

Adição Diastereosseletiva de Enolatos de Nióbio de Imidas a Chalconas

Rafael Oliveira Rocha (PG),¹ Carlos Kleber Z. de Andrade (PQ),^{1*} Luiz Carlos Dias (PQ)²

¹ Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética (LaQMOS), Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química, C. P. 4478, CEP 70919-970, Brasília – DF, ckleber@unb.br*.

² Laboratório de Química Orgânica Sintética (LQOS), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, C. P. 6154, CEP 13083-862, Campinas – SP.

Palavras Chave: enolatos de nióbio, adição conjugada, chalconas, oxazolidinona.

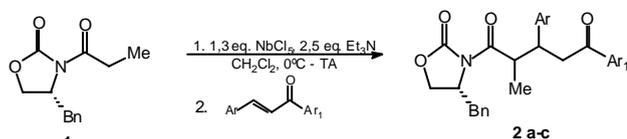
Introdução

A reação de adição conjugada é uma das reações mais utilizadas na construção de ligações GC em química orgânica.¹ A adição de enolatos de titânio de oxazolidinonas a sistemas α,β -insaturados tem sido descrita na preparação de intermediários versáteis para síntese de compostos com atividade farmacológica destacada.²

Tendo em vista a busca de novos catalisadores nos últimos anos e o crescente uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em diversas reações orgânicas³ resolvemos investigar a adição de enolatos de nióbio de oxazolidinona a chalconas.

Resultados e Discussão

O enolato de nióbio da oxazolidinona **1** foi gerado a partir de condições já estabelecidas em nosso grupo de pesquisa (Esquema I).⁴



Esquema I

Em seguida, as chalconas foram adicionadas e os adutos de Michael foram isolados em rendimentos moderados com boa seletividade (Tabela I).

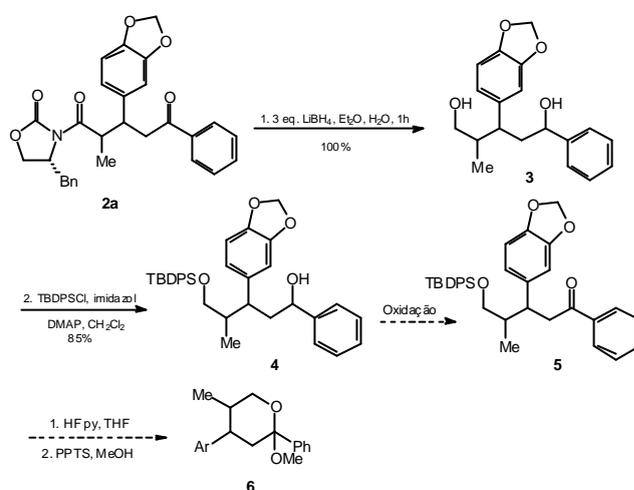
Tabela I. Adutos de Michael obtidos.

Entrada	Aduto	Ar	Ar ₁	Rend. (%)	Prop. ^a
1	2a	piperonil	Ph	60-70	95:5
2	2b	Ph	Ph	40	78:22
3	2c	Ph	<i>p</i> -MeOPh	43	77:23
4 ^b	2c	Ph	<i>p</i> -MeOPh	50	70:30

a) Proporção calculada por RMN-¹H, b) 2 equivalentes de nióbio foram utilizados.

Para determinar a estereoquímica relativa do isômero majoritário isolado, o aduto de Michael **2a** será transformado no cetil cíclico **6**. Para isso, **2a** foi reduzido ao diol **3**, seguido da proteção seletiva do

álcool primário. Estudos estão em andamento no sentido de converter o álcool **4**, no correspondente cetil cíclico **6**. (Esquema II).



Esquema II

A determinação da estereoquímica relativa e novas modificações na metodologia estão em andamento, a fim de melhorar os rendimentos e proporção dos adutos obtidos através da adição dos enolatos de nióbio a chalconas. Outros sistemas α,β -insaturados e ácidos de Lewis também estão sendo investigados.

Conclusões

Os bons resultados obtidos até o presente momento mostram a eficiência da metodologia, apresentando boa seletividade dos produtos, apesar dos rendimentos moderados.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, IQ-UnB, IQ-UNICAMP, FINEP-CT INFRA n° 0970/01.

¹ Christoffers, J. *Synlett* **2001**, 723.

² a) Evans, D. A.; Bilodeau, M. T.; Somers, T. C.; Clardy, J.; Cherry, D.; Kato, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5752. b) Evans, D. A.; Urpi, F.; Somers, T. C.; Clark, J. S.; Bilodeau, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8215. c) Bach, J.; Berenguer, R.; Garcia, J.; Vilarrasa, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3425.

³ Review: Andrade, C. K. Z. *Current. Org. Synth.* **2004**, *1*, 333.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁴ Andrade, C. K. Z.; Rocha, R. O.; Alves, L. M.; Kalil, P. P.; Panisset, C. M. A. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 109.