendimento⁵⁸ (Esquema 11).

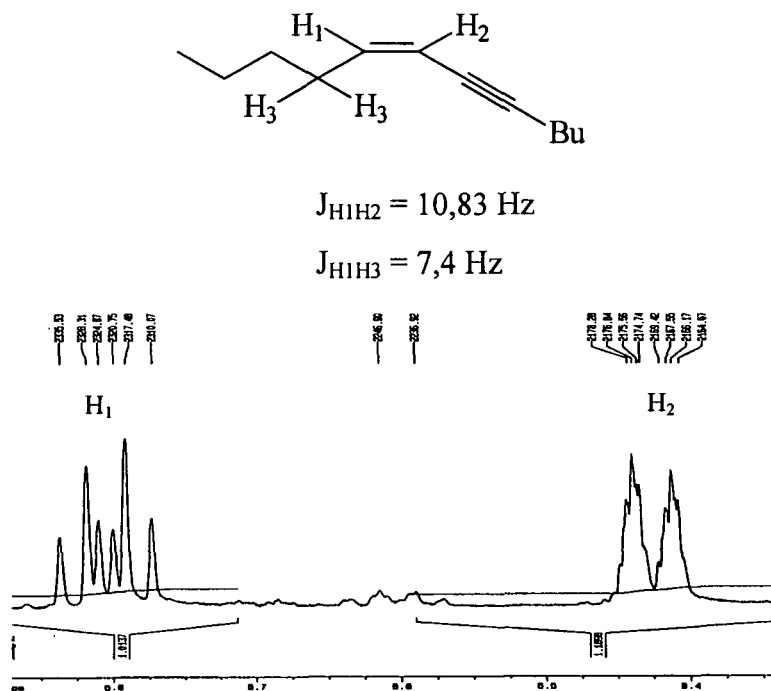


(Esquema 11)

Este halo-alquino foi submetido à reação de acoplamento com vinil cuprato Z (Ib) para obtenção da enina (10), como modelo, para verificar a viabilidade da reação e a estereoquímica da enina⁵⁹. Utilizando-se TMEDA como agente complexante e mais um equivalente de CuI para aumentar a nucleofilicidade do organocobre, obteve-se a enina (10) numa mistura com mais um composto, em 81% de rendimento (Esquema 12).



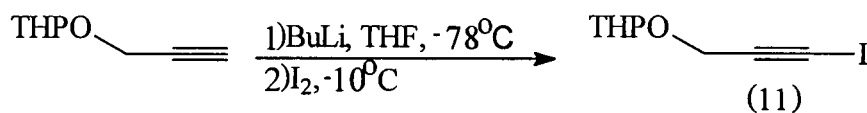
A estereoquímica da dupla ligação na enina foi determinada por RMN ¹H (figura 12). As constantes de acoplamento entre os hidrogênios H₁ e H₂ estão listadas abaixo. O hidrogênio H₁ é observado em 5.8 ppm e acopla com os hidrogênios H₂ e H₃, formando um duplo triplete. O hidrogênio H₂ é observado em 5,42 ppm e acopla com o hidrogênio H₁, com a mesma constante.



(FIGURA 12)

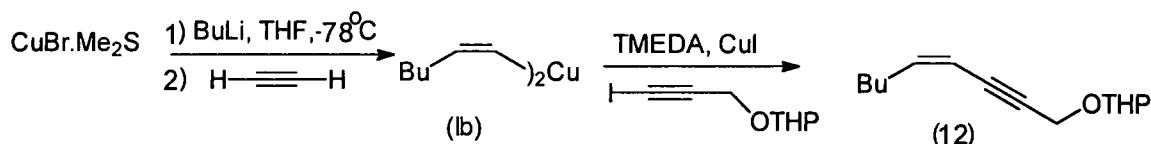
III.7.2. UTILIZAÇÃO DE HALO-ALQUINOS FUNCIONALIZADOS (FRAGMENTO IIIa)

Diante do resultado obtido na formação da enina (10), com bom rendimento, preparou-se o halo-alquino funcionalizado (11) em 89% de rendimento, a partir do álcool propargílico protegido (3) seguindo a mesma metodologia (Esquema 13).



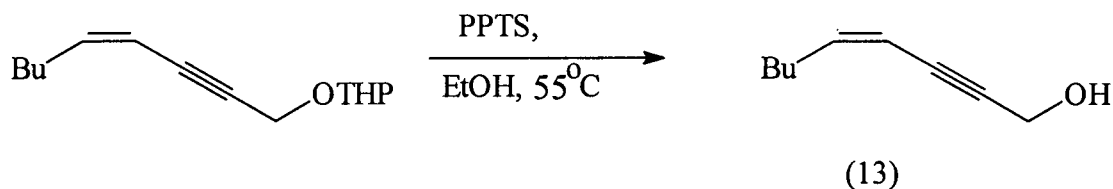
(Esquema 13)

Este halo-alquino (11) foi submetido à reação com o cuprato vinílico Z (Ib) levando à formação da enina (12) em 74% de rendimento, esquema abaixo.



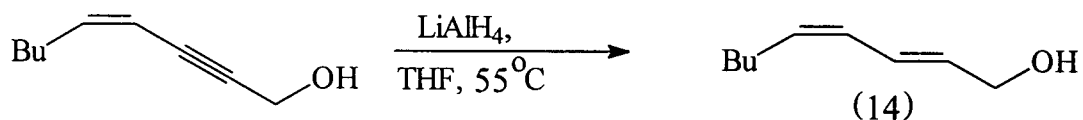
III.8. HIDRÓLISE, REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DO COMPOSTO (12)

O composto (12) foi hidrolisado utilizando-se PPTS e etanol^{60,61}, obtendo-se o eninol (13) em 97% de rendimento (Esquema 14).



(Esquema 14)

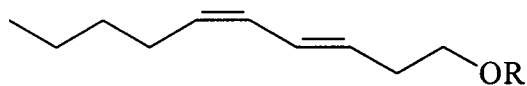
O composto (13) foi submetido à redução estereosseletiva da tripla ligação, empregando hidreto de lítio e alumínio em THF^{62,63} levando ao dienol (14) (Esquema 15).



(Esquema 15)

O composto (14) foi inicialmente analisado por RMN ^1H de 80 MHz. A mesma amostra foi enviada para análise de RMN ^1H e ^{13}C , em equipamento de maior potência, diluída em clorofórmio deuterado, e a partir destas novas análises pode-se verificar que as duplas ligações haviam sofrido isomerização. Dificultando neste momento a confirmação da estereoquímica das duplas no composto modelo (II). Os dados de RMN ^1H de 80 MHz inicialmente obtidos apresentaram o mesmo padrão de acoplamento, na região dos hidrogênios de dupla ligação, posteriormente verificado e confirmado para o acetato de 3E,5Z-dodecadienila (1). Desta forma foi possível concluir que a composto modelo (II) foi obtido com a estereoquímica desejada E,Z.

Após a formação do composto modelo (II), aplicou-se a mesma metodologia na preparação do composto (III), utilizando-se o halo-alquino preparado a partir do álcool homopropargílico.



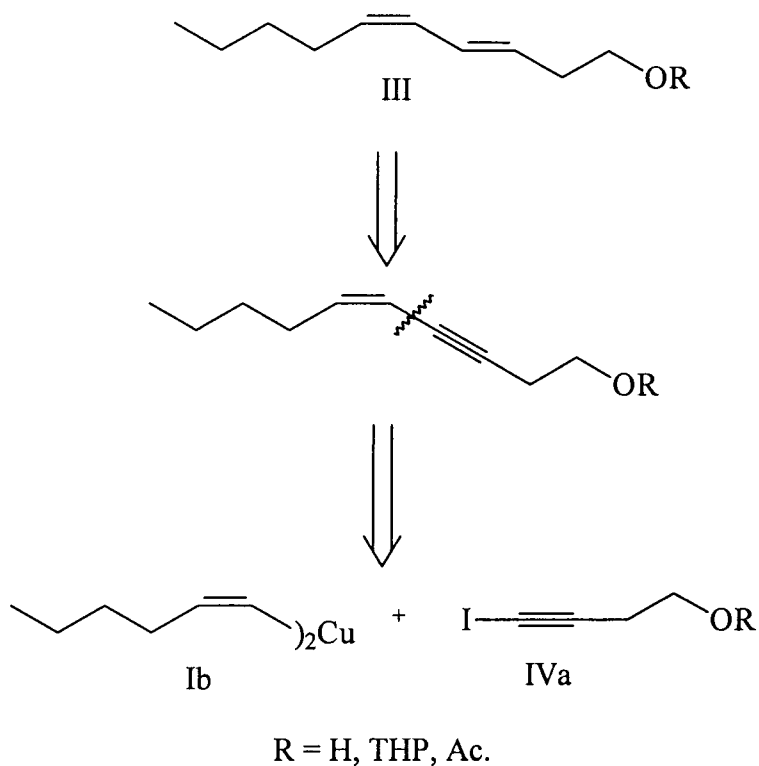
III

R = Ac.

ACETATO DE 3E,5Z-DECADIENILA

III.9.PROPOSTA RETROSSINTÉTICA DO COMPOSTO III

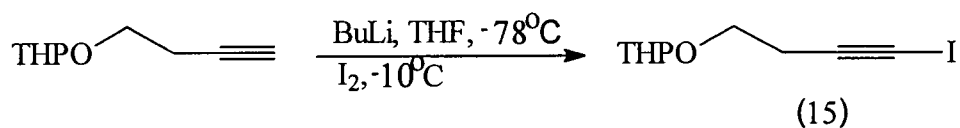
A rota retrossintética proposta para o composto III, emprega o haloalquino funcionalizado preparado a partir do álcool homopropargílico (FIGURA 13).



(FIGURA 13)

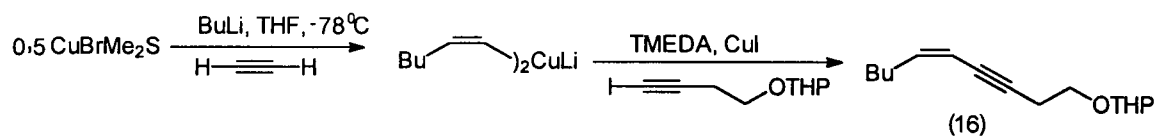
III.10.-PREPARAÇÃO DO COMPOSTO MODELO III.

O fragmento (IVa) foi preparado a partir do álcool homopropargílico protegido, butil lítio e iodo molecular, obtendo-se o composto (15) em 89% de rendimento, como mostrado abaixo (Esquema 16).



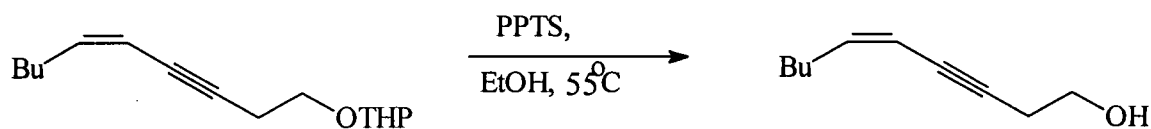
(Esquema 16)

Utilizou-se o iodo alquino (15) na formação da enina (16), empregando o vinil cuprato gerado a partir do butil lítio, com rendimento de 72% (Esquema 17).



(Esquema 17)

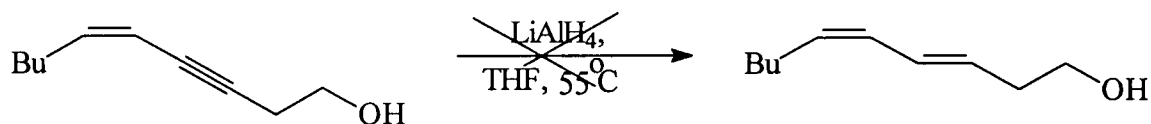
Formado o composto (16), hidrolisou-se o grupamento OTHP com PPTS em etanol, obtendo-se o eninol (17) em 93% de rendimento (Esquema 18).



(17)

(Esquema 18)

A partir do composto (17), testou-se a redução da tripla ligação, utilizando-se hidreto de lítio e alumínio em THF, no intuito de se obter o dienol (18) (Esquema 19).

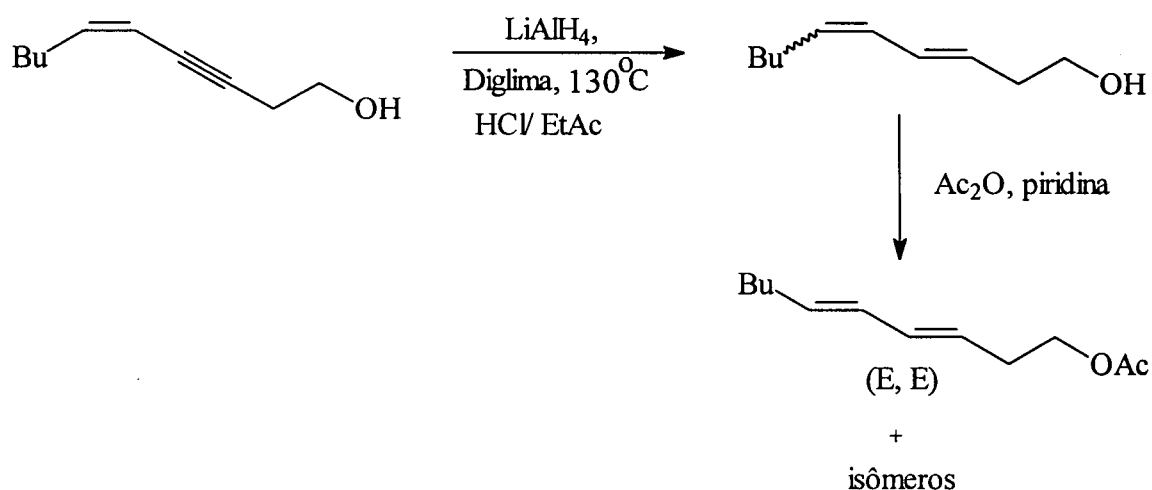


(17)

(18)

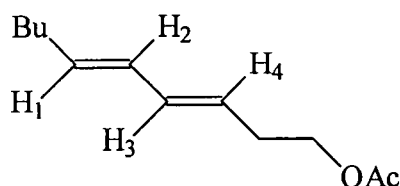
(Esquema 19)

Observou-se que a redução da tripla ligação do composto (17) usando-se THF como solvente não ocorreu. Verificou-se na literatura que, utilizando um solvente com maior ponto de ebulição do que THF^{64,65,66}, diglima, a reação se processa, sendo a temperatura o fator determinante para a redução da tripla ligação, quando aumenta a cadeia carbônica entre a tripla ligação e a hidroxila (Esquema 20).

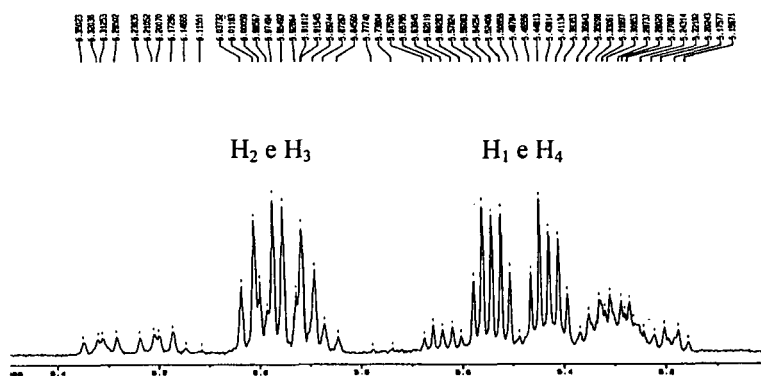


(Esquema 20)

Ainda pode-se verificar que normalmente o uso de HCl concentrado e acetato de etila, condições utilizadas na literatura para a reação, não é um método viável, levando a obtenção de misturas de isômeros, sendo o isômero desejado (E, Z) em menor proporção, e o isômero (E,E) o majoritário (Esquema 20). Observa-se na FIGURA 14 uma mistura de substâncias insaturadas onde o produto majoritário apresenta-se como sendo um dieno conjugado com constante de acoplamento característica de um sistema (E,E).



$$J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 14,70 \text{ Hz}; J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 14,72 \text{ Hz}$$

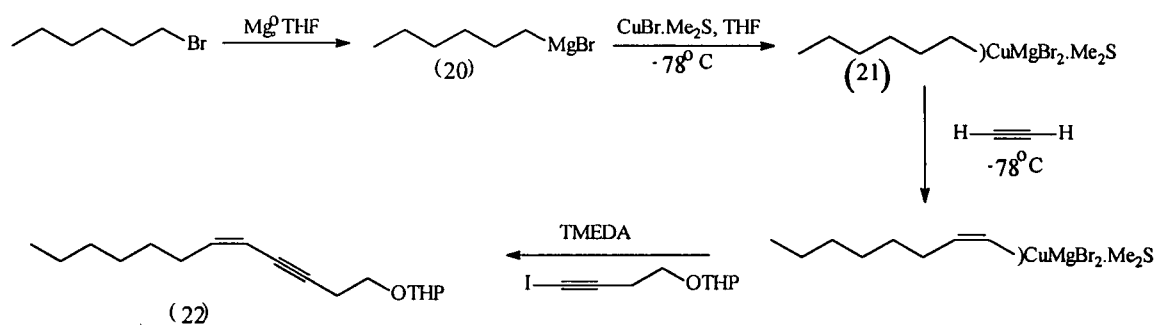


(FIGURA 14)

Diante destes resultados optou-se pela utilização de um meio básico aquoso ($\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$) menos drástico, após a redução da tripla ligação com LiAlH_4 , facilitando também a extração do produto formado. Estas condições experimentais foram testadas diretamente na redução do eninol (24) na execução da mesma rota sintética para a preparação do acetato do (3E,5Z) dodecadienila (1), o feromônio da praga da maçã.

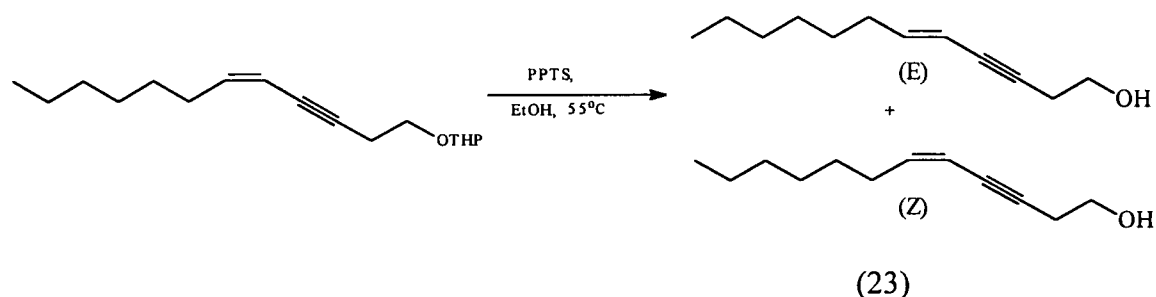
III.11- SÍNTESE DO FEROMÔNIO

Inicialmente preparou-se o reagente de Grignard (20)^{62,67-71} a partir do brometo de n-hexila (19) e magnésio. Este reagente foi empregado na formação do cuprato (21), que após adição de acetileno forneceu o cuprato vinílico correspondente. Este cuprato vinílico foi alquilado com iodo alquino fornecendo desta forma o composto (22) em 64% de rendimento (Esquema 21).



(Esquema 21)

Após a caracterização do composto (22) fez-se a desproteção do grupamento hidroxila utilizando-se PPTS e etanol como solvente, obtendo-se o eninol (23) (Esquema 22).

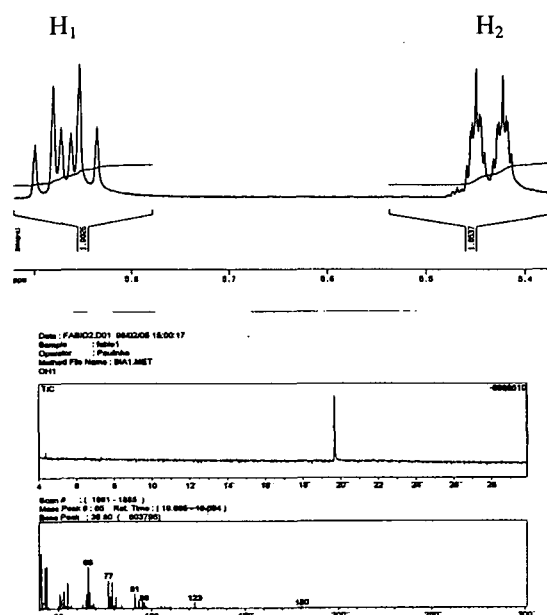
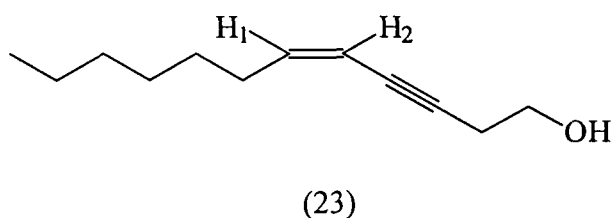


(Esquema 22)

Nesta etapa observou-se, através de dados espectroscópicos, (FIGURA 15 e 16) que, após a hidrólise houve a formação de uma mistura de isômeros,

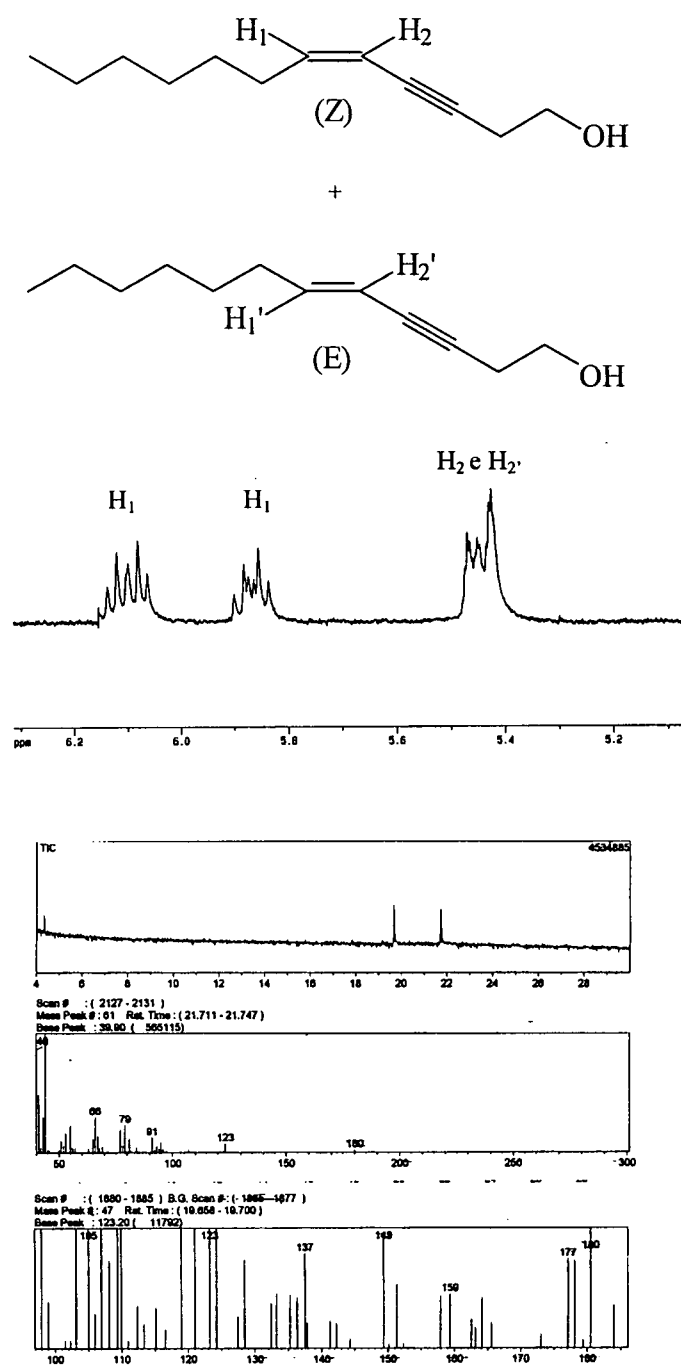
tendo como produto majoritário o composto (23), isômero (Z), que foi purificado por cromatografia em coluna.

Os espectros de RMN e de EM mostrados abaixo, são referentes ao isômero (Z) puro em que a constante de acoplamento entre os hidrogênios H₁ e H₂ é igual a 10,70 Hz, caracterizando a estereoquímica da dupla ligação como sendo Z.



(FIGURA 15)

Já os espectros apresentados a seguir, obtidos de uma fração aproximadamente 1:1 dos dois isômeros, indicam a presença do isômero (Z) e do isômero (E) (FIGURA 16).

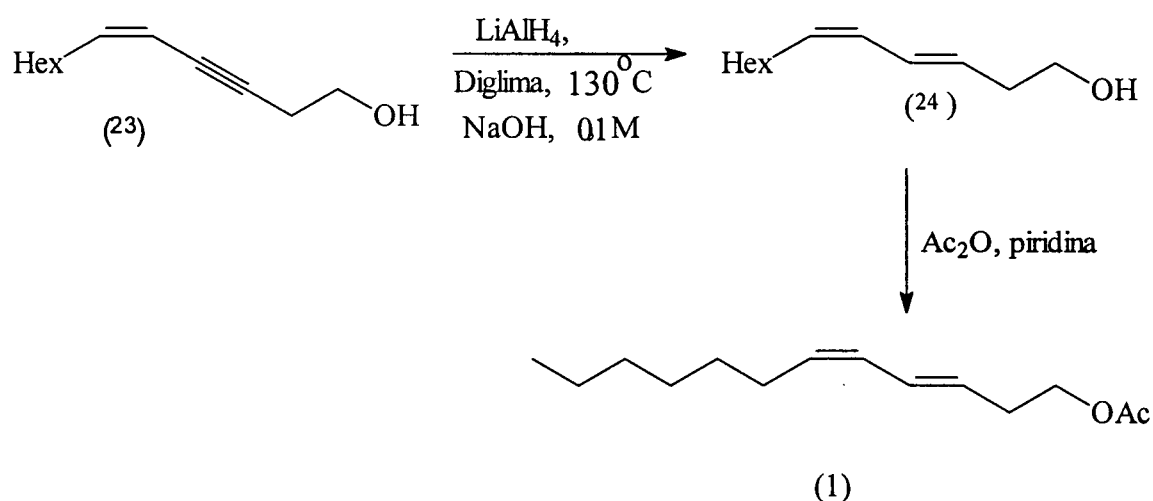


(FIGURA 16)

Nota-se também 2 picos no cromatograma (FIGURA 16), um com tempo de retenção 19,7 min característico do isômero Z, também mostrado na FIGURA 15, e o segundo composto com tempo de retenção 21,7 min do isômero E. No sinal referente ao

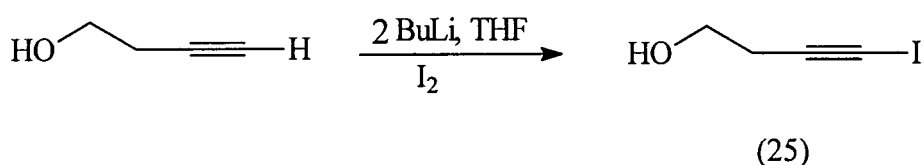
hidrogênio H_1 , observa-se a constante de acoplamento $J_{H_1H_2}=16,22$ Hz, característica de um acoplamento entre hidrogênios que guardam entre si uma relação *trans* (E).

A partir destes resultados, reduziu-se o composto (23), utilizando-se hidreto de lítio e alumínio em diglima, obtendo-se o composto (24), seguido de uma posterior acetilação, utilizando-se anidrido acético e piridina, obtendo-se assim o composto (1), acetato de (3E,5Z) dodecadienila (Esquema 23).



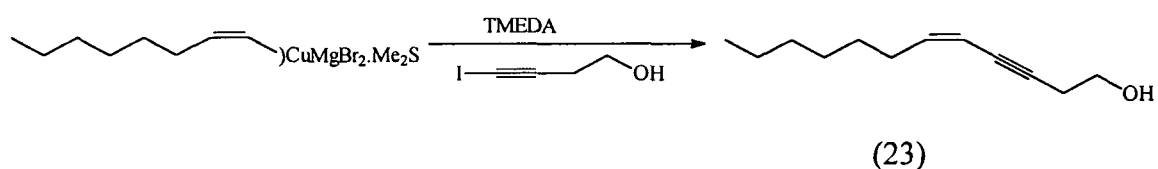
(Esquema 23)

Após a obtenção do composto (1) pela rota acima, optou-se por testar uma rota sintética mais direta, diminuindo-se as etapas intermediárias e evitando-se a utilização de grupos protetores na hidroxila. Para isso preparou-se o iodo alquino (25) em 90% de rendimento, sem proteger o álcool homopropargílico, utilizando-se dois equivalentes de butil lítio e iodo molecular, como mostrado abaixo (Esquema 24).



(Esquema 24)

A partir do composto (25), fez-se a reação de formação do eninol (23) (Esquema 25).



(Esquema 25)

Nesta etapa apesar de não ter conseguido o rendimento esperado (65-70%), conseguiu-se somente um produto em 52% de rendimento, e viabilizou-se o processo com a eliminação de duas etapas, proteção e desproteção. O composto (23), foi então submetido às reações de redução e acetilação mostradas anteriormente permitindo desta forma a preparação do feromônio em questão em 39% de rendimento total.

IV - CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, a síntese do acetato de (3E,5Z) dodecadienila foi viabilizada pela última rota sintética apresentada, sendo esta uma síntese com alta estereosseletividade do feromônio em questão.

A utilização de reagentes organocobre garante a estereoquímica desejada (Z) da dupla ligação, formada pela adição do grupamento alquila ao acetileno, e a redução da tripla ligação com hidreto de lítio e alumínio em diglima, possibilita a obtenção da dupla ligação com estereoquímica (E).

A rota sintética que envolveu a proteção do álcool homopropargílico apresentou um rendimento global de 39%, porém apresenta algumas desvantagens:

- necessita de mais duas etapas reacionais, proteção e desproteção.
- a etapa de desproteção leva à isomerização das duplas ligações.

Entretanto, foi possível obter o produto desejado com controle da estereoquímica das duas duplas ligações conjugadas, em apenas três etapas, a partir do iodeto do álcool homopropargílico, com o mesmo rendimento global de 39%.

Esta rota sintética permite a preparação deste composto em escala suficiente para realização de novos testes de campo, tendo em vista que a eficiência dos testes inicialmente publicados com o material preparado pela metodologia descrita na literatura não tem sido reproduzida.

Esta metodologia abre também perspectivas no sentido de preparar outros dienos conjugados (E,Z) e (Z,E) a partir do álcool propargílico ou homopropargílico, que com pequenas variações na cadeia carbônica podem levar a uma série de feromônios, principalmente de lepidópteros.

Este trabalho também gerou informações que deverão facilitar os testes de campo com o acetato de (3E,5Z) dodecadienila. Sabe-se da literatura que a utilização de determinadas substâncias biologicamente ativas no meio ambiente pode ser inviabilizada pela decomposição ou isomerização. Uma vez que já verificamos a fácil isomerização do acetato de (3E,5Z) dodecadienila em meio ácido, será necessário desenvolver uma forma

de aplicação que evite traços de ácidos. Por exemplo, a utilização de um tampão poderá garantir a presença do isômero ativo nos testes de campo.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. 1. Aspectos gerais

Os espectros de absorção na região do Infra vermelho (IV) foram registrados em espectrômetro BOMEM, modelo MB-100 com transformada de Fourier, utilizando-se filme líquido.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^1H ^{13}C RMN) foram registrados em espectrômetros Bruker AC 80 (UFPR), Brucker AC-200 (UFSCar-USP), Varian 300 MHz (UEM) e Brucker AC-400 (DQ-UFSCar). Os solventes utilizados foram $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (somente para os espectros obtidos no Bruker AC 80) ou CDCl_3 , com padrão de referência interna TMS.

Os valores dos deslocamentos químicos são referidos em unidades (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas dos sinais registrados foram obtidas por integração eletrônica e suas multicPLICIDADES foram assim abreviadas:

s - singleto

d - dubleto

t - tripleto

q - quarteto

m - multiplete

dd - duplo dubleto

dt - duplo tripleto

As análises cromatográficas foram efetuadas em um cromatógrafo a gás da marca SHIMADZU modelo GC-14B com registrador C-R6A, variando a temperatura de 70 a 200°C.

Os espectros de massa foram realizados utilizando um GCMS-QP5000 (SHIMADZU) (DQ. UFSCar), acoplado a um cromatógrafo a gás da marca SHIMADZU modelo GC-17 A, com coluna DB-5 30m x 0,25 um e detector de impacto eletrônico.

As análises de cromatografia em camada delgada (ccd) analítica foram realizadas em placas de vidro de 2,5 por 7 cm, utilizando-se sílica gel 60 G com gesso (Merck-Darmstadt).

Nas separações feitas por cromatografia em coluna utilizou-se sílica gel 60 G (Merck-Darmstadt).

Os solventes utilizados eram de grau técnico e foram destilados antes de serem utilizados. Os solventes anidros foram obtidos por tratamento convencional.⁷²

Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotativos, operando à pressão reduzida (~ 30 mmHg).

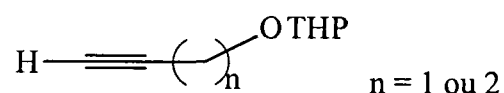
Utilizou-se sulfato de magnésio anidro ou sulfato de sódio anidro para secar as fases orgânicas.

V.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

V.2.1. - Preparação do hidreto de tributilestanho (Bu_3SnH):

Em um balão contendo $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (25,25 mL; 50 mmol) e etanol (150 mL), adicionou-se NaBH_4 (1,32 g; 35 mmol) e agitou-se por uma hora, após sua dissolução. Evaporou-se o etanol e adicionou-se hexano. Em seguida filtrou-se e lavou-se o precipitado com hexano, evaporou-se o solvente e destilou-se o hidreto de tributilestanho a vácuo. Obteve-se 11,64 g (80 %) do hidreto de tributilestanho.

V.2.2. - Proteção do álcool propargílico e homopropargílico:



Em um balão contendo álcool propargílico (10,0 g; 178,4 mmol), PPTS (4,40 g - 178,4 mmol) e diclorometano (300 ml), adicionou-se lentamente DHP (22,46 g; 24,4 mL; 267 mmol) à temperatura de 0°C sob atmosfera de nitrogênio. A solução resultante foi agitada por quatro horas à temperatura ambiente e transferida para um funil de separação. Lavou-se a fase orgânica com solução gelada de ácido clorídrico, solução saturada de cloreto de sódio, secou-se sob sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. O produto da reação foi destilado à pressão reduzida (~ 25 mmHg). Obteve-se 22,55 g (89 %) do propargílico protegido. O mesmo procedimento foi empregado na preparação do álcool homopropargílico protegido, levando à obtenção de 23,90 g, 87% de rendimento.

