

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Orgânica



**Estudo do efeito do substituinte em β nas reações
aldólicas envolvendo enolatos de boro de metilcetonas**

Dissertação de Mestrado

Autor: Emilio Carlos de Lucca Júnior

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Dias

21 de fevereiro de 2011

Campinas – SP – Brasil

LQOS

Laboratório de Química Orgânica Sintética

<http://lqos.iqm.unicamp.br>

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

L962e	Lucca Júnior, Emilio Carlos de. Estudo do efeito do substituinte em β nas reações aldólicas envolvendo enolatos de boro de metilcetonas / Emilio Carlos de Lucca Júnior. -- Campinas, SP: [s.n], 2011. Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Dias. Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Reação aldólica. 2. Enolato de boro. 3. Metilcetona. I. Dias, Luiz Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	--

Título em inglês: Investigation of the influence of β substituent in aldol reactions involving boron enolates of methylketones

Palavras-chaves em inglês: Aldol reaction, Boron enolate, Methylketone

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Orgânica

Banca examinadora: Prof. Dr. Luiz Carlos Dias (orientador), Prof. Dr. Teodoro Saul Kaufman (CONICET e UNR-Argentina), Prof. Dr. Cláudio Francisco Tormena (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 21/02/2011

"Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância."

Sócrates

*Dedico este trabalho aos
meus pais, Sandra e Emilio,
com muito carinho.*

Agradecimentos

...Até antes do tempo de Nineve ou da construção do Templo do Rei Salomão - Antes dos egípcios construírem suas pirâmides e Jasão procurar o Velo Dourado, ou dos Soldados da Fortuna seguirem as Águias de Roma, era um costume antigo honrar aqueles a quem as honras eram devidas...

À Deus, nosso *Pai Celestial*, causa primária de todas as coisas, por me guiar e amparar nos momentos difíceis

Aos meus pais, Sandra e Emilio, por toda dedicação e apoio incondicional em todas as etapas de minha vida. Com a certeza de que laços eternos não se desfazem, amo vocês.

Ao meu irmão Enrico, por estar sempre ao meu lado. Obrigado.

Aos meus avós, Mirley, Angelina, Anagê e Pelegrino por todo amor e apoio ao longo destes anos. Amo vocês.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Dias pela oportunidade de trabalho em seu grupo de pesquisas. Por participar da minha formação, sempre em um ambiente agradável e salutar.

À minha namorada Ellen por todo amor, carinho e companheirismo nos primeiros passos dessa caminhada. Amo você!

Aos amigos de Ribeirão Preto pela convivência e amizade: Kleber, Luiz Carlos (Jamanta), Shirley, Roberta, Rodrigo Pena, Giovanna, Viviani, Daiane, Vinícius, Mirela, Érika, Álvaro, Valquíria, Susi, Paulo, Rodrigo Rotta, Edilene, Valdemar e Jader.

Aos amigos de Campinas, pela convivência e amizade: Ellen, Marco, Danilo, Carla, Adriano, Leila, Marco Dessoy, Ygor, Gustavo, Danilo Gonzo, Paula, Lui e João. Aos amigos que já não estão mais no grupo: Dimas, Sávio, Airton, Carol, Fernanda e Giovanni.

Ao Robson por todas as análises e ajuda dentro do laboratório.

Agradeço especialmente à Ellen por toda dedicação.

Agradeço ao Marco pela primeira ajuda aqui em Campinas.

Ao Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino por todos os ensinamentos nos meus primeiros tempos de laboratório.

Ao Prof. Kleber Thiago de Oliveira pela amizade e por toda a ajuda durante a Iniciação Científica.

Aos técnicos deste Instituto, Anderson, Sônia, Paula e Rita por todas as análises realizadas.

Ao Instituto de Química pela infra-estrutura e suporte técnico.

À Fapesp e CNPq pelos auxílios financeiros.

Curriculum vitae

Emilio Carlos de Lucca Júnior

Endereço Acadêmico

Instituto de Química – Unicamp

Laboratório D-366

Caixa Postal 6154 – CEP 13083-790

email: emijunior@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica

2009 – atual Instituto de Química – Unicamp – Brasil.

Mestrado em Química Orgânica

Projeto:

Estudo do efeito do substituinte em β nas reações aldólicas
envolvendo enolatos de boro de metilcetonas

Agência Financiadora: FAPESP (Processo nº 2008/07457-8)

2005 – 2008 Departamento de Química – FFCLRP– USP – Brasil.

Bacharelado em Química e Bacharelado em Química com
Atribuições Tecnológicas

Publicações em Periódicos

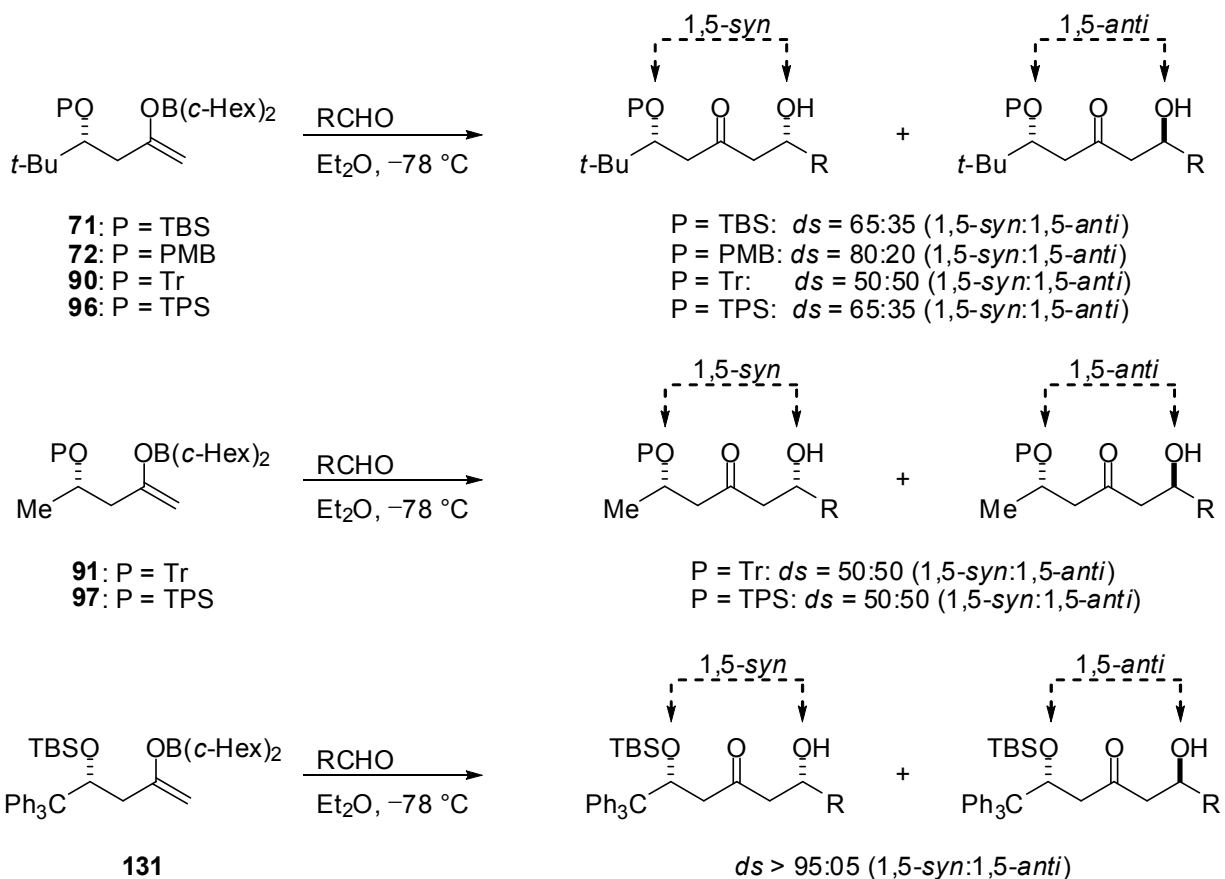
1. Dias, L. C.; de Lucca Jr., E. C.; Ferreira, M. A. B.; Garcia, D. C.; Tormena, C. F.
“*Influence of β -Substituents in Aldol Reactions of Boron Enolates of β -Alkoxy
Methylketones*” *Org. Lett.* **2010**, 12, 5056.

Resumos em congressos

1. de Lucca Júnior, E. C.; Ferreira, M. A. B.; Dias, L. C. *“Indução assimétrica 1,5 na reação aldólica utilizando enolatos de boro de beta t-butil metilcetonas”* 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2010**, Águas de Lindóia. Livro de Resumos.
2. de Lucca Júnior, E. C.; Sass, D. C.; de Oliveira, K. T.; Silva, G. V. J. da; Constantino, M. G. *“Estudos sobre a síntese de indanos”* 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2008**, Águas de Lindóia. Livro de Resumos.

