

NOVA ROTA DE PREPARAÇÃO DO 2-CLORO-1,3,2-DIOXOFOSFOLANA E 2-CLORO-4,5-BENZO-1,3,2-DIOXOFOSFOLANA E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE RMN MULTINUCLEAR

Ricardo França Furtado da Costa, Bernadette de F. Trigo Passos e Robson Mendes Matos

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte-MG

Recebido em 6/6/97; aceito em 27/11/97

NEW ROUTE FOR THE PREPARATION OF 2-CHLORO-1,3,2-DIOXAPHOSPHOLANE AND 2-CHLORO-4,5-BENZO-1,3,2-DIOXAPHOSPHOLANE AND CHARACTERIZATION BY NMR SPECTROSCOPY. A new method for the preparation of 2-chloro-1,3,2-dioxaphospholane (**1**) and 2-chloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxaphospholane (**2**), are reported. The modifications introduced in the synthetic route improved the yield and facilitated the control of reaction, but the synthesis require longer reaction time. The compounds were characterized by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Due to the complexity of the spin system AA'BB'X (A, A', B, B' = ^1H ; X = ^{31}P) of **2**, a simulation of the ^1H NMR spectra was done and it's in agreement with the bibliography.

Keywords: phosphorus; phospholane; NMR.

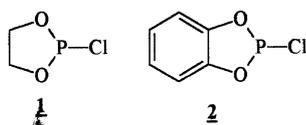
INTRODUÇÃO

A contribuição da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear à prática da síntese (orgânica ou inorgânica) está tão bem estabelecida que o embasamento teórico é feito em cursos elementares de química. Desde que grande parte da química de coordenação e organometálica faz uso bem extensivo de moléculas orgânicas como ligantes, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear tornou-se parte integrante das técnicas de análise organometálica. Além disso, um grande número de informações pode ser obtido através de parâmetros de RMN do átomo doador e do átomo metálico.

Paralelamente ao grande avanço obtido na caracterização de compostos de coordenação e organometálicos através do desenvolvimento de técnicas para uso da Ressonância Magnética Multinuclear, o uso de ligantes fosforados na química organometálica e de coordenação tem assumido proporções gigantescas. São inclusive, uma grande contribuição para o rápido e vitorioso desenvolvimento do campo da catálise homogênea, no qual os complexos contendo fosfina têm um papel proeminente.

Para a química dos complexos fosforados, nada é mais simples e mais útil que a Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P . O núcleo de fósforo com número de spin $I = 1/2$ é encontrado com 100% de abundância natural. Embora sua receptividade seja de apenas 7% em comparação com a do hidrogênio, o uso de aparelhos pulsados em conjunto com o desacoplamento total dos hidrogênios permite sua observação na maioria dos compostos, fornecendo dados importantes sobre a geometria dos mesmos.

Com a finalidade de estudar a utilização da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ na caracterização de complexos de coordenação e organometálicos, decidiu-se utilizar além das fosfinas habituais como trietilfosfina, trifetilfosfina e outras fosfinas, uma fosfina porém ligada a átomos eletronegativos do que as citadas anteriormente, já que os grupos alquila possuem um efeito indutivo positivo, isto é, tendem a compartilhar mais seus elétrons. Para tal escolhemos o 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana (**1**) e o 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana (**2**).



Devido à ligação com os dois átomos de oxigênio e com o átomo de cloro, os átomos de fósforo dos compostos **1** e **2** deveriam estar com menor densidade eletrônica, o que talvez possa ter provocado uma maior desblindagem em relação às fosfinas com radicais alquila.

2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS 2-CLORO-1,3,2-DIOXAFOSFOLANA (1) E 2-CLORO-4,5-BENZO-1,3,2-DIOXAFOSFOLANA (2)

2.1. Síntese do 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana (1)

O composto **1** pode ser considerado como sendo um glicol clorofosfito. Sua nomenclatura é feita com base no "The Ring Index"¹ e nas regras de nomenclatura da IUPAC², porém outros nomes são encontrados na literatura tais como etilenofosforoclorideto^{3,4}, éster etilênico cíclico do ácido clorofosforoso⁵ e etilenoclorofosfito^{6,7}. A preparação de **1** envolve a ação do tricloreto de fósforo sobre o etileno glicol. O 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana é um líquido viscoso incolor, que exibe características químicas usuais dos haletos de acila tais como fumejar em contato com o ar e reagir rapidamente com água, álcoois e aminas (primárias e secundárias).