* espectros nas páginas 67-69.

3-tetrahidropirani-1-ol

RMN ^1H (200 MHz): 4,78 - 4,85 (m, 1H)

4,20 (dd, $J = 2,4 \text{ Hz}; 3,6 \text{ Hz}$, 2H)

3,76 - 3,90 (m, 1H)

3,46 - 3,60 (m, 1H)

2,40 (t, $J = 2,4 \text{ Hz}$, 1H)

1,45 - 2,00 (m, 6H)

RMN ^{13}C (50 MHz): 96,75; 79,71; 73,95; 61,89; 53,90; 30,14; 25,27; 18,93

I.V $_{\text{máx}}$: 3287; 2944; 2867; 2112; 1711; 1444; 1025; 660 (cm^{-1}).

* espectros nas páginas 72-74.

4-tetrahidropirani-1-ol

RMN ^1H (200 MHz): 4,62 (t, $J = 3,2 \text{ Hz}$, 1H)

3,70 - 3,90 (m, 2H)

3,40 - 3,63 (m, 2H)

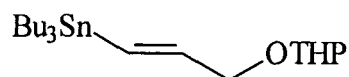
2,46 (dt, $J = 2,6 \text{ Hz}; 7,0 \text{ Hz}$, 2H)

1,95 (t, $J = 2,6 \text{ Hz}$, 1H)

1,40 - 1,89 (m, 6H)

RMN ^{13}C (50 MHz): 98,65; 81,31; 69,14; 65,44; 62,08; 30,45; 25,35; 19,85; 19,29

I.V $_{\text{máx}}$: 3293; 2935; 2874; 2217; 1735; 1444; 1027; 637 (cm^{-1}).

V.2.3. - Preparação da vinil estanana-E-(3-tetrahidropiraniloxi-1-tri-n-butilestanil propeno) (4):

Em um balão contendo uma mistura de álcool propargílico protegido (14 g; 100 mmol), hidreto de tributilestanho (35 mL; 130 mmol) e AIBN em quantidades catalíticas, foi agitada a 80⁰ C por duas horas. O produto resultante foi destilado à pressão reduzida, obtendo-se 39g em 90% de rendimento do produto (4) (159-165°C; 0,05 mmHg).

RMN ¹H (300 MHz): 6,19 (d, J = 19,09 Hz, 1H)

6,05 (ddd, J = 19,09 Hz, 5,4 Hz; 4,6 Hz, 1H)

4,61 (t, J = 3,5 Hz, 1H)

4,23 (ddd, J = 0,7 Hz; 4,6 Hz; 12,9 Hz, 1H)

3,98 (ddd, J = 0,7 Hz; 5,4 Hz; 12,9 Hz, 1H)

3,83-3,93 (m, 1H)

3,45-3,55 (m, 1H)

1,4-1,95 (m, 12 H)

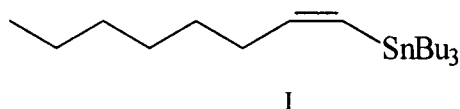
1,20-1,35 (m, 6H)

0,86 (t, J = 7,1 Hz, 15H)

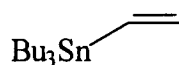
RMN ¹³C (75 MHz): 144,50; 130,40; 97,62; 70,56; 62,02; 30,62; 29,02; 27,17; 25,50;
19,48; 13,56; 9,38

I.Vv_{máx.}: 2926; 1604; 1464; 1376; 1341; 1261; 1200; 1119; 1025; 905; 870 (cm⁻¹)

V.2.4. - Procedimento empregado visando a preparação da vinil estanana- (1-tri-n-butilestanil-1Z- octeno) (I):



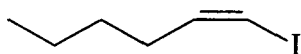
Um balão de 2 bocas mantido sob atmosfera de nitrogênio, contendo uma pipeta adaptada em uma das bocas e conectada ao reservatório de acetileno, carregado com cianeto de cobre (0,246 g; 2,75 mmol) e cloreto de lítio (0,231 g; 5,5 mmol) em 20 mL de THF anidro, foi resfriado a -45°C . Em um outro balão seco e, sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (0,76 mL; 5,5 mmol) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -20°C . Adicionou-se ao último balão uma solução de $n\text{-BuLi}$ em hexano (5,5 mmol), gota a gota, e deixou-se esta solução em agitação por 30 minutos a -20°C . Após este período, foi adicionado lentamente $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ (1,47 mL; 5,5 mmol) e a solução foi agitada por mais 45 minutos a -20°C . Esta solução foi então adicionada, via cânula, sob pressão de nitrogênio, à solução de cianeto de cobre. A mistura tornou-se imediatamente vermelha e após alguns minutos marrom-esverdeado. Deixou-se a mistura sob agitação por 30 minutos, logo após interrompeu-se o fluxo de nitrogênio e a pipeta conectada ao reservatório de acetileno foi colocada aproximadamente 1cm dentro da solução. A torneira do reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (150 mL; 6,2 mmol) foi consumido. Após agitar esta solução por 30 minutos sob atmosfera de N_2 , resfriou-se a solução a -78°C . Adicionou-se o 1-bromo- n -hexano (0,6 mL; 5,5 mmol) e deixou-se a solução aquecer lentamente até 0°C . Adicionou-se então uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e após alguns minutos sob agitação, a solução resultante ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. A mistura obtida foi purificada por cromatografia em coluna, o produto majoritário foi identificado como sendo a vinil estanana indicada abaixo.



RMN ^1H (400 MHz): 6,70 (dd, $J = 14,00$ Hz; 20,60 Hz, 1H)
6,13 (dd, $J = 14,00$ Hz; 3,80 Hz, 1H)
5,65 (dd, $J = 20,60$ Hz; 3,80 Hz, 1H)
1,30 - 1,59 (m, 12 H)
0,89 (t, $J = 7$ Hz, 15H)

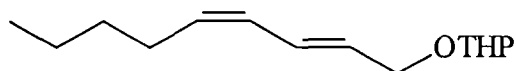
RMN ^{13}C (50 MHz): 153,93; 133,58; 30,65; 27,48; 13,64; 9,96

V.2.5. - Preparação do iodeto vinílico Z (1-iodo-1Z-hexeno)(Ia) :



Em um balão sob atmosfera de N_2 , contendo $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (0,76 g; 3,7 mmol) e THF anidro (10 mL), uma pipeta adaptada em uma das bocas ao reservatório de acetileno e resfriado a -78°C , adicionou-se uma solução de n-BuLi em hexano (7,4 mmol) e deixou-se sob agitação por 60 minutos. Após este tempo a atmosfera de N_2 foi retirada e a pipeta conectada ao reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (190 mL; 7,6 mmol) foi consumido. Deixou-se então esta mistura sob agitação por 30 minutos a -45°C . Após este período adicionou-se uma solução de I_2 (7,6 mmol; 1,93 g) em THF anidro (10mL) a -78°C e deixou-se a solução aquecer lentamente até 0°C . Adicionou-se uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e após alguns minutos a solução ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. O produto obtido é de difícil purificação, considerando-se as condições utilizadas, por ser apolar.

V.2.6. - Procedimento empregado visando o acoplamento entre o fragmento Ia e IIa



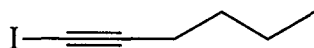
Em um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo iodeto vinílico Z (Ia) (0,09 g; 0,43 mmol), trifenilfosfina (0,12 g; 0,044 mmol), cloreto de lítio (0,043 g; 1,02 mmol) e tri (dibenzilidenoacetona) dipaládio (0) (0,02 g; 0,02mmol) em

THF anidro (5 mL), foi aquecido a 65°C. A esta solução adicionou-se a vinil estana E (4) (0,185 g; 0,43 mmol) em THF (5 mL). A mistura resultante foi agitada por 4 horas a 65°C, então adicionou-se uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e extraiu-se o produto da reação com éter etílico. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se um óleo como produto. Tentou-se purificar este óleo, porém não foi possível isolar e identificar o produto desejado.

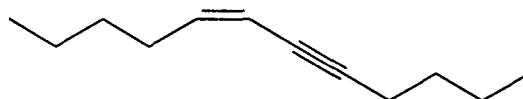
V.2.7.- Procedimento empregado visando a formação do 1-tetrahidropirani-oxi-(2E, 4Z)-onedecadienila (7):



Um balão de 2 bocas, seco e sob atmosfera de N_2 , contendo uma pipeta adaptada em uma das bocas e conectada ao reservatório de acetileno, foi carregado com $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (0,75 mmol; 0,153 g) em THF anidro (5mL), foi resfriado a -45°C. Em um outro balão seco e sob atmosfera de N_2 foi adicionado a estana vinílica E (4) (1,5 mmol; 0,64 g) em THF anidro (5 mL) e resfriado a -45°C, adicionou-se uma solução de $n\text{-BuLi}$ em hexano (1,6 mmol), gota a gota, e deixou-se esta solução em agitação por 30 minutos a -20°C. Após este período esta solução foi então adicionada, via cânula, sob pressão de N_2 à solução de $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ mantida a -45°C. A mistura tornou-se imediatamente vermelha. Após agitar esta mistura por mais 45 minutos o fluxo de N_2 foi interrompido e a pipeta conectada ao reservatório de acetileno foi colocada aproximadamente 1 cm dentro da mistura. A torneira do reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (36 mL; 1,5 mmol) foi consumido. Após agitar esta solução por 30 minutos, adicionou-se brometo de n -hexila (1,5 mmol; 0,2 mL). Deixou-se a mistura aquecer lentamente até 0°C. Adicionou-se, então, uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e após alguns minutos esta mistura ficou azul. Extraiu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se um óleo como produto. Este óleo, mesmo após purificação por cromatografia em coluna, forneceu como produto uma mistura de compostos não caracterizados.

V.2.8. - Preparação do 1-iodo-1-Hexino (9):

Um balão contendo 1-hexino (0,82 g; 10 mmol) e THF anidro (10 mL), sob atmosfera de N_2 foi resfriado a -10°C , adicionou-se uma solução de n-BuLi em hexano (12 mmol) e deixou-se sob agitação por 30 minutos, após este período adicionou-se I_2 (2,86 g; 10 mmol) a -78°C e deixou-se esta solução aquecer lentamente até 0°C . Lavou-se com H_2O e $Na_2S_2O_3$, extraiu-se a fase orgânica com Et_2O , secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se 1,93 g em 93 % de rendimento do composto (9).

V.2.9.-Preparação do dodeca-5Z-en-7-inila (10)

Um balão de duas bocas, seco e sob atmosfera de nitrogênio, contendo uma pipeta adaptada em uma das bocas e conectada ao reservatório de acetileno, contendo $CuBr \cdot Me_2S$ (0,76 g; 3,7 mmol) e THF anidro (10mL), foi resfriado a -45°C . Adicionou-se então uma solução de n-BuLi em hexano (7,4 mmol), gota a gota, e a solução tornou-se imediatamente vermelha, deixou-se a solução resultante sob agitação por 60 minutos a -78°C . Após este tempo o fluxo de N_2 foi interrompido e a conexão com o reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (190 mL; 7,6 mmol) foi consumido, aumentando a intensidade da cor, para vermelho escuro. Deixou-se então esta mistura sob agitação por 30 minutos a -30°C e após este período adicionou-se uma solução de CuI (0,7 g; 3,7 mmol), TMEDA (1,2 mL; 7,8 mmol) em THF anidro (10 mL), via cânula a -50°C . Após agitar esta mistura por 90 minutos a -15°C , adicionou-se 1-iodo-1-Hexino (1,54 g; 7,4 mmol) a -45°C e deixou-se esta mistura aquecer lentamente até a temperatura ambiente. Adicionou-se então uma solução de $NH_4Cl_{(sat.)}:NH_4OH$ (4:1) e após alguns

minutos esta mistura ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com Et₂O, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se a enina por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente hexano. Obteve-se 0,98 g de uma mistura de dois compostos, sendo um deles a enina (10).

- espectros nas páginas 82-85.

****Dados referentes a enina (10) extraídos dos espectros.**

RMN ¹H (400 MHz): 5,80 (dt, J=10,83 Hz; 7,40 Hz, 1H)

5,42(d, J= 10,83 Hz, 1H)

2,0 - 2,50 (m, 4H)

1,25 - 1,70 (m, 8H)

0,92 (t, J = 7,00 Hz, 6H)

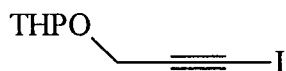
RMN ¹³C (100 MHz): 142,5; 109,35; 94,38; 78,00; 30,99; 29,70; 22,28; 19,21; 13,88

EM (m/z): (M⁺) 164; 107; 93; 79; 65; 40 (100 %)

****Dados da mistura.**

I.V_v_{máx.}: 3027; 2957; 2928; 2861; 2206; 1695; 1460; 783 (cm⁻¹).

V.2.10. - Preparação do 1-iodo-3-tetrahidropiraniloxi-1-propino (11):



Em um balão seco e sob atmosfera de N₂, contendo álcool propargílico (0,7 mL; 5,0 mmol) e THF anidro (5,0 mL) e resfriado a -10°C, adicionou-se uma solução de n-BuLi em hexano (5,0 mmol) e deixou-se sob agitação por 30 minutos. Após este período adicionou-se iodo molecular (1,43 g; 5,0 mmol) a -78°C e deixou-se a temperatura subir a 0°C. Adicionou-se então H₂O e Na₂S₂O₃ (consumir o excesso de iodo), extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se com sulfato de sódio

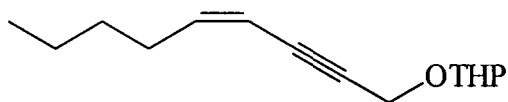
anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se 1,22 g em 92 % de rendimento do produto (11).

- espectros nas páginas 70-71.

RMN ^1H (80 MHz): 5,4 (s, 1H); 5,0 (s, 2H); 4,0-4,5 (m, 2H); 2,0-2,8 (m, 6H)

I.V $_{\text{máx.}}$: 2944, 2859, 2184, 1711, 1444, 1016, 803 (cm^{-1}).

V.2.11. - Preparação do 1-tetrahidropirani-oxi-nona-2-in-4Z-enila (12)



Um balão de duas bocas mantido sob atmosfera de nitrogênio, contendo $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (0,42 g; 2,06 mmol) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -78°C , uma pipeta adaptada em uma das bocas ao reservatório de acetileno, adicionou-se uma solução de $n\text{-BuLi}$ em hexano (4,125 mmol), gota a gota. Esta solução tornou-se imediatamente vermelha, e foi mantida sob agitação por 60 minutos. Após este tempo o fluxo de N_2 foi interrompido e a conexão ao reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (120 mL; 5,0 mmol) foi consumido, aumentando a intensidade da cor para vermelho escuro. Deixou-se então esta solução sob agitação por 30 minutos a -30°C e após este período adicionou-se uma solução de CuI (0,39 g; 2,06 mmol), TMEDA (0,7 mL; 4,3 mmol) em THF anidro (10 mL), via cânula a -45°C . Após agitar esta solução por 90 minutos a -15°C , baixou-se a temperatura a -45°C e adicionou-se 1-iodo-propargílico (1,1g; 4,125 mmol), e deixou-se esta solução aquecer lentamente até temperatura ambiente. Adicionou-se, então, uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e, após alguns minutos, esta mistura ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se a enina por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (20:1). Obteve-se 0,34 g em 74% de rendimento do produto (12).

- espectros nas páginas 86-90.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 5,91 (t, $J = 10,80$ Hz; 7,40 Hz, 1H)

5,49 (d, $J = 10,80$ Hz, 1H)

4,42 (t, $J = 3,29$ Hz, 1H)

3,85 - 3,95 (m, 2H)

3,45 - 3,65 (m, 2H)

2,16 (dq, $J = 7,11$ Hz; 2,04 Hz, 2H)

1,52 - 1,82 (m, 10H)

0,9 (t, $J = 7,04$ Hz, 3H)

RMN ^1H (80 MHz, CCl_4): 6,51 (dt, $J = 10,80$ Hz; 7,40 Hz, 1H)

6,10 (d, $J = 10,80$ Hz, 1H)

5,45 (s, 1H)

5,00 (s, 2H)

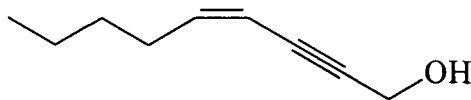
4,70 - 4,00 (m, 2H)

3,20 - 2,80 (m, 2H)

1,50 - 1,80 (m, 10H)

1,50 (t, 3H)

RMN ^{13}C (50 MHz): 144,61; 108,46; 96,65; 62,03; 54,79; 30,91; 30,28; 29,95; 29,66;
25,35; 22,22; 19,09; 13,86

V.2.12. - Preparação do nona-2-in-4Z-en-1-ol (13):

Um balão contendo a enina (12) (0,048 g; 0,35 mmol) em etanol (3 mL) foi adicionado PPTS em quantidade catalítica. A mistura resultante foi aquecida por 3 horas a 55°C. Após este período, evaporou-se o solvente e purificou-se o produto por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (5:1). Obteve-se 46,85 mg em 97% de rendimento do eninol (13).

- espectros nas páginas 91-94.

RMN ^1H (200 MHz): 4,63 (dt, $J = 10,28$ Hz; 7,34 Hz, 1H)

5,47 (d, $J = 7,34$ Hz, 1H)

4,42 (d, $J = 2,20$ Hz, 2H)

2,30 (q, $J = 7,36$ Hz, 2H)

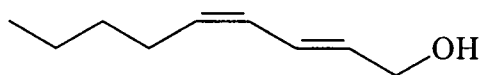
1,70 (s, 1H)

1,34 - 1,39 (m, 4H)

0,9 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H)

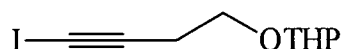
RMN ^{13}C (50 MHz): 144,88; 108,19; 51,69; 30,90; 29,95; 22,21; 13,88

IV $\nu_{\text{máx.}}$: 3350; 3080; 2958; 2929; 2214; 1688; 1619; 1437; 1104; 782 (cm^{-1}).

V.2.13.-Preparação do dodecadien (2E-4Z)-1-ol (14)

Em um balão contendo LiAlH_4 (0,002 g; 0,33 mmol) em THF anidro (2 mL) e sob atmosfera de N_2 e a temperatura ambiente, adicionou-se uma solução do eninol (0,05 g; 0,33 mmol) em THF anidro (2 mL). A mistura é aquecida a 55°C , e mantida sob agitação por 3 horas. Após este período, coletou-se a mistura em banho de gelo, adicionou-se uma solução de NaOH 0,1 M, extraiu-se o produto da reação com Et_2O , secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se o produto por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (5:1). Obteve-se 43,43 mg em 94% de rendimento do eninol (14).

- espectros nas páginas 95-99 (os dados não são apresentados devido a isomerização do produto).

V.2.14.-Preparação do 1-iodo-4-tetrahidropiraniloxi-1-butino (15):

Um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo álcool homopropargílico protegido (1,65 g; 10,72 mmol) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -10°C , adicionou-se uma solução de $n\text{-BuLi}$ em hexano (12 mmol). Deixou-se esta mistura sob agitação por 30 minutos, após este período adicionou-se I_2 (2,79 g; 10,72 mmol) a -78°C e deixou-se esta solução aquecer lentamente até 0°C . Lavou-se com H_2O e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, extraiu-se a fase orgânica com Et_2O , secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se 2,67 g em 89% de rendimento do produto (15).

- espectros nas páginas 75-78.

RMN ^1H (400 MHz): 4,63 (t, $J = 3,7$ Hz, 1H)

3,75 - 3,90 (m, 2H)

3,47 - 3,60 (m, 2H)

2,66 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H)

1,5 - 1,9 (m, 6 H)

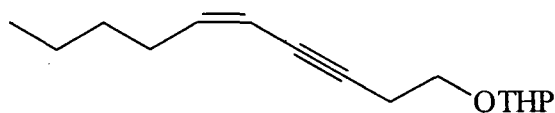
RMN ^{13}C (100 MHz): 104,10; 96,86; 70,85; 67,57; 35,91; 30,81; 27,62; 24,74

RMN ^{13}C (20 MHz): 98,60; 97,20; 92,30; 88,10; 62,00; 31,30; 28,50; 23,20; 20,00, -4,30

EM (m/z): (M^+)224; 156; 178; 165; 127; 115; 101; 85; 69; 55; 41(100 %)

I.V $_{\text{máx.}}$: 2944; 2865; 2242; 1724; 1451; 1025; 729 (cm^{-1}).

V.2.15. - Preparação do 1-tetrahidropirani-oxi-deca-3-in-5Z-enila (16):



Em balão de duas bocas sob atmosfera de nitrogênio, contendo $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (0,42 g; 2,06 mmol) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -78°C , uma pipeta adaptada em uma das bocas ao reservatório de acetileno, adicionou-se uma solução de $n\text{-BuLi}$ em hexano (4,125 mmol), gota a gota. Esta mistura tornou-se imediatamente vermelha, e foi mantida sob agitação por 60 minutos. Após este tempo, o fluxo de N_2 foi interrompido e a conexão ao reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (120 mL; 5,0 mmol) foi consumido, aumentando a intensidade da cor da mistura para vermelho escuro. Deixou-se então esta mistura sob agitação por 30 minutos a -30°C e após este período adicionou-se uma solução de CuI (0,39 g; 2,06 mmol), TMEDA (0,7 mL; 4,3 mmol) em THF anidro (10 mL), via cânula a -45°C . Após agitar esta mistura por 90 minutos a -15°C , adicionou-

se 1-iodo-homopropargílico (1,026 g; 4,125 mmol) a -45°C e deixou-se esta mistura aquecer lentamente até a temperatura ambiente. Adicionou-se então uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}:\text{NH}_4\text{OH}$ (4:1) e, após alguns minutos, esta mistura ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se a enina por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (20:1). Obteve-se 0,71 g em 72% de rendimento do composto (16).

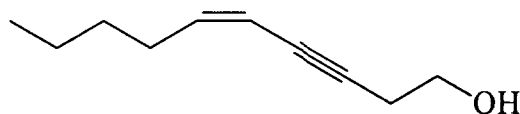
- espectros nas páginas 100-103.

RMN ^1H (400 MHz): 5,83 (dt, $J=10,71$ Hz; 7,39 Hz, 1H)
5,42 (dt, $J=10,71$ Hz; 1,40 Hz, 1H)
4,67 (t, $J=3,29$ Hz, 1H)
3,80 - 3,95 (m, 2H)
3,45 - 3,65 (m, 2H)
2,65 (dt, $J=7,11$ Hz; 2,04 Hz, 2H)
2,28 (q, $J=6,15$ Hz, 2H)
1,66 - 1,90 (m, 2H)
1,45 - 1,66 (m, 4H)
1,25 - 1,45 (m, 4H)
0,9 (t, $J=7,04$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz): 143,13; 109,06; 98,74; 90,84; 78,29; 65,96; 62,16; 31,04; 30,60;
29,75; 25,46; 22,25; 21,05; 19,39; 13,91

I.V $_{\text{máx.}}$: 3011; 2944; 2870; 2220; 1690; 1610; 1453; 1052; 729 (cm^{-1}).

EM (m/z): ($\text{M}^+ - 84$) 152; 123; 105; 85; 79; 55 (100%); 41

V.2.16. - Preparação do deca-3-in-5Z-en-1-ol (17):

Em um balão contendo a enina protegida (16) (0,078 g; 0,35 mmol) em etanol (3 mL), foi adicionado PPTS em quantidades catalíticas. A mistura resultante foi aquecida por 3 horas a 55°C. Após este período, evaporou-se o solvente e purificou-se o produto por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (5:1). Obteve-se 48,82 mg em 93% de rendimento o eninol (17).

- espectros nas páginas 104-106.

RMN ^1H (400 MHz): 5,86 (dt, $J = 10,7\text{Hz}$; 7,35 Hz, 1H)

5,43 (dt, $J = 10,7\text{ Hz}$; 1,4Hz, 1H)

3,78 (t, $J = 6,27\text{ Hz}$, 2H)

2,55 - 2,65 (m, 2H)

2,44 (q, $J = 7,00\text{ Hz}$, 2H)

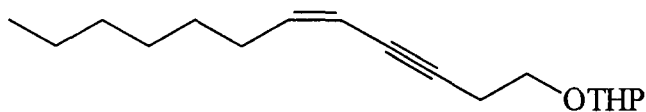
1,30 - 1,45 (m, 4H)

0,9 (t, $J = 6,98\text{ Hz}$, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz): 143,63; 108,80; 90,23; 79,36; 61,25; 30,97; 29,83; 23,94; 22,24;
3,87

EM (m/z): (M^+) 152; 123; 96; 91; 75; 66 (100%); 41

V.2.17.- Preparação do 1-Tetrahidropiraniloxi-dodeca-3-in-5Z-enila) (22):



Um balão de duas bocas mantido sob atmosfera de nitrogênio, contendo CuBr.Me₂S (2,55 mmol; 0,525 g) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -78°C, foi conectado por uma pipeta em uma das bocas ao reservatório de acetileno. A esta solução adicionou-se o reagente de Grignard, via cânula sobre pressão de N₂, preparado a partir do brometo de n-hexila (0,71 mL; 5,1 mmol) e magnésio (5,1 mmol; 0,125 g) com um pedacinho de iodo em THF anidro (10 mL) e sob atmosfera de N₂. Esta solução tornou-se imediatamente vermelha, e foi mantida sob agitação por 60 minutos. Após este período, o fluxo de N₂ foi interrompido e a conexão ao reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (132,5 mL; 5,3 mmol) foi consumido, aumentando a intensidade da cor da mistura para vermelho escuro. Deixou-se então esta mistura sob agitação por 30 minutos a -30°C e adicionou-se uma solução TMEDA (0,85 mL; 5,5 mmol) em THF anidro (10 mL), via cânula a -45°C. Após agitar esta mistura por 90 minutos a -15°C, adicionou-se o haleto de (1-iodo-4-tetrahidropiraniloxi-1-butino) (1,27 g; 5,1 mmol) a -45°C e deixou-se esta mistura aquecer lentamente até temperatura ambiente. Adicionou-se então uma solução de NH₄Cl_(sat.):NH₄OH (4:1) e após alguns minutos esta mistura ficou azul. Extraíu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Purificou-se a enina (1-tetrahidropiraniloxi-dodeca-3-in-5Z-enila) por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (20:1). Obteve-se 0,86 g em 64 % de rendimento do produto (22).

- espectros nas páginas 107-110.

RMN ^1H (400 MHz): 5,83 (dt, $J = 10,70$ Hz; 7,39 Hz, 1H)

5,42 (dt, $J = 10,7$ Hz; 1,40 Hz, 1H)

4,67 (t, $J = 3,36$ Hz, 1H)

3,80 - 3,92 (m, 2H)

3,45 - 3,65 (m, 2H)

2,65 (dt, $J = 2,05$ Hz; 7,14 Hz, 2H)

2,28 (q, $J = 6,86$ Hz, 2H)

1,45 - 1,90 (m, 6H)

1,20 - 1,42 (m, 8H)

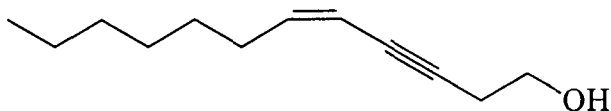
0,89 (t, $J = 6,83$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz): 143,22; 109,06; 98,76; 90,83; 78,31; 65,97; 62,18; 31,71;
30,60; 30,07; 28,86; 25,47; 22,61; 21,06; 19,40; 14,07

EM (m/z): ($\text{M}^+ - 84$) 180; 162; 123; 96; 85; 79; 55; 40 (100%)

I.V $v_{\text{máx}}$: 3020; 2941; 2870; 2226; 1724; 1679; 1455; 1034; 794 (cm^{-1}).

V.2.18.- Preparação do dodeca-3-in-5Z-en-1-ol (23):



A um balão contendo a enina (0,063 g, 0,35 mmol) em etanol (3mL), adicionou-se PPTS em quantidades catalíticas. A mistura resultante foi aquecida por 3 horas a 55°C. Após este período, evaporou-se o solvente e purificou-se o produto por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (5:1). Obteve-se 58,59 mg em 93% de rendimento do eninol (23).

- espectros nas páginas 111-114.

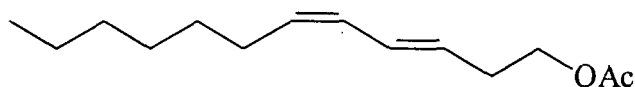
RMN ^1H (400 MHz): 5,87 (dt, $J = 10,73$ Hz; 7,38 Hz, 1H)
5,31 (dt, $J = 10,73$ Hz; 1,40 Hz, 1H)
3,75 (t, $J = 6,26$ Hz, 2H)
2,63 (dt, $J = 2,14$ Hz; 6,26 Hz, 2H)
2,64 - 2,35 (m, 2H)
1,20 - 1,50 (m, 10H)
0,80 (m, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz): 143,70; 108,76; 90,21; 79,42; 61,27; 31,68; 30,17; 28,80;
23,99; 22,59; 14,07.

I.V $_{\text{máx.}}$: 3414; 3018; 2959; 2928; 2852; 2220; 1718; 1664; 1453; 1047; 776 (cm^{-1}).

EM (m/z): (M^+) 180; 123; 96; 91; 77; 66; 40 (100%)

V.2.19.-Preparação do acetato de 3E,5Z dodecadienila (1):



Um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo LiAlH_4 (0,002 g; 0,33 mmol) em diglima seca (1 mL), adicionou-se uma solução do eninol (0,06 g; 0,33 mmol) em diglima seca (0,7 mL) a temperatura ambiente. A mistura foi aquecida a 120°C - 140°C por 5 horas. Após este período, coletou-se a mistura em banho de gelo, adicionou-se uma solução de NaOH 0,1 M e extraiu-se o produto da reação com éter etílico. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Ao dienol (0,05 g; 0,33 mmol) formado adicionou-se anidrido acético e piridina (0,2 mL, 1:2 v/v), deixou-se sob agitação por 1 hora a 0°C . Após este período deixou-se a temperatura subir lentamente à temperatura ambiente (~ 2 horas). Adicionou-se água e extraiu-se o produto da reação

com éter etílico. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se o acetato dienílico por cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (20:1). Obteve-se 66,53 mg em 90% de rendimento do produto (1).

- espectros nas páginas 115-119.

RMN ^1H (400 MHz): 6,39 (ddd, $J = 15,15$ Hz; 10,96 Hz, 1,21 Hz, 1H)

5,95 (t, $J = 10,96$ Hz, 1H)

5,60 (dt, $J = 15,13$ Hz; 7,10 Hz, 1H)

5,37 (dt, $J = 10,9$ Hz; 7,6 Hz, 1H)

4,11 (t, $J = 6,88$ Hz, 2H)

2,43 (q, $J = 6,89$ Hz, 2H)

2,16 (q, $J = 6,89$ Hz, 2H)

2,04 (s, 3H)

1,42- 1,24 (m, 8H)

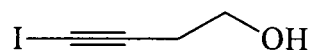
0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz): 171,06; 131,55; 128,63; 128,24; 128,09; 63,79; 32,15; 31,74;
29,64; 28,92; 27,74; 22,62; 20,94; 14,07

I.V $_{\text{máx}}$: 3011; 2948; 2926; 2852; 1742; 1462; 1365; 1231; 1034 (cm^{-1}).

EM (m/z): ($\text{M}^+ - \text{Ac} - \text{H}_2\text{O}$) 164; 107; 93; 80; 67; 43 (100%)

V.2.20.-Preparação do 1-iodo-4-butanol (25)



Um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo álcool homopropargílico (0,35 g; 5,0 mmol) e THF anidro (5,0 mL) a -10°C , adicionou-se, gota a gota, uma solução de n-BuLi em hexano (10,0 mmol) e deixou-se sob agitação por 30 minutos. Após este período, adicionou-se I_2 (1,43 g; 5,0 mmol) a -78°C e deixou-se a temperatura subir a 0°C . Adicionou-se então H_2O e $Na_2S_2O_3$ (para consumir o excesso de iodo), estraiu-se o produto da reação com éter etílico, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Obteve-se 0,88 g em 90% de rendimento do produto (28).

- espectros nas páginas 79-81.

RMN ^1H (200 MHz): 3,7 (t, $J = 6,62$ Hz, 2H)

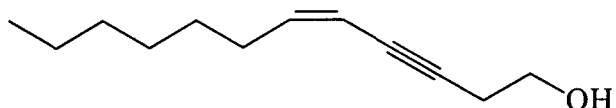
2,6 (t, $J = 6,62$ Hz, 2H)

2,4 (s, 1H)

RMN ^{13}C (50 MHz): 91,23; 60,86; 24,97; -4,33

IV $\nu_{\text{máx}}$: 3300; 2947; 2854; 2200; 1470; 1050; 882; 645 (cm^{-1}).

V.2.21-Preparação do eninol (23) via 1-iodo-4-butanol



Um balão de duas bocas, seco e sob atmosfera de N_2 , contendo $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (0,525 g; 2,55 mmol) e THF anidro (10 mL) e resfriado a -78°C , foi conectado por uma pipeta em uma das bocas ao reservatório de acetileno. Em outro balão seco e sob atmosfera de N_2 , preparou-se o reagente de Grignard, a partir do brometo de n-

hexila (0,71 mL; 5,1 mmol) e magnésio (0,125 g; 5,1 mmol) com um pedacinho de iodo em THF anidro (10 mL) e sob atmosfera de N₂, sob agitação por 60 minutos a temperatura ambiente. Após este período adicionou-se o reagente de Grignard à solução de brometo de cobre, via cânula e pressão de N₂. A mistura ficou imediatamente vermelha, e foi mantida sob agitação por 60 minutos. Após este período, o fluxo de N₂ foi interrompido, e a conexão ao reservatório de acetileno foi aberta e o acetileno (132,5 mL; 5,3 mmol) foi consumido, aumentando a intensidade da cor da mistura para vermelho escuro. Deixou-se então esta mistura sob agitação por 30 minutos a -30°C e adicionou-se uma solução de TMEDA (0,85 mL; 5,5 mmol) em THF anidro (10 mL), via cânula e pressão de N₂ a -45°C. Após agitar esta mistura por 15 minutos a -15°C, adicionou-se o 1-iodo-4-butanol (0,97 g; 5,1 mmol) a -45°C e deixou-se a mistura aquecer lentamente até a temperatura ambiente. Adicionou-se uma solução saturada de NH₄Cl. Extraíu-se o produto da reação com Et₂O, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente e purificou-se o eninol em cromatografia em coluna, utilizando-se como solvente uma mistura de hexano:acetato de etila (5:1). Obteve-se 0,477 g em 52% de rendimento do produto (23).

