

Sml₂ mediando ciclizações de diésteres-1,3 cíclicos: influência do grupo acetal na diastereoseletividade.

Juliana M. Oliveira^{1*}(PG), Karl D. Collins²(PG), Brice Saltier²(PG), Sara de Grazia²(PG), David J. Procter²(PQ).

¹Departamento de Química Fundamental - UFPE. Recife – Pernambuco – Brasil. CEP: 50.740-540. Fone: +55(81) 2126 7444 juliana.manso@ufpe.br

²School of Chemistry, The Manchester University- Oxford Road - Manchester –United Kingdom – UK. M13 9PL Fone:+44(161)2751425

Palavras Chave: diiodeto de samário, reações de ciclização.

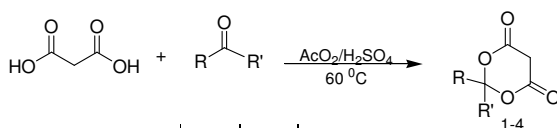
Introdução

Sml₂ é um agente redutor muito utilizado em síntese orgânica em reações que abrangem desde a interconversão de grupos funcionais até a formação de ligações carbono-carbono complexas.¹

A adição intramolecular de ânions radiculares, gerados a partir de aldeídos e cetonas, a alquenos é uma das mais importantes classes de reações de ciclização promovidas por Sml₂. A redução de ésteres arílicos com Sml₂ é relativamente bem conhecida.³ Recentemente, foi descrita a redução de alguns ésteres alifáticos usando Sml₂ ativado por água.² Neste trabalho descrevemos a influência do grupo acetal na seletividade da reação de ciclização radicalar de diésteres-1,3 cíclicos.

Resultados e Discussão

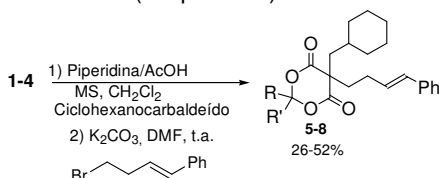
Os diésteres-1,3 cíclicos foram preparados através da reação de ácido malônico e as respectivas cetonas (Esquema 1).



Acetal	R	R'	(%)
1	Me	Me	20
2	Et	Et	14
3	Ph	Me	20
4	-(CH ₂) ₅ -		16

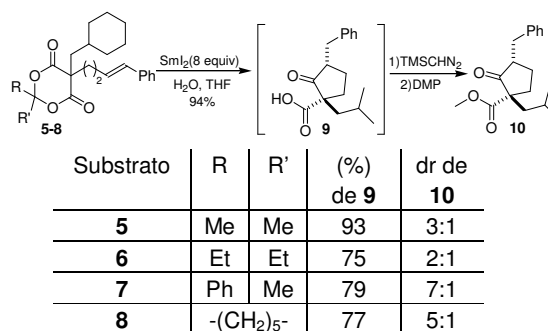
Esquema 1.

A condensação dos diésteres 1,3-cíclicos **1-4** com ciclohexanocarbaldeído seguido de alquilação levou aos substratos **5-8** (Esquema 2).



Esquema 2.

O tratamento dos substratos **5-8** com Sml₂/THF-H₂O levou a formação de uma mistura de 4 diastereoisômeros do ciclopentanol **9** em bom rendimento. A sequência esterificação/oxidação levou a ciclopentanona **10** (Esquema 3).



Esquema 3.

A razão diastereoisomérica de **10** foi determinada através de RMN ¹H. A natureza da unidade acetal dos diésteres-1,3 cíclicos mostrou influência na diastereoseletividade da ciclização sendo o acetal derivado da acetofenona o que forneceu melhor resultado (dr 7:1). A estereoquímica relativa do composto **10** foi determinada por difração de raios-x.

Conclusões

A ciclização de diésteres-1,3-cíclicos mediada por Sml₂ mostrou-se altamente diastereoseletiva. A natureza do acetal exerceu significativo efeito na seletividade das reações.

Agradecimentos

CNPq, The University of Manchester.

¹(a) Molander, G. A.; Harris, C. R. *Tetrahedron* **1998**, 54, 3321. (b) Edmonds, D. J.; Johnston, D.; Procter, D. J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3371. (c) Procter, D. J.; Flowers II, R. A.; Skrydstrup, T. *Organic Synthesis using Samarium Diiodide: A Practical Guide*; RSC Publishing, Cambridge, **2010**.

²(a) Duffy, L. A.; Matsubara, H.; Procter, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1136. (b) Guazzelli, G.; Grazia, S.; Collins, K. D.; Hiroshi Matsubara, H.; Spain, M.; Procter, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7214.

³Cossy, J.; Gille, B.; Bellosta, V. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3141.