O átomo de cloro em **1** é facilmente substituído devido à alta reatividade desse tipo de composto (substituição por OH, OR e NR₂).

De acordo com Lucas et al.⁸, são obtidos melhores resultados na sua preparação de **1** quando as soluções dos reagentes são adicionadas na parte superior de um funil de adição inclinado em um balão permitindo que reajam entre si antes de entrarem por completo no balão onde a reação acontecerá. Esse procedimento elimina largamente a principal reação lateral de formação de um polímero no qual o átomo de fósforo age como um elo entre moléculas de glicol como o composto **3** ou algum isômero.

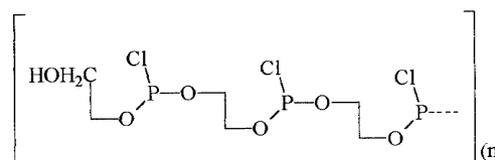


Figura 1. Estrutura polimérica de **3**.

Outras condições necessárias são a rápida remoção do ácido clorídrico do sistema e o uso de reagentes purificados recentemente, em particular o clorofórmio usado como solvente. Foi verificado que a atenção a estes detalhes melhora o rendimento de 30 para 65%. Haake et al.⁹, observam o fato de obterem melhores rendimentos conduzindo a destilação à temperaturas moderadas (70-80°C). Entretanto a utilização desta técnica não mostrou-se satisfatória. Observou-se a formação de um gel amarelo claro, provavelmente um material polimérico do qual não se obtinha o produto **1** ao final da destilação.

Decidiu-se então realizar a reação na ausência de solvente. Notou-se que durante o refluxo, quanto mais alta a temperatura, maior era a formação de um resíduo amarelo. Portanto, manteve-se a temperatura na faixa de 60-70°C.

Após a destilação, o composto **1** deve ser guardado e manuseado sob atmosfera inerte e mantido à temperaturas abaixo de 0°C. Estes procedimentos fazem com que ele se mantenha estável por um período maior.

Quando **1** apresentar coloração amarelada, deve ser submetido a uma destilação a pressão reduzida na faixa de temperatura de 60-70°C. A sua utilização com coloração amarelada como ligante, provoca o aparecimento de diversos subprodutos.

2.2. Síntese do 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana (2)

O composto **2**, assim como **1**, é um glicol clorofosfito. Sua nomenclatura^{1,2} segue os mesmos padrões de **1**. Apesar da nomenclatura mais correta ser a utilizada, encontram-se diversos nomes para **2** (assim como para **1**) o fenilenoclorofosfito³, pirocatecolclorofosfito^{10,11}, pirocatecolfosforocloridito^{12,13} e o-fenilenofosforocloridito¹⁴.

O 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana é preparado de maneira análoga a **1**, ou seja, em ausência de solvente. Crofts et al.¹⁴, tentaram sintetizar **2** com um solvente orgânico usual, por exemplo éter etílico, porém houve a formação de uma mistura com vários produtos e de difícil separação.

A reação de catecol com tricloreto de fósforo em éter etílico fornece uma mistura de três produtos, **2**, **4** e **5**.

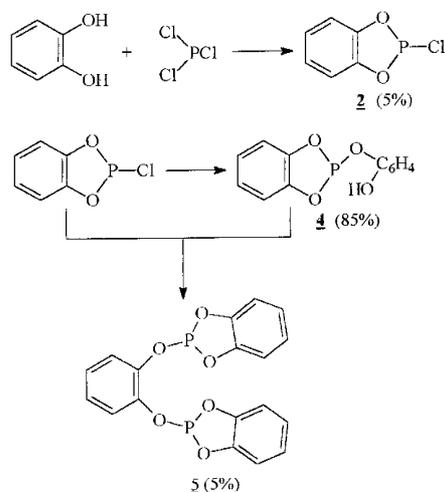


Figura 2. Possíveis subprodutos na obtenção de (2).