- espectros nas páginas 111-114.

RMN ¹H (400 MHz): 5,87 (dt, J = 10,73 Hz; 7,38 Hz, 1H)
5,31 (dt, J = 10,73 Hz; 1,40 Hz, 1H)
3,75 (t, J = 6,26 Hz, 2H)
2,63 (dt, J = 2,14 Hz; 6,26 Hz, 2H)
2,64 - 2,35 (m, 2H)
1,20 - 1,50 (m, 10H)
0,80 (m, 3H)

RMN ¹³C (100 MHz): 143,70; 108,76; 90,21; 79,42; 61,27; 31,68; 30,17; 28,80;
23,99; 22,59; 14,07.

I.V_v_{máx.}: 3414; 3018; 2959; 2928; 2852; 2220; 1718; 1664; 1453; 1047; 776 (cm⁻¹).

EM (m/z): (M⁺) 180; 123; 96; 91; 77; 66; 40 (100%)

VI.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOARES, J.C. *Programas de Saúde*, Scipione, Brasil, 251-295, (1994).
2. SHANI, A. *Chemtech*, 28, 30-35, (1998).
3. EDWARDS, C.A. and HEATH, G.W. *The Principles of Agricultural Entomology*, Bungay, Suffolk, (1964).
4. PIMENTEL, D. *Handbook of Pest Management in Agriculture*, Ithaca, New York, vol.1, (1981).
5. BROWN, A.W.A. *Ecology of Pesticides*, Wiley and Sons, New York, (1978).
6. MCEWEN, F. L. and STEPHENSON, G.R. *The use and Significance of Pesticides in the Environment*, Wiley and Sons, Canada, (1979).
7. JSUTUM, A R.; GONDON, R.F.S. *Insect Pheromones in Plant Protection*, Wiley and Sons, New York, (1989).
8. CAMPION, D.G.; HUMMEL, H.E. and MILLER, T.A. *Techniques in Pheromone Research*, Springer-Verlag, New York, 406-449, (1984).
9. MAFRA-NETO, <http://www.iscatech.com/brazil/isca.ipmbr.htm>, (1986).
10. MORI, K. *Tetrahedron*, 45(11), 3233-3298, (1989).
11. CASH, G.; FUBER, M.; LANE, S.; TAYLOR, R.J.K. and BURFORD, S.C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 326, 565-572, (1988).
12. EIRAS, A.E.; KOVOLASKI, A.; VILELA, E.F.; FRIGHETTO, R.S.F. and FRIGHETTO, N. *Resumos Cong. Brasil. Entomol.*; 14, 86, (1983).
13. UNELIUS, C.R.; EIRAS, A.; WITZGALL, P.; BENGTSSON, M.; KOVALESKI, A.; VILELA, E.F. and ANNA-KARIN BORG-KARSLON. *Tetrahedron Lett.*, 37(09), 1505-1508, (1996).
14. GARDETTO, M.; JABRI, N.; ALEXAKIS, A. and NORMANT, J.F. *Tetrahedron*, 40(14), 2741-2750, (1984).
15. ALEXAKIS, A. and NORMANT, J. F. *Synthesis*, 841-870, (1981).

16. TAYLOR, R.J.K. *Organocopper Reagents. A Pratical Approach*, Oxford, New Yoek, 237-291, (1994).
17. CRANDALL, J.K. and COLLONGES, F. *J.Org. Chem*, 41(26), 4089 - 4092, (1976).
18. BERTZ, S.H. and DABBAGH, G. *Tetrahedron*, 45, 425-434, (1989).
19. GORLIER, J.P., HAMON, L., LEVISALLES, J. and WAGNON, J. *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 88, (1973).
20. ACKER, R.-D. *Tetrahedron Lett.* 3407-3410, (1977).
21. HAMON, L. and LEVISALLES, J. *J.Organomet. Chem.*, 251, 133-138, (1983).
22. POSNER, G.H.; WHITTEN, C. E. and STERLING, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7788-7800, (1973).
23. POSNER, G.H. and WHITTEN, C.E. *Org. Synth.*, 55, 122-127, (1976).
24. BERTZ, S.H.; DABBAGH, G. and VILLACORTA, G.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5824-5826, (1982).
25. BERTZ, S.H. and DABBAGH, G. *J. Org. Chem.*, 49, 1119-1122, (1984).
26. MARTIN, S. F.; FISHPAUGH, J.R.; POWER, J.M.; GIOLANDO, G.M.; JONES, R. A ; NUMM, C.M. and COWLEY, A, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7226-7228, (1988).
27. ASHBY, E.C. and LIN, J. *J. Org. Chem.*, 42, 2805-2808, (1977).
28. ASHBY, E.C.; LIN, J. and WATKINS, J.J. *J. Org. Chem.*, 42, 1099-1102, (1977).
29. KOJIMA, Y. and KATO, N. *Tetrahedron Lett.*, 21, 4365-4368, (1980).
30. LIPSHUTZ, B.H.; WILHELIN, R.S. and KOZLOWSKI, J. A . *Tetrahedron*, 40, 5005-5038, (1984).
31. LIPSHUTZ, B.H. *Synlett*, 119-128, (1990).
32. KNOCHEL, P.; ROZEMA, M.J.; TUCKER, C.E.; RETHERFORD, C.; FURLONG, M. and ACHYUTHA RAO, S. *Pure Appl. Chem.*, 64, 361-369, (1992).
33. KNOCHEL, P. and SINGER, R.D. *Chem. Rev.*, 93, 2117-2188, (1993).
34. LIPSHUTZ, B.H.; WILHELN, R.S. and FLOYD, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7672-7674, (1981).
35. LIPSHUTZ, B.H. *Synthesis*, 325-342, (1987).

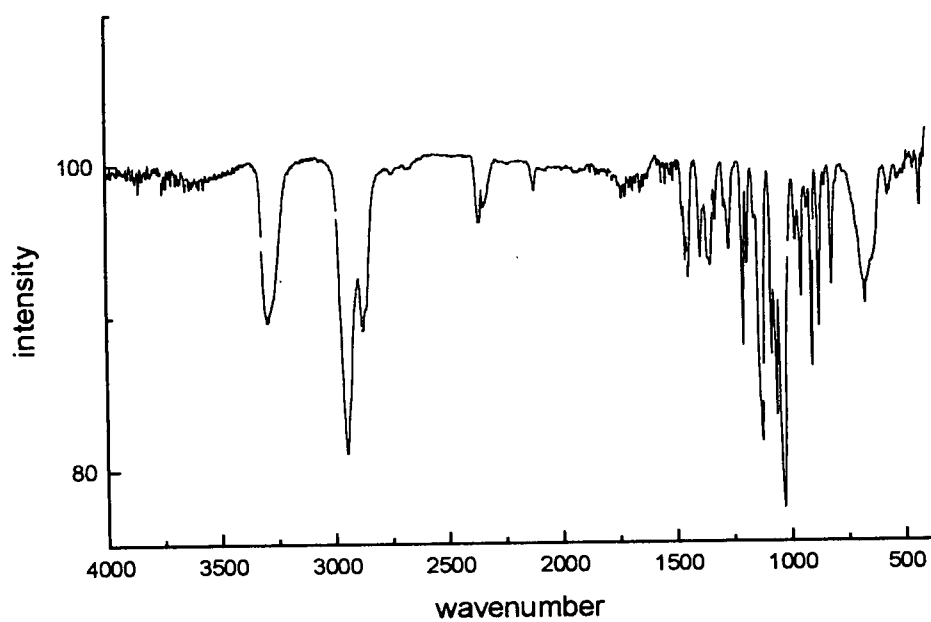
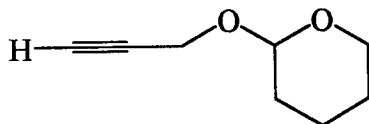
36. LIPSHUTZ, B.H. *Synlett*, 120-128, (1989).
37. BERTZ, S.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4031-4032, (1990).
38. LIPSHUTZ, H.; SHARMA, S. and ELLSWORTH, E.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4032-4034, (1990).
39. MARINO, J.P.; FERREIRA, J.T.B.; OLIVEIRA, A.R.M.; SIMONELLI, F.; EMMONDS, M.V.M. and STENGEL, P.J. *Tetrahedron Lett.*; 33, 49-52, (1991).
40. SINGER, R.D.; HUTZINGER, M.W. and OEHLSCHLAGER, A.C. *J. Org. Chem.*, 56, 4933-4938, (1991).
41. SHARMA, S. and OEHLSCHLAGER, A.C. *J. Org. Chem.*, 54, 5064-5073, (1989).
42. HIBINO, J-I.; MATSUBARA, S.; MORIZAWA, Y.; OSHIMA, K. and NOZAKI, *Tetrahedron Lett.*, 25(20), 2151-2154, (1984).
43. PIERS, E.; CHONG, M.J. and MORTON, H.E. *Tetrahedron Lett.*, 22(49), 4905-4908, (1981).
44. SLITZ, D.E. and LEE, S-H. *Tetrahedron Lett.*, 22(49), 4909-4912, (1981).
45. PIERS, E. and MORTON, H.E. *J. Chem. Org.*, 45, 4563-4264, (1981).
46. LIPSHUTZ, B.H.; ELLSWORTH, E.L.; DIMOCK, H.S. and RENTER, D.C. *Tetrahedron Lett.*, 30(16), 2065-2068, (1989).
47. ALEXAKIS, A.; CAHIEZ, G. and NORMANT, J.F. *Tetrahedron*, 36, 1961-1969, (1980).
48. ALEXAKIS, A.; NORMANT, J. and VILLIERAS, J. *Tetrahedron Lett.*, 38, 3461-3462, (1976).
49. FURBER, M. and TAYLOR, R.J.K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1809-1815, (1986).
50. O'CONNOR, B. and JUST, G. *J. Org. Chem.*, 52(09), 1801-1803, (1987).
51. COREY, E.J. and WOLLENBERG, R.H. *J. Org. Chem.*, 40(15), 2265-2266, (1975).
52. COREY, E.J. and WILLIAMS, D.R. *Tetrahedron Lett.*, 44, 3847-3850, (1977).
53. JUNG, M.E. and LIGHT, L.A. *Tetrahedron Lett.*, 23(38), 3851-3854, (1982).

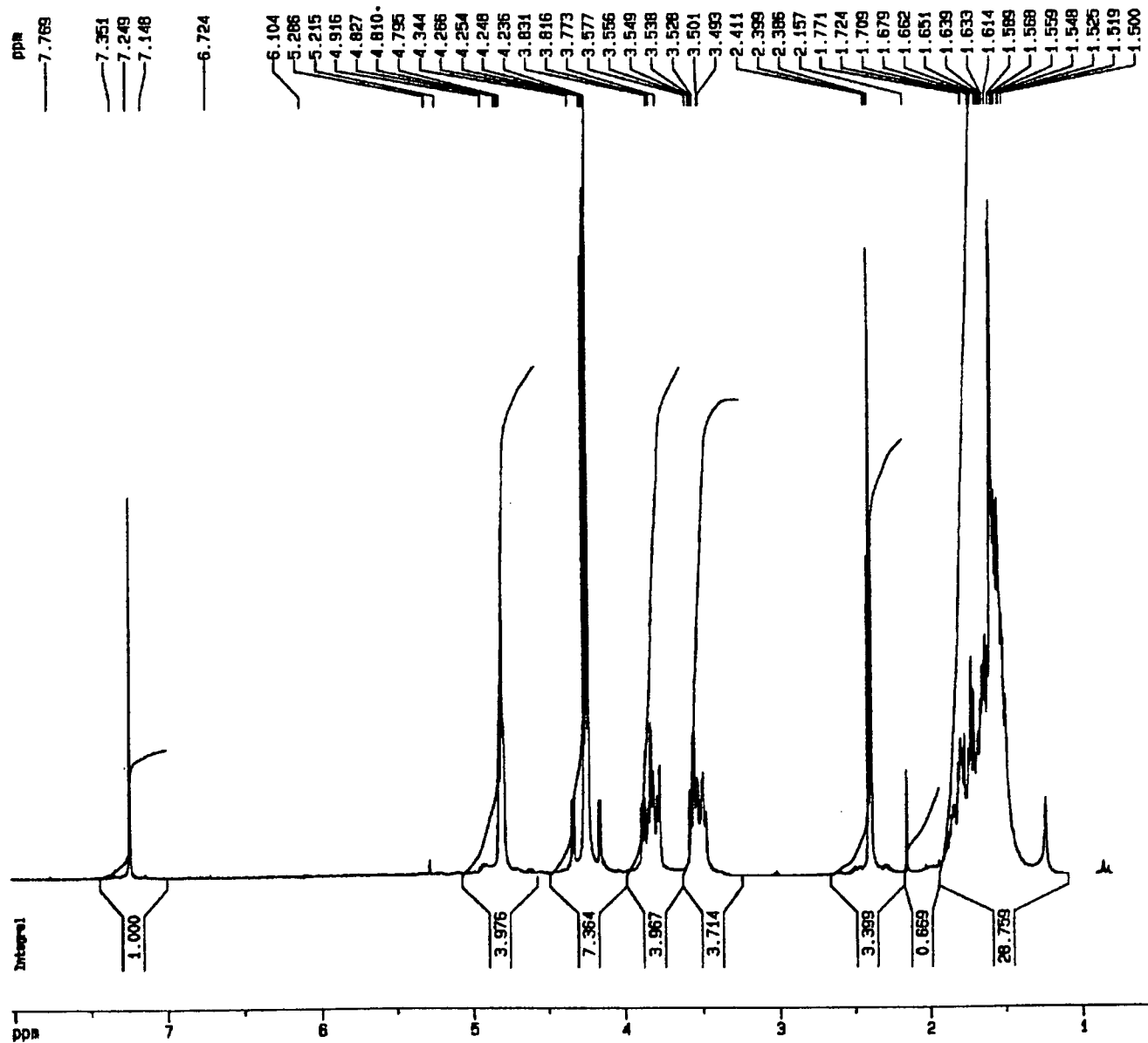
54. ENSLEY, H.E.; BUESCHER, R.R. and LEE, K. *J. Org. Chem.*, 47, 404-408, (1982).
55. STILLE, J.K. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*, 25, 508-524, (1986).
56. STILLE, J.K. and GROH, B.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 813-817, (1987).
57. NEGISHI, E-I.; TAKAHASHI, T.; BABA, S.; HORN, D.E.V. and OKUKADO, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2393-2401, (1987).
58. BRANDSMA, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2^a ed., 143-157, (1988).
59. ALEXAKIS, A.; CAHIEZ, G. and NORMANT, J.F. *Synthesis*, 826-830, (1979).
60. FURNISS, B.S.; HANNAFORD, A J.; SMITH, P.W.G. And TATCHELL, A R.. *Vogel's - Textbook of Practical Organic Chemistry*, fifth edition, Wiley and Sons, New York, 552, (1989).
61. NORMANT, J.F.; COMMERCON, A. and VILLIERAS, J. *Tetrahedron Lett.*, 18, 1465-1468, (1975).
62. KANG, M.J.; SUKJANG-J. and LEE, S-G., *Tetrahedron Lett.*, 36(48), 8829-8832, (1995).
63. WANG, S.S.; SHI, X-X.; POWELL, W.S.; TIEMAN, T.; FEINMARK, S.J. and ROKACHI, J. *Tetrahedron Lett.*, 36(04), 513-516, (1995).
64. YADAV, J.S.; CHANDRASEKLAR, S. and KACHE, R. *Synthetic Commun.*, 25(24), 4035-4043, (1995).
65. LOHRAY, B.B. and VENKATESWARLU, S. *Tetrahedron: Asymmetry*, 08(04), 633-638, (1997).
66. ATTYGALLE, A. B.; JHAM, G. N.; SVATOS, A. ; FRIGHETTO, R.T.S.; FERRARA, F. A.; VILELA, E.F.; UCHÔA-FERNANDES, M. A. and MEINWALD, J. *Bioorg. & Med. Chem.*, 4, 305-314, (1996).
67. RAO, S.A. and PERIASAMY, M. *Tetrahedron Lett.*, 29(34), 4313-4314, (1988).
68. GARDETTE, M.; ALEXAKIS, A. and NORMANT, J.F. *Tetrahedron*, 41(24), 5887-5899, (1985).
69. COMMERCON, A.; NORMANT, J.F. and VILLIERAS, J. *Tetrahedron*, 36, 1215-1221, (1980).

70. BROWN, H.C. and MOLANDER, G.A. *J. Org. Chem.*, 46, 645-647, (1981).
71. WESTMIJZE, H.; KLEIJN, H. and VERMEER, P. *Tetrahedron Lett.*, 23, 2023-2026, (1997).
72. PERRIN, D.D. and ARMAREGO, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, New Iork, (1988)

ANEXOS
ESPECTROS
SELECCIONADOS

3-tetrahidropirani-1-oxi-3-propino





Current Data Parameters

NAME	AMOSTRA6
EXPNO	1
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

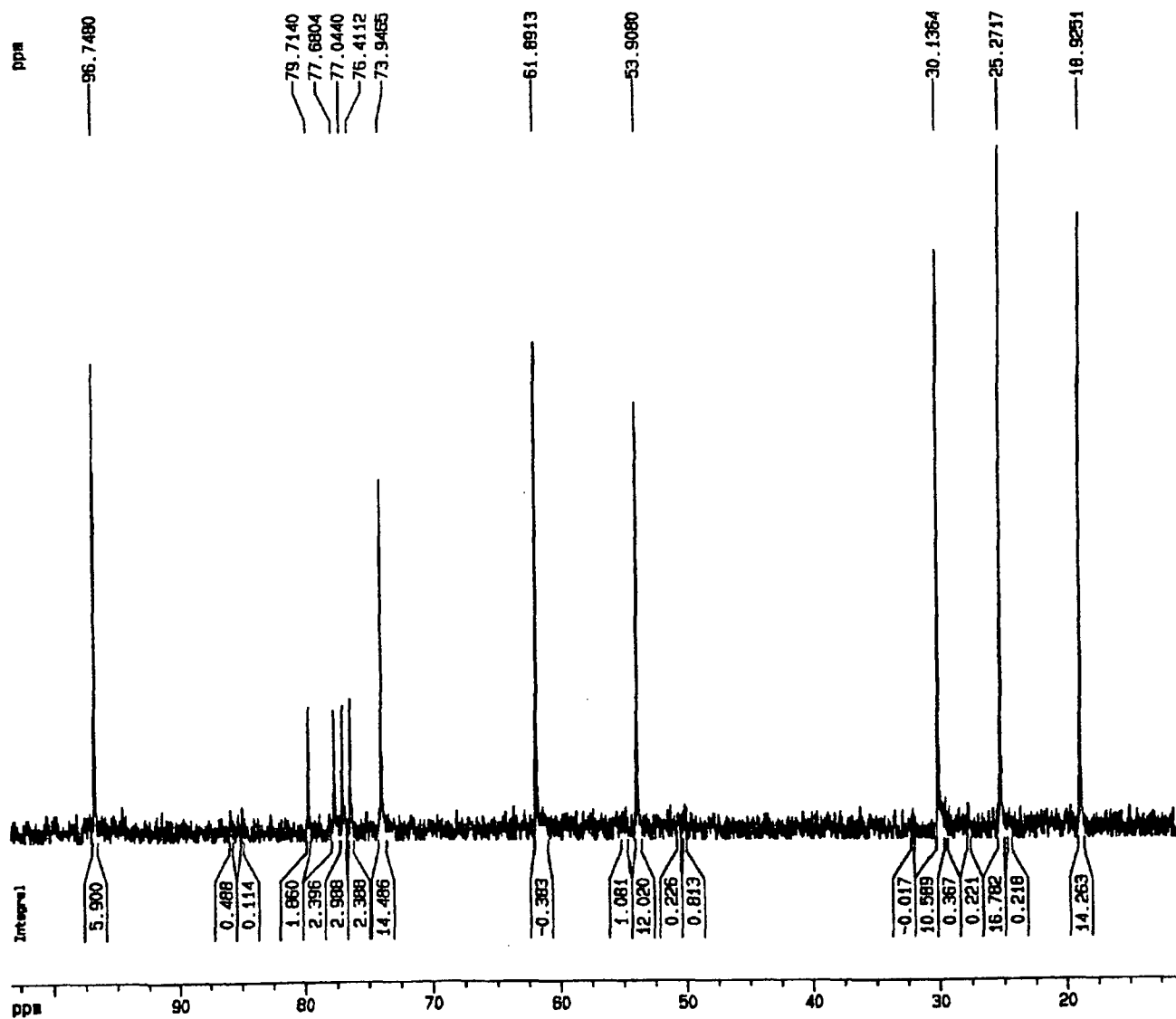
Date	871111
Time	15.43
PULPROG	zg
SOLVENT	CDCl3
AS	9.5027398 sec
FIDRES	0.052617 Hz
DS	145.0 usec
RG	715
NUCLEUS	1H
D1	1.0000000 sec
P1	7.3 usec
DE	181.3 usec
SFO1	200.1337366 MHz
SMH	3448.28 Hz
TD	65536
NS	32
DS	0

F2 - Processing parameters

SF	200.1323431 MHz
WDW	EM
SSB	0
LB	0.30 Hz
GB	0
PC	1.00

1D NMR plot parameters

CX	21.80 cm
F1P	8.022 ppm
F1	1505.50 Hz
F2P	0.547 ppm
F2	109.98 Hz
PPMCM	0.34292 ppm/c
HZCM	68.62935 Hz/cm



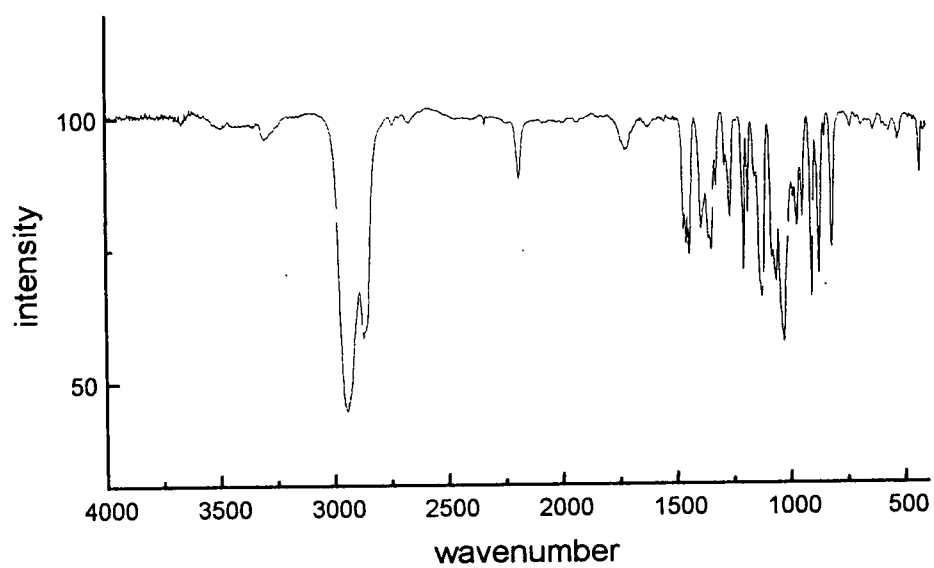
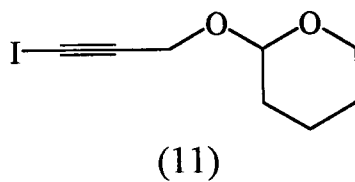
Current Data Parameters
 NAME AMDSTRAS
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 971111
 Time 16.30
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 AQ 0.4915400 sec
 FIDRES 1.017253 Hz
 DM 30.0 usec
 RG 32768
 NUCLEUS 13C
 D12 0.0000200 sec
 DL6 20.00 dB
 D1 0.1000000 sec
 P31 58.4 usec
 D11 0.0300000 sec
 DL5 20.00 dB
 P1 12.5 usec
 DE 42.9 usec
 SF01 50.3309491 MHz
 SMO 16666.67 Hz
 TD 16384
 NS 1024
 DS 0

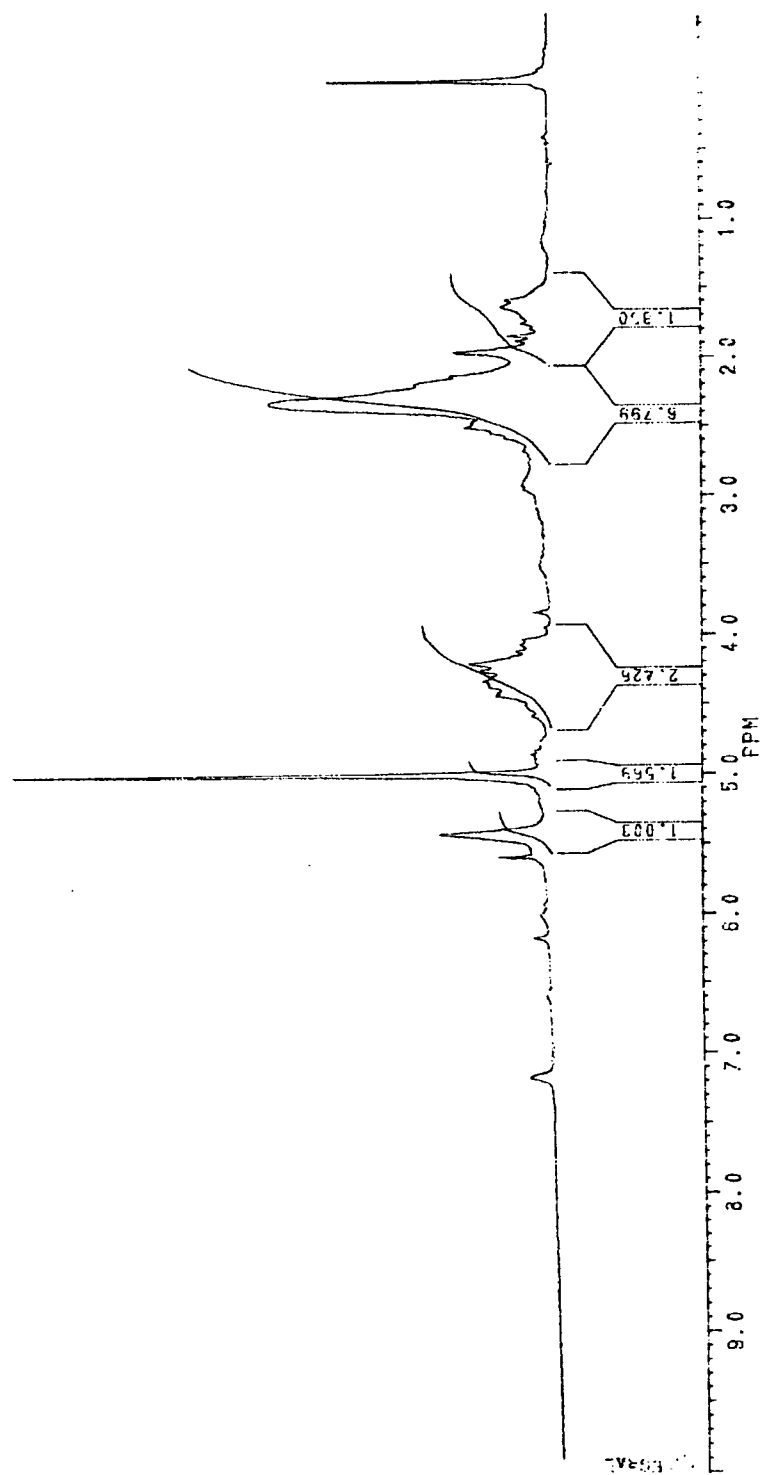
F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 50.3233175 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 21.00 cm
 F1P 103.247 ppm
 F1 5195.72 Hz
 F2P 10.683 ppm
 F2 537.80 Hz
 PPMCM 4.40780 ppm/cm
 HZCM 221.81525 Hz/cm

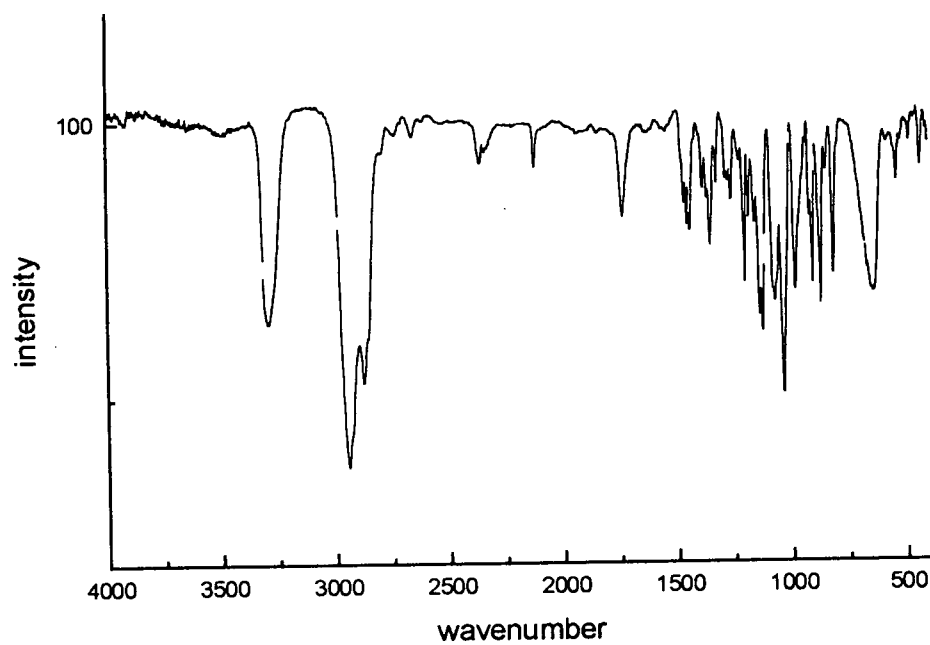
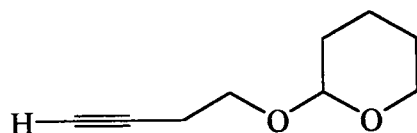
1-iodo-3-tetrahidropirani-1-propino

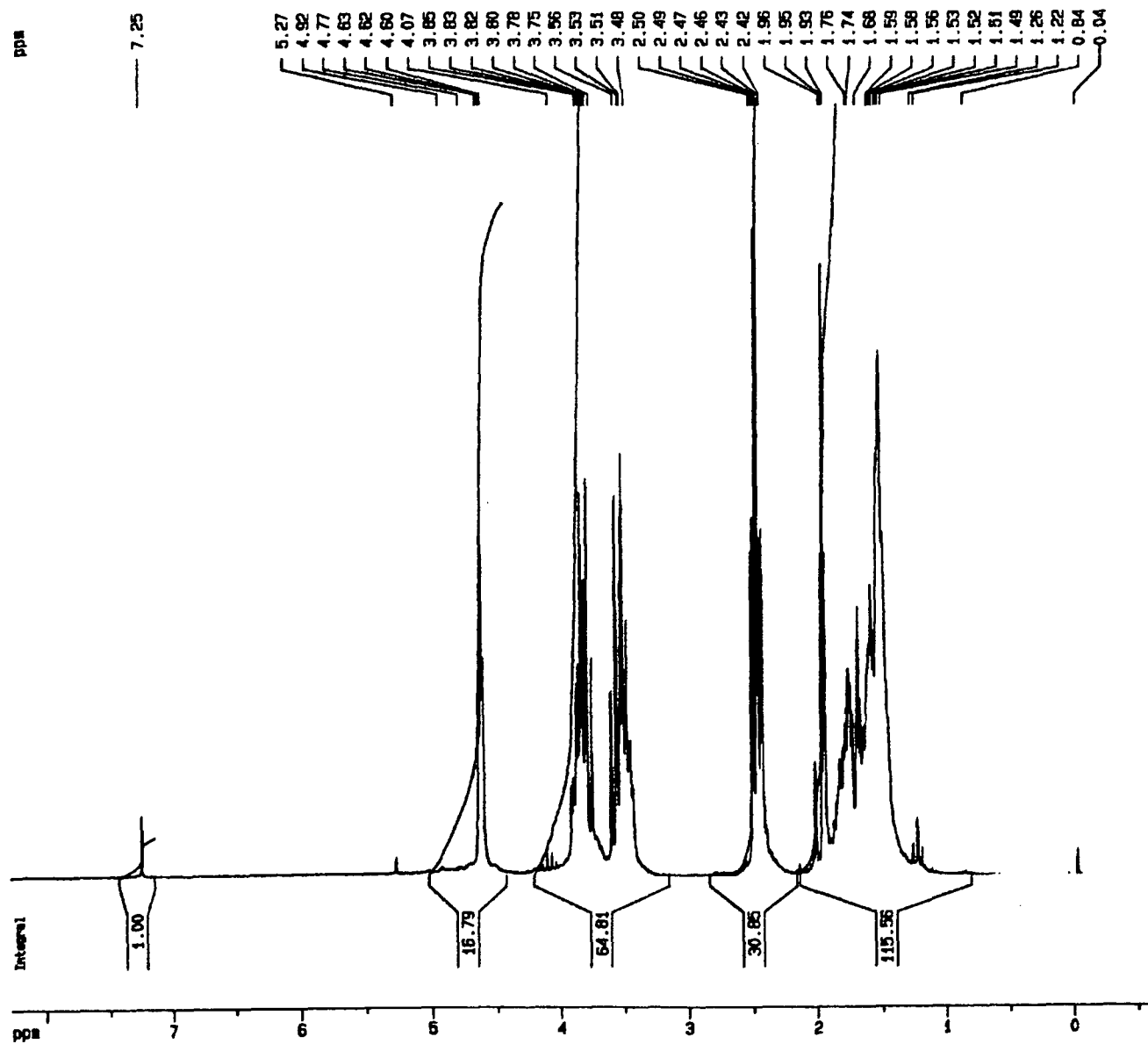


80 MHz



4-tetrahidropirani-1-oxi-4-butino



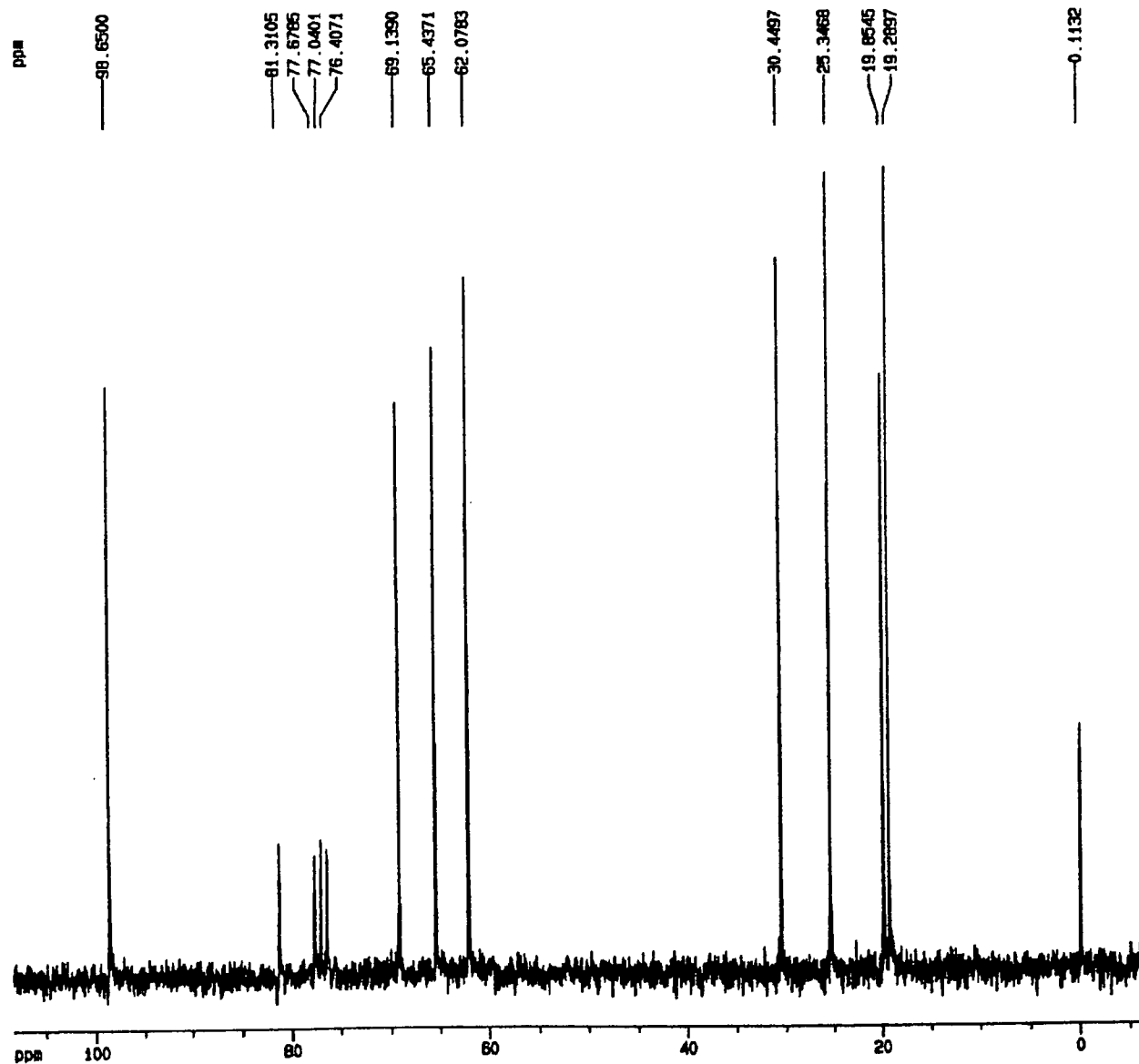


Current Data Parameters
NAME AMOSTRAB
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 971111
Time 17.39
PULPROG zg
SOLVENT CDCl3
AQ 9.5027399 sec
FIDRES 0.052617 Hz
AQ 145.0 usec
RG 180
NUCLEUS 1H
D1 1.0000000 sec
P1 7.3 usec
DE 181.3 usec
SFO1 200.1337366 MHz
SFM 3448.28 Hz
TD 65536
MS 16
DS 0

