

Reações de sulfanilação das 2-metilsulfinil-3,4-di-hidro-2-naftaleno-1-onas racêmica e opticamente ativa.

Derisvaldo R. Paiva (PG), Blanka Wladislaw*(PQ), Liliana Marzorati (PQ), Claudio Di Vitta (PQ)

*e-mail: bwlad@iq.usp.br

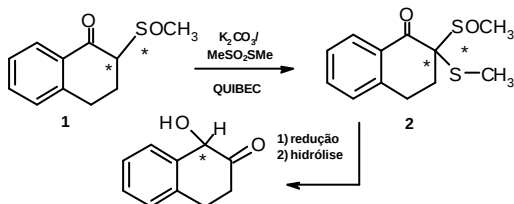
Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05641 900, São Paulo, SP.

Palavras Chave: cetossulfóxido; sulfanilação; CTF assimétrica.

Introdução

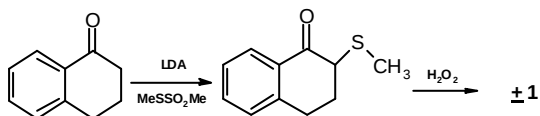
Este trabalho é uma continuação do estudo das reações de sulfanilação de 2-sulfinilciclanonas racêmicas¹ e opticamente ativas², pelo método de CTF, em presença do catalisador quirático QUIBEC (cloreto de *N*-benzilquinínio) (Esquema 1).

O objetivo é sulfanilar o cetossulfóxido (**1**), obtendo-se o composto sulfanilado (**2**), com considerável excesso diastereomérico. O diastereoisômero majoritário, provavelmente de configuração $S_S S_C$ ou $R_S R_C$, deverá conduzir, após redução, a uma hidroxiketona opticamente ativa. É digno de nota que hidroxiketonas estão presentes em produtos naturais³.

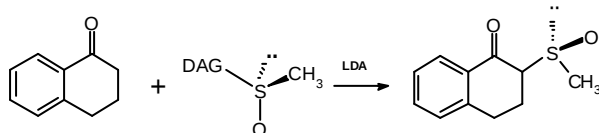


Resultados e Discussão

A 2-metilsulfinil-3,4-di-hidro-2-naftaleno-1-ona racêmica (**±1**), foi sintetizada pela sulfanilação⁴ de 3,4 di-hidro-2-naftaleno e posterior oxidação⁵:



As formas enantiomericamente puras de **1** foram sintetizadas empregando-se S-DAG^{6,7} como sulfinilante, conforme o Esquema 3.



As reações de sulfanilação do cetossulfóxido (**1**) racêmico e opticamente ativo foram efetuadas pelo método de transferência de fase¹ (Esquema 1). Nos três casos houve a predominância do mesmo diastereoisômero, o qual pôde ser isolado. Estudos anteriores de sulfanilação de sulfinilcetonas de cadeia

cíclica ou aberta, em condições análogas, mostraram que o diastereoisômero majoritário apresentava a configuração relativa ($R_S R_C$) ou ($S_S S_C$). Na sulfanilação do composto **1** obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela. A análise por difração de raios-X dos produtos sulfanilados obtidos está em andamento e permitirá estabelecer inequivocamente a configuração do centro estereogênico no carbono quaternário.

Tabela: Sulfanilação de **1** em condições de transferência de fase assimétrica.

Cetossulfóxido de partida	rend. (%)	Relação diastereomérica dos produtos sulfanilados / (%)	
racêmico	84	($R_S R_C + S_S S_C$) / (80)	($S_S R_C + R_S S_C$) / (20)
Opticamente ativo (R_S)	86	($R_S R_C$) / (63)	($R_S S_C$) / (37)
Opticamente ativo (S_S)	67	($S_S S_C$) / (75)	($S_S R_C$) / (25)

Conclusões

A sulfanilação da sulfinilcetona **1**, pelo método de transferência de fase, utilizando-se QUIBEC como catalisador, apresenta diastereosseletividade. Assim, empregando-se um sulfóxido enantiopuro pode-se preparar um cetossulfóxido sulfanilado, de configuração definida no carbono.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos.

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

² Bueno, M. A.; Tese de Doutorado, Instituto de Química . Universidade de São Paulo **2004**

³ Bueno, A. B.; Carreño, M.C.; Fischer, J.; Ruano, J.L.; Begoña, P.; Lorenzo, P.; Rubio, A.; *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 3191

⁴ Ruano, J. L.G.; Barros D.; Maestro, M.C.; Alcudia, A.; Ferraz, I.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 3445

⁵ Scholz, D.; *Synthesis*, **1983**, 944

⁶ Mikolajczyk, M. J.; Drabowicz, J.; *Synthesis*, **1978**, 758

⁷ Fernandes, J.; Khiar, N.; Alcudia, F. Y.; *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6789

⁸ Onazzani, H.E.; Khiar, N.; Fernandes, J.; Alcudia, F. Y.; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 287