

## COMUNICAÇÕES

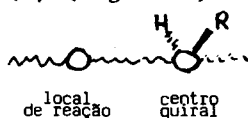
### UMA REAÇÃO DE SILILAÇÃO ESTEREOSELETIVA USANDO O CLORETO DE TERBUTILDIMETILSILILA/ SULFETO DE LÍCIO COMO REAGENTES.

Gouvan C. de Magalhães/Dept<sup>o</sup> de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 3010, 60.000- Fortaleza - Ceará-Brasil).

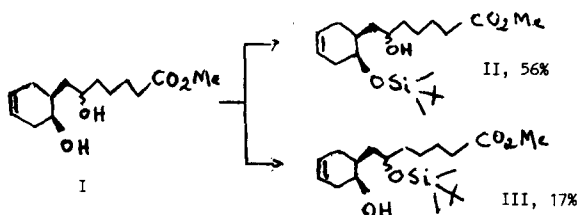
Recebido em 22/4/87

ABSTRACT: TER-BUTYLDIMETHYLSILYL CHLORIDE/ LITHIUM SULFITE IN A STEREOSELECTIVE DIOL Silylation REACTION. The stereoselectivity in a silylating reaction of 1,4-diol, I, was observed (figure 1) by analysis with  $^{13}\text{C}$  NMR (figure 3).

Reações estereosseletivas têm lugar quando existe um centro quiral na vizinhança do local de reação (1) (figura 1).

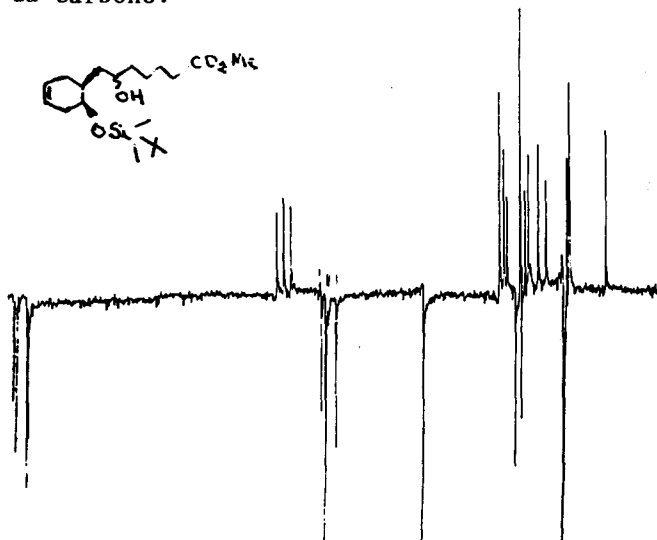


No nosso laboratório, observamos uma reação de sililação diastereosseletiva. O substrato escolhido para esta reação, foi o diol-1,4, I (figura 2), —preparado anteriormente por nós a partir de cloreto de benzila e ciclohexanona (2)— com as duas hidroxilas localizadas em centros quirais. Usamos cloreto de ter-butildi-

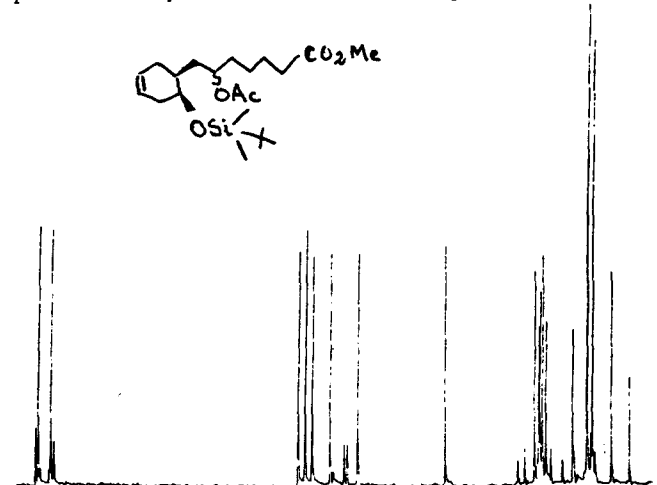


metilsilila/sulfeto de lítio na reação de sililação, como descrito por Olah(3). A sililação da hidroxila do anel ciclohexênico, deu 56% de rendimento, muito melhor do que a da hidroxila da cadeia lateral que apresentou um rendimento de apenas 17% (figura 2). A caracterização dos produtos II e III foi feita através de RMN<sup>1</sup>H (220MHz), RMN<sup>13</sup>C e E.M. O espectro de massa de II apresenta um pico m/e 259 (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Si) que permite a distinção entre II e III de maneira inequívoca. A análise com RMN<sup>13</sup>C mostrou que o produto II (figura 2) é constituído de uma mistura de diastereoisômeros e que o produto III é provavelmente constituído de um par de enantiômeros. O espectro de RMN<sup>13</sup> do produto II (figura 3) apresenta

os sinais correspondentes aos carbonos olefínicos, desdobrados, o mesmo ocorre para os carbonos próximos aos centros quirais. Observa-se que os sinais correspondentes aos carbonos análogos do par de diastereoisômeros apresentam sempre uma relação 2:3 em relação ao outro (figura 3). Já o espectro de RMN<sup>13</sup>C do produto III apresenta um só sinal para cada carbono.



Uma outra observação digna de registro foi a de que ao acetilarmos o produto 2 observamos também uma diastereosseletividade. O espectro de RMN<sup>13</sup>C do produto acetilado apresentou para os carbonos análogos do par de diastereoisômeros uma relação entre as intensidades relativas dos seus sinais muito mais discrepantes do que a da mistura de partida (fig.4)



#### REFERÊNCIAS:

1. Trost, B.M.; *Science* (1981) 219, 245.
2. De Magalhães, G.C.; Fétizon M.; *Química Nova* (1985) 8, 67.
3. Olah, G.A.; Gupta, B.G.C.; Narah, S.C.; Malhotra, R.; *J. Org. Chem.* (1979) 44, 4272.