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 200.1323431 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 21.80 cm
F1P 8.262 ppm
F1 1893.80 Hz
F2P -0.573 ppm
F2 -114.64 Hz
PPMCM 0.40627 ppm/c
HZCM 81.10741 Hz/cm



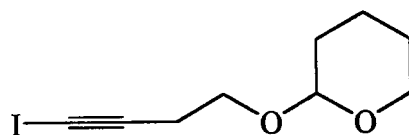
Current Data Parameters
 NAME ANOSTRA8
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 871111
 Time 18.05
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDC13
 AS 0.4915400 sec
 FIDRES 1.017253 Hz
 CN 30.0 usec
 RG 32768
 NUCLEUS 13C
 D12 0.0000200 sec
 DL6 20.00 dB
 D1 0.1000000 sec
 P31 58.4 usec
 D11 0.0300000 sec
 DL5 20.00 dB
 P1 12.5 usec
 DE 42.9 usec
 SF01 50.3309491 MHz
 SMH 16668.67 Hz
 TD 16384
 NS 1024
 DS 0

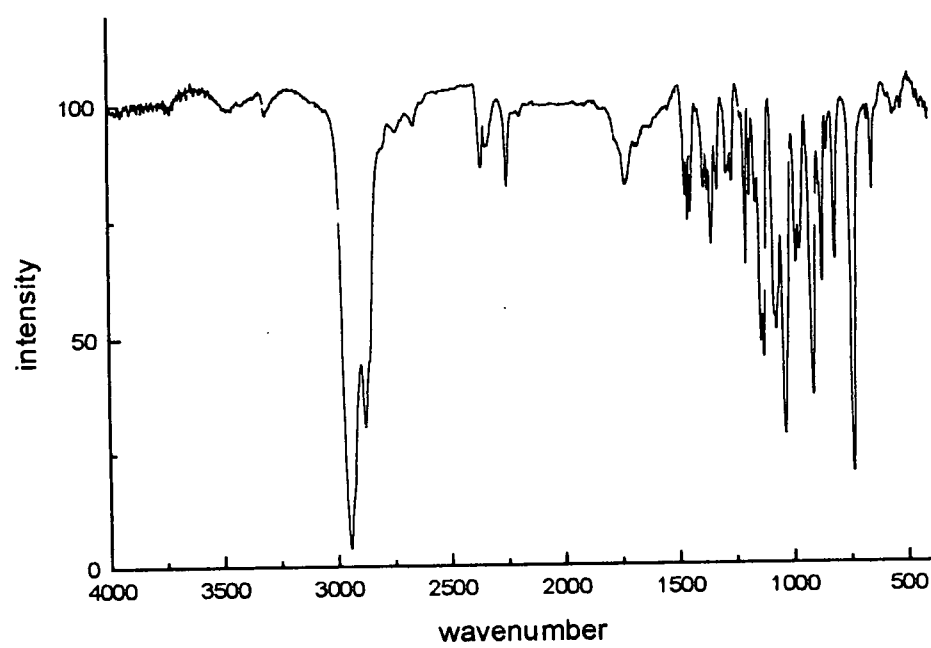
F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 50.3233175 MHz
 MDW EN
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

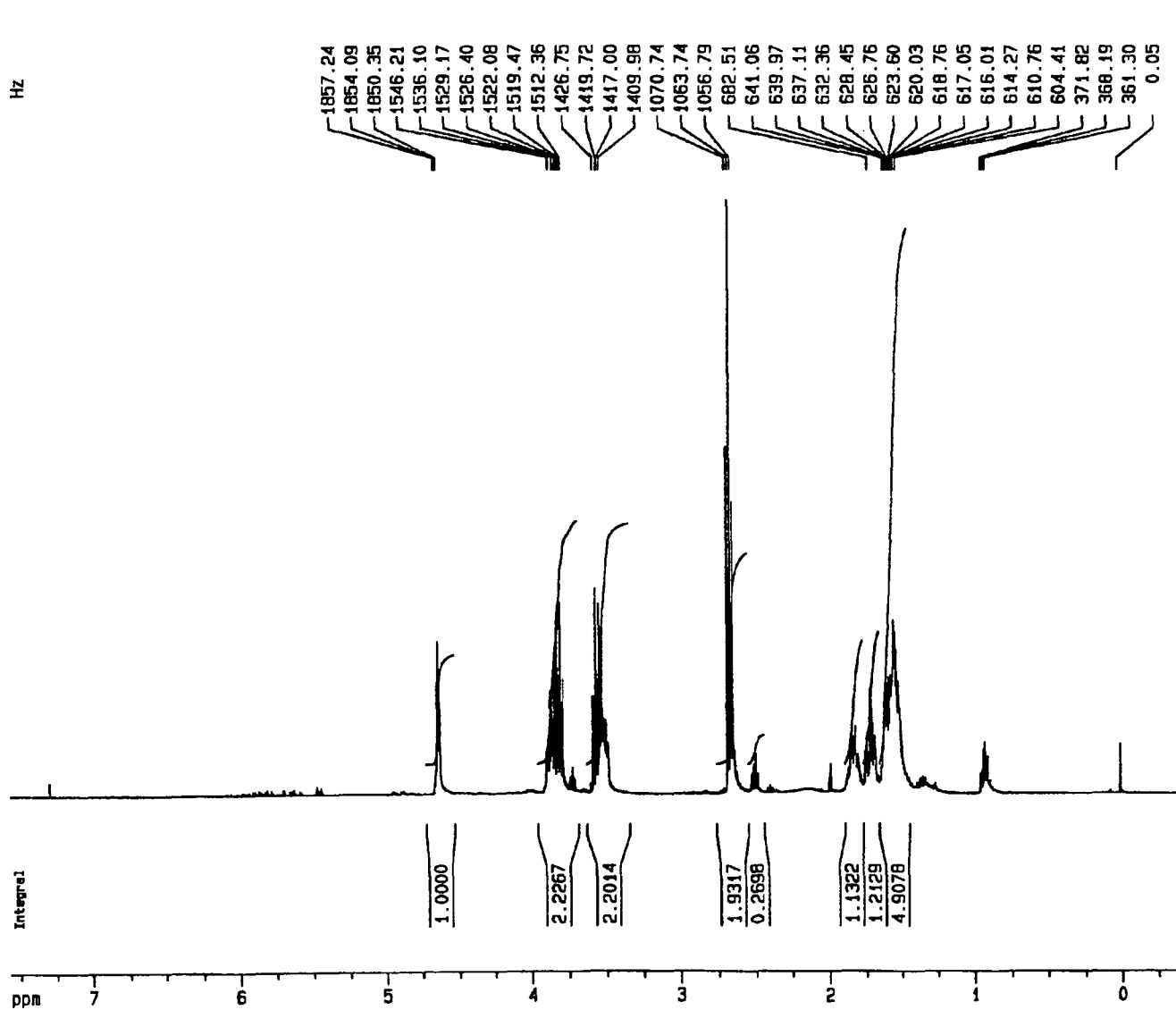
1D NMR plot parameters
 CX 21.00 cm
 F1P 108.342 ppm
 F1 6452.13 Hz
 F2P -7.151 ppm
 F2 -359.84 Hz
 PPMCH 5.48964 ppm/cm
 HZCM 276.76028 Hz/cm

1-iodo-4-tetrahidropirani-1-butino



(15)



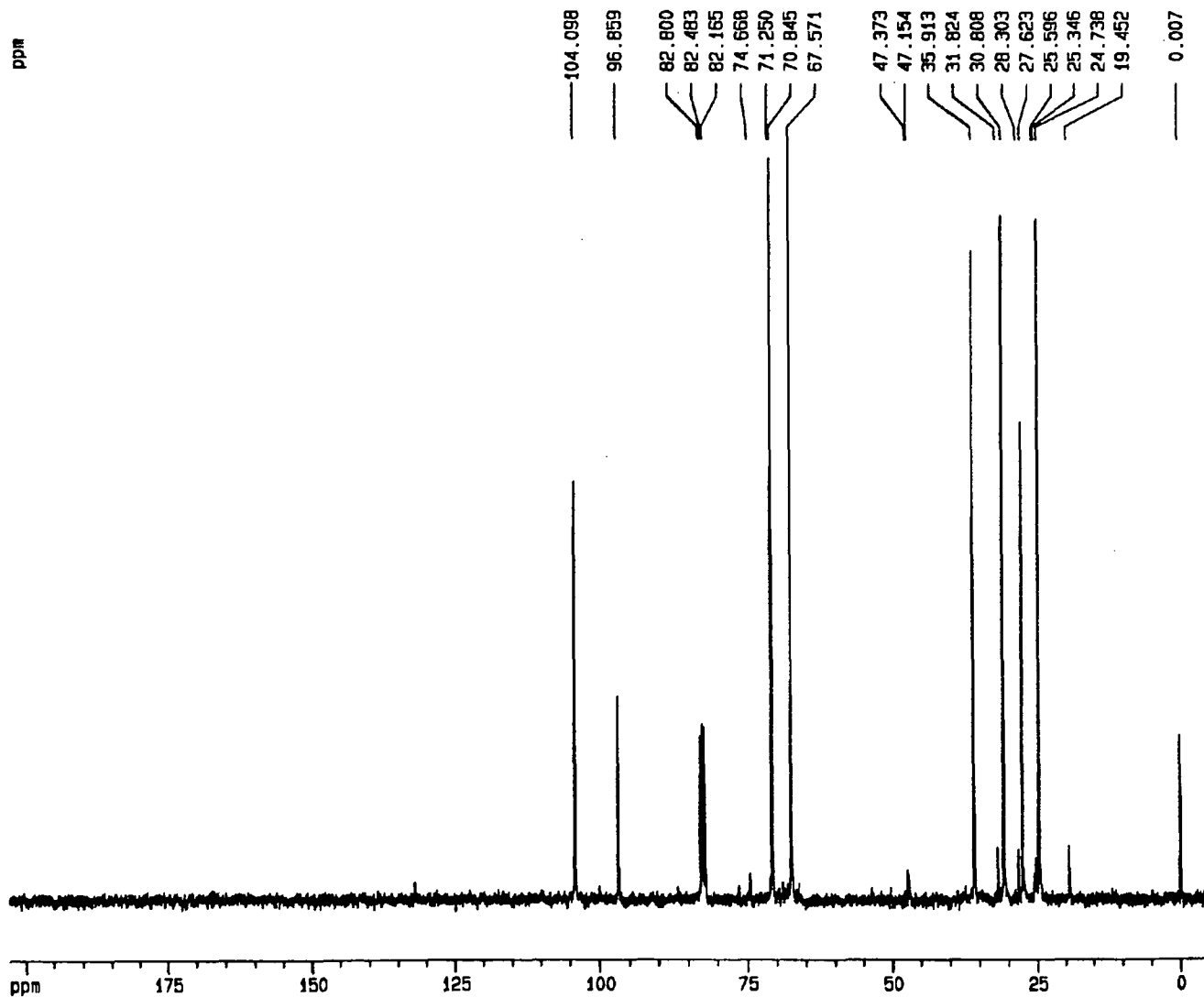


Current Data Parameters
NAME fabinohiol
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 880204
Time 14.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 6223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 32
DM 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.0000000 sec
P1 10.60 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1299964 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.20 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 7.572 ppm
F1 3029.63 Hz
F2P -0.418 ppm
F2 -167.32 Hz
PPMCH 0.39949 ppm/cm
HZCM 169.84787 Hz/cm



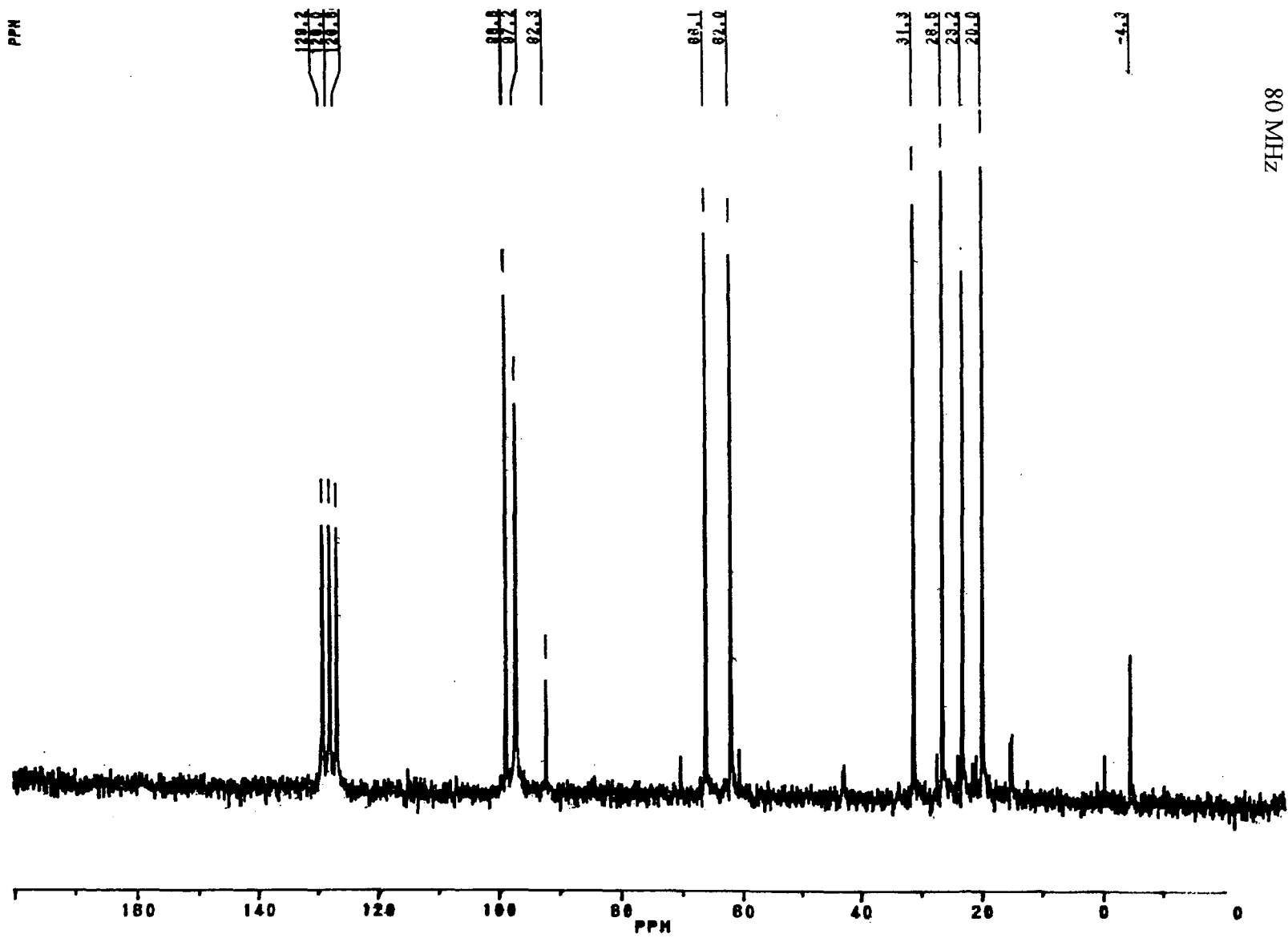
Current Data Parameters
 NAME fabinheliod
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 14.27
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 1010
 DS 0
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.871887 Hz
 AQ 0.5145076 sec
 RG 8185.2
 DW 15.700 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 16.00 dB
 D1 0.10000000 sec
 CPOPRG2 waltz16
 PCPD2 120.00 usec
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 0.00 dB
 PL12 16.00 dB
 P1 6.00 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -3.00 dB
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.612248 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F4P 202.822 ppm
 F1 20416.42 Hz
 F2P -5.950 ppm
 F2 -602.69 Hz
 PPMCM 10.44560 ppm/cm
 HZCM 1050.95544 Hz/cm

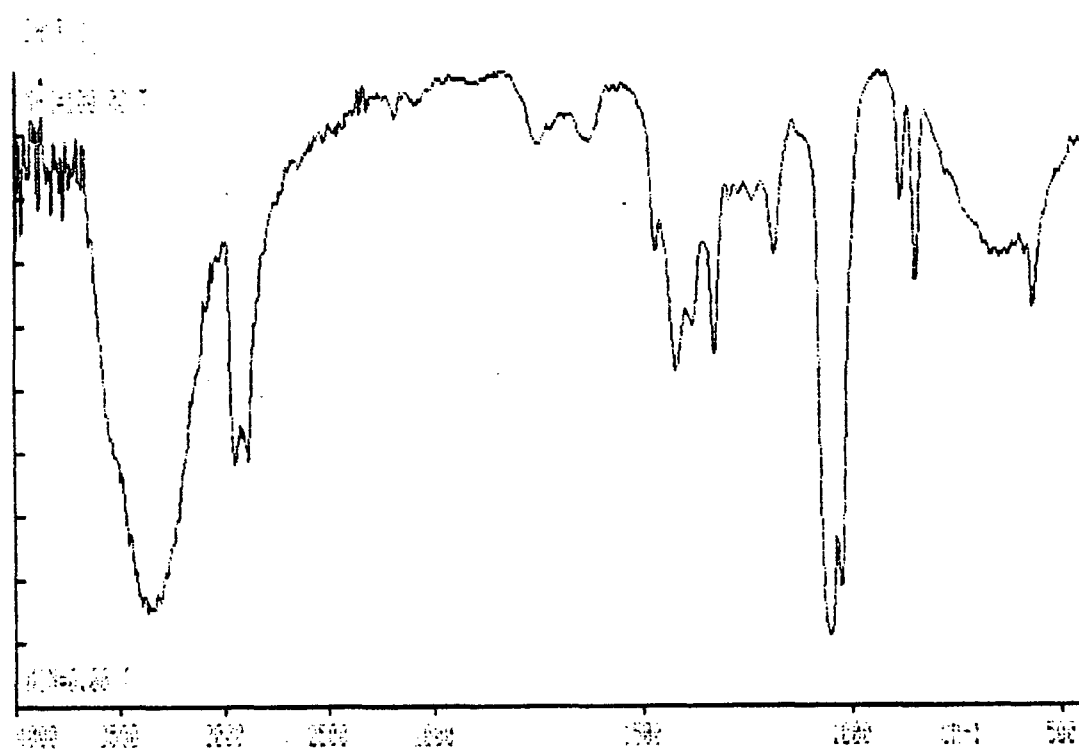
80 MHz

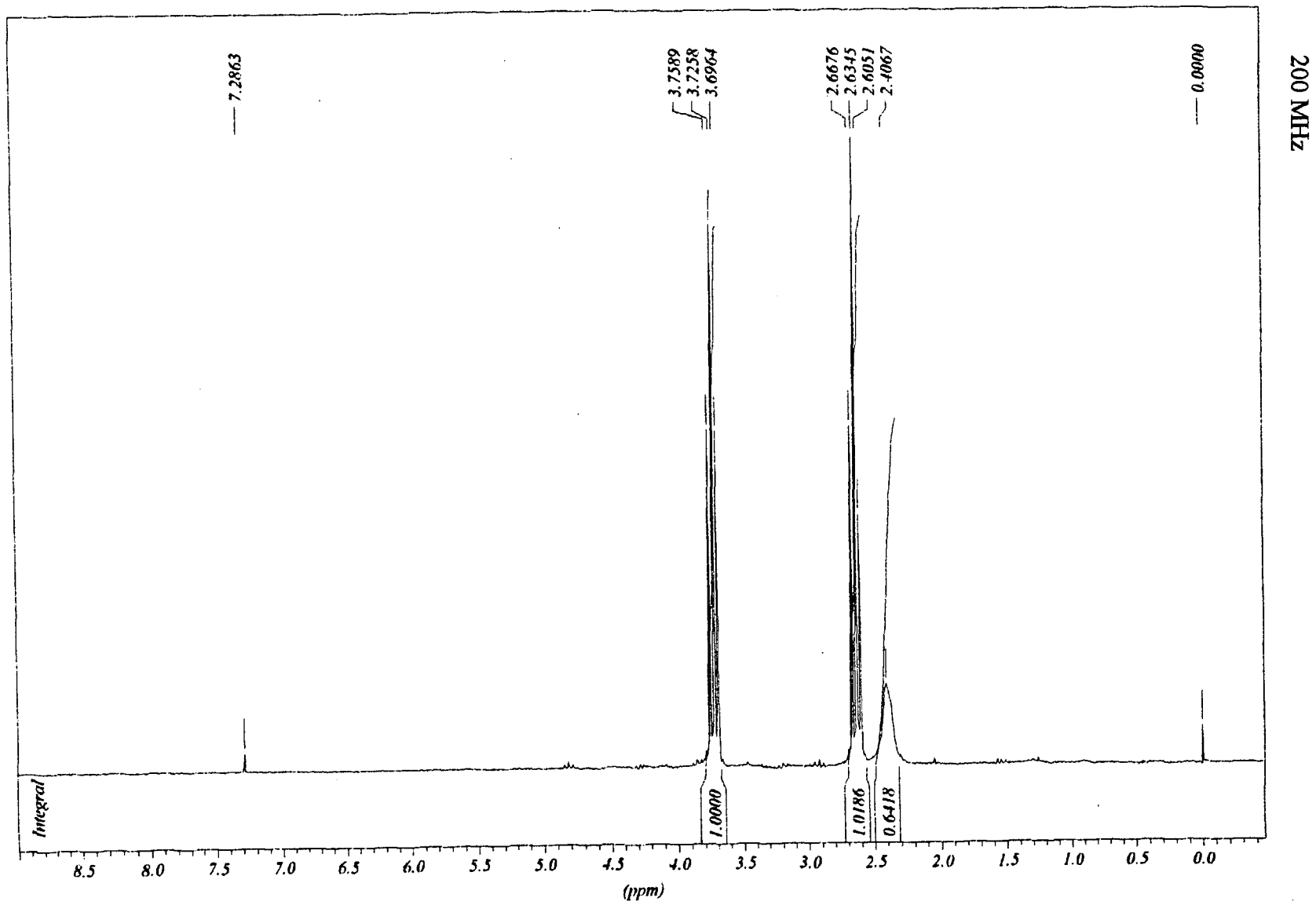


1-iodo-4-butinol

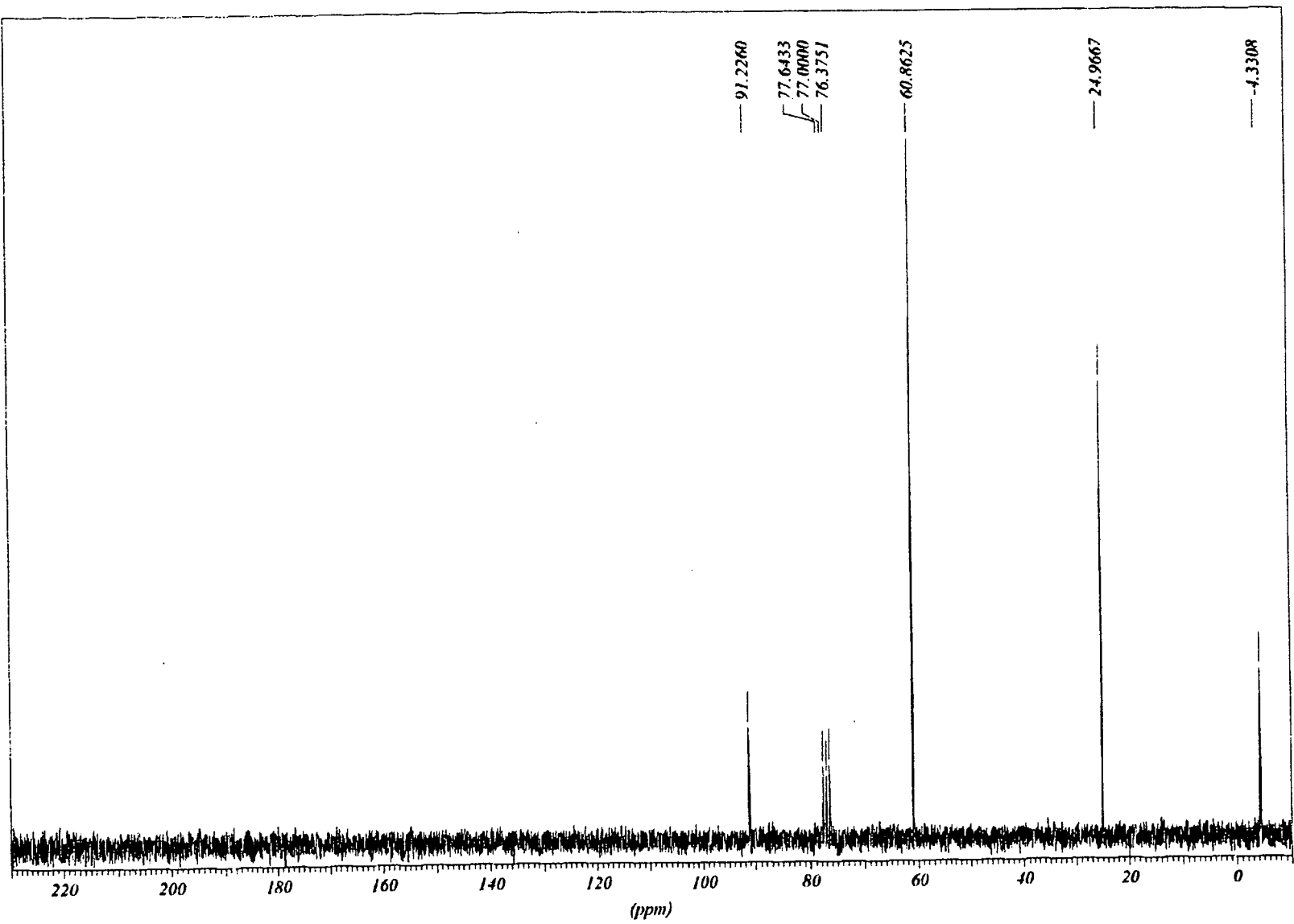


(25)

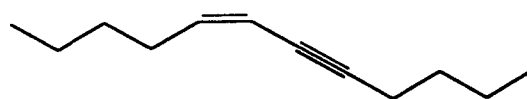




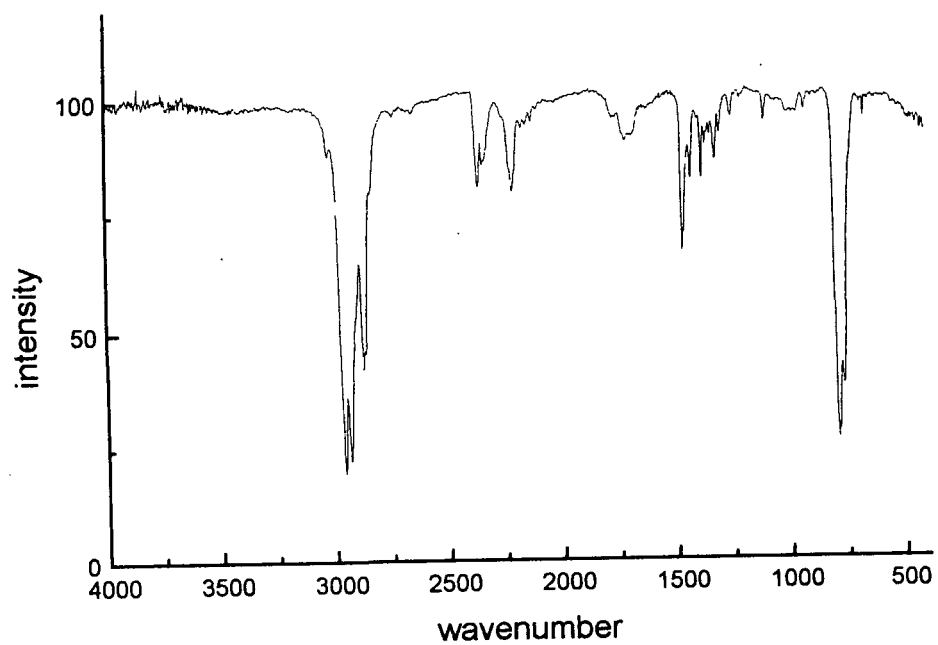
200 MHz

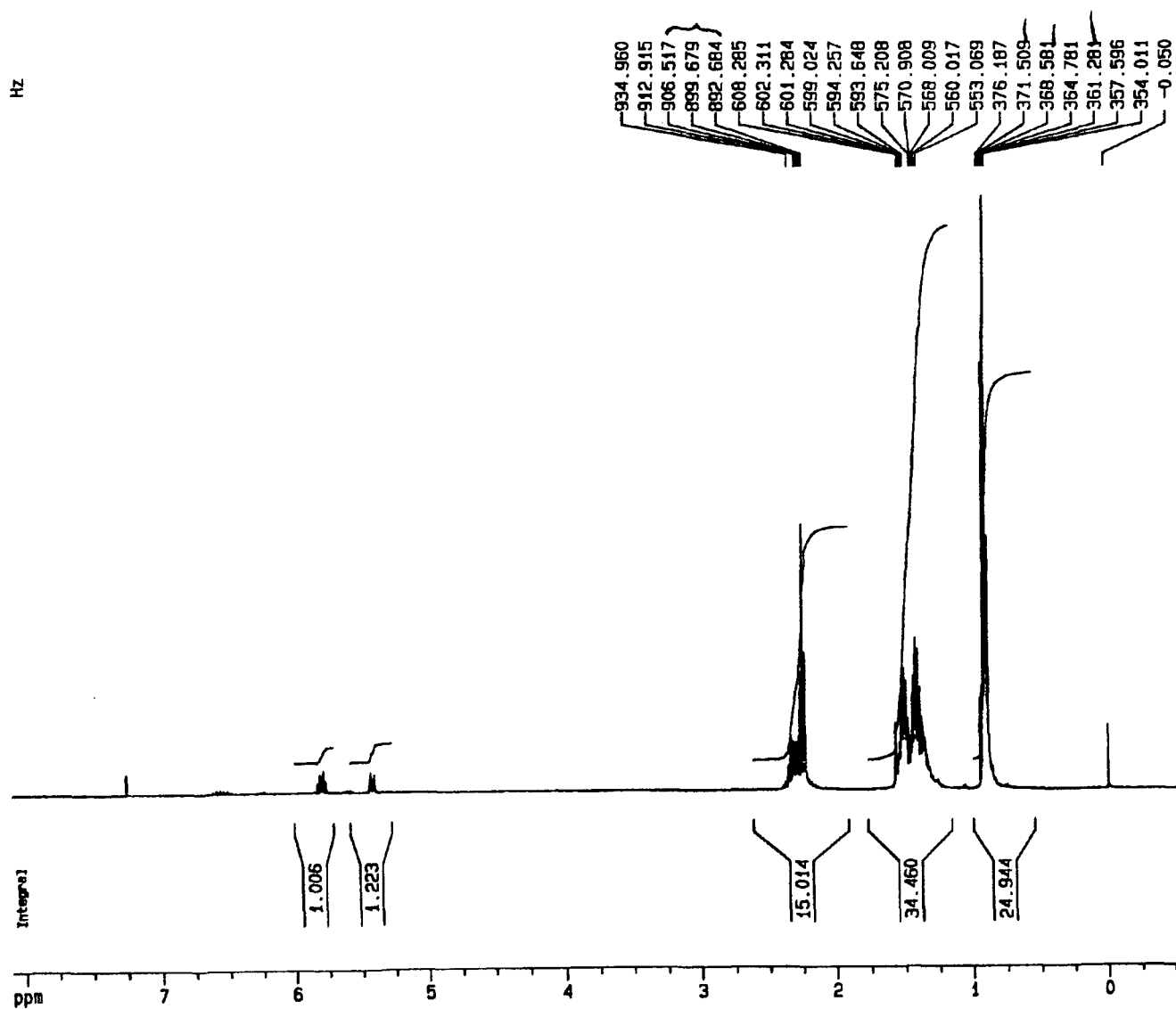


Dodeca-5Z-en-7-inila



(10)



