

podem ser usados como substratos em transformações assimétricas. Em particular, os derivados fluorados podem ser úteis devido aos efeitos muitas vezes positivos dos átomos de flúor na atividade biológica. Há alguns exemplos de fluoração assimétrica de compostos β -dicarbonilo α -substituídos, nomeadamente β -cetóesteres, mas as β -dicetonas podem ser substratos interessantes para transformações enantiosseletivas.

S. Arimitsu (Universidade de Ryukyus, Nishihara, Japão) e colegas desenvolveram um método para a fluoração enantiosseletiva de β -dicetonas α -substituídas (na imagem), usando β,β -diaril-serinas como organocatalisadores. A equipa de investigação usou o Selectfluor (1-clorometil-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano bis(tetrafluoroborato)) como reagente de fluoração, uma β,β -diaril-serina com substituintes arilo volumosos (3,5-(*tert*-Bu)₂-4-MeO-C₆H₂) como catalisador e tetra-hidrofurano (THF) como solvente. As reações foram realizadas a 40 °C.

Com esta metodologia de síntese, os investigadores converteram diversas β -dicetonas α -substituídas nos derivados fluorados pretendidos, com bons rendimentos e excelentes enantiosseletividades (75-95% ee). Os produtos obtidos podem ser transformados, posteriormente, em dióis ou aldóis fluorados, por exemplo.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Enantioselective Fluorination of β -Diketones, chemistryviews.org/details/news/11332626/Enantioselective_Fluorination_of_-Diketones.html (acedido em 07/01/2022).

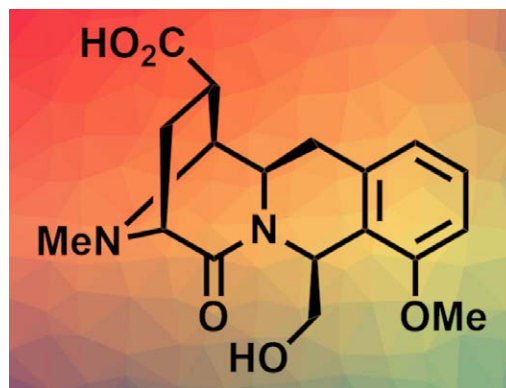
S. Poorsadeghi, K. Endo, S. Arimitsu, *Org. Lett.* **2022**, 24, 420-424. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c04104.

Primeira Síntese Assimétrica Total da (+)-Quinocarcinamida

A (-)-quinocarcina é um alcaloide tetra-hidroisoquinolínico pentacíclico, isolado em 1983, que apresenta atividade antitumoral contra diversas linhas celulares, o que torna este composto e os seus derivados alvos interessantes para a síntese total. Em condições anaeróbicas, a quinocarcina pode sofrer autodisproporção redox da unidade oxazolidina, originando quinocarcinol e (+)-quinocarcinamida (na imagem).

Kun Wei, Yu-Rong Yang (Instituto Kunming de Botânica, Academia Chinesa de Ciências) e colegas realizaram a primeira síntese assimétrica total da (+)-quinocarcinamida. A equipa de investigação iniciou a síntese com a preparação de um álcool alílico racémico a partir de 2-bromo-6-metoxibenzaldeído. Uma amidacção alílica assimétrica catalisada por irídio foi usada para converter este intermediário numa amida alílica quiral, a qual foi submetida a ozonólise tendo originado um álcool primário.

A formação do esqueleto de carbono prosseguiu com um acoplamento de Stille e uma reação de metátese cruzada. O anel de tetra-hidroisoquinolina foi formado através de uma substituição nucleofílica e acilado para introduzir a função amida. O anel diazabicyclo[3.2.1]octano foi formado por meio de uma cicloadição 1,3-dipolar com controle estereoquímico. De acordo com os investigadores, esta estratégia também pode ser útil para a síntese de outros alcaloides de tetra-hidroisoquinolina.



Crédito: ChemistryViews

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

First Asymmetric Total Synthesis of (+)-Quinocarcinamide, chemistryviews.org/details/news/11322181/First_Asymmetric_Total_Synthesis_of_-Quinocarcinamide.html (acedido em 14/10/2021).

L. Li, L. Shi, K. Wei, Y. -R. Yang, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7972-7975. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02970.