Porém, quando a reação é feita em presença de água o produto principal é o **2**, com rendimento em torno de 90-95%. A adição de água pode ser feita no começo ou durante a reação, pois em presença de água **4** e **5** originam **2**.

Na ausência de água, **4** e **5** fornecem **2** somente à temperatura de 160°C. Acredita-se que a água catalise a reação através da ativação do tricloreto de fósforo, formando a espécie hipotética

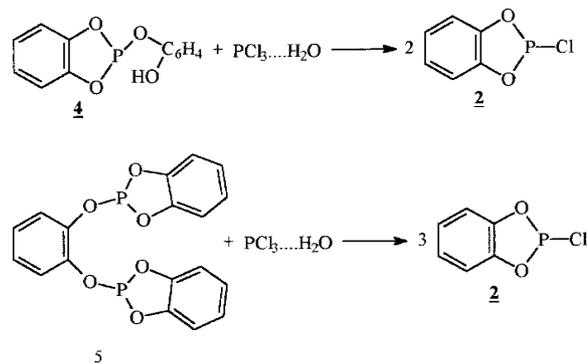


Figura 3. Reação de **4** e **5** em presença de água levando à formação de (2).

PCl₃(OH)H^{15,16}, porém ainda não se conhece o seu mecanismo de atuação. Metanol, etanol e propanol também catalisam a reação, porém de maneira menos eficaz que a água. O PCl₅ também deveria funcionar como catalisador, entretanto é inativo, devido provavelmente à estabilidade do PCl₅ sob as condições de reação utilizadas, não ocorrendo dissociação em PCl₃ e Cl₂.

A reação pode ser realizada sem o auxílio catalítico de água com melhores rendimentos que as tentativas com solventes, mas em condições consideravelmente mais energéticas - 70% de **2** após 10 horas de refluxo à temperatura de 160°C em 6 mol de PCl₃. Quando a reação tem como solvente benzeno ou xileno, o produto principal é o **5**, que em presença de água fornece **2** com 90% de rendimento. Novamente aqui, a água não é essencial, porém para obtenção de **2** com o mesmo rendimento, são necessárias 8 horas de aquecimento à 160°C em tubos selados¹⁷.

O 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana (**2**) também exhibe características químicas usuais dos haletos de acila, porém demonstra ser consideravelmente menos reativo que **1**. O composto possui ponto de fusão de 30°C e, por isso, pode ser conservado à frio por um longo período em atmosfera inerte. Enquanto sólido, forma uma massa cristalina que para ser utilizada deve ser aquecida para fusão, tomando-se o cuidado de aquecer o instrumento que irá retirá-lo (seringa, pipeta ou outro) para que não se solidifique no seu interior.

Assim como **1**, o composto **2** também pode sofrer reações de polimerização, formando estruturas como **8** ou **9** ou algum isômero¹⁸.

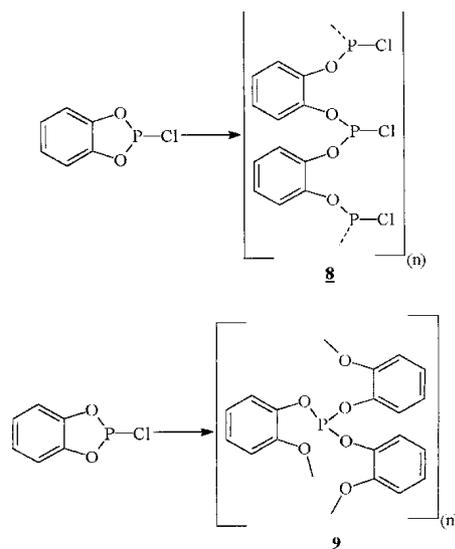


Figura 4. Estruturas poliméricas **8** e **9**.

3. - ESTUDOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA MULTINUCLEAR DE ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ E $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

3.1. 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana (**1**)

3.1.1. RMN de ^1H

O espectro de RMN de hidrogênio de **1** (Figura 5) apresenta um singlete largo não resolvido em δ 4,34. Este sinal é confirmado por Haake et al.⁹, que citam ainda que a baixa temperatura o sinal se desdobra em dois. Fontal e Goldwhite¹⁹, também observaram comportamento similar para derivados tetrametilados de **1**. Isto se deve a um processo fluxional envolvendo uma oscilação do átomo de cloro entre as posições equatorial e axial resultando em uma inversão no átomo de fósforo²⁰.

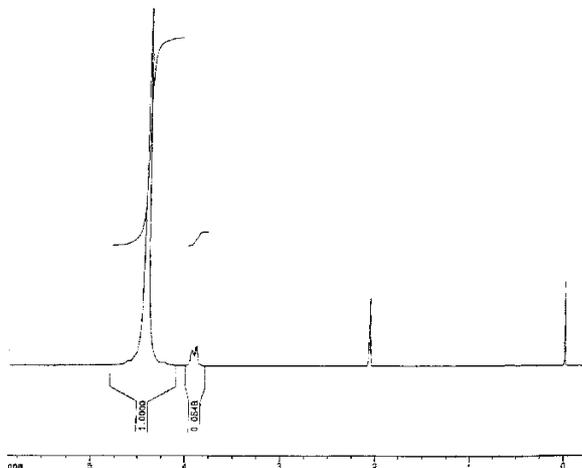


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H de **1** (CdCl_3 , 400,1 MHz).

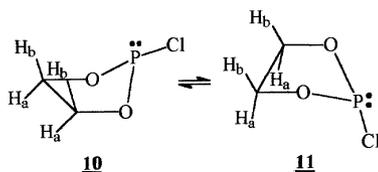


Figura 6. Processo fluxional onde ocorre inversão no fósforo.

Assumindo que dados de infravermelho de etilenosulfetos e dados conformacionais de sulfóxidos e sulfetos podem ser aplicados aos fosfitos, Haake et al.⁹ concluem que **11** é a conformação mais estável. Para que as constantes de acoplamento ficassem de acordo com os valores obtidos no espectro, é sugerida uma nova conformação possuindo um ângulo diedro O-C-C-O da ordem de 30° , como mostrado na figura 7.

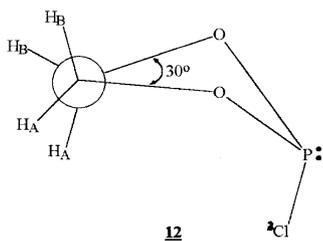


Figura 7. Projeção de Newman através da ligação C-C de **12**.

Devido à esse ângulo diedro que facilita a ocorrência do processo fluxional, o espectro apresenta na realidade um

sistema de spin do tipo AA'BB' e não A_2B_2 como a princípio pensava-se.

3.1.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 8) apresenta um duplete (δ 65,02) resultado do acoplamento dos átomos de carbono (que são química e magneticamente equivalentes) com o átomo de fósforo $^2J_{\text{P-C}} = 8,7$ Hz. O deslocamento químico encontrado para o carbono está de acordo com o deslocamento químico encontrado para compostos análogos (ésteres cíclicos)^{21,22}.

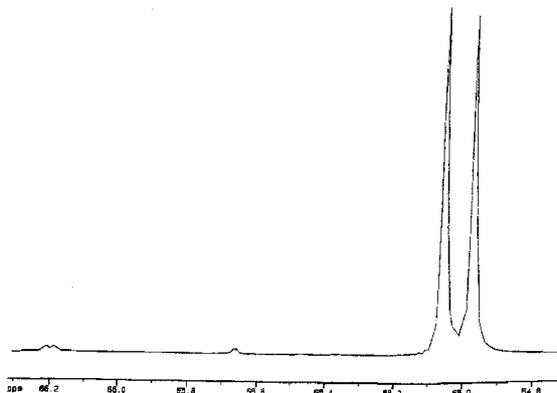


Figura 8. Ampliação do espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** (CDCl_3 , 100,6 MHz).