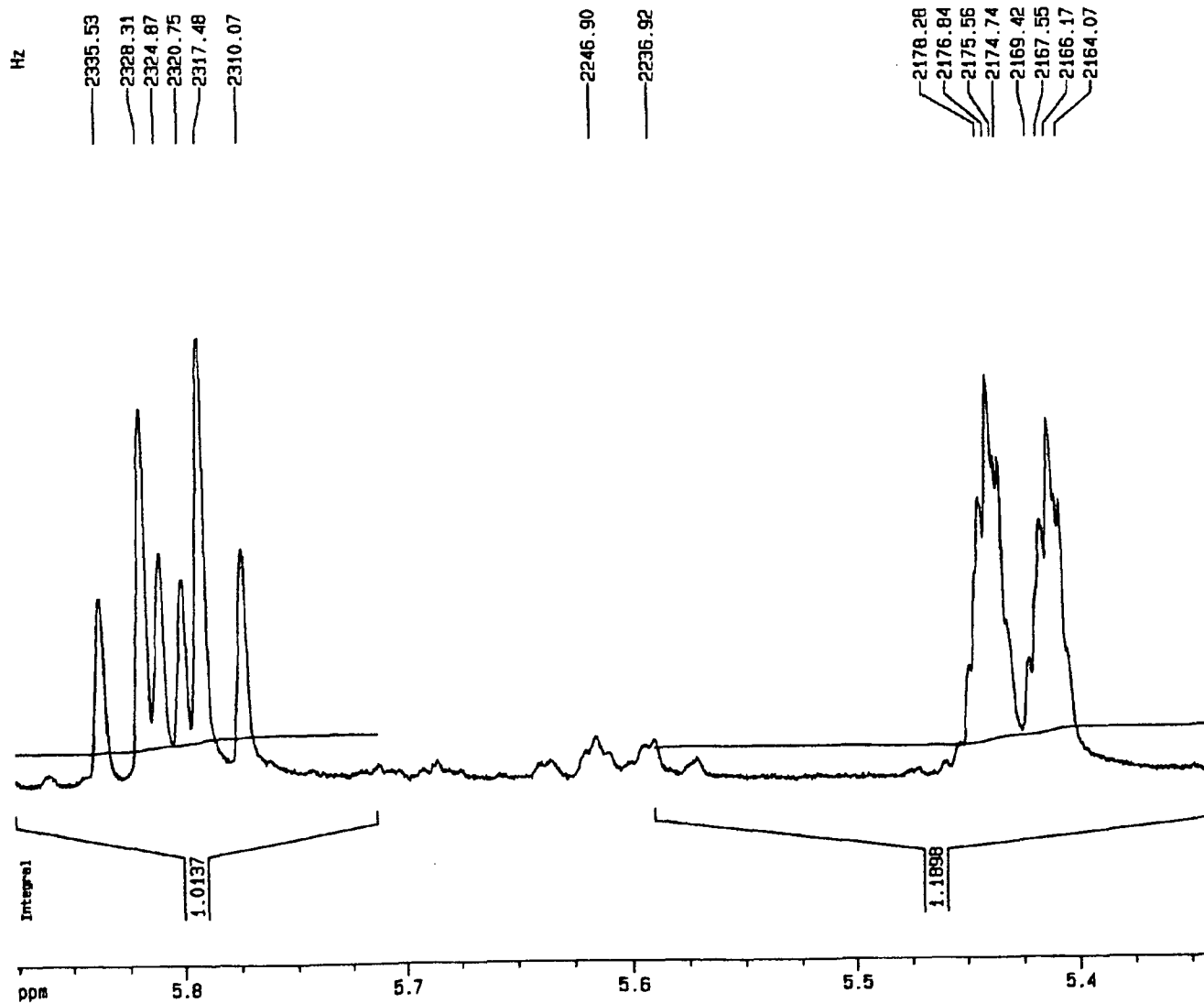


Current Data Parameters
 NAME fabinhoni
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 14.44
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 8
 DS 0
 SWH 8223.685 Hz
 FIDRES 0.125483 Hz
 AQ 3.9848387 sec
 RG 64
 DW 80.800 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 10.50 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300080 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 8.108 ppm
 F1 3244.24 Hz
 F2P -0.560 ppm
 F2 -219.99 Hz
 PPMCH 0.43289 ppm/cm
 HZCM 173.21133 Hz/cm

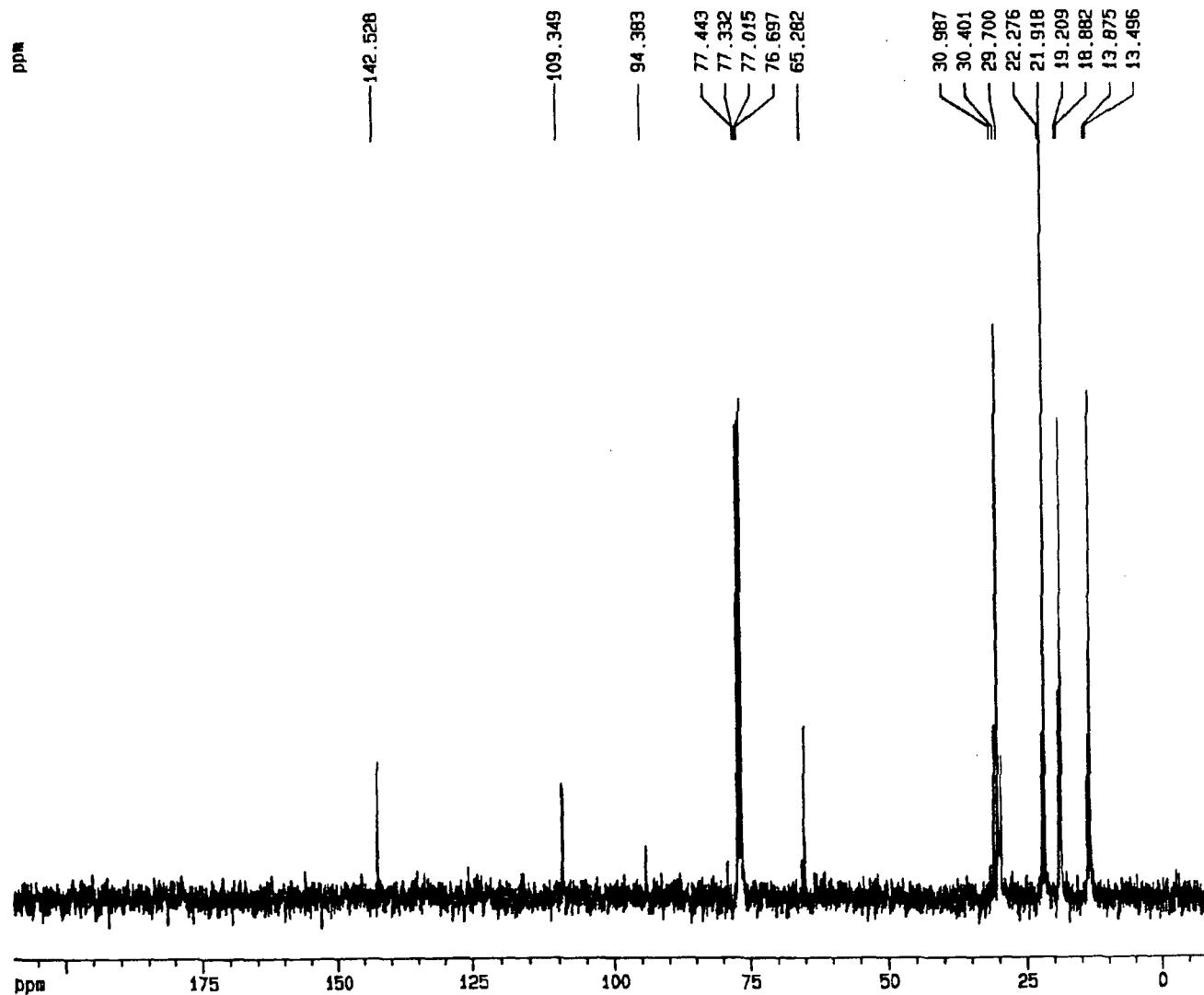


Current Data Parameters
NAME fabinhoeni
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 14.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 6223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.8848387 sec
RG 64
DM 80.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300080 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 5.876 ppm
F1 2351.23 Hz
F2P 5.338 ppm
F2 2136.07 Hz
PPMCM 0.02669 ppm/cm
HZCM 10.75805 Hz/cm



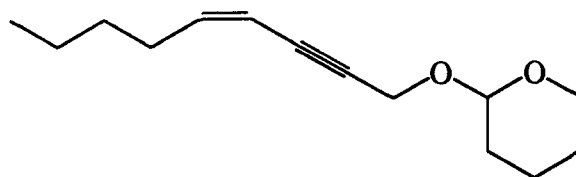
Current Data Parameters
 NAME fabinhnan1
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 14.48
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 780
 DS 0
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.871897 Hz
 AQ 0.5145076 sec
 RG 9185.2
 DW 15.700 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 16.00 dB
 D1 0.10000000 sec
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 120.00 usec
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 0.00 dB
 PL12 16.00 dB
 P1 5.00 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -3.00 dB
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127671 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

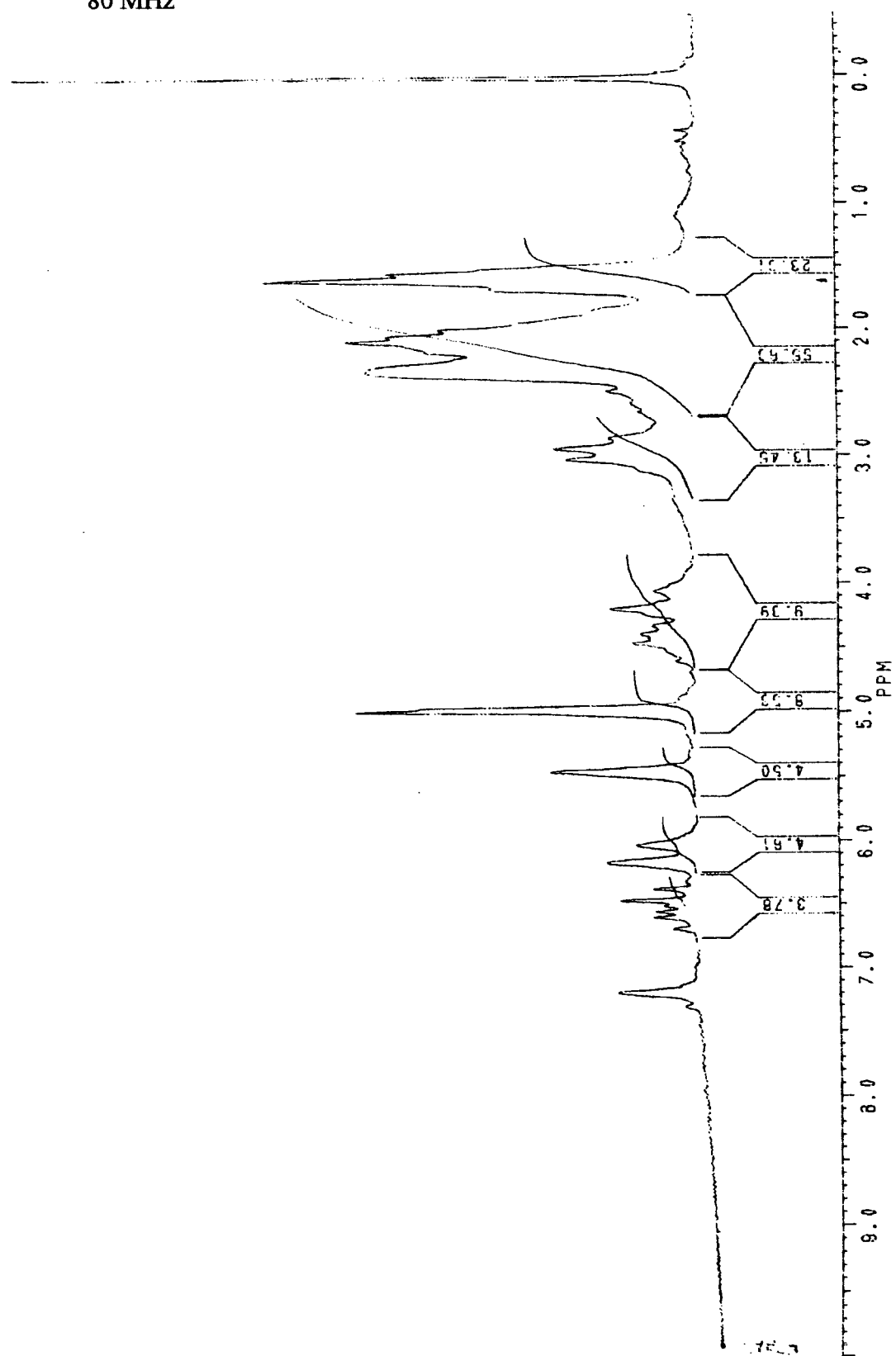
1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 209.401 ppm
 F1 21088.37 Hz
 F2P -8.402 ppm
 F2 -845.86 Hz
 PRMCM 10.84013 ppm/cm
 HZCM 1100.71655 Hz/cm

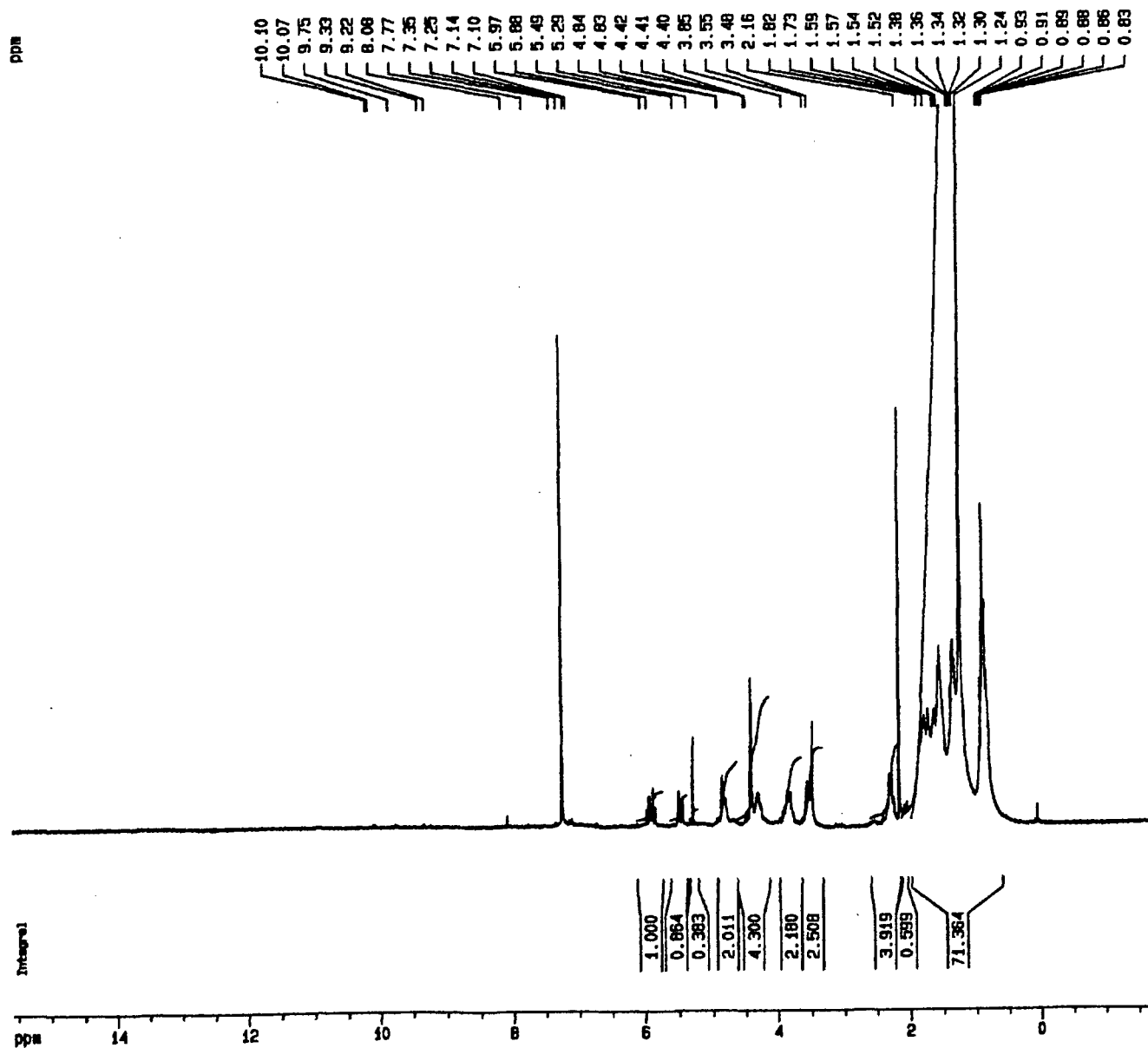
1-tetrahidropirani-oxi-nona-2-in-4Z-enila



(12)

80 MHz



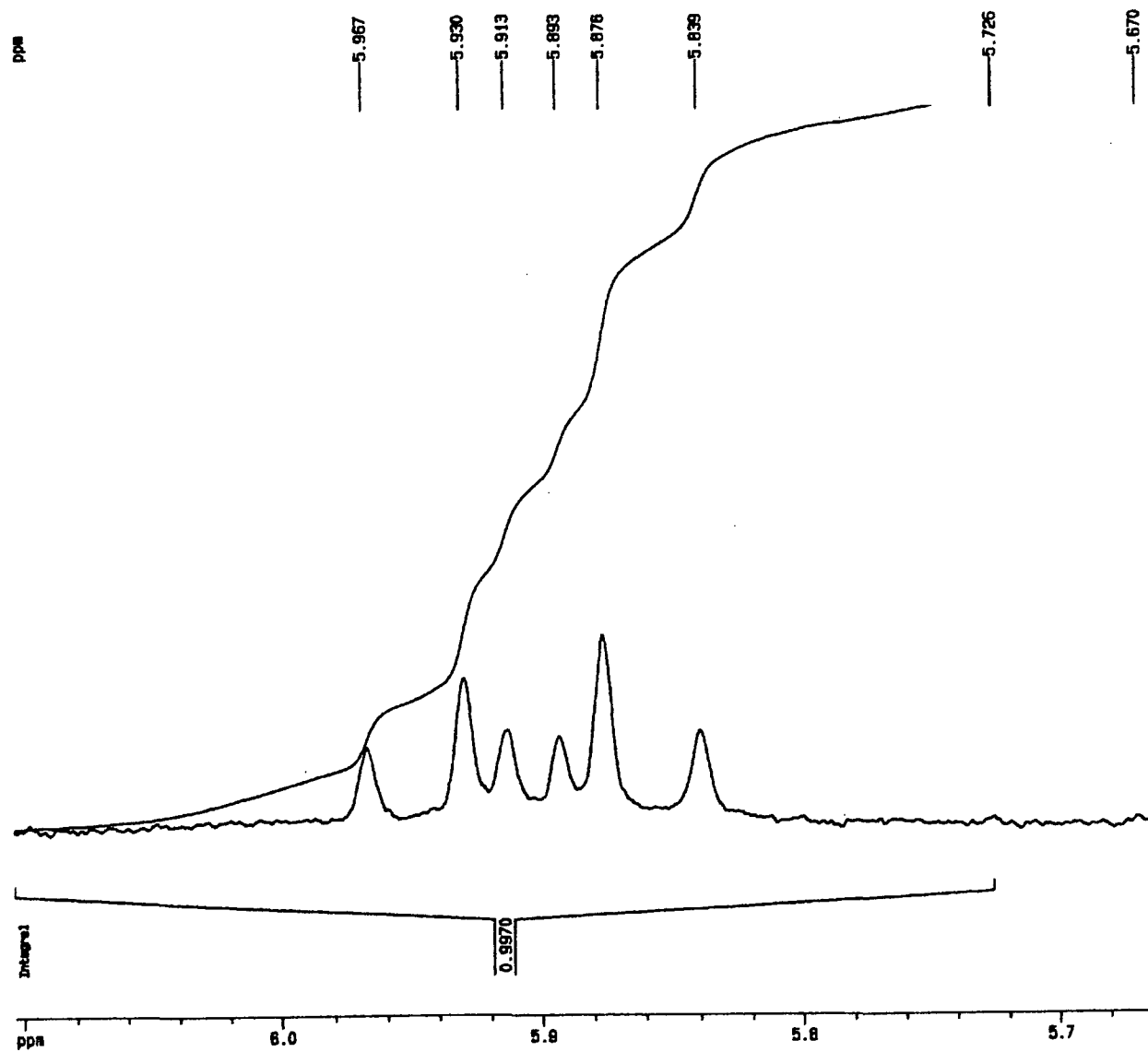


Current Data Parameters
NAME ANDSTRA4
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 971110
Time 18.47
PULPROG zg
SOLVENT CDCl3
AQ 9.5027399 sec
FIDRES 0.052617 Hz
AQ 145.0 usec
RG 715
NUCLEUS 1H
D1 1.0000000 sec
P1 7.3 usec
DE 181.3 usec
SFO1 200.1337366 MHz
SWH 3448.28 Hz
TD 65536
NS 8
DS 0

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 200.1323431 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 21.80 cm
F1P 15.578 ppm
F1 3117.62 Hz
F2P -1.632 ppm
F2 -330.68 Hz
PPMCM 0.79037 ppm/c
HZCM 158.17780 Hz/cm

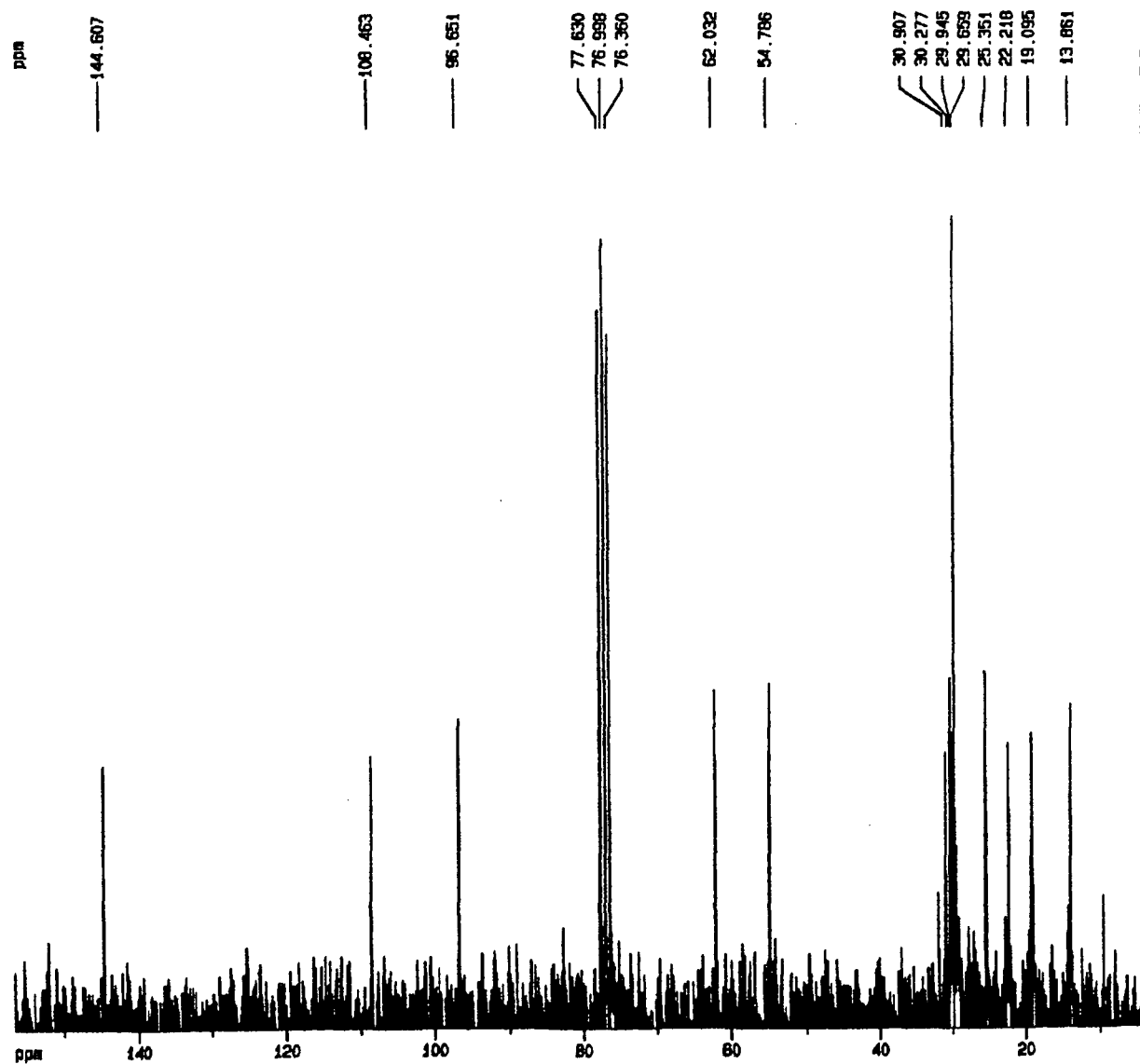


Current Data Parameters
NAME AMOSTRA4
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 871110
Time 18.47
PULPROG zg
SOLVENT CDCl3
AQ 9.5027389 sec
FIDRES 0.052617 Hz
AQ 145.0 usec
RG 715
NUCLEUS 1H
D1 1.0000000 sec
P1 7.3 usec
DE 181.3 usec
SFO1 200.1337368 MHz
SWH 3448.28 Hz
TD 65536
NS 8
DS 0

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 200.1323431 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 21.80 cm
F1P 6.103 ppm
F1 1221.47 Hz
F2P 5.864 ppm
F2 1133.46 Hz
PPMCM 0.02017 ppm/c
HZCM 4.03702 Hz/cm



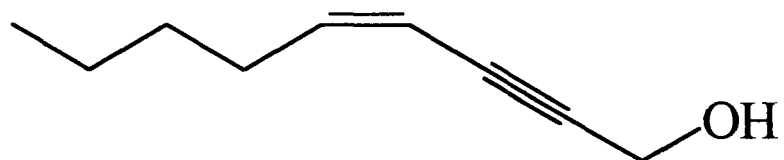
Current Data Parameters
NAME AMOSTRA4
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 971110
Time 18.37
PULPROG zgpg30
SOLVENT CDCl3
AQ 0.4915400 sec
FIDRES 1.017253 Hz
DN 30.0 usec
RG 32768
NUCLEUS 13C
D12 0.0000200 sec
DL6 20.00 dB
D1 0.1000000 sec
P31 56.4 usec
D11 0.0300000 sec
DL5 20.00 dB
P1 12.5 usec
DE 42.9 usec
SFO1 50.3308491 MHz
BWH 18868.67 Hz
TD 18384
NS 2048
DS 0

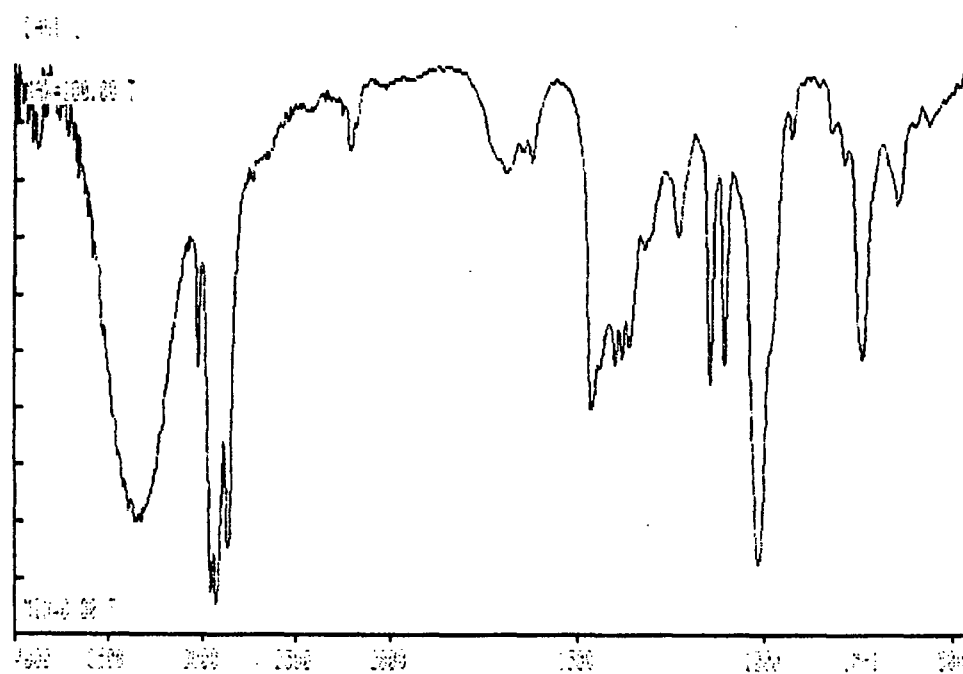
F2 - Processing parameters
SI 18384
SF 50.3233175 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 21.00 cm
F1P 156.747 ppm
F1 7888.02 Hz
F2P 3.689 ppm
F2 185.71 Hz
PPMCM 7.27884 ppm/cm
HZCM 366.30038 Hz/cm

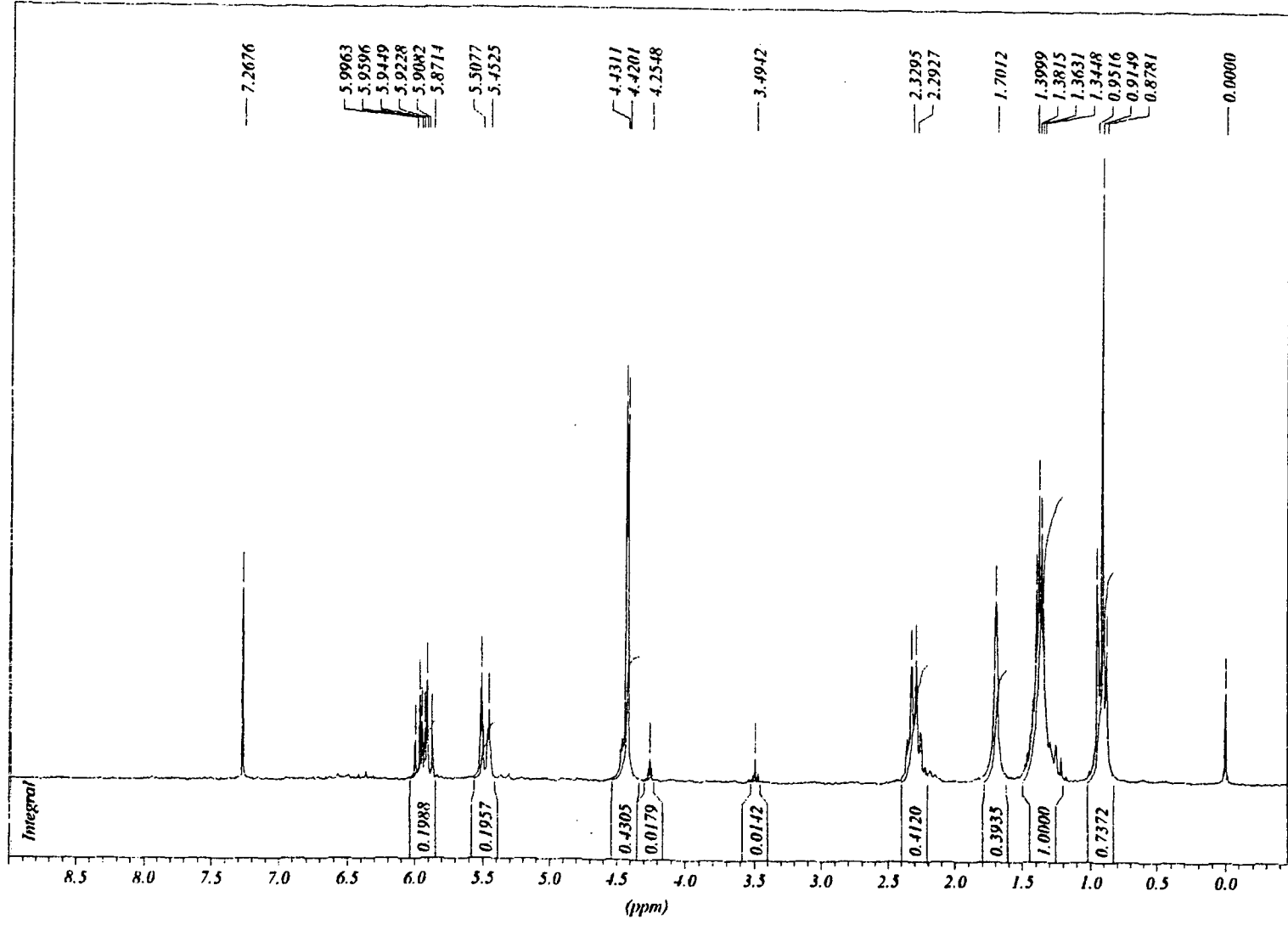
Nona-2-in-4Z-en-1-ol



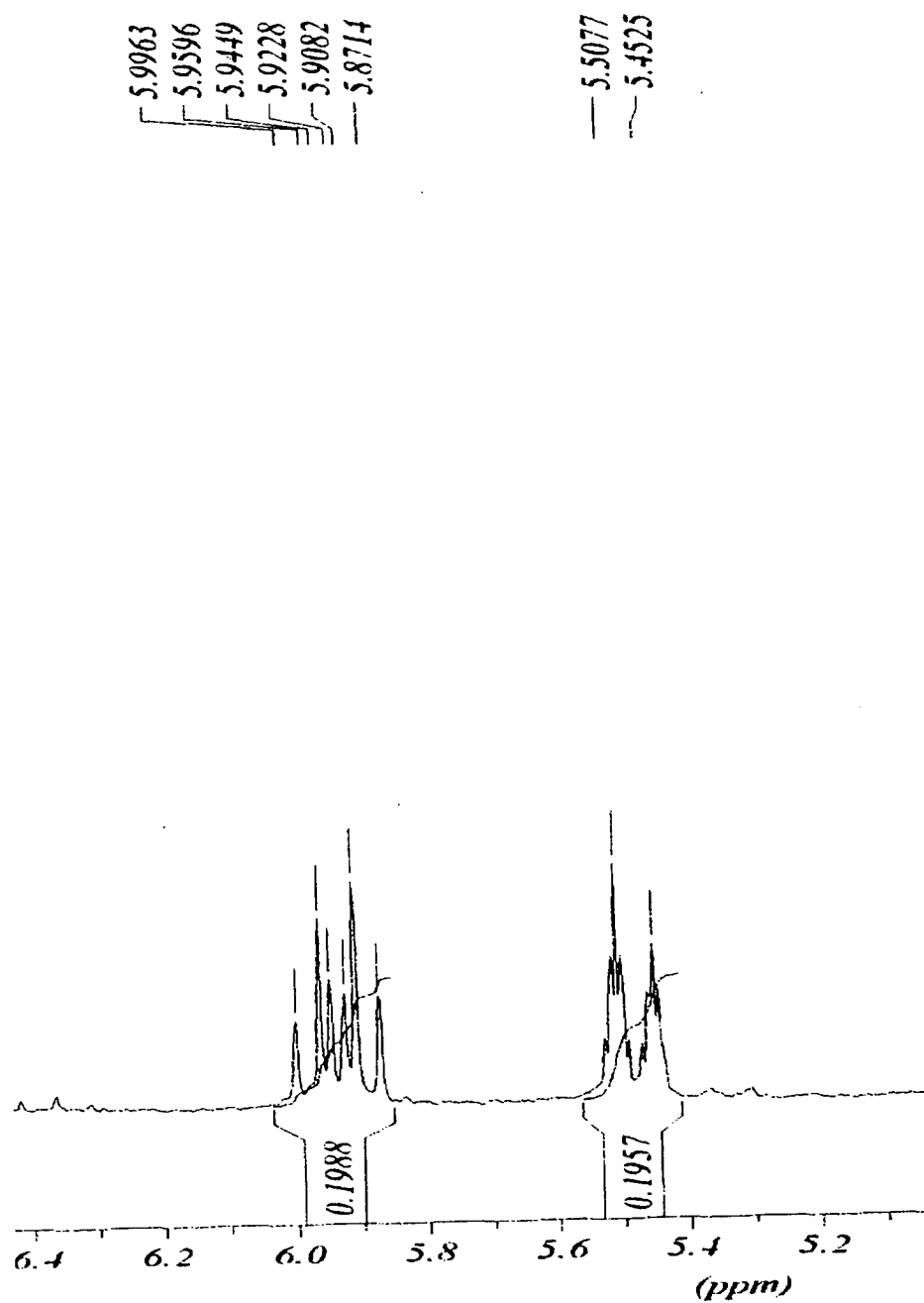
(13)