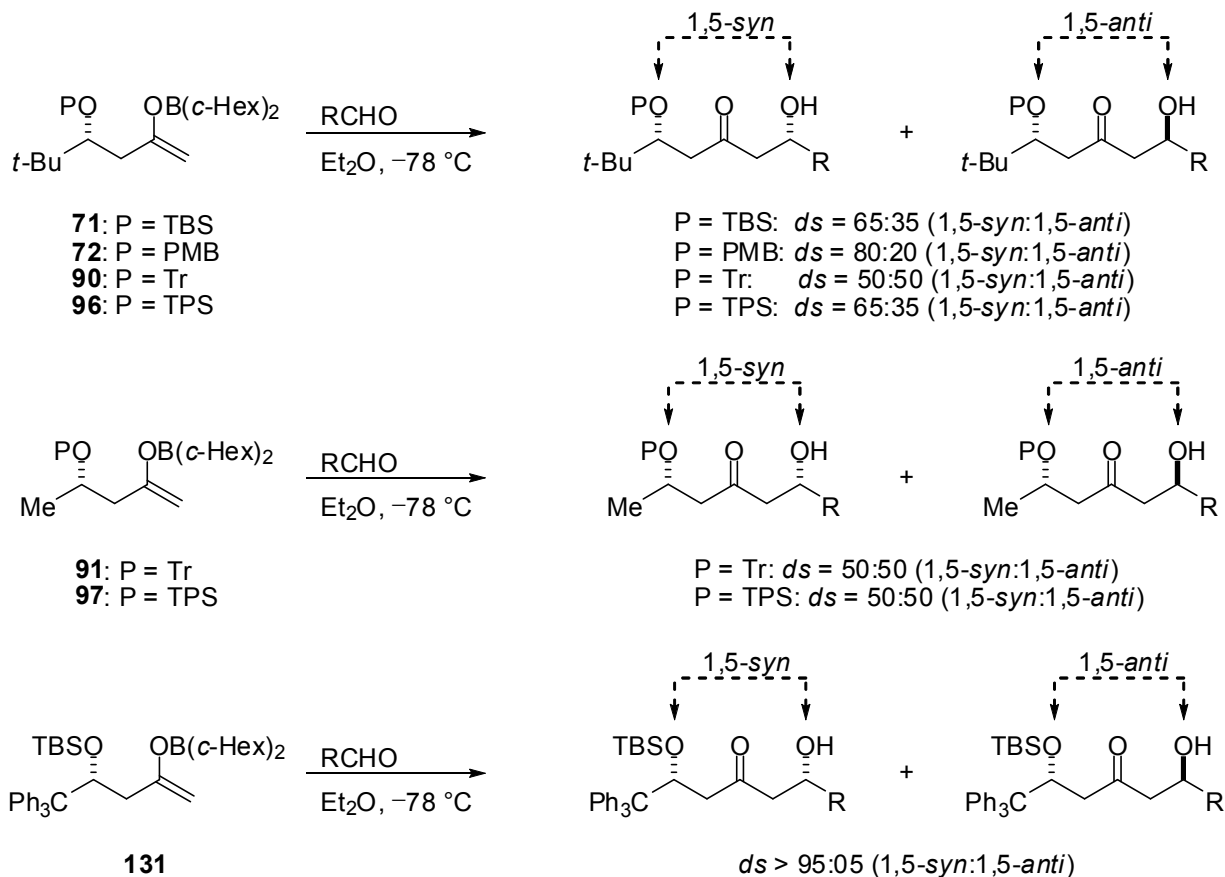
Resumo

ESTUDO DO EFEITO DO SUBSTITUINTE EM β NAS REAÇÕES ALDÓLICAS ENVOLVENDO ENOLATOS DE BORO DE METILCETONAS. As reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu), **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) e **96** (P = TPS, R = *t*-Bu) levaram à formação de adutos de aldol com seletividades de moderadas a boas em favor do isômero 1,5-*syn*. As reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro **90** (P = Tr, R = *t*-Bu), **91** (P = Tr, R = Me) e **97** (P = TPS, R = Me) levaram à formação de adutos de aldol em uma proporção equimolar de 1,5-*anti* e 1,5-*syn*. A reação aldólica envolvendo o enolato de boro **131** (P = TBS, R = Ph₃C) levou à obtenção de excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*.



Abstract

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF β SUBSTITUENT IN ALDOL REACTIONS INVOLVING BORON ENOLATES OF METHYLKETONES. The aldol reactions involving boron enolates **71** (P = TBS, R = *t*-Bu), **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) and **96** (P = TPS, R = *t*-Bu) led to the formation of aldol adducts with moderate to good levels of diastereoselectivity, favouring the 1,5-*syn* isomer. The aldol reactions involving boron enolates **90** (P = Tr, R = *t*-Bu), **91** (P = Tr, R = Me) and **97** (P = TPS, R = Me) led to the formation of aldol in a 50:50 mixture. The aldol reactions of boron enolate **131** (P = TBS, R = Ph₃C) led to excellent levels of diastereoselectivity, favouring the 1,5-*syn* adduct.



Sumário

Lista de Abreviaturas	xix
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Figuras	xxii
Lista de Esquemas	xxiii
1. Introdução	1
1.1 Reação aldólica	1
1.2 Processos de enolização	3
1.2.1 Visão Geral	3
1.2.2 Enolatos de boro	8
1.3 Estereosseletividade em reações aldólicas	14
1.4 Indução assimétrica	18
1.4.1 Indução assimétrica remota 1,5	22
2. Objetivos	36
3. Resultados e Discussão	37
3.1. Preparação das metilcetonas 58 e 59	37
3.2. Reações aldólicas entre enolatos de boro das metilcetonas 58 e 59 e aldeídos aquirais	41
3.3 Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados das metilcetonas 58 e 59	48
3.4. Preparação das metilcetonas 60 , 61 , 62 e 63	51
3.5. Reações aldólicas entre enolatos de boro das metilcetonas 60 , 61 , 62 e 63 e aldeídos aquirais	52
3.6. Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados	

da metilcetona 61	59
3.7 Preparação da metilcetona 64 e tentativa de preparação da metilcetona 65	60
3.8. Reações aldólicas entre o enolato de boro da metilcetona 64 e aldeídos aquirais	66
3.9. Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados da metilcetona 64	69
3.10 Estudos teóricos para os estados de transição das reações aldólicas entre os enolatos 71 (P = TBS, R = <i>t</i> -Bu) e 72 (P = PMB, R = <i>t</i> -Bu) e acetaldeído	76
4. Conclusões e Perspectivas	80
5. Parte Experimental	83
5.1. Reagentes e Solventes	83
5.2. Métodos Cromatográficos	83
5.3. Métodos Analíticos	84
5.4. Procedimentos Experimentais	85
6. Espectros Seleccionados	144

Lista de Abreviaturas

AcOH: ácido acético

Bn: benzil

BOM: benziloximetil

Bu: butil

c-Hex: cicloexil

CCD: cromatografia em camada delgada

CSA: ácido (+/–) canforsulfônico

DDQ: 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona

DEIPS: dietil-*i*-propilsilil

DIPEA: di-*i*-propiletilamina

DMAP: *N,N*-dimetilaminopiridina

DMF: *N,N*-dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

***ds*:** diastereosseletividade

EI: ionização por elétrons

ESI: ionização por eletronspray

Et: etil

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMPA: hexametilfosforamida

HRMS: espectro de massas de alta resolução

HSQC: Heteronuclear Single-Quantum Correlation

***i*-Pr:** *i*-propil

IV: infravermelho

LDA: di-*i*-propilamideto de lítio

LiHMDS: bis(trimetilsilil)amideto de lítio

LP: lone pair – par de elétrons não ligante

Me: metil

MOM: metoximetil

NOE: efeito nuclear Overhauser

OTf: triflato

Ph: fenil

PMB: *p*-metoxibenzil

PMP: *p*-metoxifenil

ppm: partes por milhão

PPTS: *p*-toluenosulfonato de piridínio

py: piridina

RMN: ressonância magnética nuclear

TBDPS: *t*-butildifenilsilil

TBS: *t*-butildimetilsilil

***t*-Bu:** *t*-butil

TES: trietilsilil

TfOH: ácido triflico

THF: tetraidrofurano

TMS: trimetilsilil

TPS: trifenilsilil

Tr: tritil, trifenilmetil

2,2-DMP: 2,2-dimetoxipropano

9-BBN: 9-borabíciclo(3.3.1)nonano

(*S*)-MTPACl: (*S*) cloreto de 1-fenil-1-(trifluorometil)-1-metoxiacetila

Lista de Tabelas

Tabela 1: Influência da borana e amina nos níveis de seletividade	9
Tabela 2: Influência da borana e amina nos níveis de seletividade	10
Tabela 3: População de Boltzmann para estados de transição competitivos em reações aldólicas	20
Tabela 4: Resultados de Paterson e colaboradores	24
Tabela 5: Estudos visando a síntese do fragmento C1-C11 do pelorusideo A	29
Tabela 6: Reações aldólicas entre os enolatos 71 e 72 e os aldeídos 67a-h	44
Tabela 7: Reações aldólicas entre os enolatos 90 e 91 e os aldeídos 67a,d,e	53
Tabela 8: Reações aldólicas entre os enolatos 96 e 97 e os aldeídos 67a,c,d,e	55
Tabela 9: Reações aldólicas entre o enolato de boro 131 e os aldeídos 67a-g	67

Lista de Figuras

Figura 1: Metilcetonas a serem estudadas	36
Figura 2: Estado de transição	39
Figura 3: Base de dados de RMN de ^{13}C	69