3.1.3. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

O espectro de RMN de fósforo (Figura 9) do 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana fornece apenas um sinal em δ 167,49 referente ao único átomo de fósforo presente na molécula. Apesar de não existirem dados sobre estudos espectroscópicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **1** disponíveis na literatura, o deslocamento químico encontrado é condizente com dados para compostos similares²³.

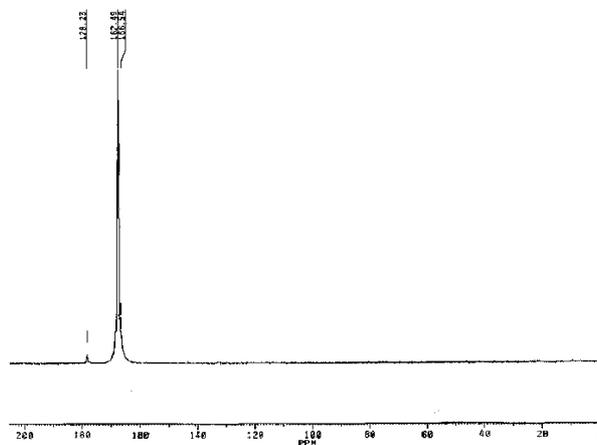


Figura 9. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **1** (CDCl_3 , 32,4 MHz).

3.2. - 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana (**2**)

3.2.1. RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H (Figura 10) apresenta-se como dois multipletos (como seria de se esperar para um sistema do tipo AA'BB') em δ 7,21-7,26 para os hidrogênios H_A e δ 7,09-7,14 para os hidrogênios H_B .

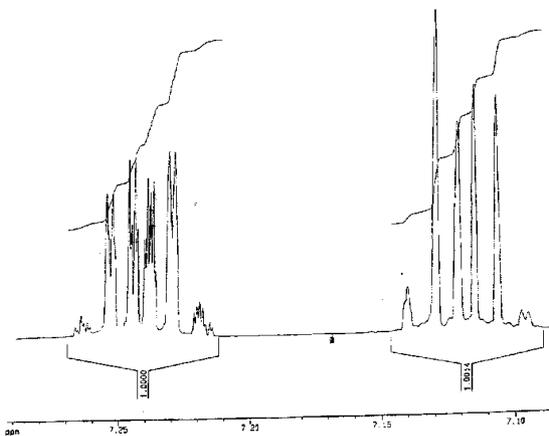


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H com ampliação (CDCl_3 , 400,1 MHz)

Devido à complexidade apresentada pelo espectro de RMN de ^1H , somente foi possível sua total elucidação através da sua simulação utilizando o programa PANIC versão 850501 (Figura 11). Com as informações obtidas nesta simulação pode-se confirmar o sistema de spin da molécula como $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ ($\text{A}, \text{A}', \text{B}, \text{B}' = ^1\text{H}$; $\text{X} = ^{31}\text{P}$) sendo seu espectro de RMN de ^1H de segunda ordem.

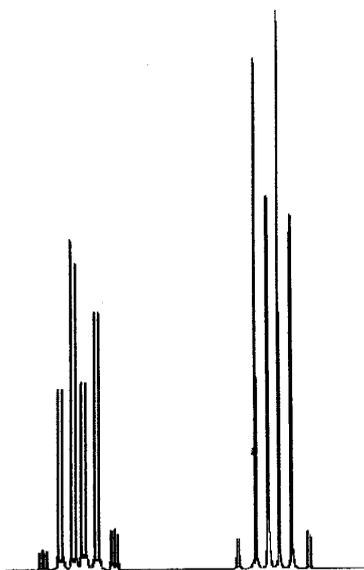


Figura 11. Simulação do espectro de RMN de ^1H de **2**.

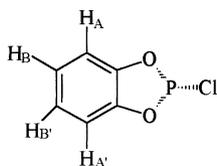


Figura 12. Sistema de spins de **2**.

