

## Estudos de diastereosseletividade facial em adições do enolato de lítio do acetato de etila a sulfinil ciclo-hexanonas sulfaniladas

Andreas Albert von Richthofen<sup>1</sup> (PG), José Eduardo Pandini Cardoso Filho<sup>2</sup> (PQ)  
Liliana Marzorati<sup>1</sup> (PQ), Blanka Wladislaw<sup>1</sup> (PQ), Claudio Di Vitta<sup>1\*</sup> (PQ)  
\*e-mail: cldvitta@iq.usp.br

1- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05641 900, São Paulo, SP.

2- Universidade Santa Cecília, Rua Oswaldo Cruz 277, CEP 11045 907, Santos, SP.

Palavras Chave: Condensação aldólica, seletividade facial, ciclo-hexanona.

### Introdução

Embora o grupo sulfinila seja muito usado como auxiliar quiral em reações de condensação aldólica, na maior parte das vezes ele está ligado às espécies nucleofílicas. Em contraste, Ruano e col.<sup>1</sup> estudaram as adições de enolatos de lítio à 2-p-tolilsulfinil-ciclo-hexanona e propuseram um modelo para explicar a estereoquímica do álcool obtido. Tal modelo estava baseado no ataque equatorial do ânion, em uma espécie quelada com o lítio, envolvendo os oxigênios do grupo carbonila, da sulfinila e do enolato. (Figura 1)

Figura 1

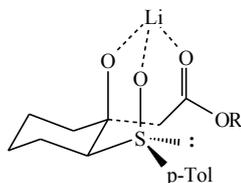


Figura 1. Modelo quelado para a adição à carbonila.

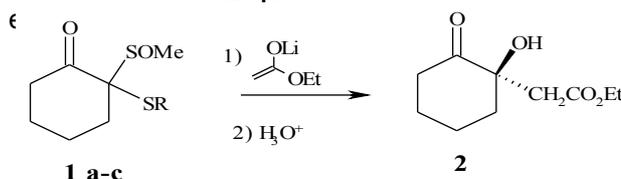
A formação de tal quelato seria propiciada pela aproximação equatorial do enolato à carbonila da ciclo-hexanona. Porém, quando foram estudadas as condensações dos mesmos enolatos com as 2-sulfinil-2-p-tolilsulfinil-ciclo-hexanonas,<sup>2</sup> os autores não apresentaram qualquer proposta mecanística para explicar a formação dos produtos.

Neste trabalho, preparamos<sup>3</sup> as ciclo-hexanonas **1a-c**, e as submetemos ao ataque do enolato de lítio do acetato de etila, para avaliarmos a diastereosseletividade na adição à carbonila.

### Resultados e Discussão

Os compostos **1** foram submetidos à ação do enolato de lítio do acetato de etila, o que levou, após hidrólise, aos cetos-álcoois (**2**) (Esquema 1). Pôde-se notar que houve um aumento gradativo do isômero S conforme o grupo ligado ao enxofre se tornou mais volumoso (Tabela 1). Cálculos anteriores<sup>4</sup> demonstraram que, no composto **1a**, o grupo sulfinila encontra-se, preferencialmente, em posição

Esquema 1



carbonila de forma a gerar, preferencialmente, **R-2a**.

Tabela 1. Relação enantiomérica para **2**.

R	Isômero R	Isômero S
1a: R=Me	80	20
1b: R= <i>i</i> -Pr	68	32
1c: R= <i>p</i> -Tol	65	35

A relação enantiomérica foi determinada por CG quiral (Alphadex<sup>TM</sup> 120)

Porém, os grupos mais volumosos, presentes em **1b,c**, podem deslocar esse equilíbrio (Figura 2) um pouco mais para a esquerda e favorecer a formação dos isômeros **S-2b,c**, também por ataque axial.

Figura 2

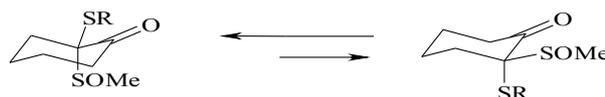


Figura 2. Equilíbrio conformacional de **1**

### Conclusões

A adição de enolato de lítio do acetato de etila às ciclo-hexanonas **1** ocorre axialmente à carbonila, e é sensível ao volume estérico do grupo R ligado ao enxofre sulfanílico.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas.

<sup>1</sup> Ruano, J. L. G.; Barros, D.; Maestro, M. C.; Araya-Maturana, R.; Fischer, J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9462.

<sup>2</sup> Ruano, J. L. G.; Barros, D.; Maestro, M. C.; Alcudia, A.; Fernandez, I. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 3445.

<sup>3</sup> Wladislaw, B.; Bueno, M. A.; Marzorati, L.; Di Vitta, C.; Zukerman-Schpector, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9296.

<sup>4</sup> Wladislaw, B.; Bueno, M. A.; Marzorati, L.; Di Vitta, C.; Cardoso Filho, J. E. P.; Rodrigues, A.; Olivato, P. R. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 5344.