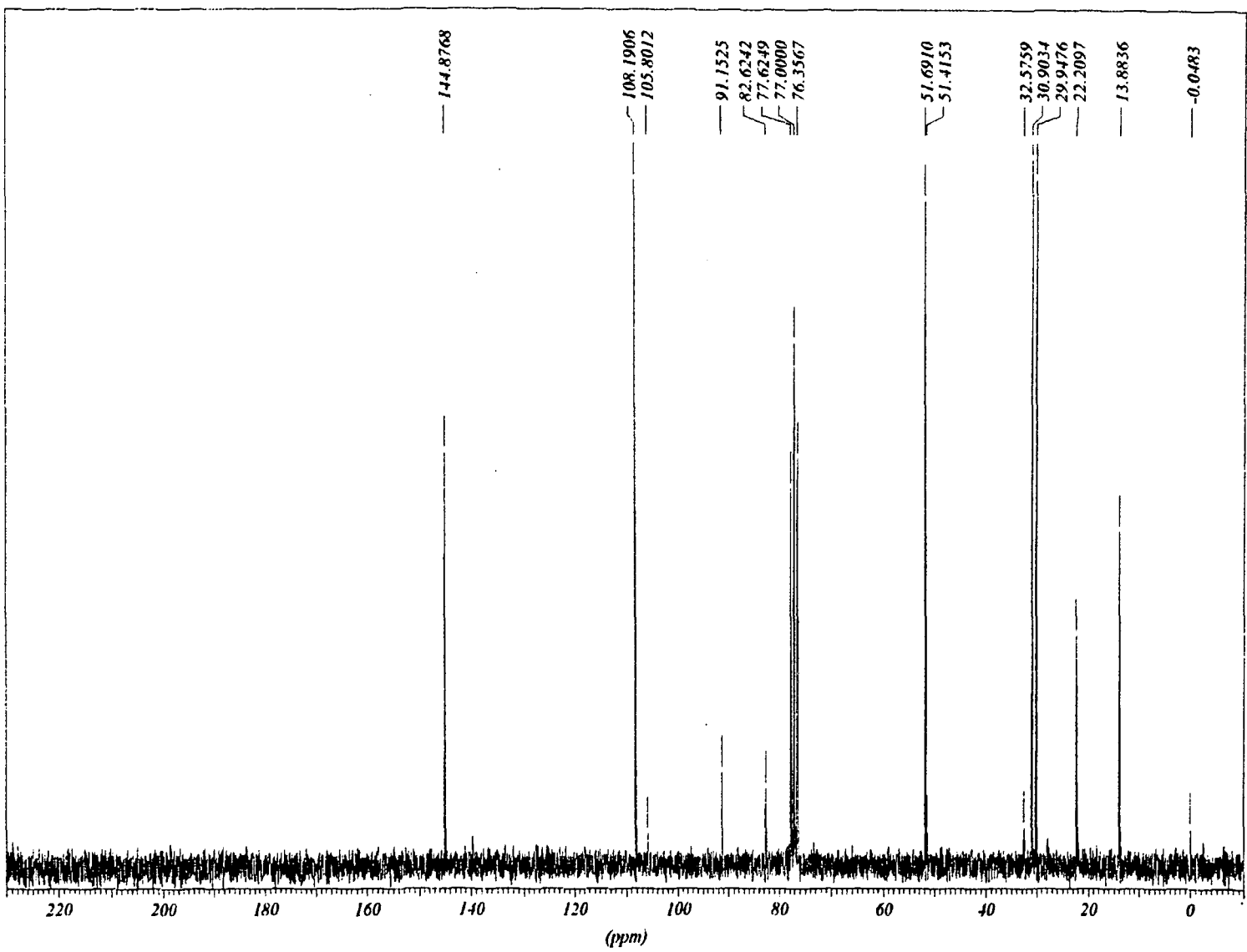
200 MHz



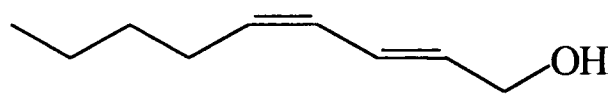
200 MHz



200 MHz

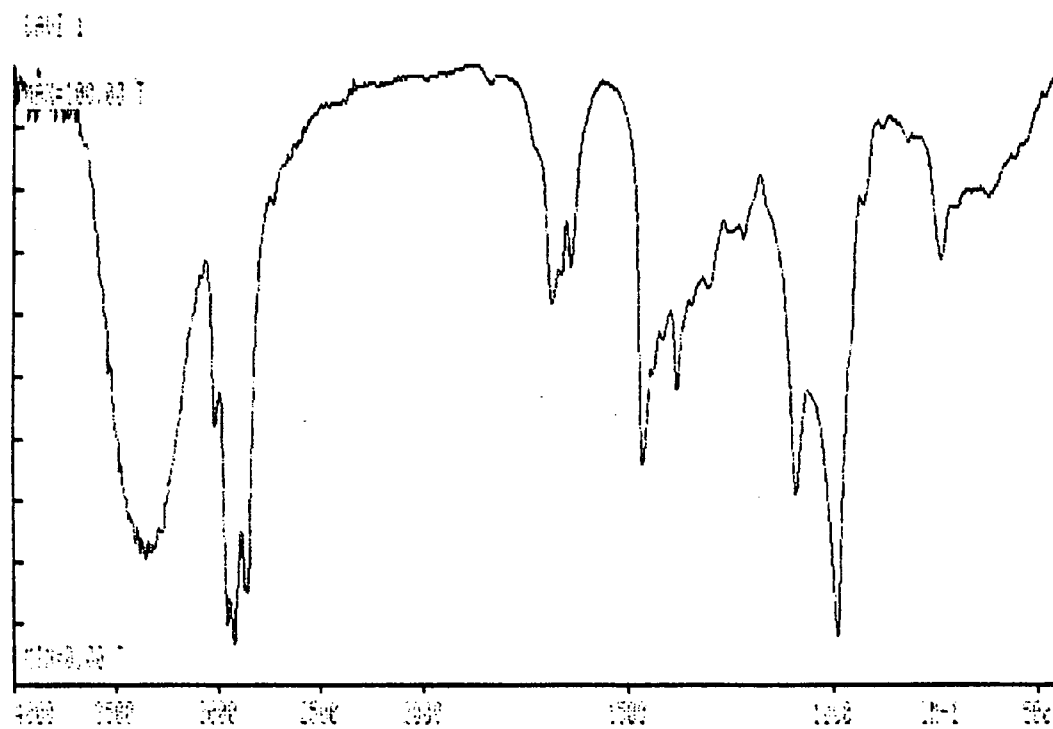


(2E, 4Z)-nonadienol

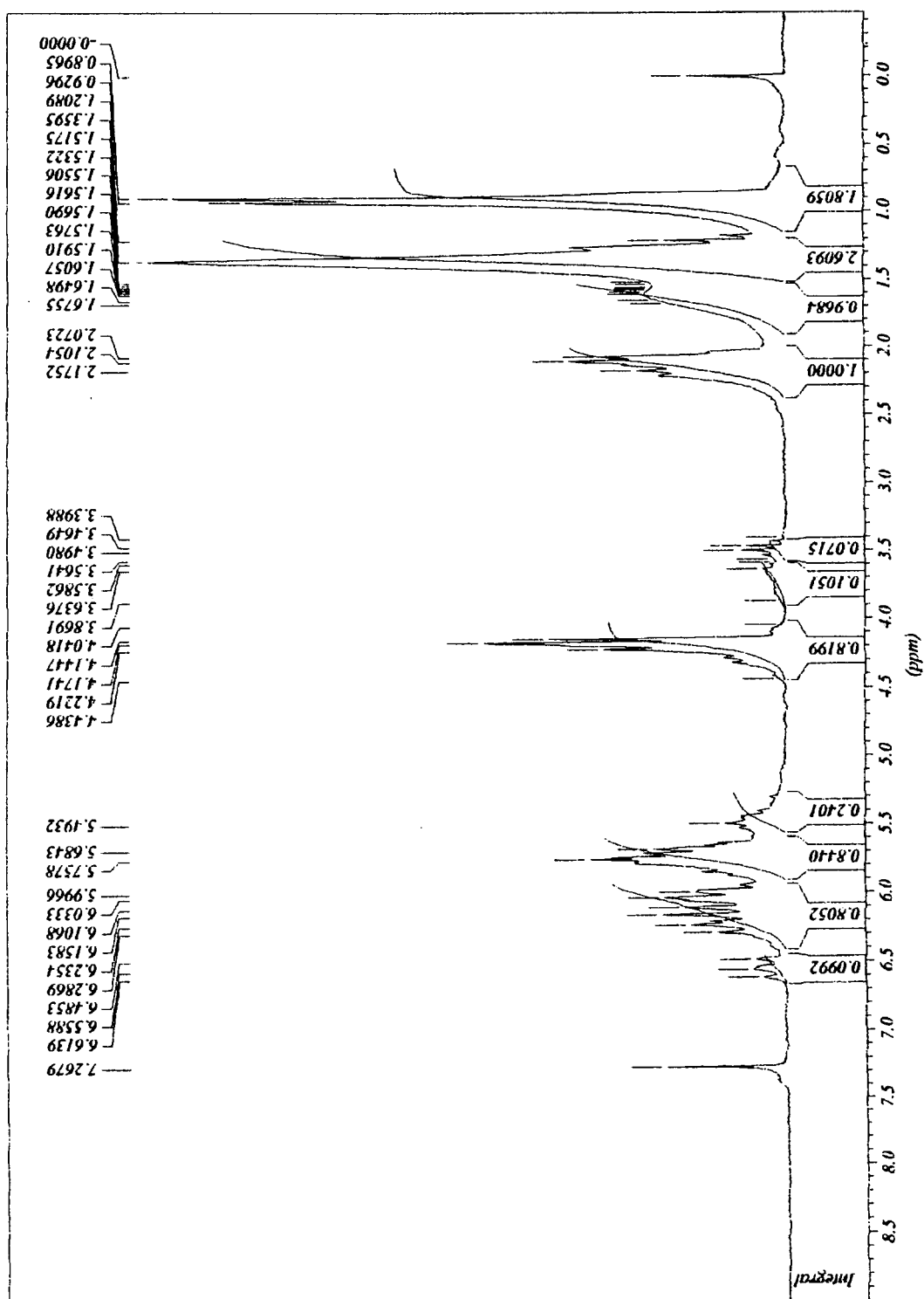


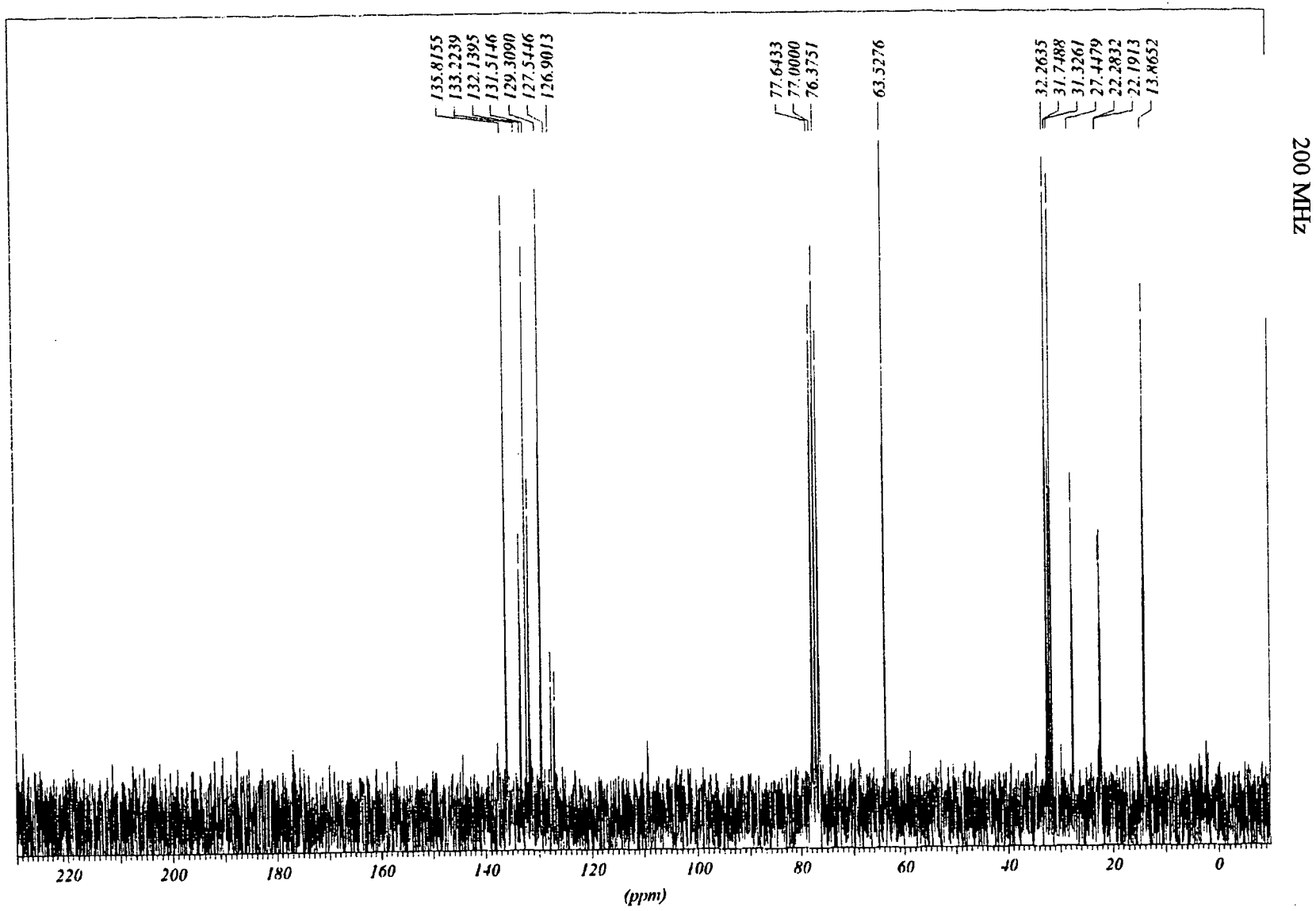
(14)

+ Isômeros



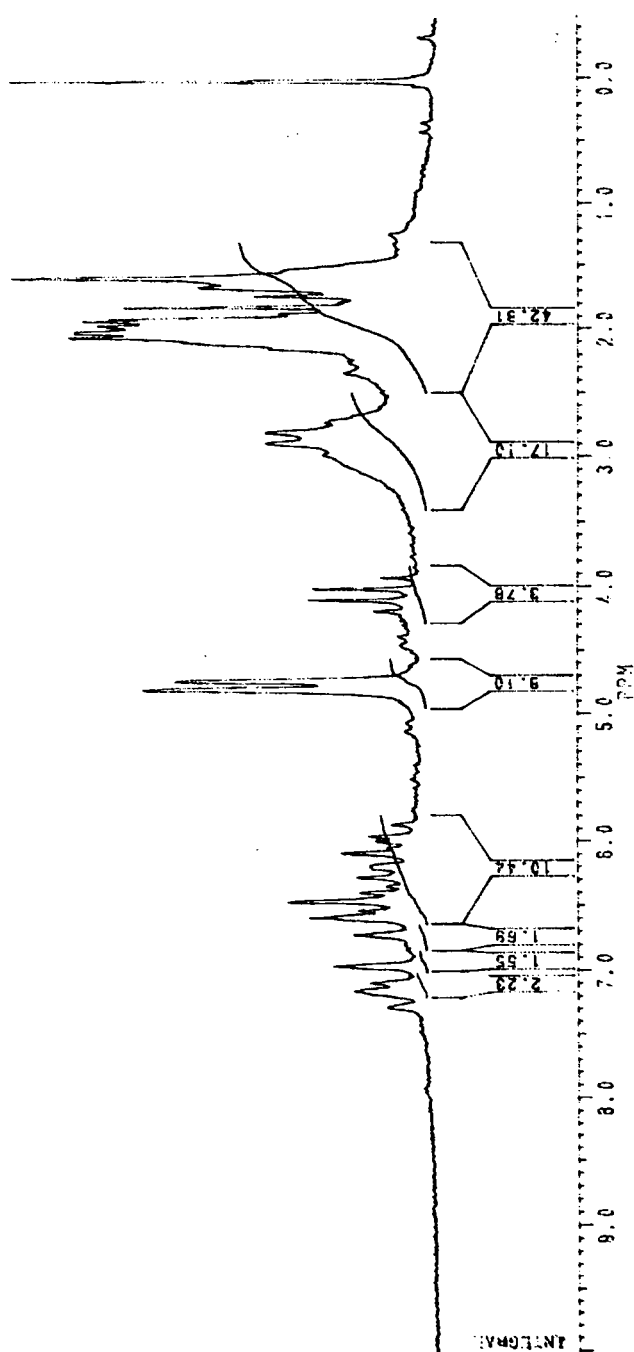
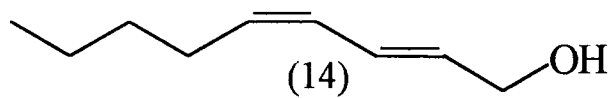
200 MHz



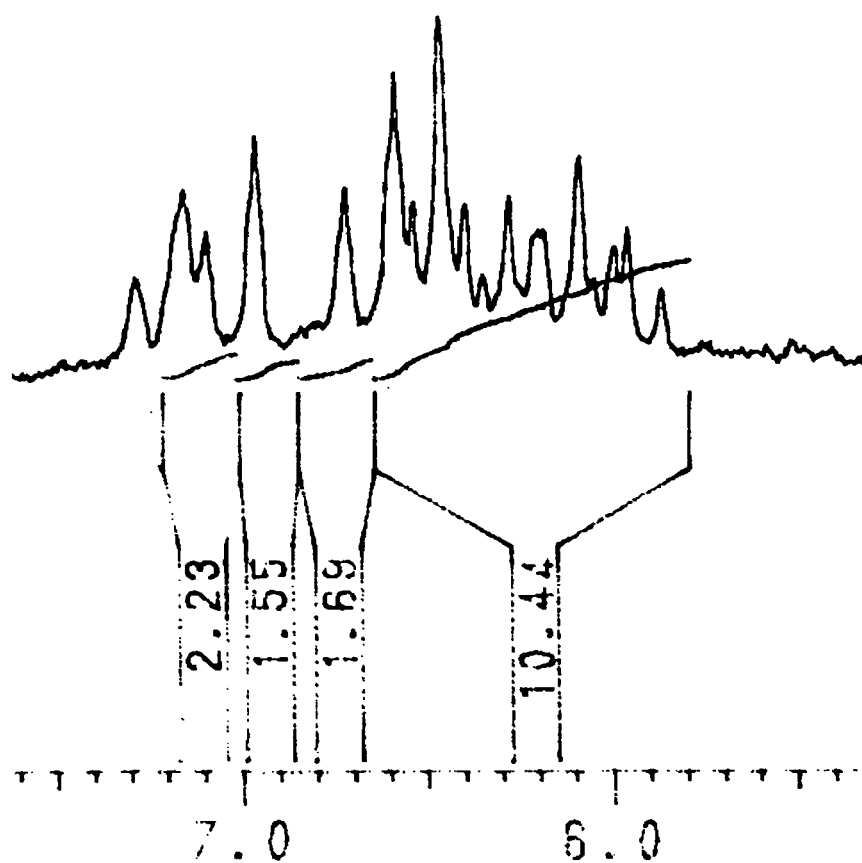


80 MHz

(2E, 4Z)-nonadienol



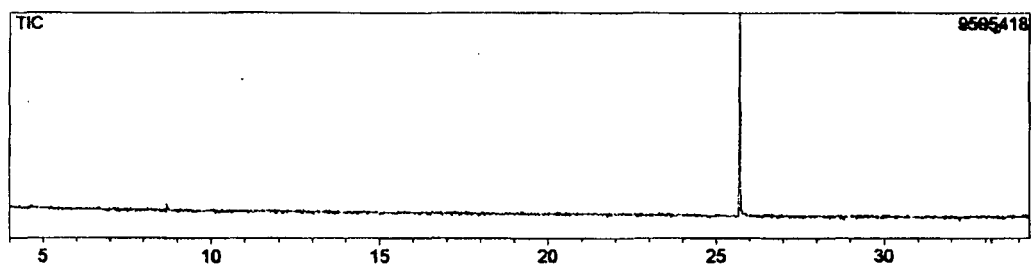
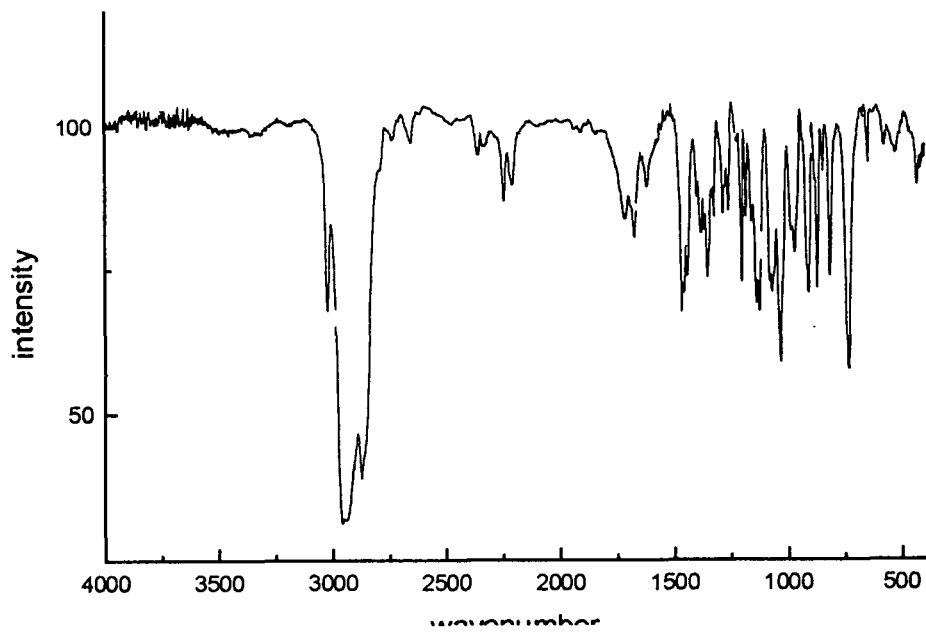
*Ampliação da região de 5 a 8 ppm do espectro da página anterior.



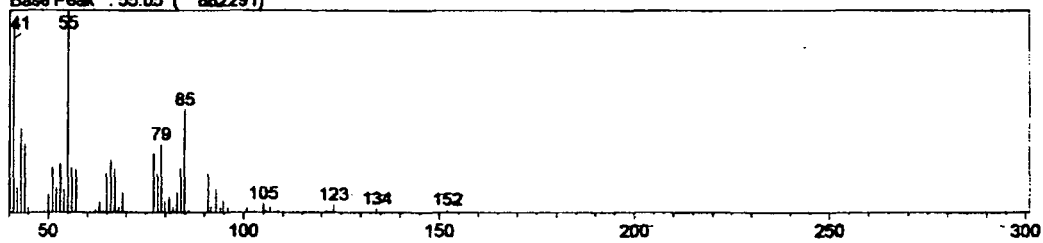
1-tetrahidropirani-oxi-deca-3-in-5Z-enila

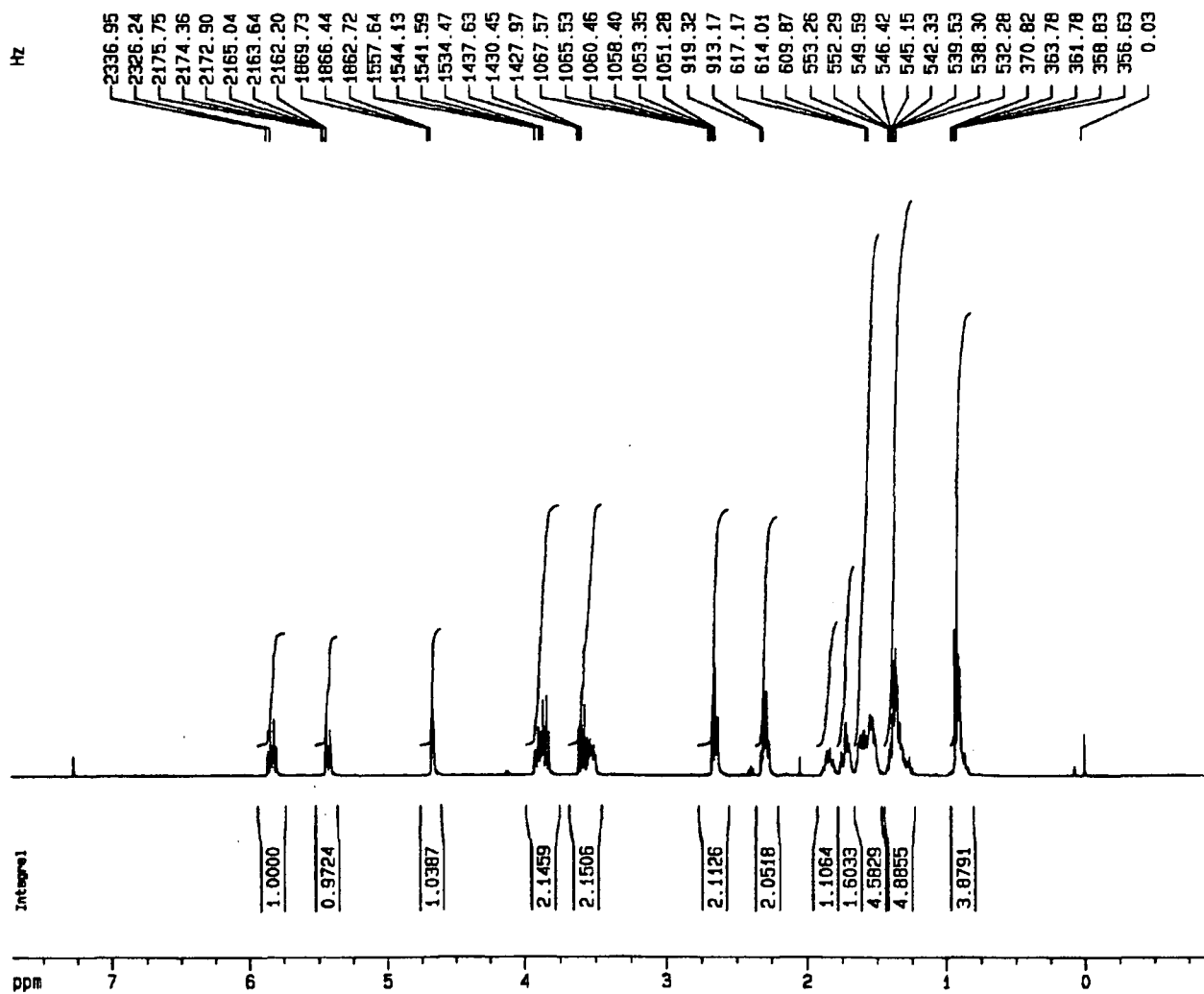


(16)



Scan # : (2805 - 2808)
Mass Peak # : 55 Ret. Time : (25.697 - 25.724)
Base Peak : 55.05 (882291)





Current Data Parameters
 NAME fabinhotp
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 13.37
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 8
 DS 0
 SWH 8223.685 Hz
 FIDRES 0.125483 Hz
 AQ 3.9846387 sec
 RG 64
 DW 60.800 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 10.50 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 PL1 0.00 dB

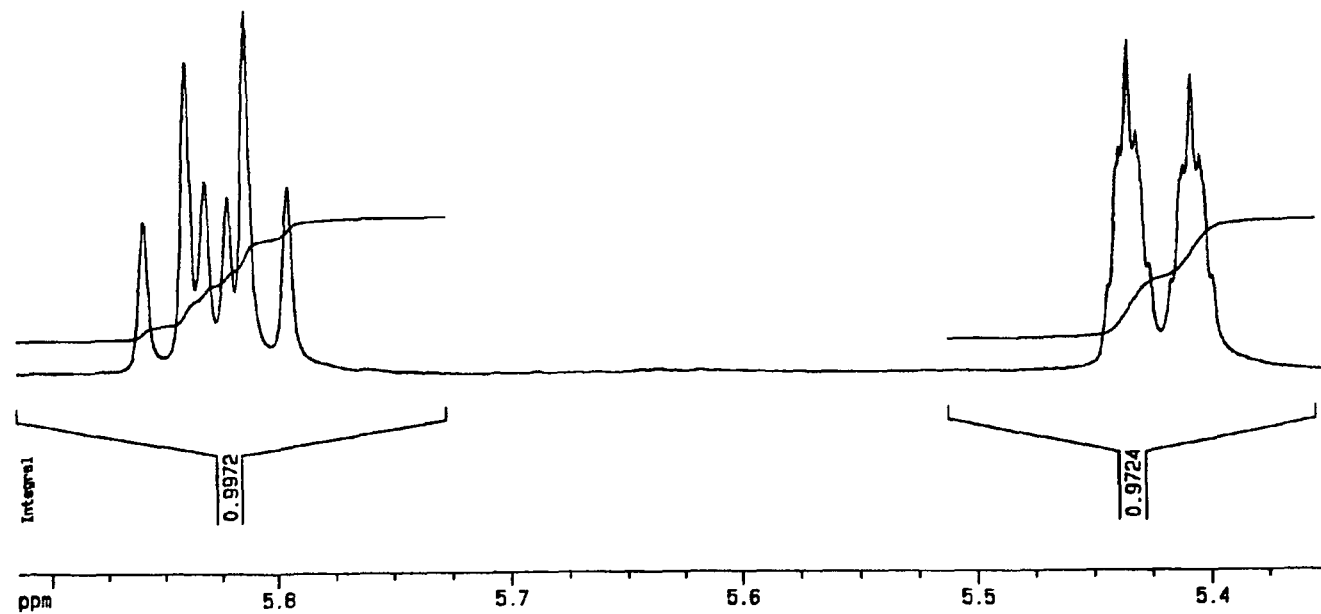
F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300051 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 7.730 ppm
 F1 3082.83 Hz
 F2P -0.902 ppm
 F2 -381.02 Hz
 PPMCM 0.43180 ppm/cm
 HZCM 172.68737 Hz/cm