Tabela 1. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento (Hz) encontradas na simulação do espectro de RMN de ^1H de **2**.

$\delta\text{H}_\text{A} = \delta\text{H}_\text{A}'$	$\delta\text{H}_\text{B} = \delta\text{H}_\text{B}'$	$^5\text{J}_{\text{AA}'}$	$^3\text{J}_{\text{AB}} = ^3\text{J}_{\text{A'B}'}$	$^4\text{J}_{\text{AB}'} = ^4\text{J}_{\text{A'B}}$	$^4\text{J}_{\text{AP}} = ^4\text{J}_{\text{A'P}}$	$^3\text{J}_{\text{BB}'}$
7,24	7,12	0,41	8,13	1,75	0,81	7,85
-	-	0,45*	8,05*	1,28*	-	7,69*

* Valores obtidos por Ernst e Licoln.

Os valores para os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento obtidos na simulação do espectro e os encontrados por Ernst e Licoln²⁴ também através de simulação com o programa LAOCOON III estão listados na tabela 1.

3.2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 13) de **2** apresenta três sinais, um duplete para os carbonos C_A , um singlete para os C_B e outro para os C_C , já que são químicamente equivalentes dois a dois (Figura 14).

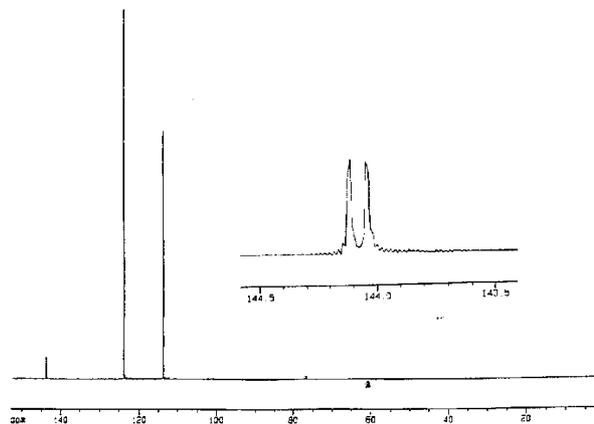


Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** com ampliação (CDCl_3 , 100,6 MHz).

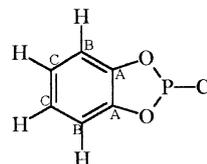


Figura 14. Tipos de carbonos em **2**.

Os carbonos C_A estão mais desblindados e, por isso, seu deslocamento é o que aparece em δ 144,08 no espectro, dentro da região de carbonos aromáticos. Como esperado, o sinal para C_A aparece como um duplete mostrando uma constante de acoplamento com o fósforo $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ no valor de 7,5 Hz. Já os singletos para C_B e C_C , que estão mais distantes do átomo de fósforo, não se desdobram.

Os deslocamentos químicos dos carbonos e o valor da constante $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ são encontrados na tabela 2 e estão de acordo com os dados para compostos análogos.

3.2.3. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Assim como em **1**, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2** (Figura 15) apresenta apenas um singlete em δ 173,46 devido ao único átomo de fósforo existente na molécula. O valor do deslocamento químico para o fósforo em **2** está de acordo com valores encontrados na literatura¹⁸.

Tabela 2. Deslocamentos químicos e constante de acoplamento para **2** em CDCl₃.

Átomos	(d)	² J _{C-P} (Hz)
C _A	144,08	7,45
C _B	113,90	-
C _C	124,14	-

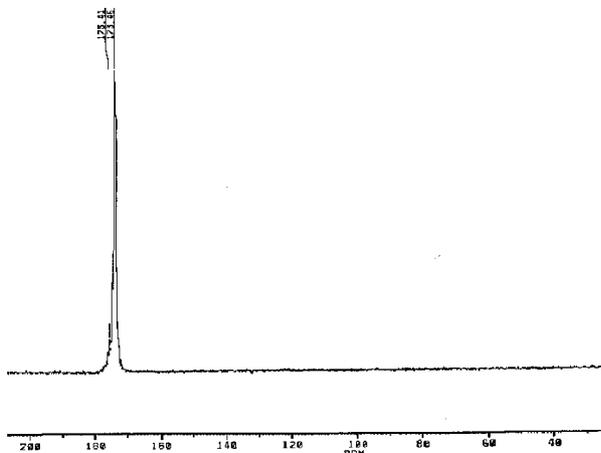


Figura 15. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} de **2** (CDCl₃, 32,4 MHz).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