Lista de Esquemas

Esquema 1: Condensação aldólica observada por Borodin	1
Esquema 2: Primeira reação de adição aldólica.	2
Esquema 3: Reação aldólica com enolato pré-formado	3
Esquema 4: Remoção do hidrogênio ácido de compostos carbonilados	4
Esquema 5: Sobreposição de orbitais $\sigma_{\text{C-H}}$ e $\pi^*_{\text{C=O}}$	5
Esquema 6: Preparação do composto 8	5
Esquema 7: Conformação mais estável para o composto 6	6
Esquema 8: Enolatos de metilcetona e etilcetona	6
Esquema 9: Estados de transição propostos por Ireland e colaboradores	7
Esquema 10: Etapa chave na síntese dos ácidos pterídicos A e B	8
Esquema 11: Resultados de Mukaiyama e colaboradores	9
Esquema 12: Regiosseletividade na complexação com reagentes do tipo L_2BCl	12
Esquema 13: Formação regio- e estereosseletiva de enolatos de boro <i>E</i> e <i>Z</i>	13
Esquema 14: Enolização da etilcetona 12	13
Esquema 15: Resultados de Paterson e colaboradores	14
Esquema 16: Modelo de Zimmerman-Traxler	15
Esquema 17: Influência do ácido de Lewis nos níveis de seletividade	17
Esquema 18: Reações aldólicas com auxiliar quiral	18
Esquema 19: Estados de transição competitivos (energias expressas em kcal mol ⁻¹)	20
Esquema 20: Estudos de Masamune e colaboradores	21
Esquema 21: Síntese do fragmento C1-C9 da briostatina 1 (22)	22
Esquema 22: Resultados de Evans e colaboradores.	24
Esquema 23: Resultados de Dias e colaboradores	25

Esquema 24: Relação 1,2- <i>anti</i> e indução assimétrica 1,5- <i>anti</i> .	27
Esquema 25: Síntese do fragmento C1-C19 do (+)-pelorusideo A	29
Esquema 26: Síntese do fragmento C15-C31 da etnangien	30
Esquema 27: Estados de transição 1,5- <i>anti</i> e 1,5- <i>syn</i>	32
Esquema 28: Resultados de Dias e colaboradores	34
Esquema 29: Acoplamentos aldólicos com diferentes metilcetonas	36
Esquema 30: Preparação da β -hidroxicetona 66	37
Esquema 31: Proposta de mecanismo para a reação aldólica envolvendo a prolina	38
Esquema 32: Determinação do excesso enantiomérico	39
Esquema 33: Configuração absoluta do cloreto e éster de Mosher	40
Esquema 34: Preparação da metilcetona 58	40
Esquema 35: Preparação da metilcetona 59	41
Esquema 36: Preparação da (<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	41
Esquema 37: Otimização das condições reacionais	43
Esquema 38: Influência eletrônica do substituinte em β no senso de indução 1,5	46
Esquema 39: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5	47
Esquema 40: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5	48
Esquema 41: Determinação da estereoquímica relativa	49
Esquema 42: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol 73 e 74	50
Esquema 43: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol 33 e 34	50
Esquema 44: Preparação da metilcetona 60	51
Esquema 45: Preparação da metilcetona 61	51

Esquema 46: Preparação das metilcetonas 62 e 63	52
Esquema 47: Relação entre volume do protetor e indução 1,5	54
Esquema 48: Relação entre volume do protetor e indução 1,5	56
Esquema 49: Outros resultados do grupo	57
Esquema 50: Proposta para avaliação do efeito de protetores volumosos na posição β	58
Esquema 51: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol 98 e 99	59
Esquema 52: Análise retrossintética para as metilcetonas 64 e 65	60
Esquema 53: Preparação do aldeído 115	61
Esquema 54: Tentativa de preparação da β -hidroxicetona 114	61
Esquema 55: Nova análise retrossintética para as metilcetonas 64 e 65	62
Esquema 56: Preparação da amida 118	62
Esquema 57: Preparação da metilcetona 64	63
Esquema 58: Tentativa de preparação da amida 121	63
Esquema 59: Tentativa de preparação da amida 121 e 122	64
Esquema 60: Nova análise retrossintética para a metilcetona 65	64
Esquema 61: Preparação do álcool 123	65
Esquema 62: Tentativa de preparação do composto 125	65
Esquema 63: Proposta mecanística para obtenção de 126	65
Esquema 64: Proposta para avaliação do efeito de protetor alquílico na posição β .	66
Esquema 65: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5	68
Esquema 66: Preparação do diol 134	70
Esquema 67: Preparação do acetonídeo 135	70
Esquema 68: Deslocamentos químicos para acetonídeos <i>cis</i> e <i>trans</i>	71

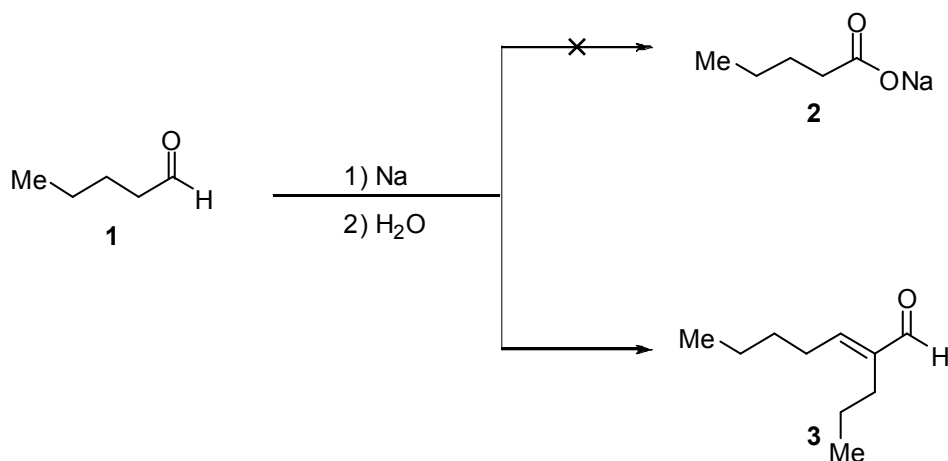
Esquema 69: Efeito anomérico	72
Esquema 70: Preparação do triol 136	73
Esquema 71: Preparação da mistura de dióis 134 e 138	74
Esquema 72: Estados de transição para a redução 1,3- <i>anti</i>	74
Esquema 73: Preparação do acetonídeo 139	75
Esquema 74: Preparação do triol 137	76
Esquema 75: Energias relativas para os estados de transição competitivos	78
Esquema 76: Energias relativas para os estados de transição competitivos	80

1. Introdução

1.1 Reação aldólica

A reação aldólica pode ser descrita como a adição nucleofílica de um enolato (ou enol) a uma carbonila levando à formação de compostos β -hidroxicarbonílicos.

Esta reação foi descrita inicialmente em 1864 no estudo intitulado *Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd* (A reação do sódio com o valeraldeído).¹ Neste trabalho, o russo Aleksandr Borodin misturou valeraldeído (**1**) e sódio metálico, com o intuito de obter valerato de sódio (**2**). Após tratamento com água, Borodin obteve uma mistura complexa, onde um dos produtos parecia resultar da condensação entre duas moléculas de valeraldeído com eliminação de uma molécula de água (Esquema 1). A condensação aldólica já era conhecida desde 1838, através dos estudos de Robert Kane.²

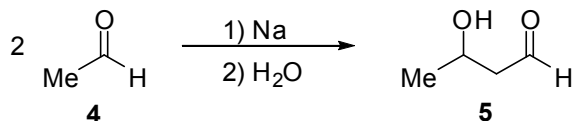


Esquema 1: Condensação aldólica observada por Borodin.

¹ Borodin, A. *J. Prakt. Chem.* **1864**, 93, 413.

² Kane, R. *J. Prakt. Chem.* **1838**, 15, 129.

No entanto, quando Borodin utilizou acetaldeído (**4**) um produto com duas funções orgânicas, álcool e aldeído, era obtido (Esquema 2).³



Esquema 2: Primeira reação de adição aldólica.

A obtenção de **5** é caracterizada como a primeira reação de adição aldólica relatada na literatura.

Nos dias de hoje, a tentativa de reação apresentada no esquema 1 pareceria um absurdo; entretanto, trata-se do ano de 1864. Nesta época, os livros didáticos possuíam 19 representações diferentes para o ácido acético e questões sobre qual era a composição da molécula de água (OH ou H₂O) eram freqüentes, mesmo com a grande maioria dos químicos acreditando que a primeira representação estava correta. Dúvidas sobre o peso atômico de átomos como o oxigênio: 8 ou 16, eram comuns. Isto acontecia, pois químicos célebres, como Jöns Jacob Berzelius, afirmavam de maneira categórica que os átomos combinavam-se apenas por interações eletrostáticas. Desta forma, a molécula diatômica O₂ não poderia existir.

Um pouco antes, no ano de 1860, os químicos August Kekulé, Adolphe Wurtz e Karl Weltzien organizaram a primeira conferência química internacional.⁴ Este congresso, na cidade alemã de Karlsruhe, tinha como pano de fundo o debate de questões correntes na época. No entanto, o que os organizadores queriam, de fato, era promover as idéias do russo Dmitri Ivanovich Mendeleev e do alemão Julius Lothar Meyer que estudavam a periodicidade dos elementos químicos.

