

Condensação aldólica de enolatos de lítio com α -metilsulfonilciclanonas sulfaniladas enantiomericamente puras: apresentação de um modelo.

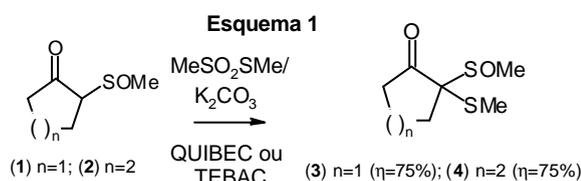
Mauro Alves Bueno (PQ), Blanka Wladislaw (PQ)*, Liliana Marzorati (PQ), Claudio Di Vitta (PQ) e José Eduardo Pandini Cardoso Filho (PG). "e-mail: bwlad@iq.usp.br"

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05641 900, São Paulo, SP

Palavras Chave: Sulfinalação, CTF assimétrica, Condensação aldólica

Introdução

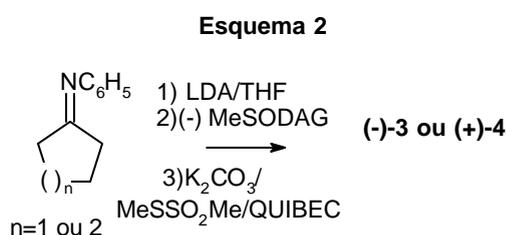
As sulfanilações de β -cetossulfóxidos, têm sido objeto de constante interesse em nosso laboratório. Investigações recentes¹ indicaram que o emprego da catálise por transferência de fase (CTF) em sistemas sólido-líquido, utilizando K_2CO_3 como base, $MeSO_2Me$ como sulfanilante e um sal de amônio como catalisador de CTF, se mostrou conveniente para sulfanilação de β -cetossulfóxidos. No caso das ciclanonas sulfoniladas **1** e **2**, foram obtidos os produtos sulfanilados **3** e **4** em altos excessos diastereoméricos quando se empregou QUIBEC como catalisador (100% e 70% a partir de **1** e **2**, respectivamente) (Esquema 1).



Neste trabalho preparamos **3** e **4** em formas enantiopuras e submetemos (+)-**4** ao ataque do enolato de lítio do acetato de etila, com o objetivo de se comprovar o modelo de quelato com lítio, proposto por Ruano e col.² para explicar a diastereosseletividade observada em adições a compostos análogos.

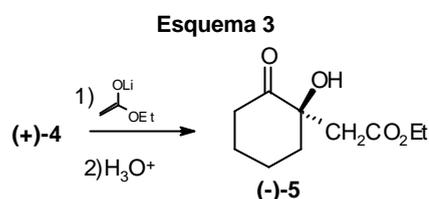
Resultados e Discussão

As sulfonilações das feniliminas³ de **1** e **2** foram efetuadas, com o sulfonilante quirais ((-)- MeSODAG).⁴ Após sulfonilação e com base em resultados prévios, a configuração absoluta $C_S S_S$ foi atribuída aos diastereoisômeros majoritários de **3** e **4** (Esquema 2).



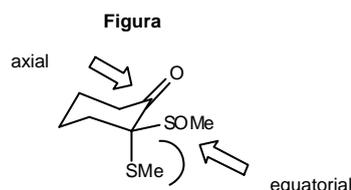
29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O composto (+)-**4** foi submetido à ação do enolato de lítio do acetato de etila, o que levou, após hidrólise, ao cetó-álcool (**R**)-(-)-**5** ($ee=60\%$, determinado por CG, coluna Alpha DexTM 120; Esquema 3).



Tal resultado indica que há preferência pelo ataque nucleofílico axial à carbonila, devido, provavelmente, ao impedimento estérico ao equatorial, causado pelo grupo sulfanila (Figura).

É digno de nota que, se o ataque ocorresse em uma espécie na qual os oxigênios de (+)-**4** estivessem quelados com lítio, o cetó-álcool (-)-**5** deveria ter a configuração **S**, oposta àquela obtida.



Conclusões

O ataque nucleofílico na carbonila da sulfonil ciclanona sulfanilada (+)-**4** permitiu excluir o modelo de quelação anteriormente proposto para explicar adições nucleofílicas em substratos análogos.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas e auxílios concedidos

¹ Wladislaw, B.; Bueno, M. A.; Marzorati, L.; Di Vitta, C. e Zukerman-Schpector, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9296.

² García Ruano, J. L.; Barros, D.; Maestro, M. C.; Alcudia, A. e Fernandez, I. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 3445.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Carreño, M. C.; Ruano, J. L. G.; Pedregal, C. e Rubio, A. *J. Chem Soc. Perkin Trans I* **1989**, 1335.

⁴ Fernández, I.; Khair, N; Llera, J. M. e Alcudia, F. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6789.