Hz

2344.34
2336.95
2333.65
2329.57
2326.24
2318.85

2175.75
2174.36
2172.90
2165.04
2163.64
2162.20

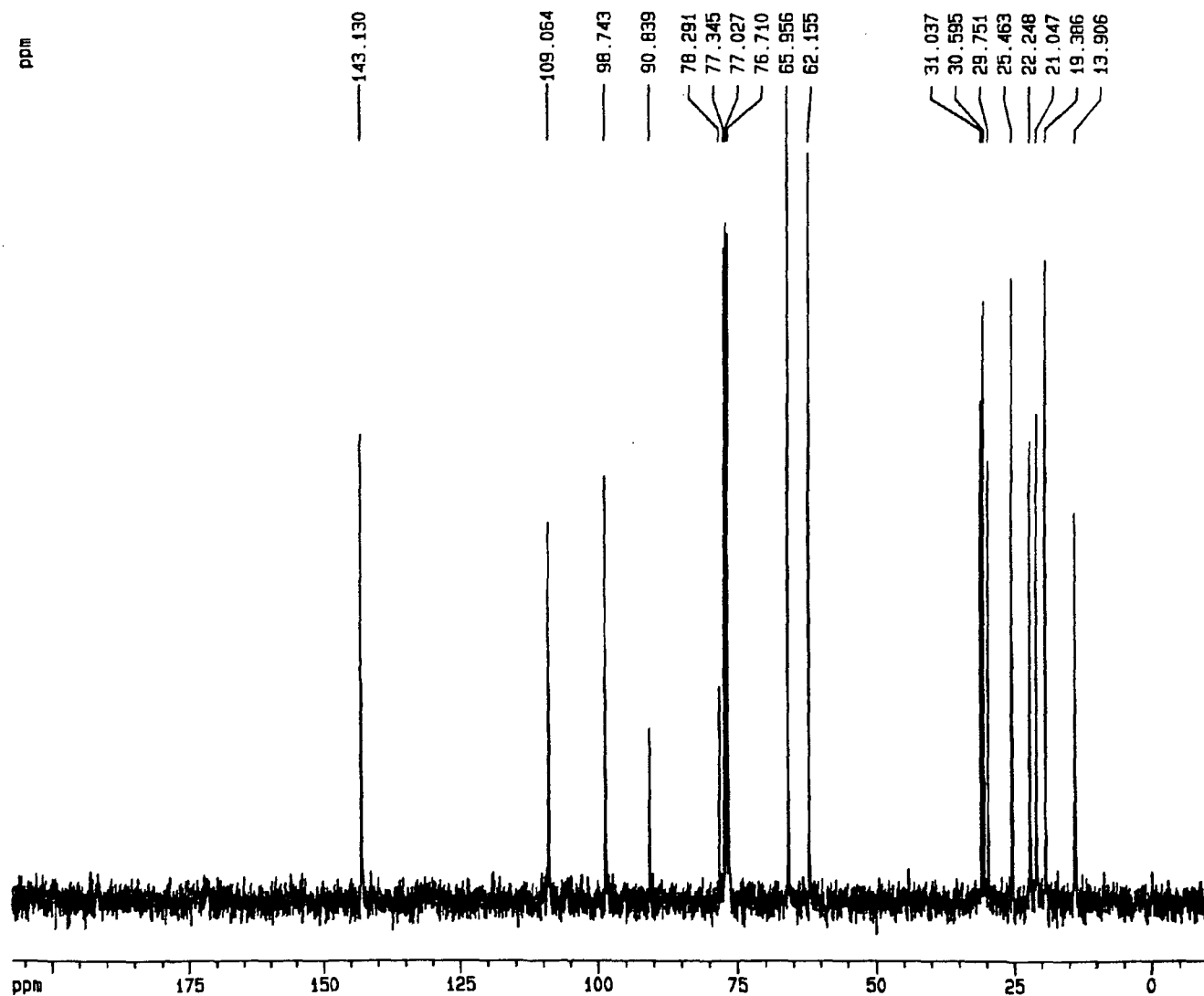


Current Data Parameters
NAME fabinhohp
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 13.37
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 64
DW 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300051 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 5.915 ppm
F1 2366.83 Hz
F2P 5.347 ppm
F2 2139.58 Hz
PPMCM 0.02840 ppm/cm
HZCM 11.36241 Hz/cm



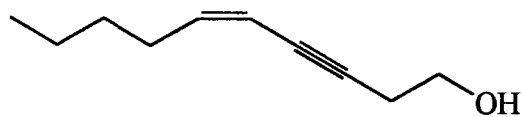
Current Data Parameters
 NAME fabinhthp
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 13.45
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 759
 DS 0
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.871857 Hz
 AQ 0.5145076 sec
 RG 2288.8
 DW 15.700 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 15.00 dB
 D1 0.10000000 sec
 CPOPRG2 waltz16
 PCPD2 120.00 usec
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 0.00 dB
 PL12 15.00 dB
 P1 8.00 usec
 DE 5.00 usec
 SF01 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -3.00 dB
 D11 0.03000000 sec

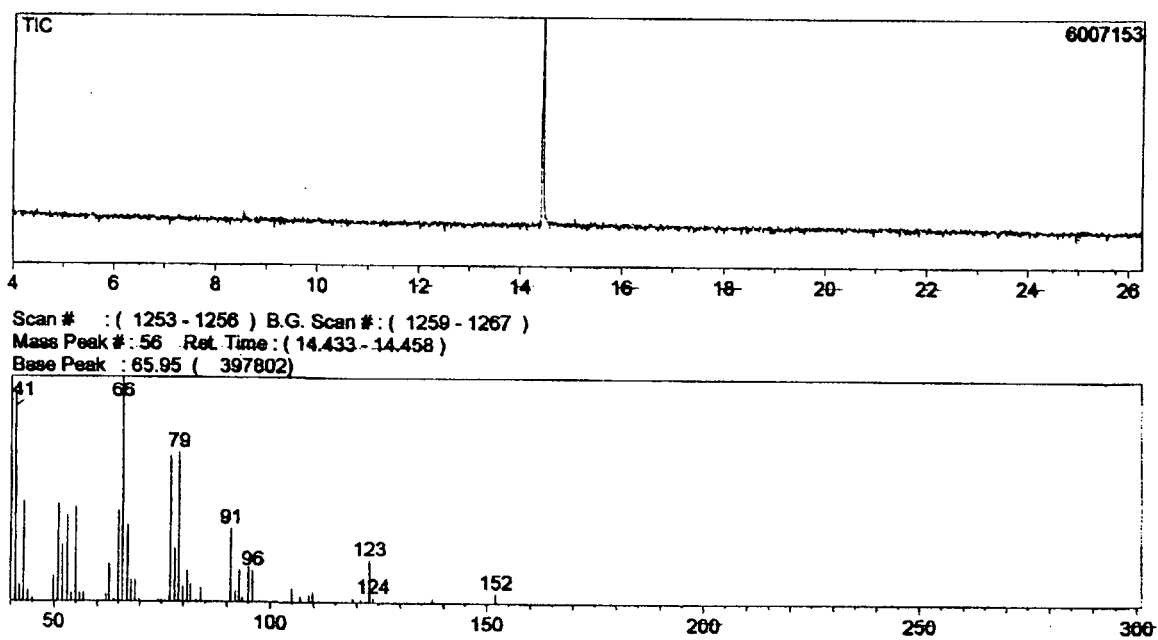
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127671 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

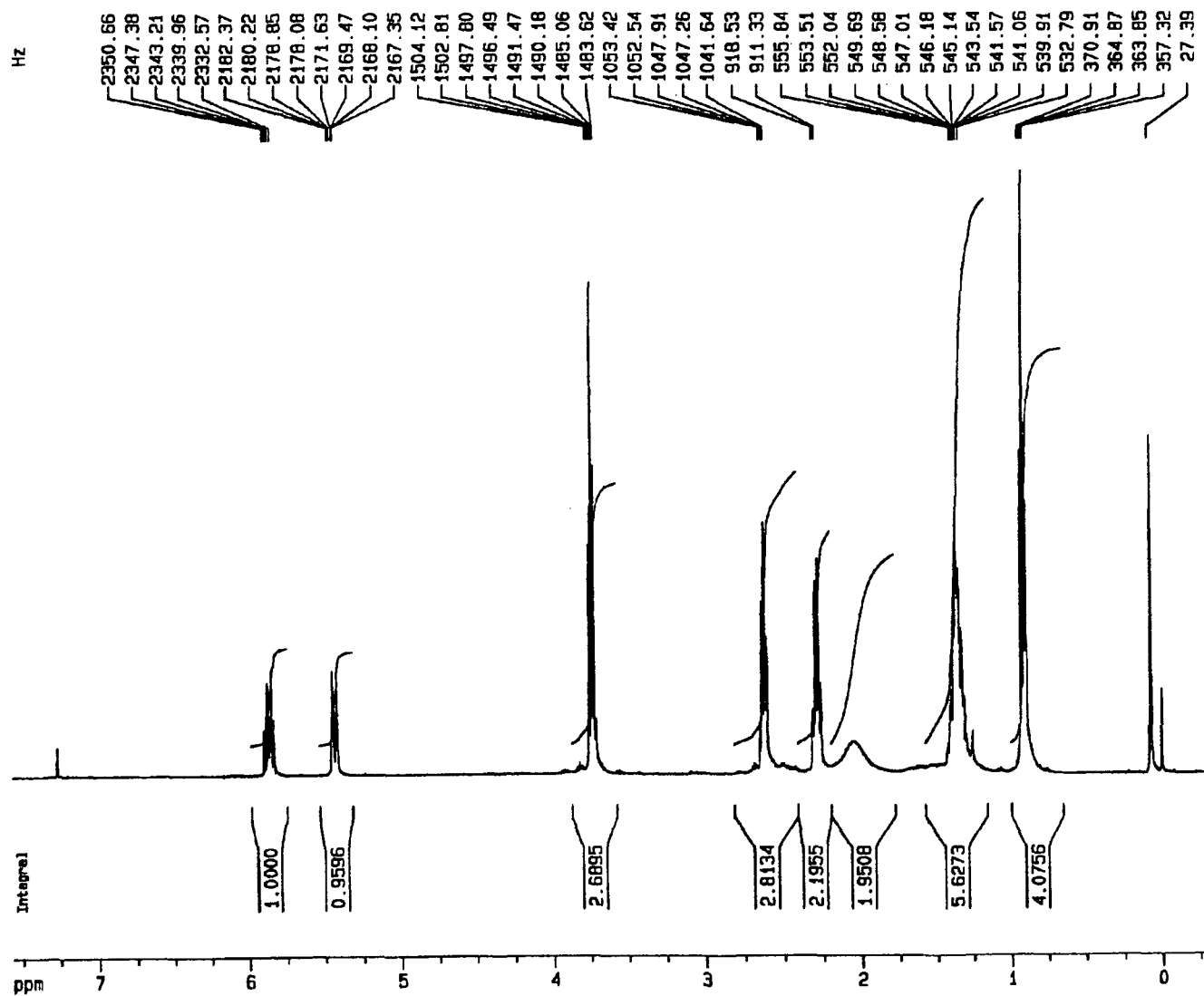
1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 207.422 ppm
 F1 20868.33 Hz
 F2P -11.776 ppm
 F2 -1184.81 Hz
 PPMCM 10.85991 ppm/cm
 HZCM 1102.70681 Hz/cm

Deca-3-in-5Z-en-1-ol



(17)



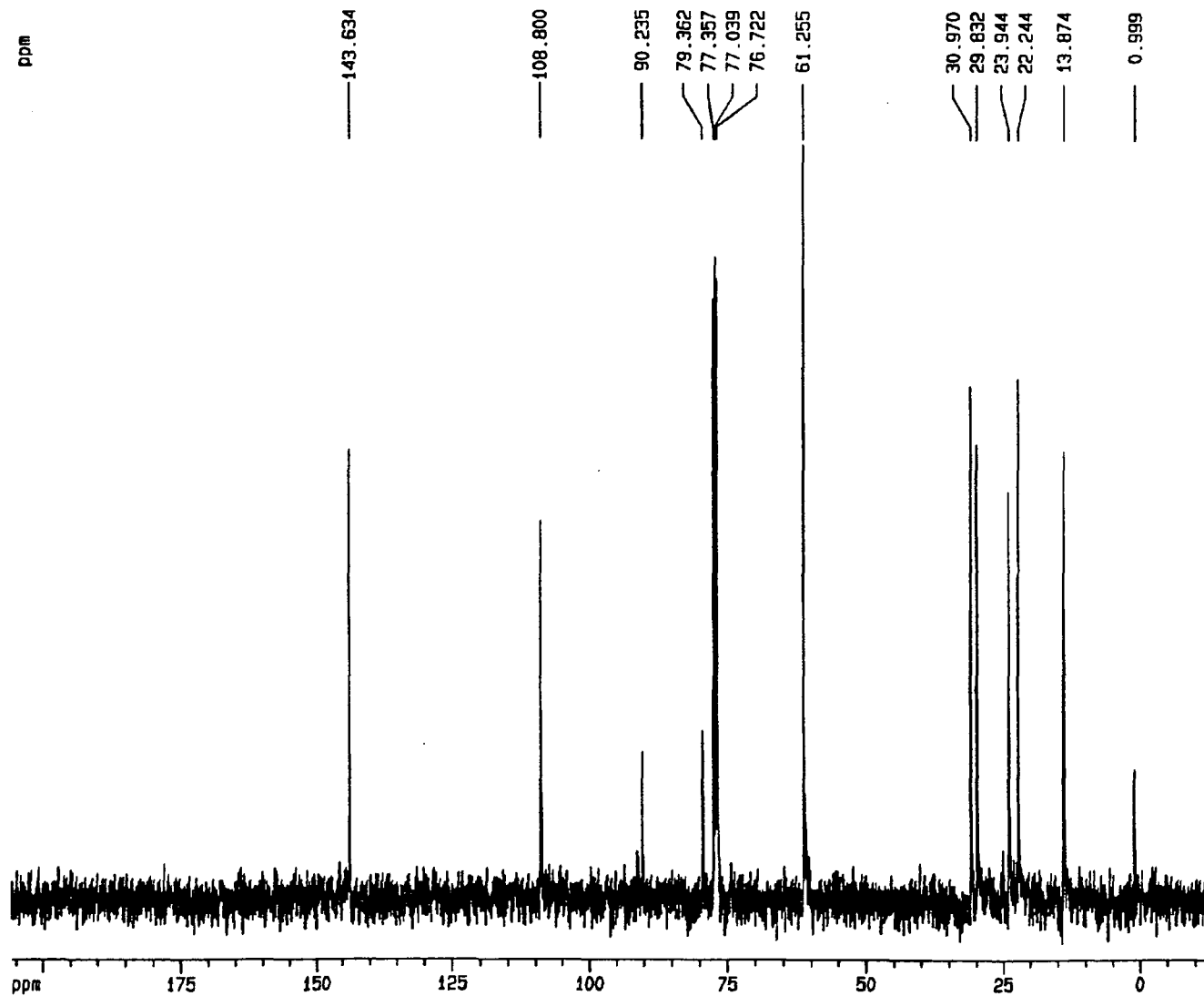


Current Data Parameters
NAME febinhooh2
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 14.03
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDC13
NS 8
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 64
DW 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300051 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 7.676 ppm
F1 3031.25 Hz
F2P -0.286 ppm
F2 -114.31 Hz
PPMCM 0.99307 ppm/cm
HZCM 157.27795 Hz/cm



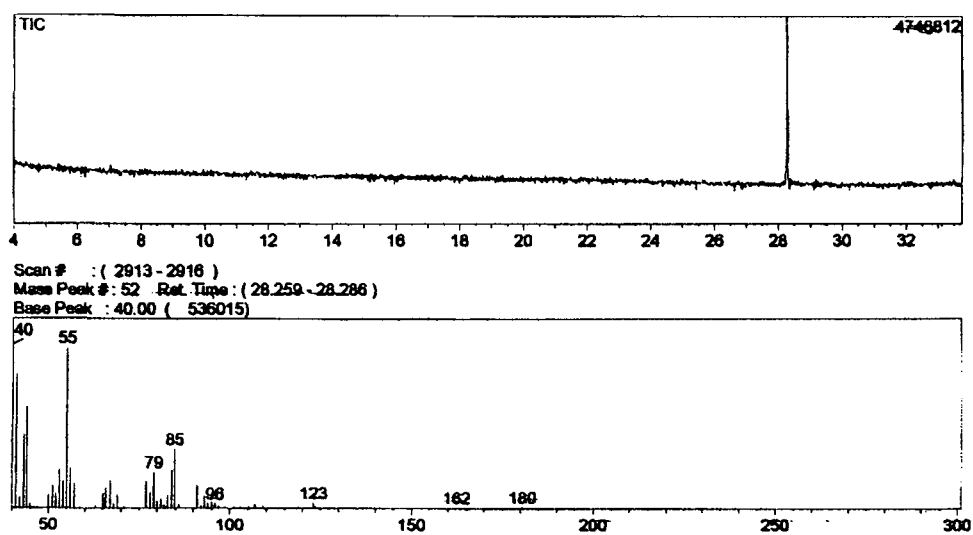
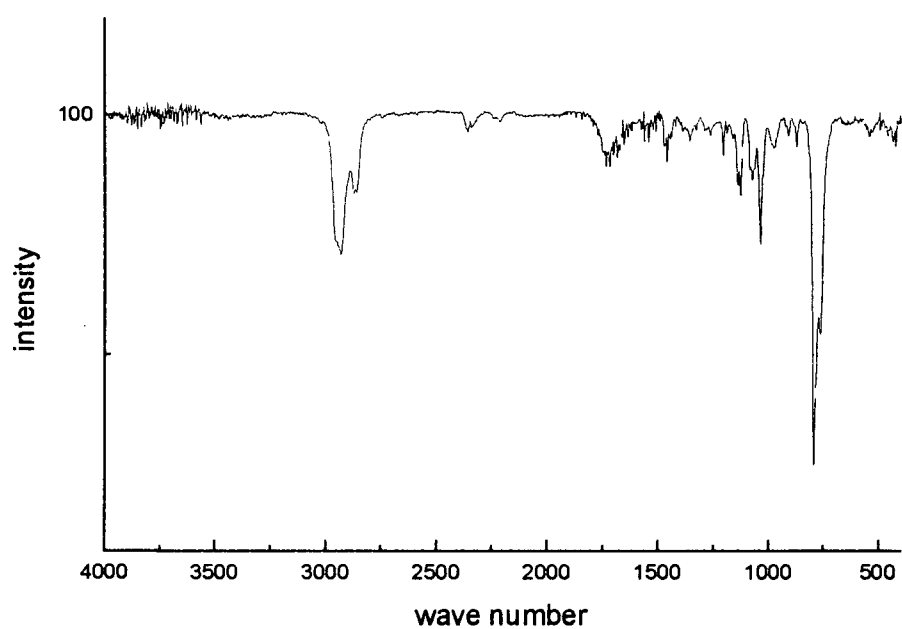
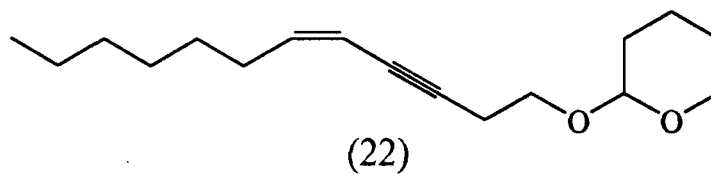
Current Data Parameters
NAME fabinhoo2
EXPNO 2
PROCNO 1

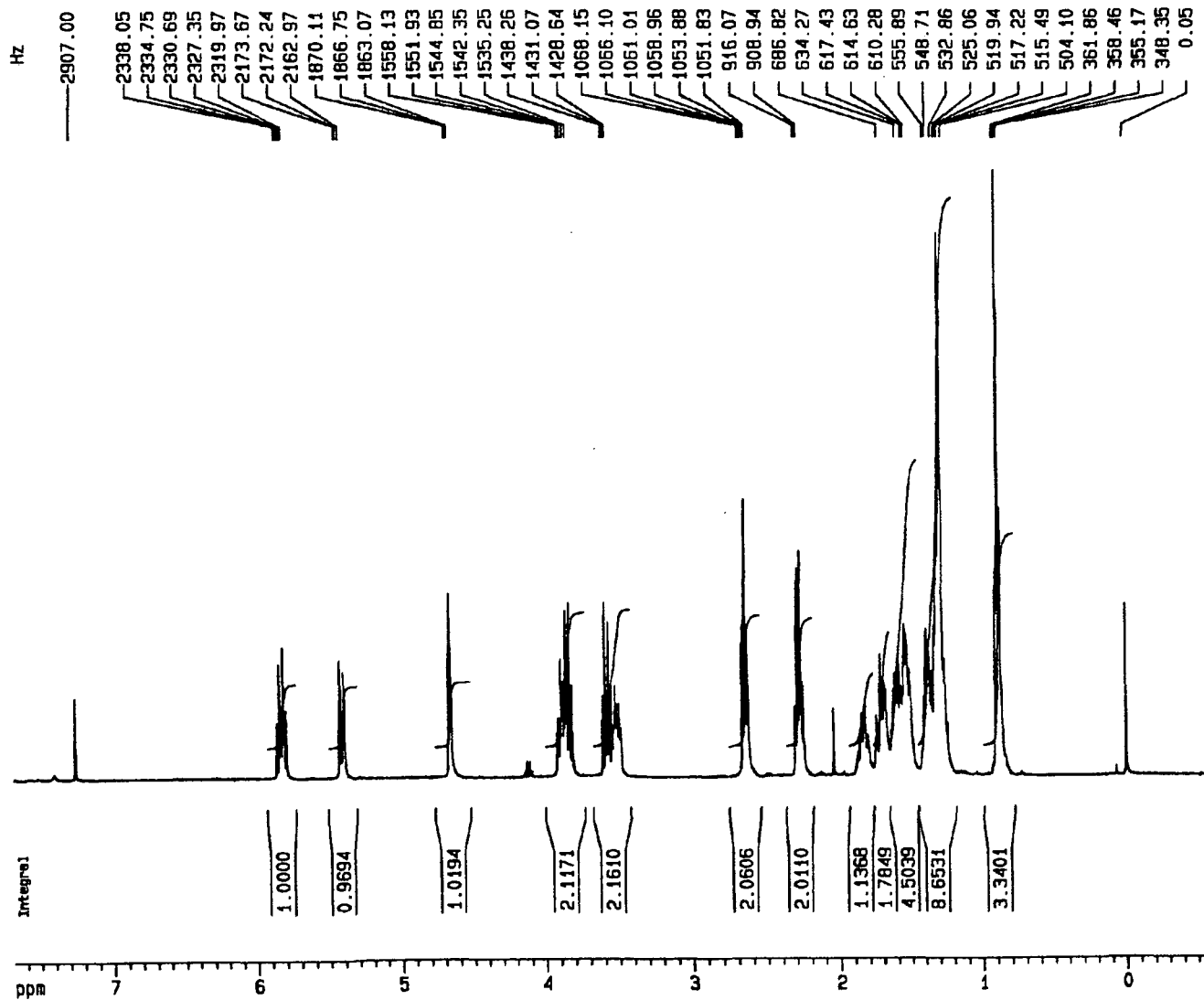
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 880204
Time 14.10
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 500
DS 0
SWH 31847.133 Hz
FIDRES 0.871887 Hz
AQ 0.5145076 sec
RG 128
OW 15.700 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D12 0.00002000 sec
PL13 16.00 dB
D1 0.10000000 sec
CPOPRG2 waltz16
PCPD2 120.00 usec
SFO2 400.1316005 MHz
NUC2 1H
PL2 0.00 dB
PL12 16.00 dB
P1 5.00 usec
DE 5.00 usec
SFO1 100.6254358 MHz
NUC1 13C
PL1 -3.00 dB
D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127671 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 206.840 ppm
F1 20710.09 Hz
F2P -13.359 ppm
F2 -1344.05 Hz
PPHCH 10.85991 ppm/cm
HZCM 1102.70691 Hz/cm

1-tetrahidropirani-oxi-dodeca-3-in-5Z-enila



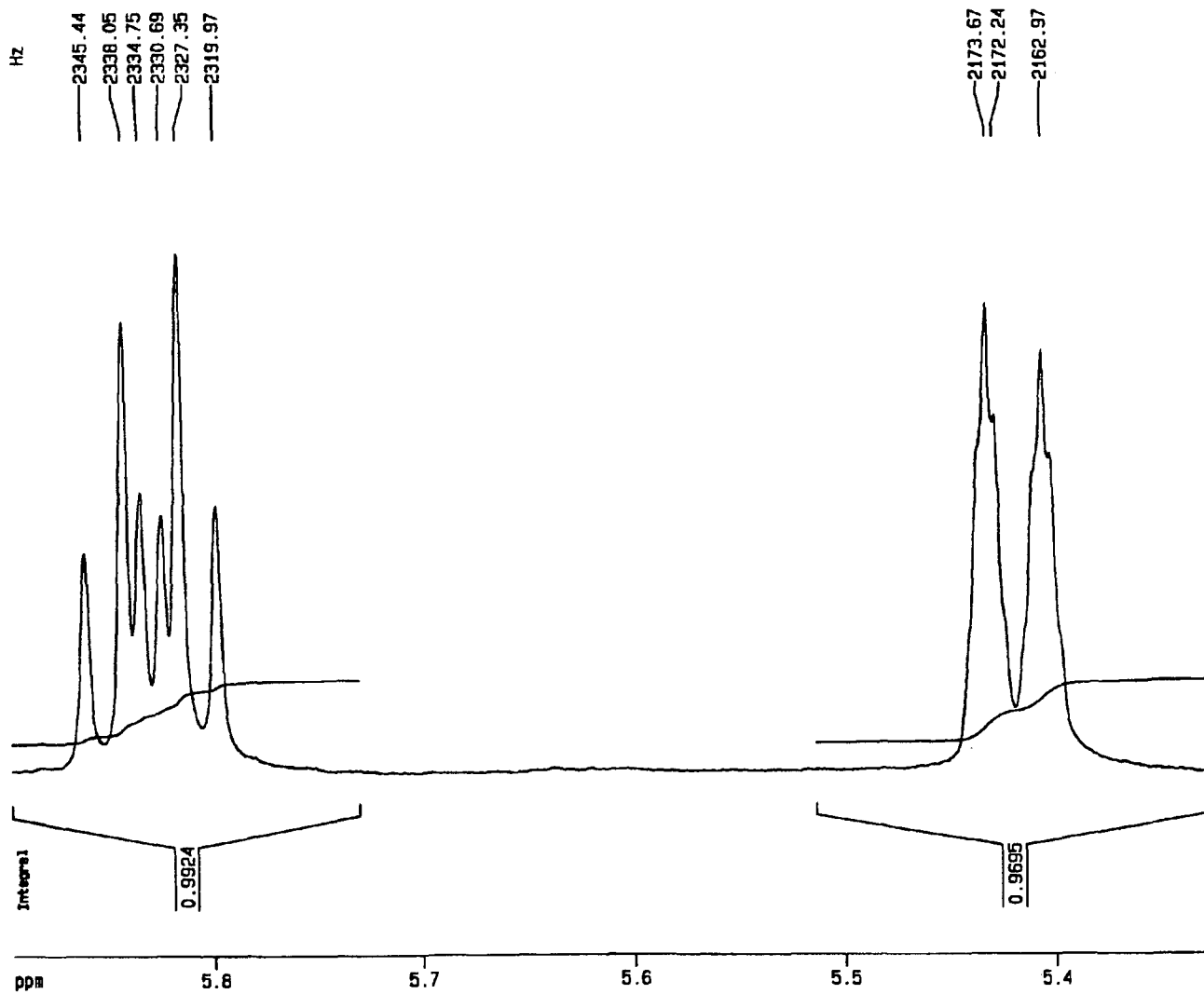


Current Data Parameters
NAME febinhoth8
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 13.22
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 8223.686 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.8846387 sec
RG 90.5
DM 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300070 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 7.699 ppm
F1 3080.77 Hz
F2P -0.599 ppm
F2 -239.54 Hz
PPMCM 0.41490 ppm/cm
HZCM 186.01562 Hz/cm

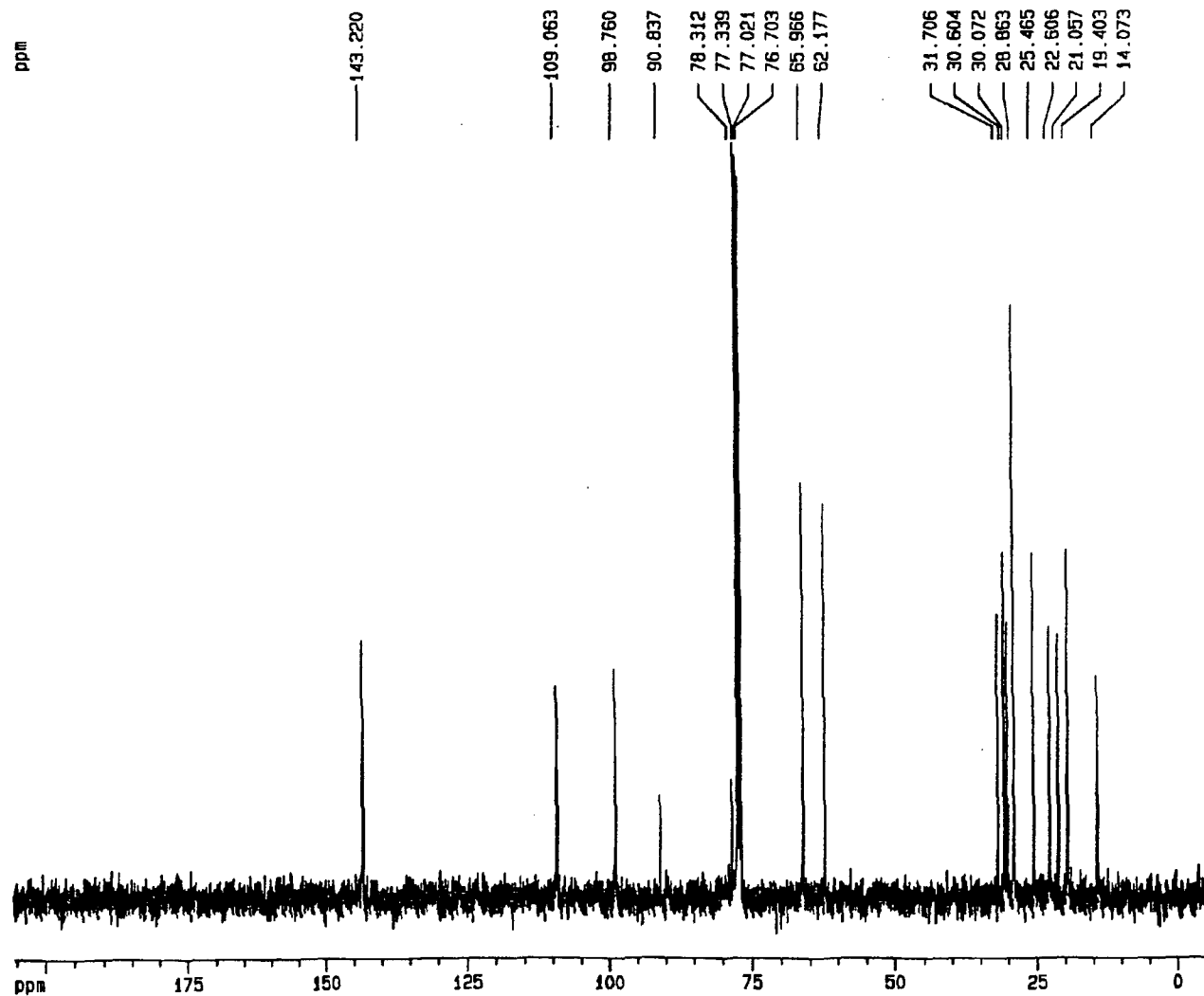


Current Data Parameters
NAME fabinhoh6
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 890204
Time 13.22
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 80.5
DN 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300070 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 5.898 ppm
F1 2359.88 Hz
F2P 5.327 ppm
F2 2131.38 Hz
PPMCM 0.02865 ppm/cm
HZCM 11.42498 Hz/cm



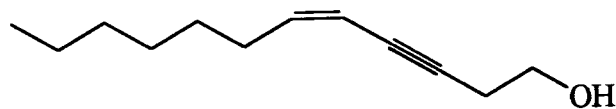
Current Data Parameters
NAME febinhoth6
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 880204
Time 13.28
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 826
DS 0
SWH 31847.133 Hz
FIDRES 0.871687 Hz
AQ 0.5145075 sec
RG 4597.6
DW 15.700 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D12 0.00002000 sec
PL13 16.00 dB
D1 0.10000000 sec
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 120.00 usec
SF02 400.1316005 MHz
NUC2 1H
PL2 0.00 dB
PL12 16.00 dB
P1 6.00 usec
DE 5.00 usec
SF01 100.6254358 MHz
NUC1 13C
PL1 -3.00 dB
D11 0.03000000 sec

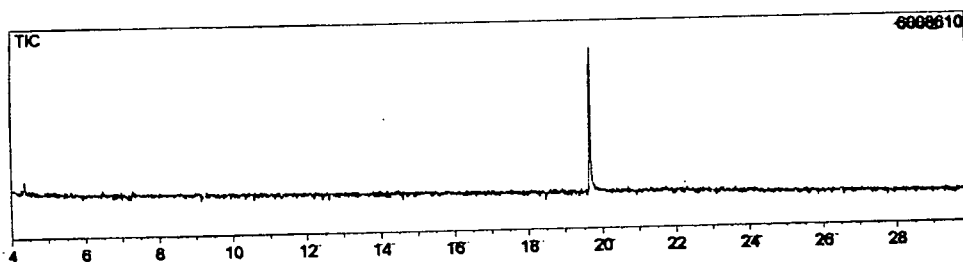
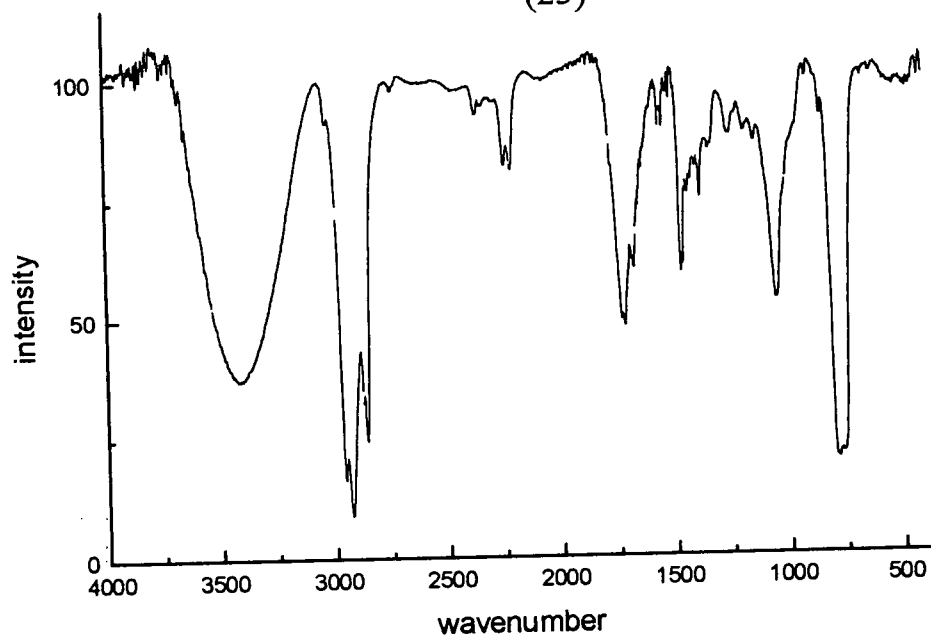
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127671 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 206.444 pps
F1 20670.28 Hz
F2P -7.424 pps
F2 -746.81 Hz
PPMCM 10.64338 ppm/cm
HZCM 1070.85886 Hz/cm