³ a) Martins, D. L. *Rev. Virtual Quim.* **2009**, *1*, 186. b) Filgueiras, C. A. L. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1040.

⁴ Everts, S. *Chemical & Engineering News* **2010**, *88*, 60.

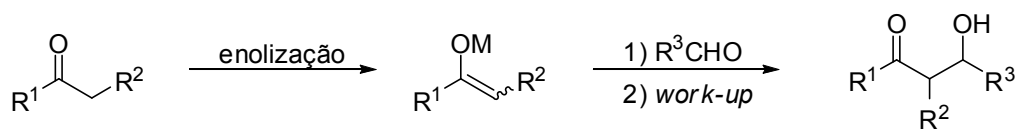
Borodin compareceu a este evento, mas, sua única aparição como protagonista foi no coquetel de abertura: Borodin, além de um boêmio confesso, era um exímio pianista.^{3,4}

1.2 Processos de enolização

1.2.1 Visão Geral

Para que uma reação aldólica seja sinteticamente útil, um controle rigoroso sobre qual das substâncias carbonílicas funcionará como nucleófilo (enolato) e qual atuará como eletrófilo deve ser adotado.

Uma maneira eficiente de controlar este processo é a reação aldólica com enolatos pré-formados. Nestas condições, a substância carbonílica que atuará como nucleófilo é convertida no respectivo enolato e, só então, o eletrófilo é adicionado (Esquema 3).

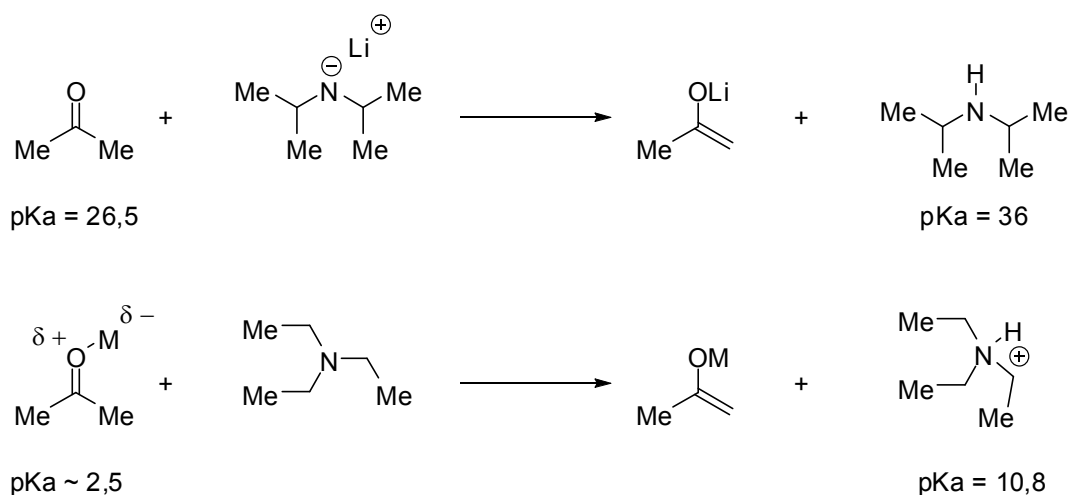


Esquema 3: Reação aldólica com enolato pré-formado.

O processo de enolização pode ser governado por fatores cinéticos ou termodinâmicos. A razão isomérica dos enolatos é governada pelo controle termodinâmico quando os enolatos podem sofrer interconversão rápida, estabelecendo um equilíbrio cuja composição refletirá a estabilidade termodinâmica dos enolatos. O controle cinético se dá quando a composição da mistura de enolatos depende da razão entre as reações competitivas de abstração de prótons. O controle cinético é estabelecido

quando a desprotonação é rápida, quantitativa e irreversível. Sob condições de controle cinético, a formação do enolato menos substituído é favorecida por questões estéreas.

A etapa de desprotonação do composto carbonilado precisa ser quantitativa e irreversível para que haja controle cinético. Para atender estas necessidades, faz-se uso de duas alternativas: o tratamento do composto carbonilado com uma base forte e volumosa, ou utiliza-se uma base mais fraca, desde que o composto carbonilado esteja complexado com um ácido de Lewis (Esquema 4).



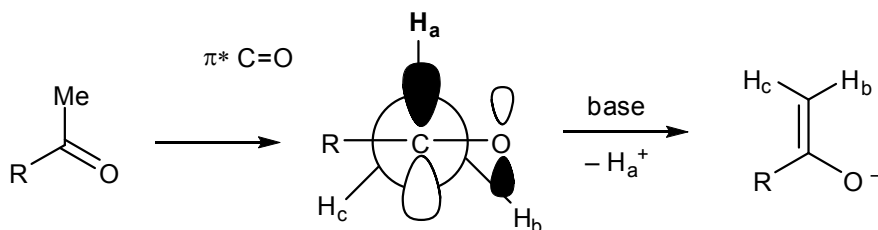
Esquema 4: Remoção do hidrogênio ácido de compostos carbonilados.

Ren e colaboradores afirmam que complexos carbonila- BF_3 apresentam valores de pKa , para os hidrogênios na posição α , com 24 unidades a menos que o correspondente composto carbonílico.⁵ Isto acontece devido ao aumento da eletrofilicidade do carbono carbonílico e, conseqüentemente, aumento da acidez cinética do hidrogênio.⁶

Para que um hidrogênio na posição α à carbonila seja ácido, um requerimento estereoeletrônico deve ser cumprido: o orbital σ da ligação C-H deve ser capaz de se sobrepor com o orbital π^* da ligação C=O (Esquema 5).

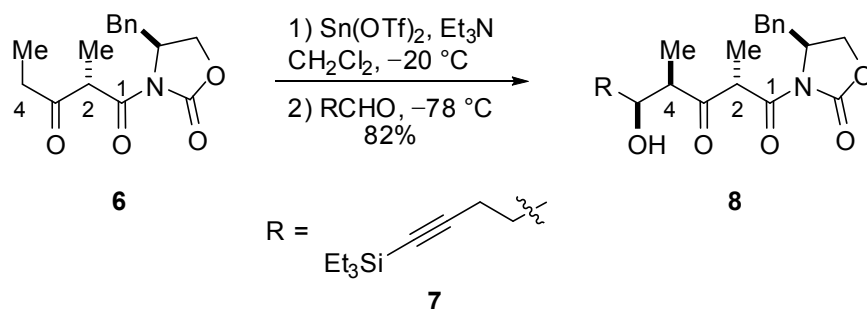
⁵ Ren, J.; Cramer, C. J.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2633.

⁶ Houk, R. J. T. Anslyn, E. V.; Stanton, J. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3461.



Esquema 5: Sobreposição de orbitais σ_{C-H} e $\pi^*_{C=O}$.

Um exemplo que ilustra a necessidade de se cumprir este requerimento estereoeletrônico pode ser visto na reação aldólica entre a oxazolidinona **6** e o aldeído **7** que levou à formação do aduto de aldol **8** (Esquema 6).⁷

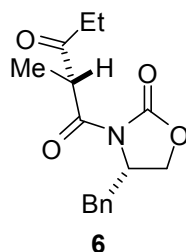


Esquema 6: Preparação do composto **8**.

A baixa acidez cinética do hidrogênio H2 em comparação com o hidrogênio H4 é bem curiosa. Uma explicação plausível para isto é suportada por análises de cristalografia de raio-x. Através destes estudos, foi possível concluir que o hidrogênio H2 não apresenta geometria ortogonal ao sistema π . Esta conformação é a de menor energia, pois minimiza interações alílicas $A_{1,3}$ entre o substituinte do auxiliar quiral (-CH-Bn) e o grupo metil ligado no carbono C2. Além disto, esta conformação minimiza interações não ligantes entre o substituinte propil e o grupo metil ligado no carbono C2 (Esquema 7).⁸

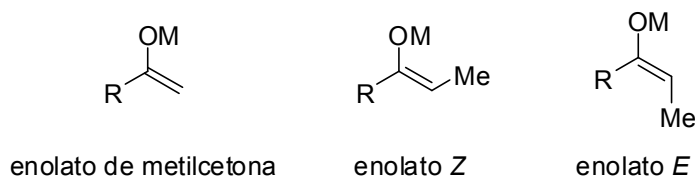
⁷ Liu, J.; De Brabander, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12562.

⁸ Evans, D. A.; Ennis, M. D.; Le, T.; Mandel, N.; Mandel, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1154.



Esquema 7: Conformação mais estável para o composto **6**.

