

Adição de aliltricloroestananas quirais a aldeídos quirais alfa-alcóxi substituídos

Tatiana Augusto (PG), Luiz Carlos Dias *(PQ)

Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154 - CEP: 13081-970

Campinas - SP - Brasil

e-mail: ldias@iqm.unicamp.br, taugusto@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: alilsilano quiral, dupla-diastereosseletividade, álcoois homoalílicos

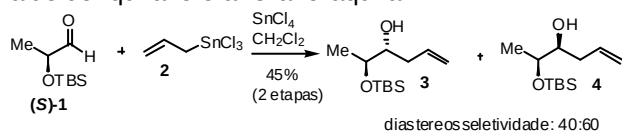
Introdução

A obtenção de álcoois homoalílicos através da reação de adição de um reagente organometálico alílico a compostos carbonílicos é um dos processos mais importantes em síntese orgânica. A subunidade contendo a função álcool homoalílico formada através da adição de alilsilanos e alilestananas a aldeídos é muito interessante do ponto de vista sintético pois apresenta uma dupla ligação que pode ser funcionalizada de diversas formas.^{1,2}

Resultados e Discussão

A reação entre a aliltricloroestananana aquiral **2** e o aldeído (**S**)-**1** forneceu o produto **4** (1,2-*syn*) em 60:40 de diastereosseletividade com preferência de ataque na face *Si* do aldeído (*anti*-Felkin). A estereoquímica relativa do produto obtido foi determinada comparando-se com dados descritos na literatura³ (Esquema 1).

Esquema 1. Reação de acoplamento entre o aldeído quiral e o alilsilano aquiral.

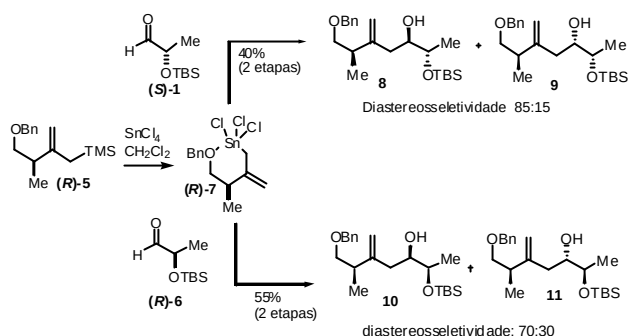


Resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa mostram que a preferência facial na aliltricloroestananana (**R**)-**7** é dominada pelo seu centro estereogênico favorecendo o isômero 1,4-*syn*.

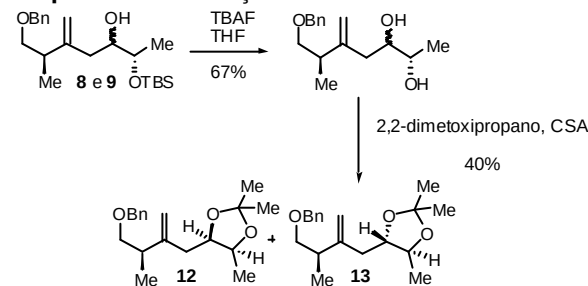
A adição do aliltricloroestananana (**R**)-**7** aos aldeídos (**S**)-**1** e (**R**)-**6**, conduziu à formação de **8**, **9**, **10** e **11** (Esquema 2).

A determinação da estereoquímica relativa dos produtos dos acoplamentos foi realizada através da formação dos acetonídeos correspondentes (Esquema 3).

Esquema 2. Reações de acoplamento entre os aldeídos quirais e a aliltricloroestananana (**R**)-**7**.



Esquema 3. Formação do acetonídeo



A diferença de deslocamentos químicos entre as metilas do acetonídeo é maior no isômero *cis* (0,12-0,14 ppm) do que no isômero *trans* (0,01-0,04ppm).⁴ Dessa forma, o produto **8** (1,2-*anti*) é o produto principal no acoplamento com o aldeído (**S**)-**1**. O mesmo procedimento foi realizado com o aldeído (**R**)-**6** onde produto **10** (1,2-*syn*) foi obtido como produto principal.

Conclusões

Os produtos de acoplamentos foram obtidos com moderada diastereosseletividade, mostrando que esta é controlada pelo estereocentro presente na aliltricloroestananana.

Agradecimentos

CNPq e Fapesp

¹ Dias, L.C., Giacomini, R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5343-5346, (b) Dias, L.C., Giacomini, R. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 357-369

² Dias, L.C., Santos, D.R. dos, Steil, L.J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6861.

³ (a) Landmann, B., Hoffmann, R.W. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 331. (b) Heathcock, C.H.; Pirrung, M.C.; Sohn, J.E. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4294.

⁴ Lombardo, M.; Morganti, S.; Trombini, C. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 997.