Adição de ésteres malônicos à cetonas alfa-beta insaturadas catalisadas por Iodeto de Lítio/Tetrametilguanidina

Denio S. Costa (IC), Adolfo C. B. de Souza (IC), Afrânio A. M. da Luz (PG), Carlos C. da Silva (PG), Peter Bakuzis (PQ)*. bakuzis@unb.br

Instituto de Química da Universidade de Brasília – ICC Sul Lab B1-065. CEP 70.904-970 Brasília/DF.

Palavras Chave: estereosseletividade, malonatos, adição de Michael.

Introdução

A adição de Michael é uma das reações mais utilizadas para formação de ligações carbono-carbono, sendo de crucial importância para a síntese orgânica¹.

Figura 1. Esquema geral para adições de malonatos à enonas.

Ésteres malônicos são bastante utilizados como nucleófilos na adição de Michael (Fig. 1) visando a síntese de compostos biologicamente ativos. No presente trabalho é apresentado uma combinação inédita de Lil e tetrametilguanidina (TMG) como catalisadores desta reação.

Resultados e Discussão

Em todos os casos descritos no Esquema 1, o éster malônico e o eduto de Michael foram postos para reagir em quantidades equivalentes, dispensando o uso de solventes. Para todas as reações foram adicionados TMG (0,3 eq.) e Lil (0,2 eq.) e a mistura agitada a temperatura ambiente.

Entrada	Aduto	Produto	Rend. (tempo)
1			95% (4h)
2			88% (1d)
3			42% (3d)
4			100% (30min)
5			95% (3h)

Esquema 1. resultados da adição de malonatos em enonas.

Os substratos menos substituídos deram produtos em ótimos rendimentos. As ciclopentenonas foram transformadas em produtos em bons rendimentos com estereosseletividade. O produto da entrada 8 foi formado com excelente estereosseletividade, enquanto a carvona (entrada 9) deu mistura de estereoisômeros como já foi obtido por Bachi *et al*² utilizando MeOK/MeOH.

Conclusões

No presente estudo a reação de Michael aconteceu em bons rendimentos, na presença de catalisadores de baixo custo em temperatura ambiente e sem solvente. Em alguns casos ocorreu estereosseletividade.

Agradecimentos

Ao IQ/UnB pelo apoio financeiro.

¹ Kotsuki, H.; Arimura, K.; Ohishi, T.; Maruzasa, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3770.

² Bachi, M. D.; Bilokin, Y. V.; Melman, A. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39(19)*, 3035-3038.