Enolatos de metilcetonas apresentam apenas um estereoisômero, ao passo que enolatos de etilcetonas apresentam dois: enolato *Z* e enolato *E* (Esquema 8).⁹

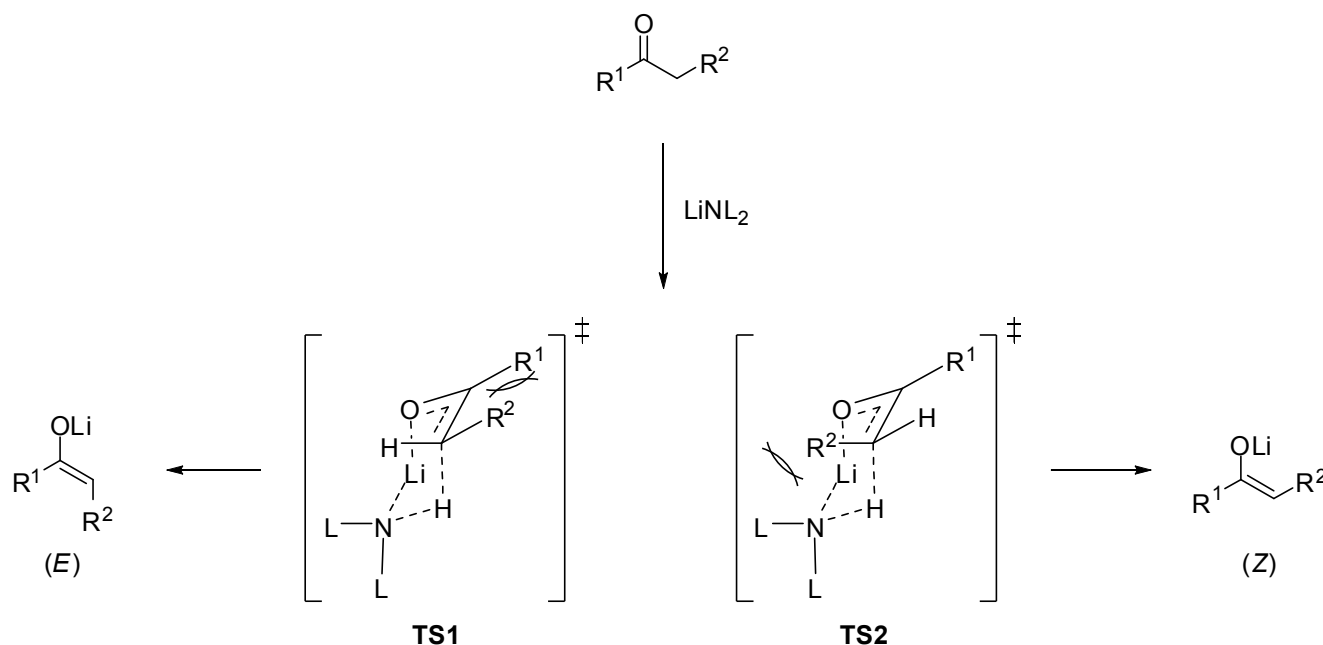


Esquema 8: Enolatos de metilcetona e etilcetona.

A formação de enolatos *E* ou *Z* é fortemente dependente da natureza da base, do solvente e das condições reacionais utilizadas. Ireland propõe que interações estéreas entre os substituintes do amideto e o composto carbonílico em um estado de transição cíclico de seis membros seriam responsáveis por explicar as geometrias *E* ou *Z* dos enolatos (Esquema 9).¹⁰

⁹ Para determinação dos estereodescritores *E* e *Z*, o átomo de oxigênio é sempre considerado como o substituinte de maior prioridade, independente da natureza de M e R.

¹⁰ Ireland, R. E.; Mueller, R. H.; Willard, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868.



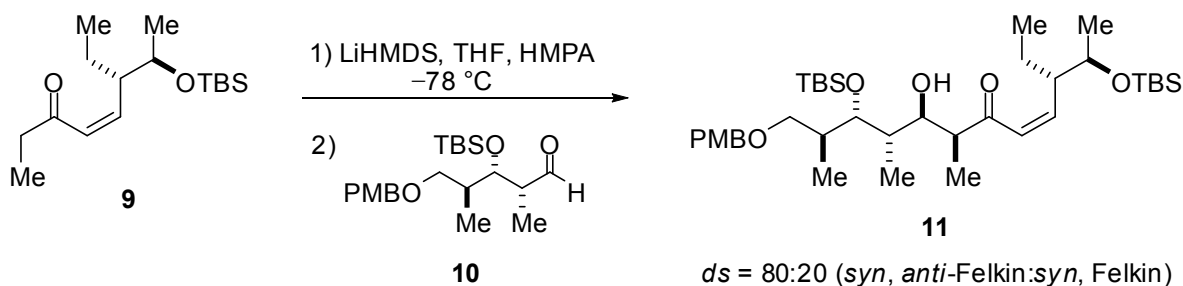
Esquema 9: Estados de transição propostos por Ireland e colaboradores.

O balanço das interações alílicas entre R^1 e R^2 no estado de transição **TS1** e as interações 1,3-diaxiais entre R^2 e um dos ligantes do amideto no estado de transição **TS2** é responsável por determinar qual estado de transição o caminho reacional adotará.

Substituintes volumosos em R^1 ou R^2 desestabilizam o estado de transição **TS1** que conduz à formação do enolato *E*, ao passo que substituintes volumosos em R^2 ou L desestabilizam o estado de transição **TS2** que leva ao enolato *Z*.

Recentemente, Dias e Salles Jr. descreveram a síntese total dos ácidos pterídicos A e B, cuja etapa chave foi a reação aldólica entre a etilcetona **9** e o aldeído **10**, levando à formação do aduto de aldol **11** em uma diastereosseletividade na ordem de 80:20 (Esquema 10).¹¹

¹¹ a) Dias, L. C.; Salles Jr., A. G. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5584. b) Dias, L. C.; Salles Jr., A. G. *Quim. Nova* **2010**, 33, 2032.



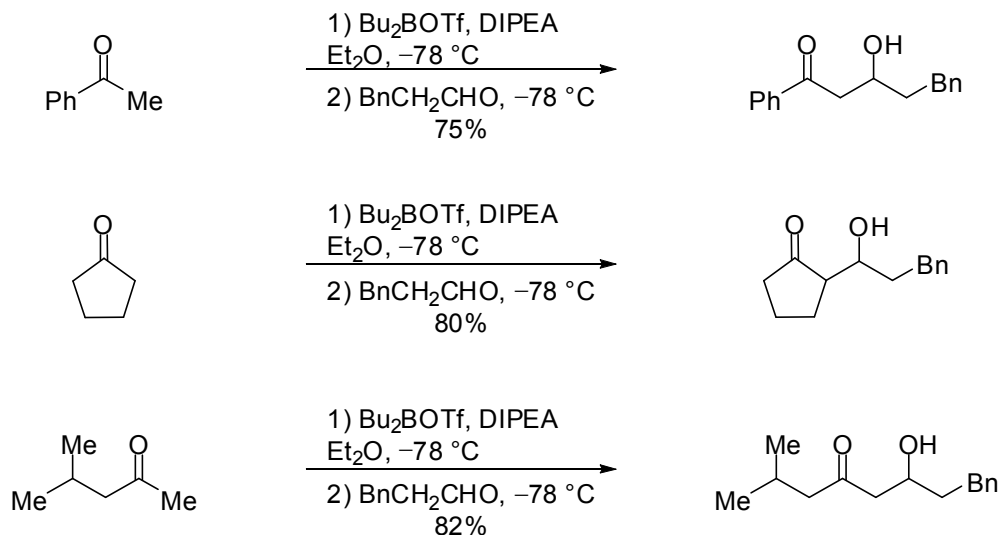
Esquema 10: Etapa chave na síntese dos ácidos pterídicos A e B.

Neste caso, os autores fizeram uso de HMPA como co-solvente. O HMPA complexa-se eficientemente ao átomo de Li, rompendo o estado de transição cíclico, favorecendo, desta forma, um estado de transição aberto que conduz preferencialmente a enolatos Z, devido à redução da tensão alílica $A_{1,3}$.

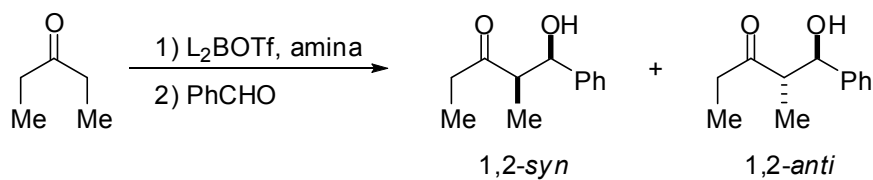
1.2.2 Enolatos de boro

Em 1976, Teruaki Mukaiyama demonstrou que era possível utilizar reagentes de boro para enolizar cetonas.¹² No trabalho intitulado *New cross-aldol reaction via vinyloxiboranes* (Nova reação aldólica cruzada *via* viniloxiboranas) os autores descrevem a obtenção de adutos de aldol, a partir de compostos carbonilados distintos, utilizando $n\text{-Bu}_2\text{OTf}$ como ácido de Lewis e aminas terciárias como base. Além disto, observou-se que para metilcetonas a enolização era regioseletiva (Esquema 11).

¹² Mukaiyama, T.; Inoue, T. *Chem. Lett.* **1976**, 5, 559.

**Esquema 11:** Resultados de Mukaiyama e colaboradores.

Em 1980, Mukaiyama e Inoue descreveram o uso de reagentes de boro para a formação seletiva de enolatos *Z* (Tabela 1).¹³

Tabela 1: Influência da borana e amina nos níveis de seletividade

L_2BOTf	Base	Solvente	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Rend. (%)	<i>ds</i> (1,2- <i>syn</i> :1,2- <i>anti</i>)
<i>n</i> - Bu_2BOTf	2,6-lutidina	hexano	t.a.	60	70:30
9-BBNOTf	2,6-lutidina	hexano	t.a.	49	75:25
<i>n</i> - Bu_2BOTf	Et_3N	Et_2O	-78	92	96:04
9-BBNOTf	2,6-lutidina	Et_2O	-78	79	96:04

¹³ Mukaiyama, T.; Inoue, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 174.