Os espectros de RMN foram realizados utilizando-se os aparelhos Bruker AC 80, AVANCE DRX 400, operando nas frequências mostradas na tabela 3.

Tabela 3. Frequências de operações dos aparelhos de RMN e referências (padrões) utilizados.

Núcleo	AC 80	DRX 400	Referência
¹ H	80,1	400,1	solvente ou TMS
¹³ C	20,2	100,6	solvente ou TMS
³¹ P	32,4	161,9	H ₃ PO ₄ 85%

4.2. Síntese do 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana (1)

A tricloreto de fósforo destilado recentemente (572 mmol; 78,50 g) resfriado à 0°C, foi adicionado lentamente etileno glicol destilado recentemente (143 mmol; 8,90 g). A mistura resultante foi mantida sob agitação por 90 minutos. Após este tempo a mistura foi deixada em refluxo (60-70°C) por 8 horas para remoção do cloreto de hidrogênio formado. O produto amarelo foi então destilado utilizando-se uma coluna de vigreux na montagem. A primeira fração recolhida (líquida, incolor e instável) demonstrou ser tricloreto de fósforo. Da mistura restante, foi feita uma nova destilação porém à pressão reduzida, utilizando-se a linha de vácuo, na faixa de temperatura de 60-70°C. A segunda fração recolhida, líquida, incolor e instável, demonstrou através de rmn de ³¹P{¹H}, ser o 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolana. O rendimento foi de 66% (8,4 mL, 11,94 g).

RMN ¹H (400,1 MHz, CDCl₃): d 4,34 (sl, 4H, 2CH₂); RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃): d 65,02 (d, 2C, 2CH₂), ²J_{PC} = 8,7 Hz; RMN ³¹P{¹H} (32,4 MHz, CDCl₃): d 167,5 (s).

4.3. Síntese do 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana (2)

Ao catecol (5,00 g; 45 mmol) foi adicionado água destilada (0,10 mL; 56 mmol) e tricloreto de fósforo recentemente destilado (9,42 g; 69 mmol). Esta mistura foi deixada sob agitação por 1 hora. Após este período foi adicionada uma nova alíquota de tricloreto de fósforo (3,93 g; 29 mmol) e a agitação foi mantida por mais 3 horas com aquecimento (60-70°C). Formou-se um óleo de coloração amarela junto com o líquido incolor. A mistura resultante foi então transferida para outro balão onde foi realizada uma nova destilação à pressão reduzida na faixa de temperatura de 60-70°C. O 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxafosfolana, sólido e instável, foi recolhido em gelo. O rendimento foi de 89% (4,8 mL, 7,04 g)

RMN ¹H (400,1 MHz, CDCl₃, 25°C): dH_A 7,21-7,26 (m, 2H, C₆H₄), dH_B 7,09-7,14 (m, 2H, C₆H₄), ³J_{AB}=³J_{A'B'}= 8,13; ⁴J_{A'B}=⁴J_{A'B'}= 1,75; ⁴J_{AP}=⁴J_{A'P}= 0,81; ³J_{BB'}= 7,85; ⁵J_{AA'}= 0,41; RMN ¹³C{¹H} (100,6 MHz, CDCl₃, 25°C): d C_A 144,08 (s, 2C), d C_B 124,14 (s, 2C), d C_C 113,90 (s, 2C), ²J_{C-P} = 7,45 Hz; RMN ³¹P{¹H} 32,4 MHz, CDCl₃, 25°C): d 173,5 (s).

