

Novos catalisadores de transferência de fases na adição conjugada assimétrica do nitrometano à chalcona.

Leonardo J. S. Faria (PG),¹ Sergio Pinheiro (PQ),^{1*} Thalita G. Barros (PG),^{1,2} Bárbara A. Abrahim-Vieira (PG)², Estela M. F. Muri (PQ)² e Rodrigo O. M. A. de Souza (PQ).³ E-mail: spinuff@gmail.com

¹Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFF, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ. ² Faculdade de Farmácia, UFF, Niterói, RJ. ³ Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

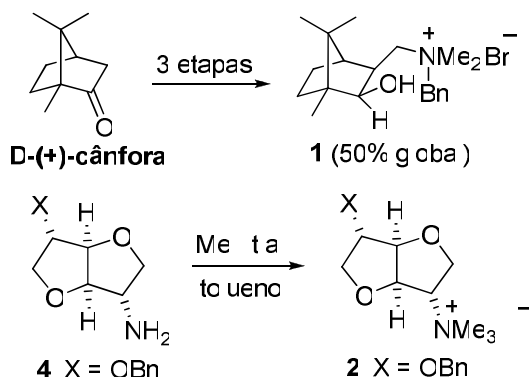
Palavras Chave: Michael, nitrometano, catálise assimétrica

Introdução

A reação de adição conjugada assimétrica de nitroalcanos à chalconas é um método importante para a síntese de moléculas biologicamente ativas, como o (*R*)-Baclofen.¹ Alguns catalisadores eficientes em termos das purezas ópticas dos adutos obtidos foram desenvolvidos para esta reação, com destaque para a catálise assimétrica de transferência de fases.^{1,2} Neste trabalho são descritas as sínteses de novos catalisadores quirais de transferência de fases derivados da cânfora e do isomanídeo e suas avaliações na reação de adição conjugada do nitrometano à chalcona.

Resultados e Discussão

O catalisador quiral **1** foi preparado em 50% de rendimento global e com total controle das estereoquímicas a partir da D-(+)-cânfora, conforme já descrito por nosso grupo (**Esquema 1**).³ Os catalisadores quirais **2** e **3** foram obtidos quantitativamente por metilação das aminas **4** e **5**, as quais já foram sintetizadas por nosso grupo a partir do isomanídeo.⁴

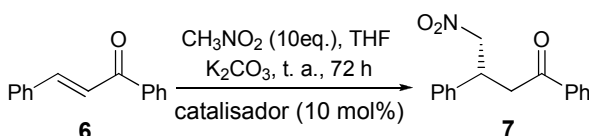


Esquema 1. Preparação dos catalisadores 1-3.

As substâncias **1-3** foram avaliadas como catalisadores quirais de transferência de fases na adição do nitrometano à chalcona (**6**) empregando-se o sistema K₂CO₃/ THF (**Tabela 1**).⁵ Enquanto o

uso do catalisador **1** levou ao aduto (*R*)-**7** em moderadas enantiosseletividades, os catalisadores **2** e **3** não se mostraram eficientes nesta reação.

Tabela 1. Seletividades na adição de CH₃NO₂ à **6**.



Entrada	Catalisador	%	% e. e.
1	1	75	70
2	2	68	28 ^a
3	3	68	22 ^a

* Nestes casos a configuração absoluta de **7** não foi determinada

As % e. e. foram determinadas por GC em coluna quiral CHIROBIOTIC T. A configuração absoluta de (*R*)-**7** foi obtida por polarimetria e comparada com valores descritos na literatura.²

Conclusões

O catalisador **1** mostrou-se tão eficiente quanto os sais de amônio quaternários descritos na literatura¹ para a adição conjugada de nitrometano à chalcona.

Agradecimentos

FAPERJ, CAPES

¹ Corey, E. J.; Zhang, F.-Y. *Org. Lett.* **2000**, 2, 4257.

² (a) Funabashi, K.; Saida, Y.; Kanai, M.; Arai, T.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7557. (b) Kim, D. Y.; Huh, S. C. *Tetrahedron* **2001**, 57, 8933. (c) Suresh, P.; Pitchumani, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 2037 e referências citadas. (d) Dong, L.-t.; Lu, R.-j.; Du, Q.-s.; Zhang, J.-m.; Liu, S.-p.; Xuan, Y.-n.; Yan, M. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4124.

³ Carvalho, E. M.; Figueroa Villar, J. D.; Greco, S. J.; Pinheiro, S.; Carneiro, J. W. M. *J. Mol. Struct.* **2007**, 827, 121.

⁴ (a) Barros, T. G.; Pinheiro, S.; Williamson, A.; Tanuri, H.; Pereira, H. S.; Brindeiro, R. M.; Neto, J. B. A.; Antunes, O. A. C.; Muri, E. M. F. *Synthesis* **2009**, 620. (b) Barros, T. G.; Pinheiro, S.; Williamson, A.; Tanuri, H.; Gomes Júnior, M.; Pereira, H. S.; Brindeiro, R. M.; Neto, J. B. A.; Antunes, O. A. C.; Muri, E. M. F. *Amino acids* **2010** (no prelo).

⁵ Arai, S.; Nakayama, K.; Ishida, T.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4215.