

Reação de Mukaiyama-Michael entre Sililoxifuranos e Compostos Carbonílicos α,β -Insaturados

Ronaldo Aloise Pilli (PQ), Pedro Yoritomo Souza Nakasu (IC)

Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP.

Palavras chave: Reação de Mukaiyama-Michael - Organocatálise - Aminas Secundárias - Aminoação Redutiva

INTRODUÇÃO

λ -Butenolídeos caracterizam-se pela presença de um anel lactônico α,β -insaturado de 5 membros e encontram-se presente na estrutura de uma variedade de produtos naturais e fármacos ou são intermediários sintéticos de grande utilidade para a síntese destes. Neste trabalho, descrevemos o estudo das reações entre o 2-trimetilsililoxifurano (**1**), equivalente sintético de

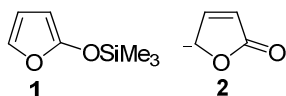
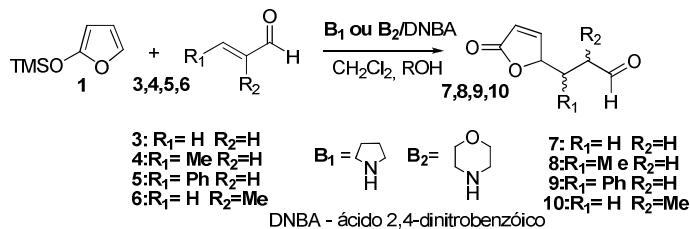


Figura 1 O 2-(trimetilsililoxy)-furan é o equivalente sintético do ânion da 2-(5H)-furanona.

butenolídeos, e aldeídos α,β -insaturados.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Utilizando-se a metodologia desenvolvida por MacMillan e colab., empregou-se acroleína (**3**), crotonaldeído (**4**), *trans*-cinamaldeído (**5**) e metacroleína (**6**) como aldeídos aceptores de Michael e aminas secundárias cíclicas aquirais (pirrolidina, **B**₁ e morfolina, **B**₂) como catalisadores, visando promover a formação de íons imínios intermediários (Esquema 1).¹



Esquema 1: Reação de Michael entre o 2-(trimetilsililoxy)-furan e aldeídos alfa-beta insaturados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo metodológico da reação de Mukaiyama-Michael entre o 2-trimetilsililoxifurano e os aldeídos α,β -insaturados investigados mostrou que a mesma ocorre na presença das aminas secundárias empregadas, observando-se os melhores rendimentos para o uso do *trans*-cinamaldeído como aceptor de Michael. A Tabela 1 resume os resultados encontrados.

Tabela 1 – Estudo da reatividade de aldeídos α,β -insaturados frente à adição de Michael.

Aldeído	Produto	Rendimento da reação de Michael ^(a)
3	7	60%
4	8	20%
5	9	70%
6	10	- [b]

^(a) Rendimento obtido após purificação do produto por coluna cromatográfica tendo sílica-flash como fase estacionária e acetato de etila-hexano 3:1 como fase móvel.

^(b) Produto detectado por espectrometria de massas, contudo rendimento do produto isolado não foi determinado.

CONCLUSÃO

A metodologia da reação de Mukaiyama-Michael desenvolvida por MacMillan e colab. mostrou-se promissora para a obtenção de butenolídeos funcionalizados na posição 5. Estudos adicionais deverão ser conduzidos visando otimizar rendimentos e buscar aplicações sintéticas.

AGRADECIMENTO: CNPQ e Gilmar Araújo Brito Junior.

BIBLIOGRAFIA

1- Brown, S. P., Goodwin, N. C., MacMillan, D. W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1192

2- Blomberg, D.; Hedenström, M.; Kreye, P.; Sethson, I.; Brickmann, K.; Kihlberg, J. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3500-3508.