Nestes estudos, os autores observaram que a combinação de ligantes pouco volumosos e um bom grupo de saída na borana, além de uma amina terciária conduzem à formação preferencial de enolatos *Z*, e, conseqüentemente, do aduto de aldol 1,2-*syn*.

Em contrapartida, Brown e colaboradores demonstraram que era possível obter o enolato *E*, e, conseqüentemente, o aduto de aldol 1,2-*anti*, ao combinar ligantes volumosos com grupos de saída pouco efetivos na borana e aminas volumosas (Tabela 2).¹⁴

Tabela 2: Influência da borana e amina nos níveis de seletividade

Reaction scheme: 2,4-dimethyl-3-pentanone reacts with 1) L_2BX , amina and 2) PhCHO to yield a mixture of 1,2-*syn* and 1,2-*anti* aldol products.

L_2BX	Base	<i>ds</i> (1,2- <i>syn</i> :1,2- <i>anti</i>)
(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	Et ₃ N	05:95
(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	DIPEA	50:50
(<i>c</i> -Hex) ₂ BOTf	Et ₃ N	50:50
(<i>c</i> -Hex) ₂ BOTf	DIPEA	98:02
9-BBNCl	Et ₃ N	60:40
9-BBNCl	DIPEA	95:05
9-BBNOTf	Et ₃ N	93:07
9-BBNOTf	DIPEA	95:05

Em outro trabalho, Brown e colaboradores relataram que o processo de enolização é comprometido se o volume da base utilizado for pequeno, como por exemplo, piridina.

¹⁴ Brown, H. C.; Dhar, R. K.; Bakshi, R. K.; Pandiarajan, P. K.; Singaram, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3441.

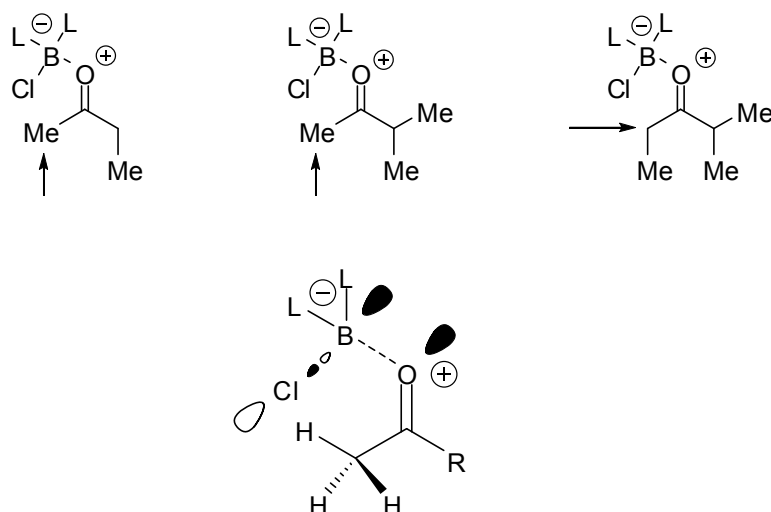
Bases como DABCO e DBU suprimem completamente a formação do enolato, o que é atribuído à complexação irreversível entre borana e amina.¹⁵

Goodman e Paterson racionalizaram, de maneira muito interessante, os resultados experimentais para os processos de enolização de Mukaiyama e Brown envolvendo reagentes de boro.¹⁶ Os autores afirmam, através de estudos teóricos, que a complexação do reagente de boro e a desprotonação são regioseletivas e, além disto, a desprotonação também é estereosseletiva.

No caso de reagente de boro do tipo L_2BCl , a conformação de menor energia adotada pelo complexo é aquela em que o ângulo diedro $C=O-B-Cl$ é o menor possível. Isto ocorre, pois, desta maneira, o par de elétrons livre não complexado do oxigênio apresenta uma interação hiperconjugativa do tipo anomérica com o orbital antiligante da ligação $B-Cl$ ($LP_O \rightarrow \sigma^*_{B-Cl}$). Além disto, o átomo de cloro posiciona-se numa relação *cis* com o carbono que melhor estabiliza uma carga negativa induzida. Esta carga induzida é criada em função da ligação de hidrogênio entre o átomo de cloro e o hidrogênio na posição α à carbonila (Esquema 12). Já para reagentes de boro do tipo L_2BOTf , o efeito eletrônico é menos importante e as formas complexadas *cis* e *trans* podem co-existir.

¹⁵ Brown, H. C.; Dhar, R. K.; Ganesan, K.; Singaram, B. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 499.

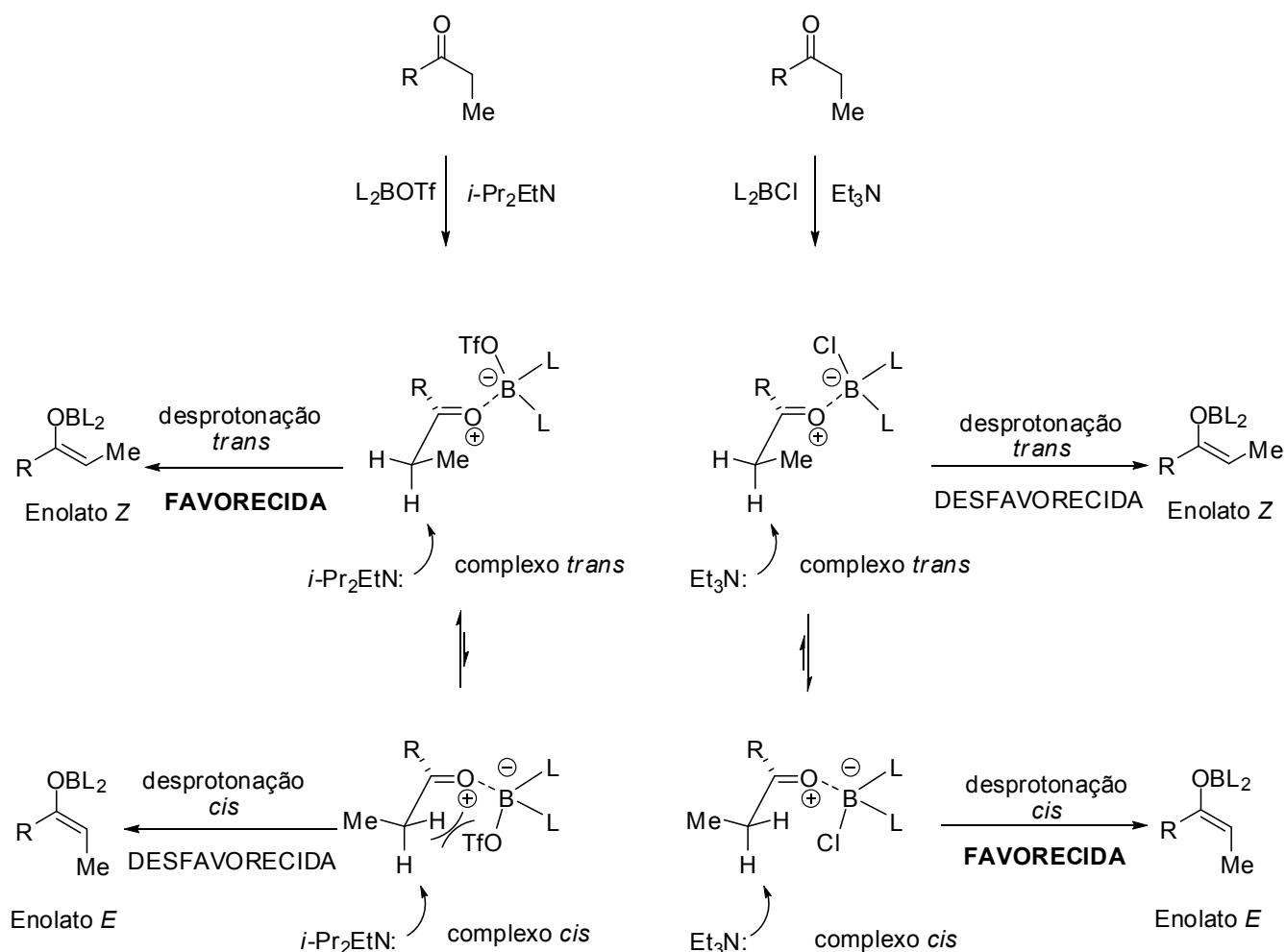
¹⁶ a) Goodman, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7219; b) Goodman, J. M.; Paterson, I. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7223.



Esquema 12: Regiosseletividade na complexação com reagentes do tipo L_2BCl .

