

Reações Aldólicas de β -alcoxi- β -*p*-metoxifenil metilcetonas

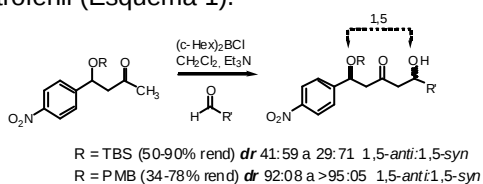
Marco Antonio B. Ferreira ^{1*}(PG), Andrea M. Aguilar ²(PQ) e Luiz C. Dias ¹(PQ)
e-mail: mabferreira@iqm.unicamp.br

¹ Instituto de Química – UNICAMP – Campinas-SP / ² UNIFESP, Depto. Ciências Exatas e da Terra, – Diadema, SP.

Palavras Chave: aldol, estereoindução 1,5-*anti*, enolatos de boro.

Introdução

Em trabalhos anteriores, nós mostramos a estereosseletividade de reações aldólicas entre aldeídos aquirais e metilcetonas contendo um grupo β -*p*-nitrofenil (Esquema 1).¹

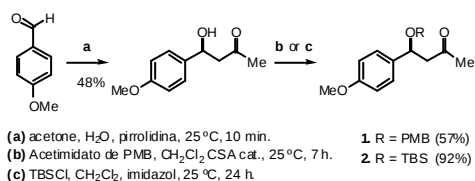


Esquema 1. Reações aldólicas

Dando continuidade aos nossos estudos, apresentamos neste trabalho a indução assimétrica remota de enolatos de metilcetonas contendo agora um grupo β -*p*-metoxifenil. É nossa intenção investigar a influência eletrônica deste substituinte na diastereosseletividade das reações aldólicas correspondentes.²

Resultados e Discussão

A mistura racêmica das metil cetonas **1** e **2** foram preparadas a partir da reação aldólica entre o *p*-anisaldeído e acetona, seguido da proteção do oxigênio (Esquema 2).



Esquema 2. Preparação das metilcetonas.

A reação aldólica das metil cetonas **1** e **2** com os aldeídos **3-7** foram investigadas usando (c-Hex)₂BCl/Et₃N em CH₂Cl₂ para enolização fornecendo os adutos de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn*. A enolização foi feita a -10°C e a adição do aldeído a -78°C.

Os adutos de aldol foram obtidos em bons rendimentos e com alto grau de estereoindução remota 1,5-*anti* para a metil cetona **1** (R = PMB) e apenas com modesta estereoindução 1,5-*syn* para metilcetona **2** (R = TBS) (Tabela 1).

Tabela 1: Reação aldólica entre **1** e **2** com R'CHO.

entrada	R	Aldeído (R')	<i>dr</i> ^a (1,5- <i>anti</i> :1,5- <i>syn</i>)	rend (%) ^b
1	PMB	3 , ⁱ Pr (a)	>95:05	84
2	TBS	3 , ⁱ Pr (a)	44:56	87
3	PMB	4 , Ph (b)	>95:05	89
4	TBS	4 , Ph (b)	43:57	74
5	PMB	5 , Et (c)	94:06	60
6	TBS	5 , Et (c)	29:71	65
7	PMB	6 , <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ (d)	>95:05	85
8	TBS	6 , <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ (d)	35:65	78
9	PMB	7 , <i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe	>95:05	79
10	TBS	7 , <i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe (e)	33:67	50

^a Razão diastereoisomérica determinada por análise de RMN de ¹H.

^b Rendimentos dos produtos isolados após cromatografia flash de SiO₂.

A estereoquímica relativa dos adutos de aldol obtidos foi confirmado por derivatização, como mostrado no Esquema 3.

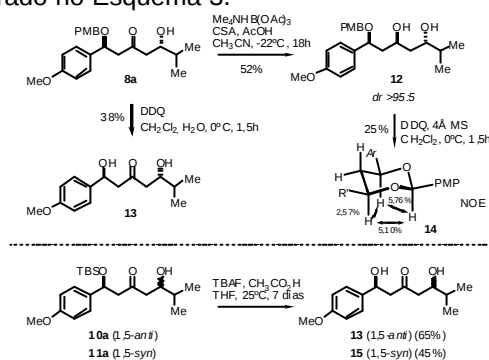


Figura 3. Estereoquímica relativa.

Conclusões

Foram obtidos altos níveis de seletividade nas reações aldólicas da metilcetona β -*p*-metoxifenil contendo o grupo protetor PMB, controlado pela estereoindução 1,5-*anti*. As diastereosseletividades observadas das metil cetonas **1** e **2** foram semelhantes as obtidas aos adutos contendo o grupo β -*p*-nitrofenil.¹

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e da CAPES.

¹ Dias, L. C.; de Marchi, A. A.; Ferreira, M. A. B. e Aguilar, A. M. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4869.