CONCLUSÕES

A utilização desta nova técnica na síntese de **1** e **2** mostrou diversas vantagens sobre as descritas na literatura:

- 1 - a técnica usada na preparação de **1** demonstrou ser muito mais fácil de se controlar, uma das razões é sendo a não utilização de nenhum aparato especial (vidraria);
- 2 - Os rendimentos foram satisfatórios sendo que o de **1** teve um considerável aumento enquanto que o de **2** manteve-se equivalente;
- 3 - O tempo de reação em **1** foi aumentado devido à diminuição da temperatura do refluxo;
- 4 - Ao final da síntese de **2**, antes de proceder à destilação, a troca de balão aumenta muito o rendimento na destilação.

O composto **1** possui caráter fluxional que faz com que o espectro de RMN de ¹H a temperatura ambiente apresente um singlete, e que somente à temperaturas mais baixas pode-se observar desdobramento.

O espectro de RMN de ¹H do ligante **2** apresenta um sistema de spin AA'BB'X onde AA'BB' são núcleos de hidrogênio e X é o núcleo de fósforo. A observação desse sistema completo nos espectros de RMN de ¹H somente é possível em casos favoráveis (devido à concentração da amostra) e sua confirmação só é possível através de simulação do espectro²⁵.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a Pró-reitoria de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais (PrPq-UFMG) pelo suporte financeiro recebido para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Paterson, A. M.; Mcapel, L. T.; "The Ring Index", A. C. S. Monograph, 1940, n° 84.
2. IUPAC - "Definitives rules for nomenclature of Organic Chemistry", *J. Am. Chem. Soc* **1960**, 82, 5545.
3. Cason, J.; Baxter, W. N.; DeAcetis, W.; *J. Org. Chem* **1959**, 24, 247-9.
4. Arbuzov, B. A.; *Otd. Khim. Nauk*, **1962**, 2074-6.
5. Khaskin, A. N.; Zavlin, P. M.; Ionin, B. I.; *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 191.
6. Guvikyan, A. A.; *Arm. Khim. Zh* **1968**, 21, 817.

7. Kibardin, A. M.; *Zh. Obshch. Khim* **1992**, 62, 1981.
8. Lucas, H. J.; Mitchell Jr, F. W.; Scully, C. N.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5491.
9. Haake, P.; McNeal, J. P.; Goldsmith, E. J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90, 715-20.
10. Arbuzov, B. A.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1972**, 204, 859.
11. Gazizov, M. B.; Sobchuk, T. I.; Razumov, A. I.; *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 2595.
12. Mukmeneva, W. A.; Kirpichnikov, P. A.; Pudovida, N.; *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, 32, 2193.
13. Razernova, N. A.; *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, 33, 3858.
14. Crofts, P. C., Markes, J. H. H., Ryden, H. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 4250.
15. Anchütz, L.; Schneider, K.; Onhnheiser, A.; *Chem. Ber.* **1949**, 82, 286.
16. Anchütz, L.; Onhnheiser, A.; *Angew. Chem.* **1948**, 60A, 58.
17. Anchütz, L.; Roeker, W. B.; Onhnheiser, A.; *Ber.* **1944**, 77B, 439.
18. Fluck, E.; Binder, H.; Gloede, J.; *Z. Naturforsch* **1966**, b(21), 1125.
19. Fontal, B., Goldwhite, H.; *Tetrahedron* **1966**, 22, 3275.
20. Gnaire, D., Robert, J. B., Verrier, J., Wolf, R.; *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 3719.
21. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th edition John Wiley & Sons, Inc., 1994; p 196.
22. Johnson, L. F.; Jankowski, W. C.; *Carbon-13 NMR Spectra: A collection of assigned, coded, and indexed spectra*, John Wiley & Sons, Inc., 1977.
23. Verkade, J. G.; Quin, L. D.; *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis (Methods in Stereochemical Analysis Series*, vol 8, VCH Publishers, Inc., 1987.
24. Ernst, L.; Lincoln, D. N.; *J. Mag. Res.* **1974**, 16, 190.
25. Costa, R. F. F.; Dissertação de Mestrado, ICEx - UFMG, 1996 .