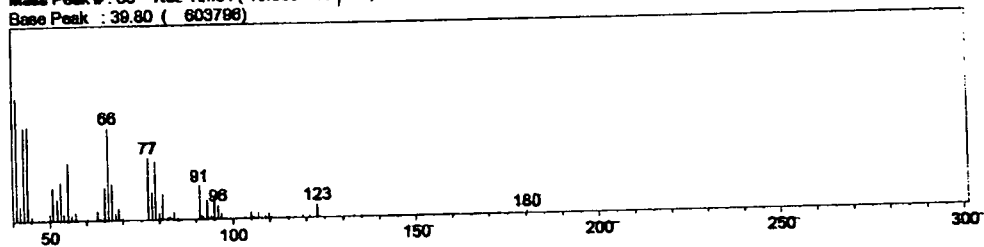
Dodeca-3-in-5Z-en-1-ol

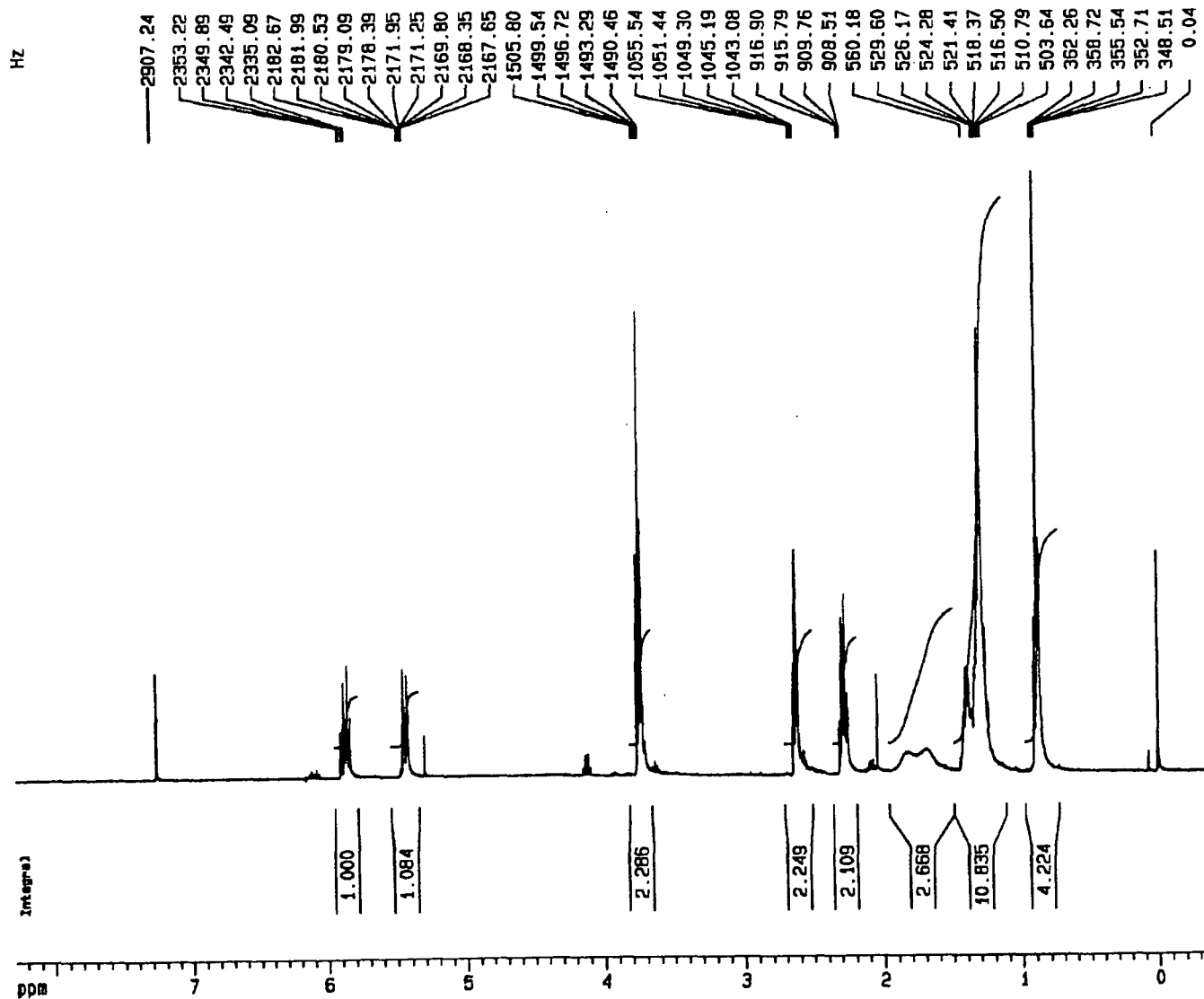


(23)



Scan # : (1881 - 1885)
Mass Peak # : 65 Ret. Time : (19.665 - 19.694)
Base Peak : 39.80 (603786)





Current Data Parameters
NAME fabinhoo1
EXPNO 3
PROCNO 1

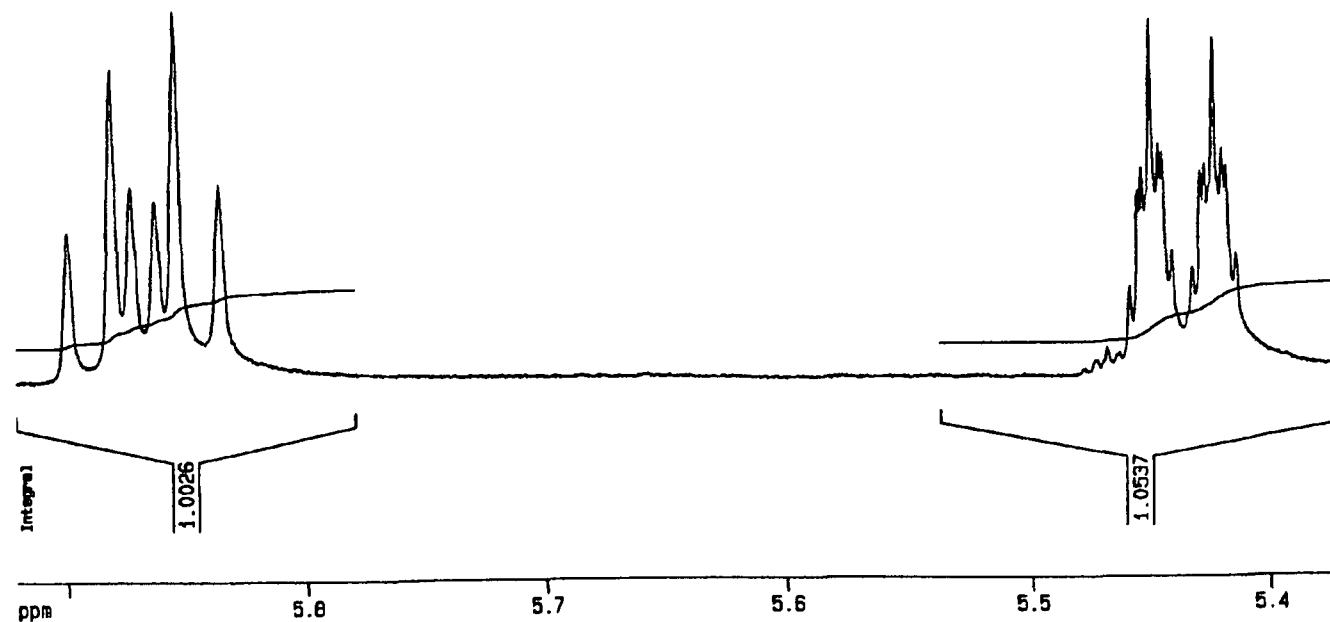
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 15.00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 90.5
DM 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300070 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 8.290 ppm
F1 3317.20 Hz
F2P -0.367 ppm
F2 -147.02 Hz
PPMCM 0.43289 ppm/cm
HZCM 173.21133 Hz/cm

Hz
 2360.60
 2353.22
 2349.89
 2345.86
 2342.49
 2335.09

2184.16
 2182.67
 2181.99
 2180.53
 2179.09
 2178.39
 2176.93
 2173.44
 2171.95
 2171.25
 2169.80
 2168.35
 2167.65
 2166.19

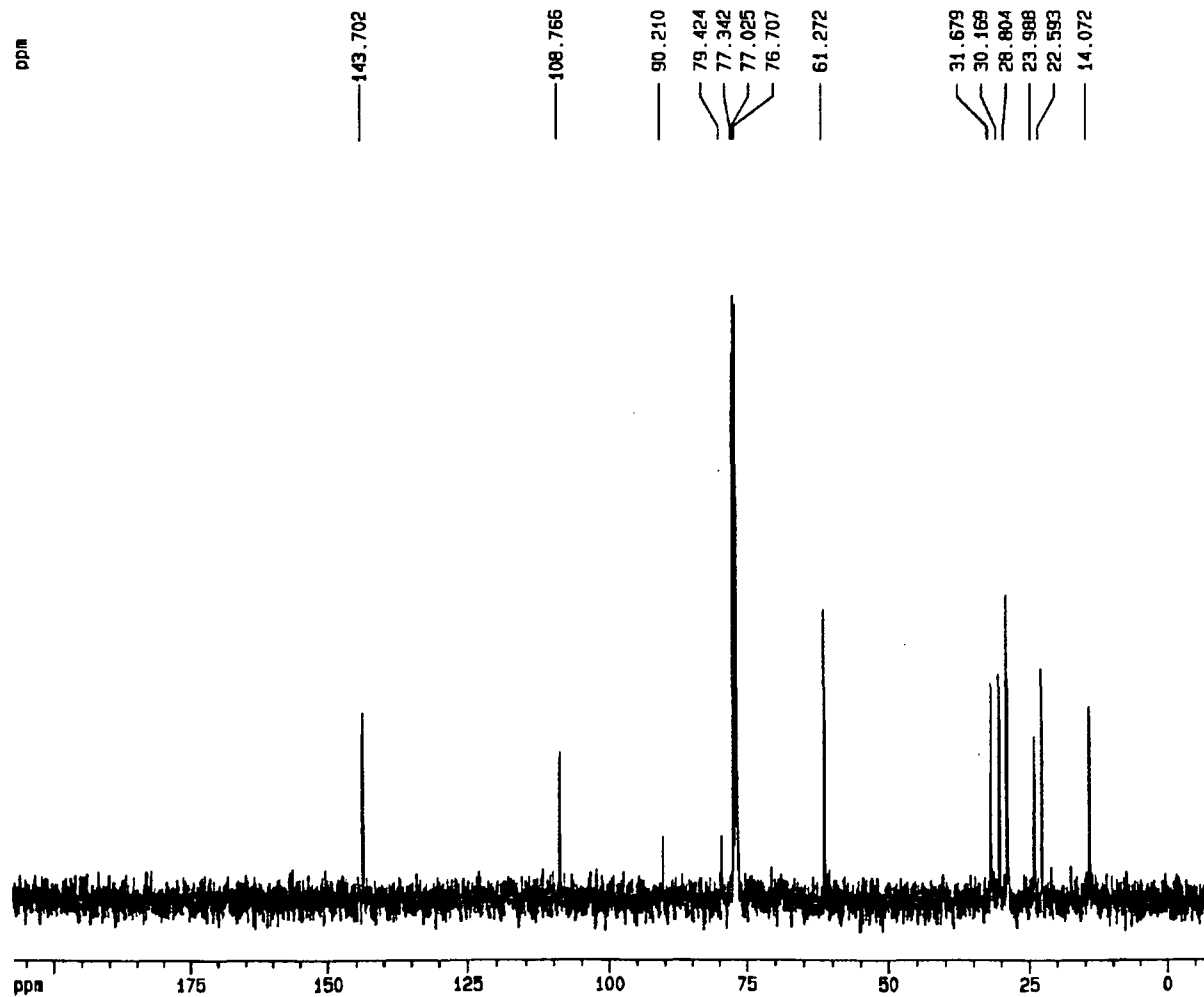


Current Data Parameters
 NAME fabinhoo1
 EXPNO 3
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 15.00
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDC13
 NS 8
 DS 0
 SWH 8223.685 Hz
 FIDRES 0.125483 Hz
 AQ 3.9845387 sec
 RG 90.5
 DW 60.800 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 10.50 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300070 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 5.922 ppm
 F1 2369.50 Hz
 F2P 5.371 ppm
 F2 2149.20 Hz
 PPMCM 0.02753 ppm/cm
 HZCM 11.01496 Hz/cm



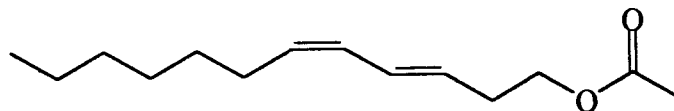
Current Data Parameters
NAME fabinhoo1
EXPNO 4
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 880204
Time 15.08
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 505
DS 0
SMH 31847.133 Hz
FIDRES 0.871887 Hz
AQ 0.5145076 sec
RG 2298.8
DW 15.700 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D12 0.00002000 sec
PL13 18.00 dB
D1 0.10000000 sec
CPOPRG2 waltz16
PCPD2 120.00 usec
SFO2 400.1316005 MHz
NUC2 1H
PL2 0.00 dB
PL12 18.00 dB
P1 6.00 usec
DE 5.00 usec
SFO1 100.6264358 MHz
NUC1 13C
PL1 -3.00 dB
D11 0.03000000 sec

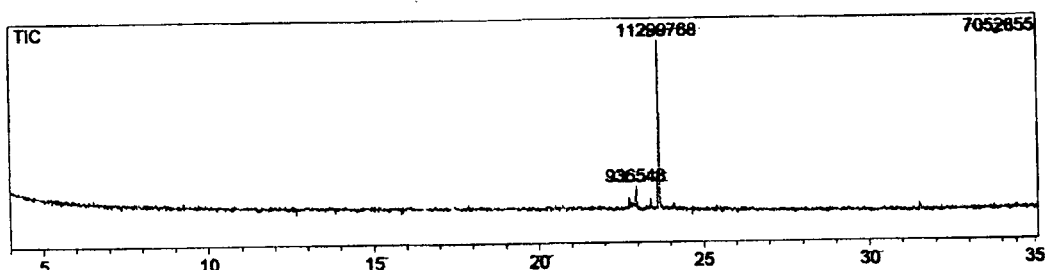
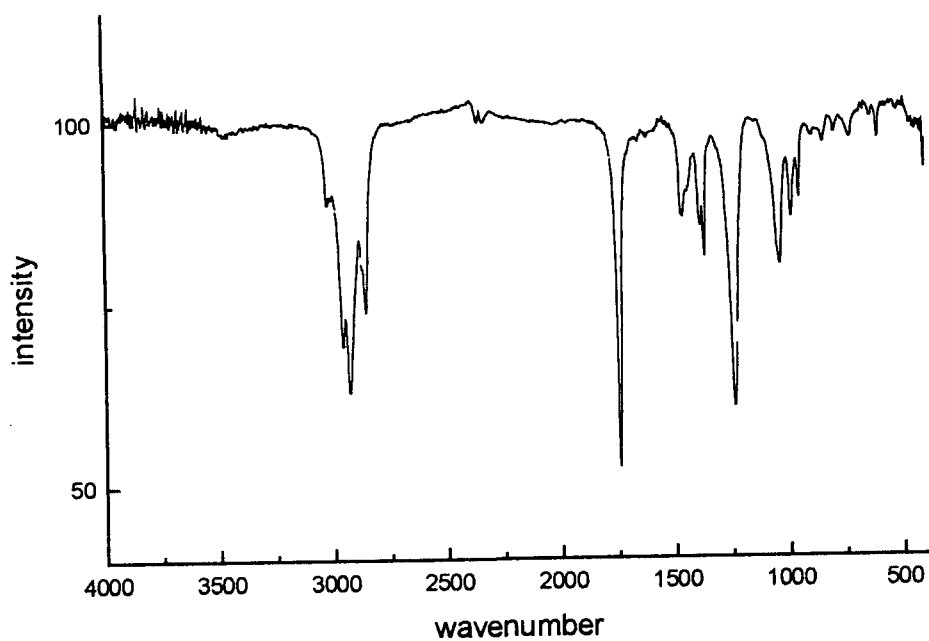
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127571 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 207.422 ppm
F1 20856.32 Hz
F2P -8.611 ppm
F2 -866.34 Hz
PPHCK 10.80165 ppm/cm
HZCK 1086.78345 Hz/cm

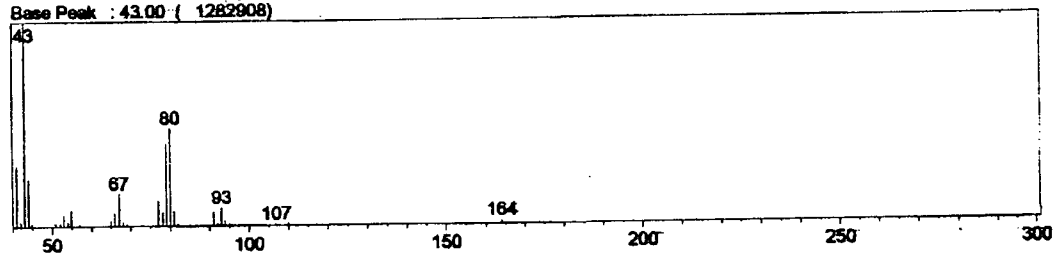
Acetato de (3E, 5Z)-dodecadienila

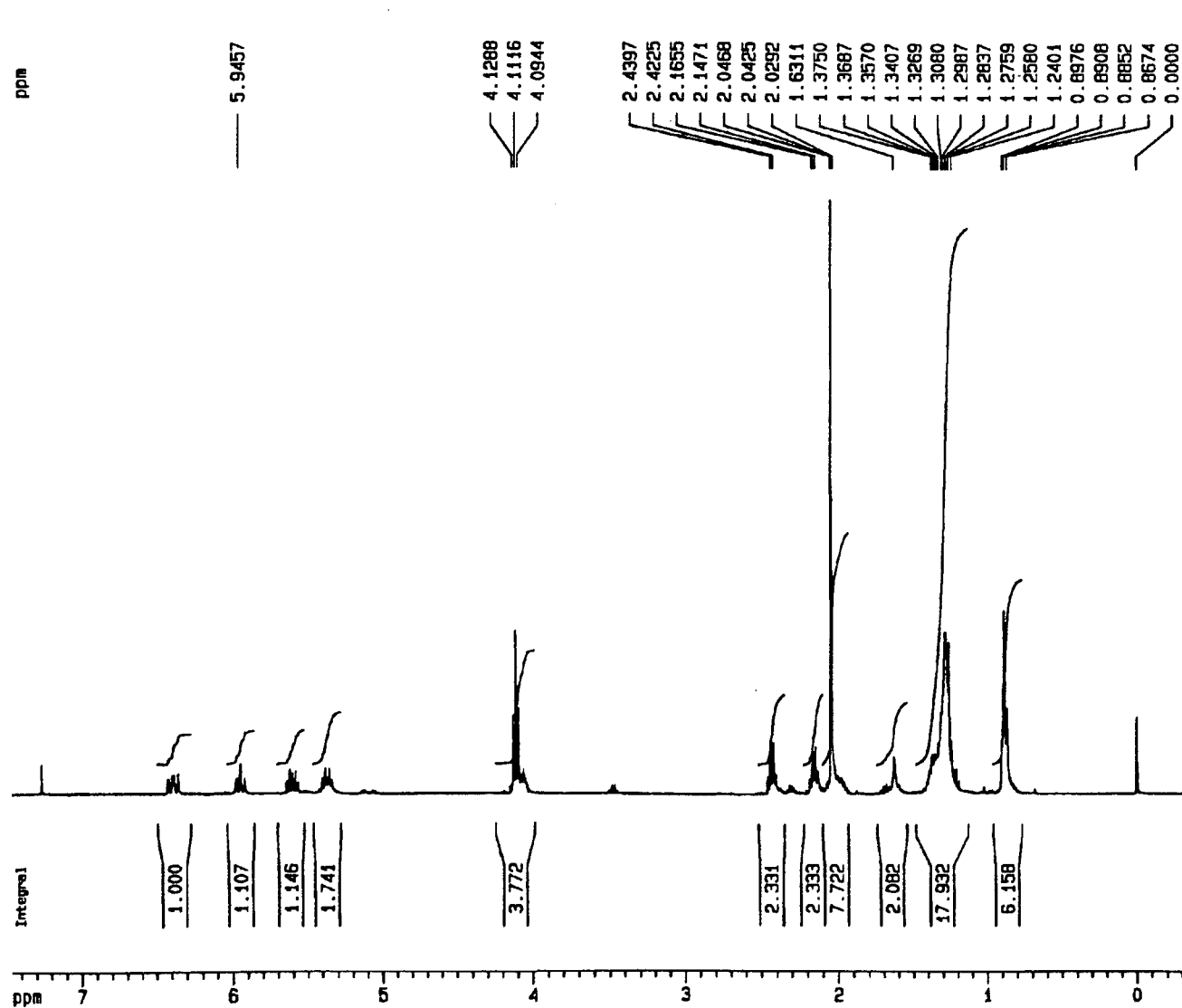


(1)



Scan # : (2357 - 2380)
Mass Peak #: 32 Ret. Time : (23.629 - 23.655)
Base Peak : 43.00 (1282908)



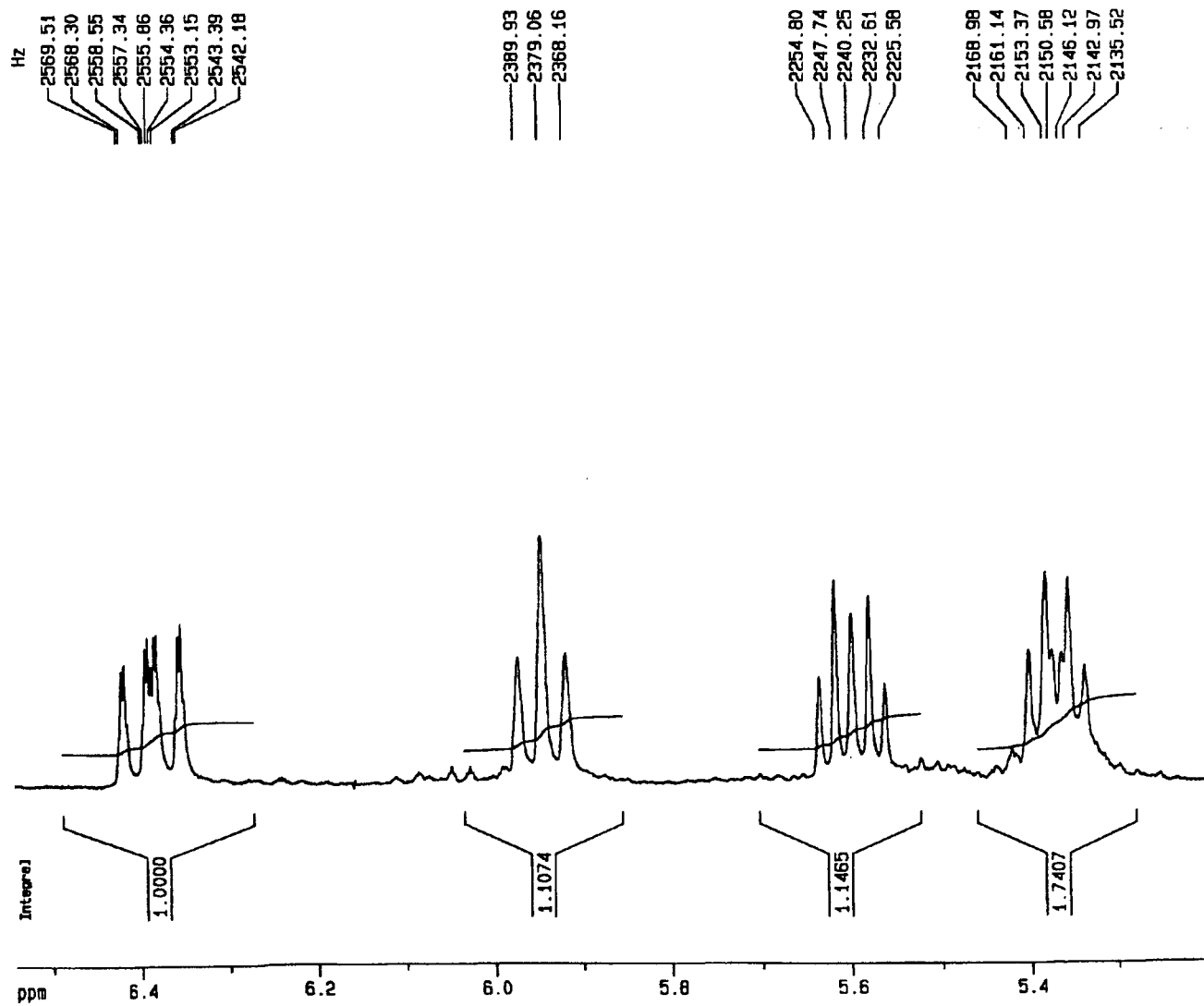


Current Data Parameters
NAME fabinhofen
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 12.26
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDC13
NS 8
DS 0
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 71.8
DW 60.800 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 10.50 usec
DE 5.00 usec
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300070 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 7.468 ppm
F1 2988.25 Hz
F2P -0.316 ppm
F2 -126.47 Hz
PPMCH 0.38921 ppm/cm
HZCM 155.73602 Hz/cm

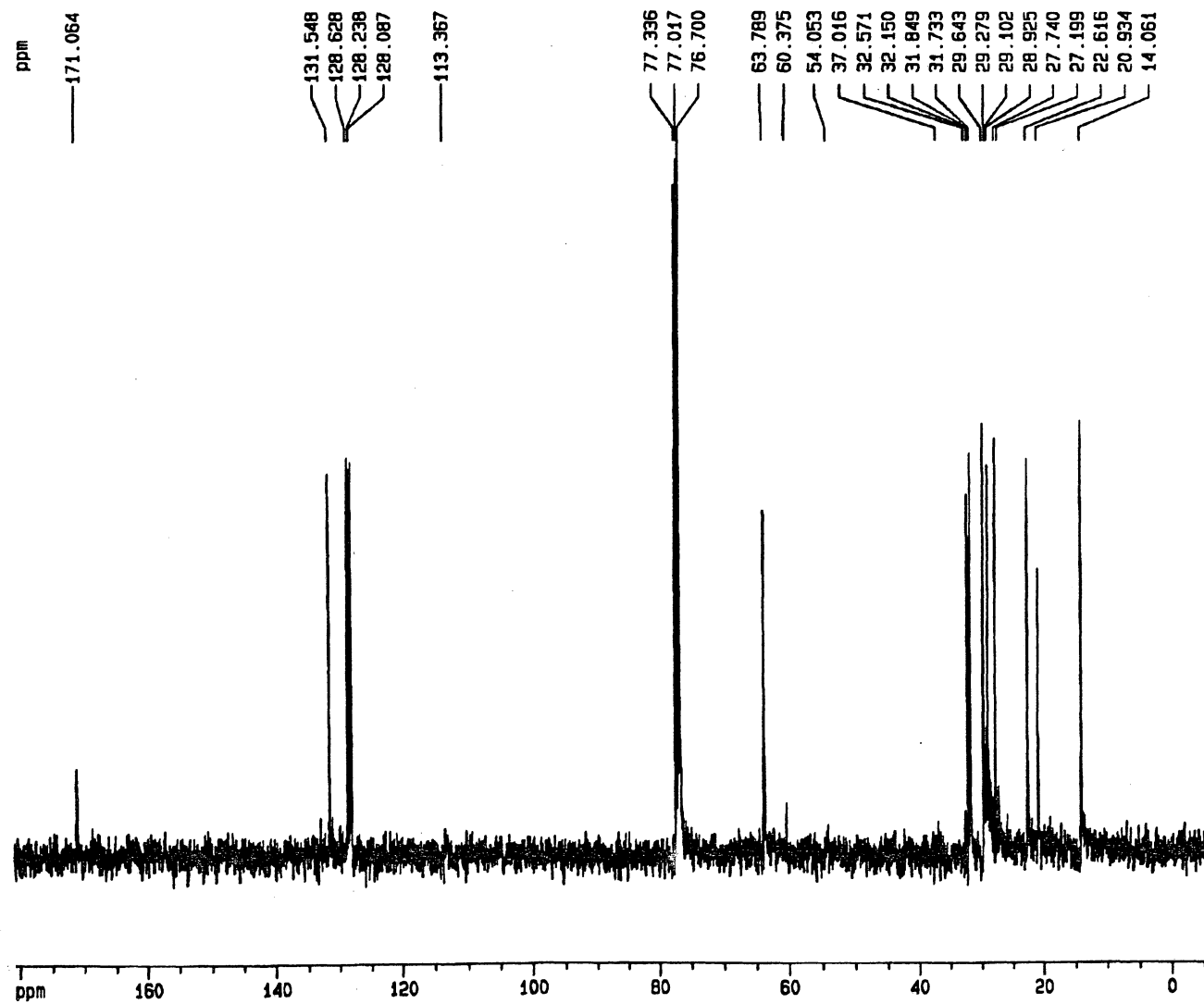


Current Data Parameters
 NAME fabinhofam
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980204
 Time 12.28
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDC13
 NS 8
 DS 0
 SWH 8223.685 Hz
 FIDRES 0.125483 Hz
 AQ 3.9846387 sec
 RG 71.8
 DW 50.800 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 P1 10.50 usec
 DE 5.00 usec
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 PL1 0.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300070 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 6.544 ppm
 F1 2618.38 Hz
 F2P 5.191 ppm
 F2 2077.20 Hz
 PPMCM 0.08783 ppm/cm
 HZCM 27.06913 Hz/cm

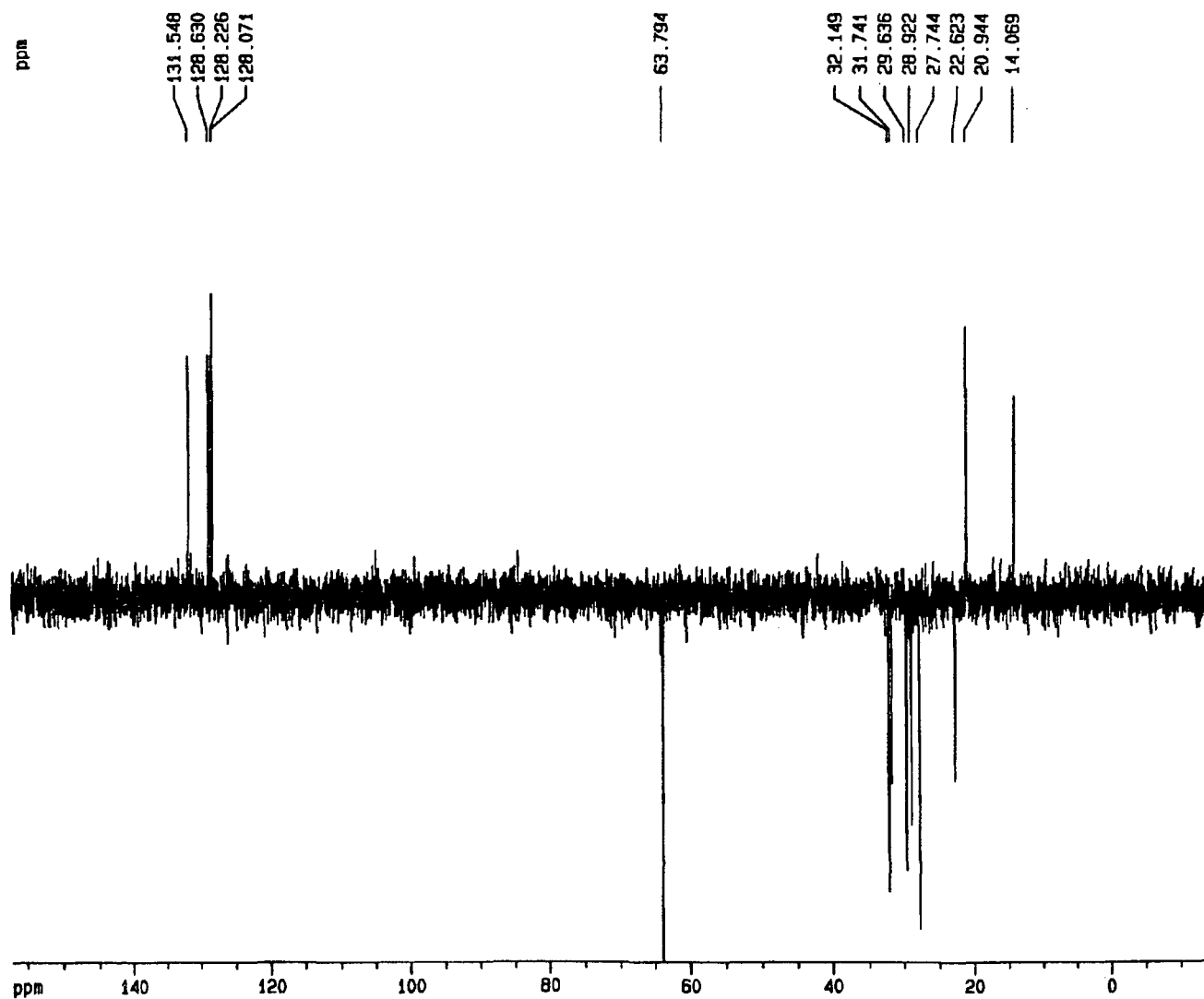


Current Data Parameters
NAME fabinhofem
EXPNO 3
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 980204
Time 12.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 837
DS 0
SWH 31847.133 Hz
FIDRES 0.971897 Hz
AQ 0.5145076 sec
RG 2048
DM 15.700 usec
DE 5.00 usec
TE 300.0 K
D12 0.00002000 sec
PL13 16.00 dB
D1 0.10000000 sec
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 120.00 usec
SFO2 400.1316005 MHz
NUC2 1H
PL2 0.00 dB
PL12 16.00 dB
P1 6.00 usec
DE 5.00 usec
SFO1 100.6254358 MHz
NUC1 13C
PL1 -3.00 dB
D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127671 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 160.913 ppm
F1 18202.13 Hz
F2P -5.445 ppm
F2 -547.87 Hz
PPMCH 9.31790 ppm/cm
HZCH 937.50006 Hz/cm



Current Data Parameters
NAME fabinhofem
EXPNO 4
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 880204
Time 12.48
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm NUI131NU
PULPROG dept135
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 48
DS 2
SWH 31847.133 Hz
FIDRES 0.485949 Hz
AQ 1.0289652 sec
RG 8182
DN 15.700 usec
DE 4.50 usec
TE 300.0 K
P1 6.00 usec
DELTA 0.0000076 sec
D1 2.0000000 sec
D12 0.00002000 sec
PL2 0.00 dB
P3 11.00 usec
SF02 400.1315005 MHz
NUC2 1H
D2 0.00345000 sec
P4 22.00 usec
SF01 100.6254358 MHz
NUC1 13C
PL1 -3.00 dB
P2 12.00 usec
PL12 20.00 dB
DE 4.50 usec
CPOPRG2 waltz16
PCPD2 120.00 usec

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 100.6127678 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 157.307 ppm
F1 15827.06 Hz
F2P -14.871 ppm
F2 -1486.18 Hz
PPMCM 8.60887 ppm/cm
HZCM 865.16236 Hz/cm