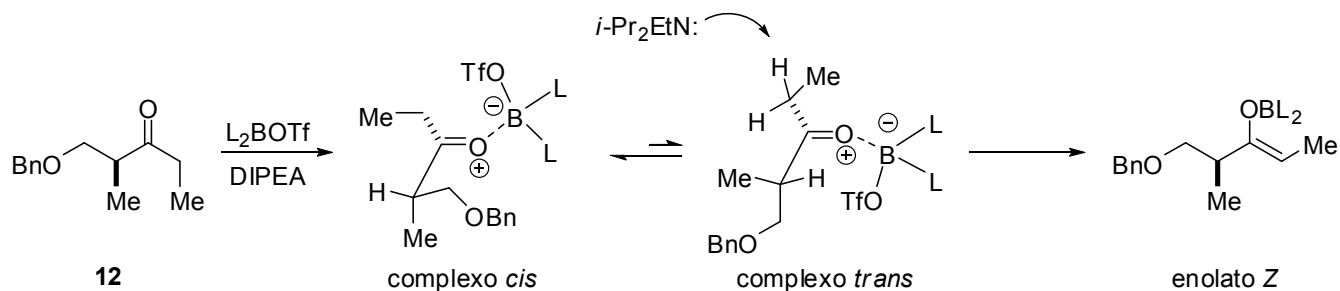
Para os reagentes do tipo L_2BOTf , o fator estérico controla a desprotonação pela DIPEA. A remoção do hidrogênio ácido ocorre quando a borana encontra-se em posição *trans* com relação ao hidrogênio que será removido. Nesta situação, a conformação mais estável é aquela em que o substituinte metil apresenta distância máxima do substituinte R e, conseqüentemente, o enolato Z será formado.

Já para os reagentes do tipo L_2BCl , a proximidade entre o átomo de cloro e o hidrogênio promove a ativação do lado *cis*. Neste caso, o grupo metil fica, obrigatoriamente, próximo ao substituinte R levando, conseqüentemente, à formação do enolato E (Esquema 13).



Esquema 13: Formação regio- e estereosseletiva de enolatos de boro *E* e *Z*.

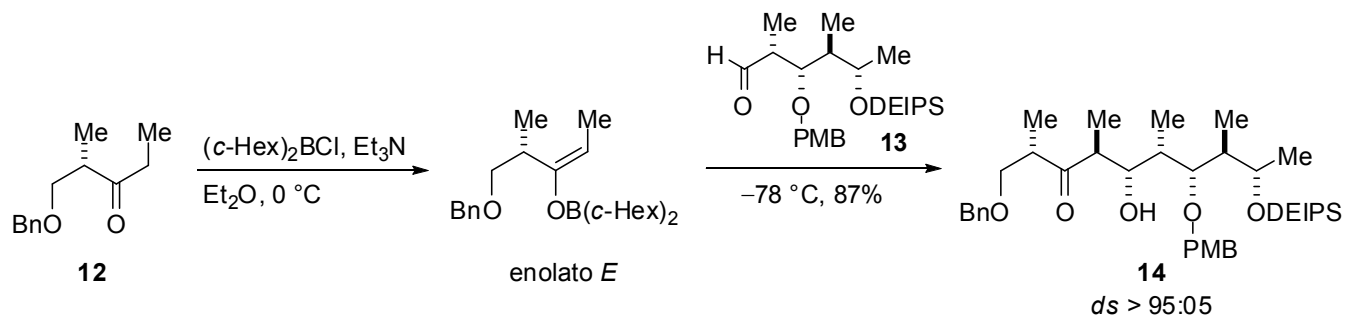
Estas informações podem ser comprovadas pela análise da etapa de enolização da etilcetona **12** (Esquema 14).



Esquema 14: Enolização da etilcetona **12**.

Curiosamente, estas condições de enolização não levam à racemização do centro α à carbonila em **12**. De fato, o reagente de boro adota preferencialmente o complexo *cis*, onde há a minimização das interações estéricas desfavoráveis. No entanto, apenas o complexo *trans* leva à enolização de **12**.¹⁷

Recentemente, Paterson e colaboradores concluíram a síntese do fragmento C20-C38 do brasilinolídeo A.¹⁸ Em uma das etapas da síntese, os autores realizaram o acoplamento aldólico entre o enolato *E* da etilcetona **12** e o aldeído **13**, que levou à obtenção do aduto de aldol **14** em 87% de rendimento, numa diastereosseletividade superior a 95:05 (Esquema 15).



Esquema 15: Resultados de Paterson e colaboradores.

1.3 Estereosseletividade em reações aldólicas

A seletividade em reações aldólicas envolvendo enolatos cinéticos está relacionada a fatores como a natureza do ácido de Lewis utilizado (Li, Mg, B, Al, Ti, Sn, etc), à presença de centros estereogênicos nos substratos e reagentes, além da natureza de seus

¹⁷ a) Paterson, I.; Lister, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 585. b) Paterson, I.; Goodman, J. M.; Isaka, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7121.

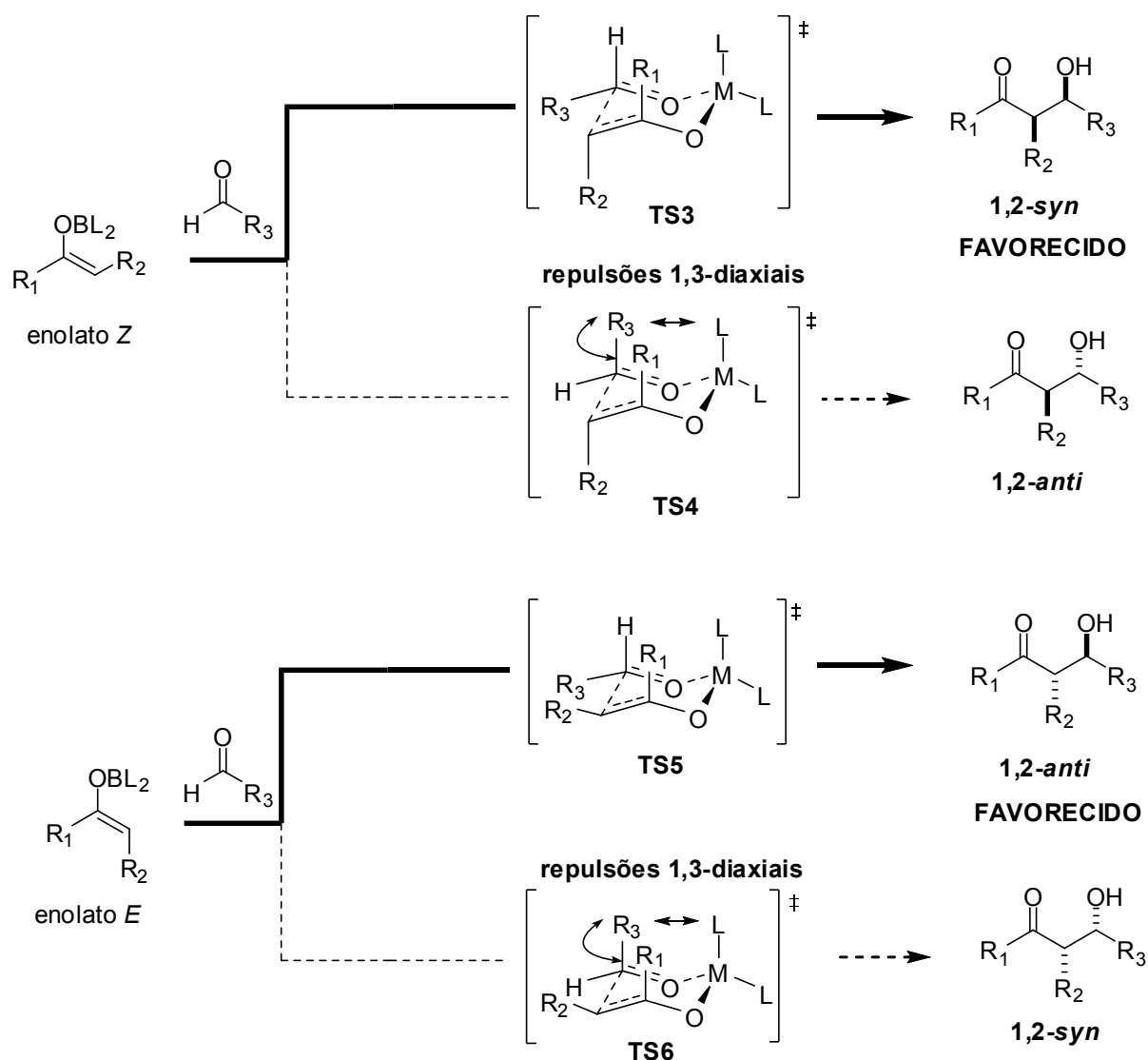
¹⁸ Paterson, I.; Burton, P. M.; Cordier, C. J.; Housden, M. P.; Mühlthau, F. A.; Loiseleur, O. *Org. Lett.* **2009**, 11, 693.

substituintes e as condições reacionais. Outro fator de relevante importância é a natureza da dupla ligação no enolato formado (*Z* ou *E*).¹⁹

Em geral, é conhecido que nas reações aldólicas envolvendo enolatos metálicos, que passam por estados de transição cíclicos de seis membros, os enolatos com geometria *Z* levam à formação de adutos de aldol 1,2-*syn* e enolatos *E* levam à formação de adutos de aldol com configuração relativa 1,2-*anti*. A racionalização da seletividade nestas reações aldólicas foi proposta por Zimmerman e Traxler (Esquema 16).²⁰

¹⁹ Evans, D. A.; Vogel, E.; Nelson, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6120.

