

Indução Assimétrica 1,5-Anti na Reação Aldólica utilizando Metil-Cetonas Quirais e Aldeídos Quirais

Andréa M. Aguilár (PQ) e Luiz Carlos Dias* (PQ)

ldias@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6154 Campinas, SP, Brasil

Palavras Chave: reação aldólica, indução 1,5-anti, enolato de boro.

Introdução

A reação aldólica é um dos métodos mais importantes para a formação de ligações C-C, sendo bastante utilizada na síntese de policetídeos, principalmente os produtos derivados dos polipropionatos.¹

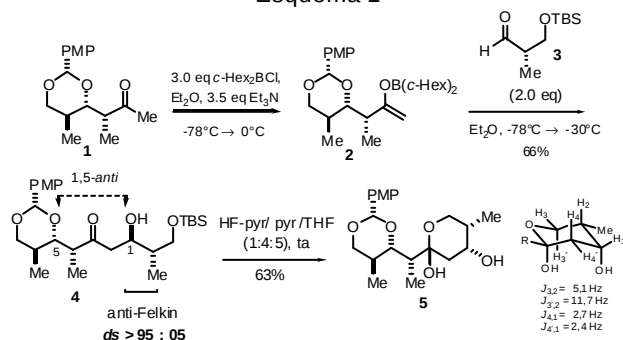
Em trabalhos anteriores, descrevemos que elevados níveis de estereosseletividade foram obtidos na reação aldólica entre o enolato de boro gerado a partir da metil-cetona **1** com aldeídos quirais e α -substituídos, pois nestes casos foi obtido apenas o diastereoisômero proveniente da indução remota 1,5-*anti*.^{2,3}

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos na reação aldólica utilizando o enolato de boro **2** e aldeídos quirais mais complexos.

Resultados e Discussão

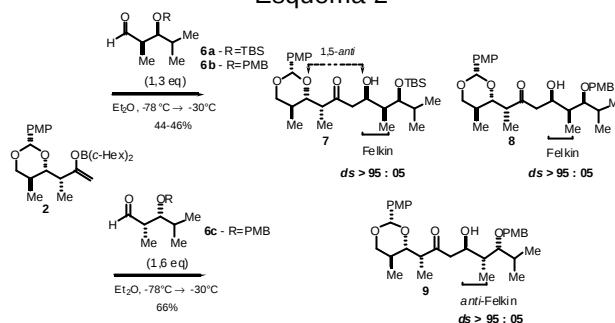
A reação aldólica utilizando o enolato de boro **2** e o aldeído α -substituído **3**, forneceu o aduto de aldol **4** em excelente diastereosseletividade e em bom rendimento (esquema 1). A estereoquímica do aduto de aldol *anti*-Felkin obtido foi determinada através da preparação do derivado **5**, e análise das suas constantes de acoplamento.

Esquema 1



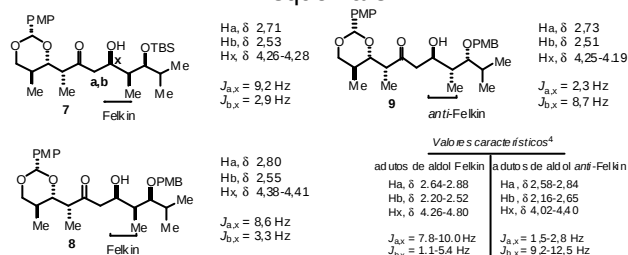
O próximo objetivo foi avaliar a indução assimétrica na reação aldólica, utilizando-se aldeídos mais complexos, como os aldeídos α,β -dissubstituídos **6** (esquema 2). Nestes casos, também foram observados elevados níveis de diastereosseletividade ($ds > 95 : 05$), favorecendo os produtos derivados da indução 1,5-*anti*, que é originada no centro β -oxigenado do enolato de boro **2**.

Esquema 2



A estereoquímica dos adutos de aldol obtidos foi determinada através do método proposto por Roush e colaboradores,⁴ que utiliza os dados de RMN-¹H para determinar a estereoquímica relativa em adutos de aldol Felkin ou *anti*-Felkin (esquema 3).

Esquema 3



Conclusões

Foi possível concluir que a indução assimétrica remota 1,5-*anti*, promovida pelo centro β -oxigenado do enolato de boro **2**, não sofreu variação quando foi utilizado aldeídos α -substituídos ou α,β -dissubstituídos. Também concluímos que a troca do grupo protetor nos aldeídos α,β -dissubstituídos **6** (de β -OTBS por β -OPMB) não alterou os níveis de diastereosseletividade.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Cowden, C. J.; Paterson, I. *Org. React.* **1997**, *51*, 1-200.

² Dias, L. C.; Baú, R. Z.; de Sousa, M. A.; Zukerman-Schpector, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4325.

³ Dias, L.C.; Aguilár, A. M.; Salles Jr, A. G.; Steil, L. J.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10461.

⁴ Roush, W. R.; Bannister, T. D.; Wendt, M. D.; VanNieuwenhze, M. S.; Gustin, D. J.; Dilley, G. J.; Lane, G. C.; Scheidt, K. A.; Smith III, W. J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4284.