

# Estudo da Indução Assimétrica 1,5-Anti na Reação Aldólica utilizando Enolatos de Boro de Metil-Cetonas

Sávio M. Pinheiro<sup>1</sup> (PG), Vanda M. de Oliveira<sup>1</sup> (PG), Anderson A. de Marchi<sup>1</sup> (PG), Andrea M. Aguiar<sup>2</sup> (PQ) e Luiz Carlos Dias<sup>1\*</sup> (PQ)

ldias@iqm.unicamp.br

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

2. Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus Diadema, R. Prof. Artur Ridel, 275, CEP 09972-270, – Diadema, SP

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

## Introdução

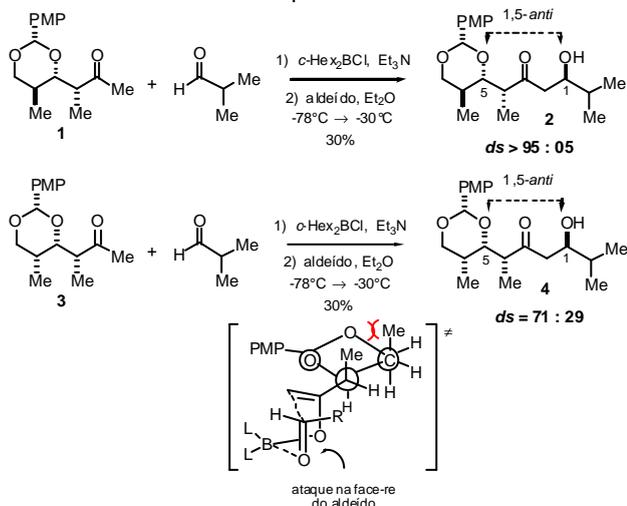
Em trabalhos anteriores,<sup>1,2,3</sup> descrevemos que a reação aldólica entre o enolato de boro gerado a partir da metil-cetona **1** com aldeídos quirais e aquirais forneceu o aduto de aldol **2**, com uma relação estereoquímica 1,5-anti, em excelentes níveis de diastereosseletividade (Esquema 1).

Dando continuidade aos estudos, neste trabalho apresentamos os resultados obtidos nas reações aldólicas utilizando outros enolatos de boro derivados de metil-cetonas, com o objetivo de avaliar a influência eletrônica da posição β-carbonila na indução assimétrica 1,5-anti.

## Resultados e Discussão

A reação aldólica utilizando o enolato de boro da metil-cetona **3** e isobutiraldeído forneceu o aduto de aldol **4** em diastereosseletividade moderada (*ds* = 71:29), por meio da estrutura proposta para o estado de transição delineado no Esquema 1.<sup>1</sup>

Esquema 1

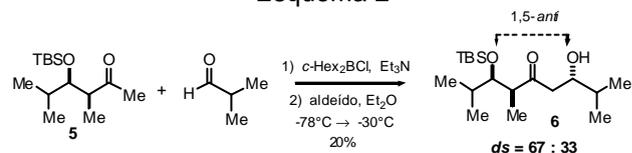


Neste resultado, observa-se claramente que o centro estereogênico na posição γ-carbonila do enolato de boro da metil-cetona **3** exerce influência na indução assimétrica, pois obteve-se um nível de 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

diastereosseletividade menor neste caso (Esquema 1).

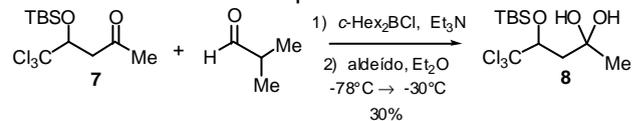
Avaliamos também a indução assimétrica promovida pelo enolato de boro da metil-cetona **5** na reação aldólica com isobutiraldeído (Esquema 2). Neste caso, foi observada uma baixa preferência facial pelo enolato de boro da metil-cetona **5**. Este resultado evidencia a importância de um grupo protetor doador de elétrons no centro β-oxygenado do enolato de boro na indução assimétrica.

Esquema 2



Para o estudo dos fatores eletrônicos que modificam a diastereosseletividade da reação, preparamos a metil-cetona **7** que ao ser submetida à reação aldólica com isobutiraldeído não forneceu o aduto aldol esperado, e sim o produto **8** (Esquema 3), cuja estrutura foi proposta baseando-se nos espectros de RMN obtidos. Outras condições reacionais serão testadas com esta metil-cetona.

Esquema 3



## Conclusões

Foi possível concluir que a indução assimétrica remota 1,5-anti, promovida pelo centro β-oxygenado do enolato de boro da metil-cetona **1**, sofreu variação quando foi invertido o centro γ-carbonila. Observamos que o grupo protetor β-OTBS no enolato de boro da metil-cetona **5** forneceu baixos níveis de diastereosseletividade, evidenciando a importância de grupos doadores de elétrons nessa posição. Outras condições reacionais serão testadas com o intuito de otimizar os rendimentos obtidos.

## Agradecimentos

FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Dias, L. C.; Baú, R. Z.; de Sousa, M. A.; Zukerman-Schpector, J. *Org. Lett.* **2002** *4*, 4325.

<sup>2</sup> Dias, L.C.; Aguilar, A. M.; Salles Jr, A. G.; Steil, L. J.; Roush, W. *R. J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10461.

<sup>3</sup> Dias, L.C.; Aguilar, A. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4629.