

Ciclização de Aza-Prins catalisada por Iodo

Carlos Alberto M. Figueiredo (IC), Luiz F. Silva Jr. (PQ)*

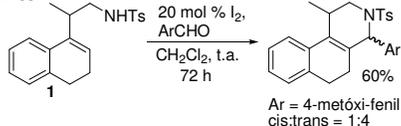
*luizfsjr@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 20677, CEP 05513-970, São Paulo SP, Brasil

Palavras Chave: Iodo, ciclização, Prins.

Introdução

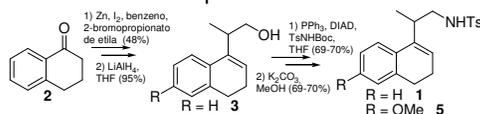
Foi estudada em nosso grupo a reação de ciclização de Prins entre vários álcoois homoalílicos e cetonas ou aldeídos alifáticos e aromáticos com iodo como catalisador¹. Inspirados nos resultados da ciclização de Prins, investigamos a reação análoga, entre a tosilamida **1** e *p*-anisaldeído, com 20 mol% de iodo, que forneceu o produto de ciclização com 60% de rendimento¹.



Com esse resultado, decidimos estudar a abrangência da ciclização de Aza-Prins, através da reação com aldeídos alifáticos.

Resultados e Discussão

A tosilamida **1**, que foi um dos substratos usados nos testes (Tabela 1) foi preparada em 4 etapas^{2,3} a partir da α -tetralona. A tosilamida **5** foi preparada a partir do álcool correspondente **4**.



Os resultados das ciclizações de Aza-Prins encontram-se na Tabela 1. Das entradas 1 a 3, nota-se que as ciclizações obtiveram bons rendimentos com 10 mol% de I₂ em um curto tempo de reação. Foi testado 20 mol% de I₂ (entrada 4), mas o rendimento foi menor. Testamos também refluxo (entrada 5) e obtivemos rendimento semelhante ao da entrada 3. Quando foi feita a reação com aldeídos volumosos (entradas 6 e 7), obtivemos rendimentos um pouco menores em maiores tempos reacionais. A tosilamida **5** também foi submetida à reação de ciclização (entrada 8), obtendo-se resultado semelhante ao da entrada 3. Observa-se pela Tabela 1, que os produtos foram obtidos na forma de diastereoisômeros, predominantemente o produto trans. De acordo com o mecanismo simplificado a seguir, na etapa do ataque da dupla ao imínio **6**, existem duas configurações possíveis. Na que gera o produto cis, o grupo R₁ e a tosila ficam próximos, havendo efeito estérico, desestabilizando o estado de transição Z.

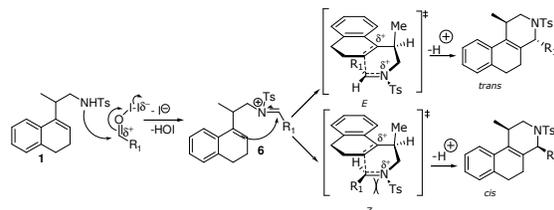


Tabela 1. Ciclizações de Aza-Prins em CH₂Cl₂.

Entra-da	Aldeído	Reagentes e condições	Produto e Rendimento
1		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , t.a., 1,5 h	 64%
2		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , t.a., 3 h	 76% cis:trans = 1:5
3		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , t.a., 3 h	 76% cis:trans = 1:6
4		1 eq. 1 , 0,2 eq. I ₂ , t.a., 6 h	9 - 40% + 26 % de MP
5		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , refluxo, 5 h	9 - 79%
6		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , refluxo, 72 h	 65% cis:trans = 1:6 +22% de MP
7		1 eq. 1 , 0,1 eq. I ₂ , t.a., 24 h	 50% cis:trans = 1:13 +25% de MP
8		1 eq. 5 , 0,1 eq. I ₂ , t.a., 5 h	 76% cis:trans = 1:6

Conclusões

Foi desenvolvido um protocolo para a ciclização de Aza-Prins catalisada por iodo, usando aldeídos alifáticos.

Agradecimentos

Ao CNPq, à FAPESP, à CAPES pelo apoio financeiro, ao S. A. P. Quintiliano pela discussão.

¹ Silva, L. F., Jr., Quintiliano, S. A. P. *Tetrahedron Lett* **2009**, 50, 2256

² Ferraz, H.M.C, Silva, L. F., Jr. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9939

³ Marion, F. et al., *Tetrahedron* **2006**, 62, 3856