

Estudo da diastereosseletividade em duplas *gem*-dissubstituídas conjugadas em reações de ciclização oxidativa de Mukaiyama.

Mateus Oliveira Costa¹, Marisa Cristina M. Fujimoto², Marco Antonio B. Ferreira³

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; *mateusoliveira0595@hotmail.com

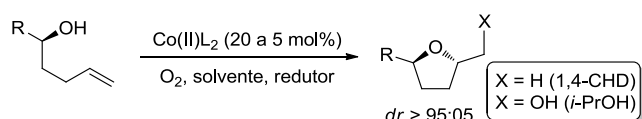
2. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar;

3. Pesquisador do Depto.de Química, UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: *diastereosseletividade, ciclização, Cobalto.*

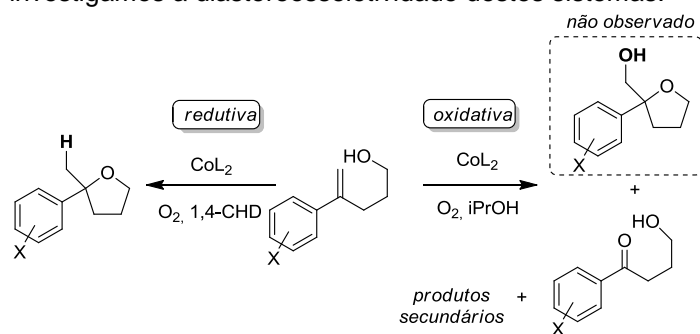
Introdução

Ciclizações oxidativas de álcoois bis-homoalílicos empregando Co(II) fornecem THF-2,5-*trans* dissustituídos em altas diastereosseletividades (Esq. 1).¹



Esquema 1

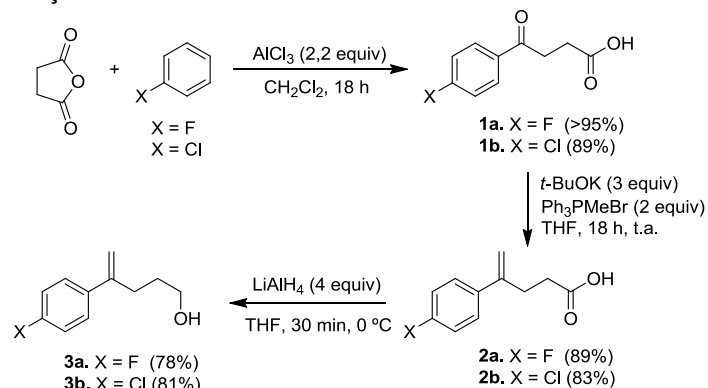
O uso de duplas *gem*-substituídas conjugadas foi investigado em nosso grupo e a formação do THF ocorreu apenas sob condições redutivas (Esq. 2). Neste trabalho, investigamos a diastereosseletividade destes sistemas.



Esquema 2

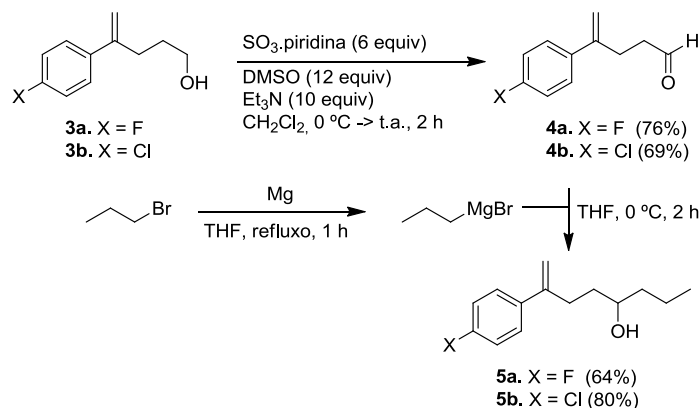
Resultados e Discussão

Iniciamos nosso trabalho com a reação de Friedel-Crafts, fornecendo os γ -ceto-ácidos **1a-b** (Esq. 3). Em seguida, a reação de Wittig levou a preparação das olefinas **2a-b**. Por fim, os álcoois **3a-b** foram obtidos a partir da reação de redução do grupo carboxila na presença LiAlH₄. Todas as reações foram obtidas em bons e excelentes rendimentos.



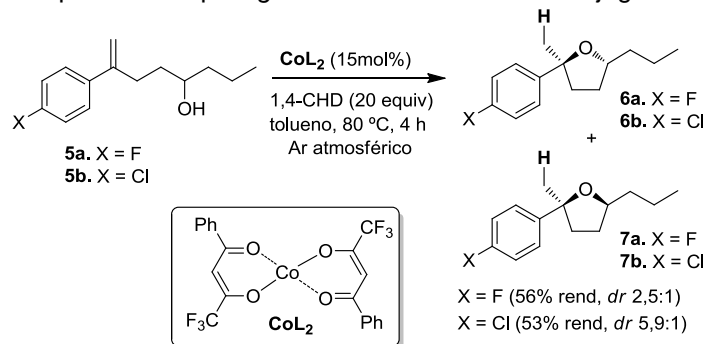
Esquema 3

Em seguida, após obtenção dos aldeídos **4a-b**, seguido do tratamento com o brometo de *n*-propil magnésio, obtivemos os álcoois secundários **5a-b** (Esq. 4).



Esquema 4

De posse dos álcoois **5a-b**, realizamos os estudos envolvendo a reação de ciclização de Mukaiyama sob condições redutivas (Esq. 5). Para nossa surpresa, uma mistura dos produtos THFs **6a-b** e **7a-b** foram obtidos em bons rendimentos, mas em baixas (2,5:1 para **5a**) a moderadas (5,9:1 para **5b**) diastereosseletividades comparado a duplas *gem*-dissubstituídas não conjugadas.



Esquema 5

Conclusões

Resultados preliminares nos indicaram drástica redução na diastereosseletividade de duplas *gem*-dissubstituídas conjugadas em ciclização de Mukaiyama sob condições redutivas. Além disso, a natureza do grupo elétron-retirador do anel parece influenciar na diastereosseletividade da reação. Estudos posteriores buscando racionalizar estas diferenças, aumentar o escopo da reação e determinar a estereoquímica relativa dos compostos obtidos encontram em andamento.

Agradecimentos

FAPESP (2013/02311-3), CNPq e CAPES.

¹ (a) Pérez, B. M.; Schuch, D.; Hartung, J. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3532. (b) Schuch, D.; Fries, P.; Dönges, M.; Pérez, B. M.; Hartung, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12918.