²⁰ Zimmerman, H. E.; Traxler, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920.



Esquema 16: Modelo de Zimmerman-Traxler.

De acordo com este modelo, a variação de parâmetros estéreos pode apresentar efeito determinante nas energias relativas entre os estados de transição competitivos. Por exemplo, para o enolato Z, o estado de transição **TS4** é mais desestabilizado que o estado de transição **TS3**, devido às repulsões 1,3-diaxiais entre os substituintes R_1 e R_3 e um dos

ligantes do metal. Desta forma, o enolato *Z* conduz, preferencialmente, à formação do aduto de aldol 1,2-*syn*.²¹

Já para o enolato *E*, as repulsões 1,3-diaxiais entre os substituintes R₁ e R₃ e um dos ligantes do metal estão presentes no estado de transição **TS6**, sendo que o aduto de aldol 1,2-*anti* será obtido a partir do estado de transição de menor energia **TS5**.

Com base neste modelo, conclui-se que quanto menores os comprimentos de ligação entre oxigênio-metal e carbono-metal, maiores serão as interações 1,3-diaxiais repulsivas e, conseqüentemente, maiores serão os níveis de seletividade.

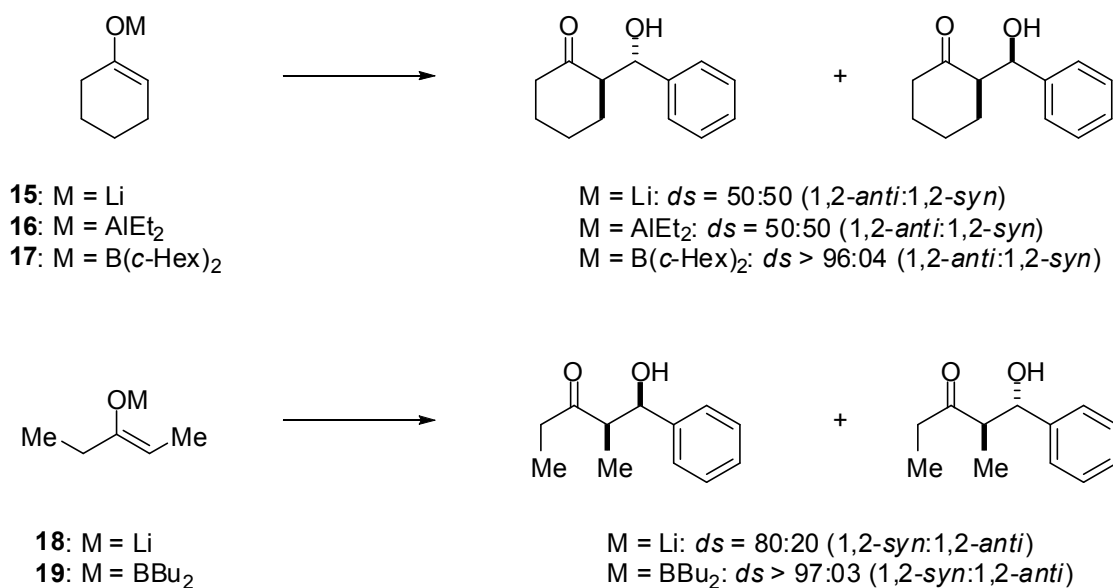
Dentre os enolatos conhecidos, o de boro destaca-se por apresentar estas características: a ligação O-B apresenta comprimento de ligação que varia entre 1,4-1,5 Å,²² enquanto para os demais metais esta ligação é da ordem de 1,9-2,2 Å. Já para a ligação C-B, o comprimento de ligação varia de 1,5-1,6 Å,²³ enquanto para os demais metais esta ligação é da ordem de 2,0-2,2 Å. A importância desses parâmetros geométricos pode ser ilustrada pelo esquema 17.²⁴

²¹ A nomenclatura *syn* e *anti* refere-se à estereoquímica relativa entre centros de uma mesma molécula acíclica conforme proposto por Masamune, ver referência: Masamune, S.; Ali, S. A.; Snitman, D. L.; Garvey, D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 557.

²² Zachariasen, W. H.; *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 385.

²³ a) Groves, D.; Rhine, W.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1553. b) Bartell, L. S.; Carroll, B. L. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3076.

²⁴ Para comprimento da ligação O-M, ver: a) Thomas, J. O.; Tellgren, R.; Almiöf, J. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, 31, 1946. b) Johansson, G. B.; Lindqvist, O. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, 32, 412. c) de With, G.; Harkema, S.; van Hummel, G. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, 32, 1980. Para comprimentos da ligação C-M, ver: d) Vranka, R. G.; Amma, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3121. e) Gerteis, R. L.; Dickerson, R. E.; Brown, T. L. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 872. f) Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 314.



Esquema 17: Influencia do ácido de Lewis nos níveis de seletividade.

O enolato de lítio da cetona **15** levou à obtenção de quantidades equimolares dos adutos de aldol 1,2-*syn* e 1,2-*anti*, o mesmo resultado foi obtido ao utilizar o enolato de alumínio **16**. Já para a reação aldólica mediada por boro (enolato **17**), foram obtidos excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,2-*anti*.

A reação aldólica envolvendo o enolato de lítio da etilcetona **18** levou à formação preferencial do aduto de aldol 1,2-*syn*, embora com seletividades em torno de 80:20. Ao utilizar o enolato de boro **19**, foram obtidos excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,2-*syn*.

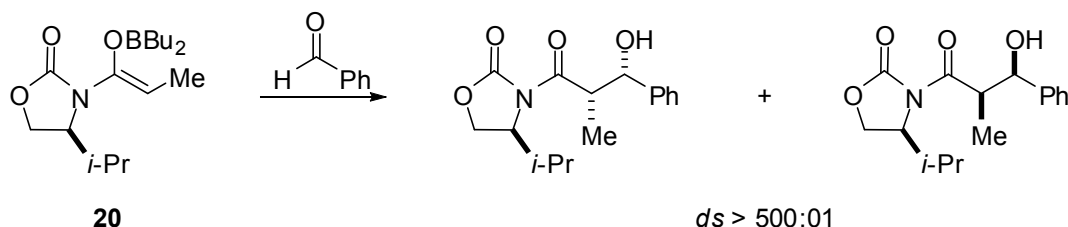
1.4 Indução assimétrica

A IUPAC define indução assimétrica como sendo o termo tradicional para descrever a formação preferencial, em uma reação química, de um enantiômero ou

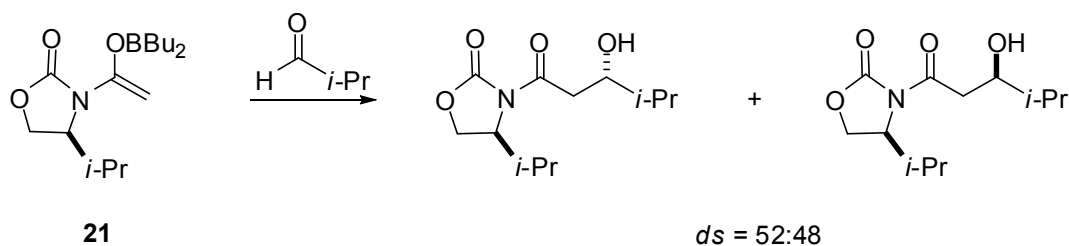
diastereoisômero em relação ao outro como resultado de uma característica quiral presente no substrato, reagente, catalisador ou no ambiente.²⁵

Em geral, a transferência de quiralidade em reações aldólicas, mediadas por enolatos de boro, do tipo propionato é mais eficiente do que em reações aldólicas do tipo acetato (Esquema 18).

Reação aldólica do tipo propionato:



Reação aldólica do tipo acetato:



Esquema 18: Reações aldólicas com auxiliar quiral.

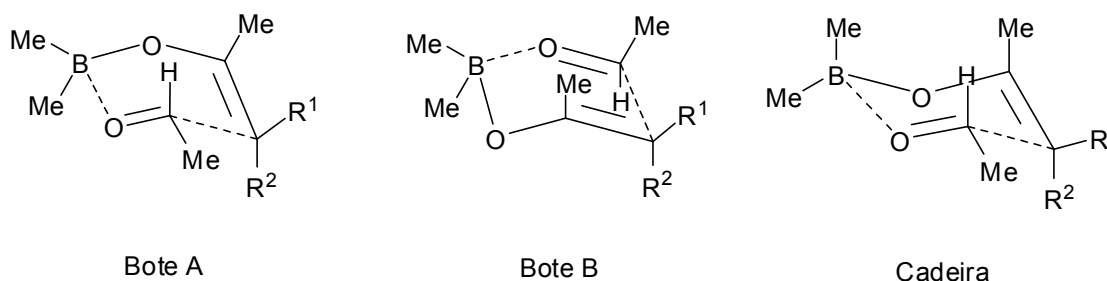
A reação aldólica entre o enolato de boro *Z* **20** leva à formação do aduto de aldol com estereoquímica relativa 1,2-*syn* em diastereosseletividades superiores a 500:01. De maneira oposta, a reação aldólica entre o enolato de boro **21** levou à formação dos adutos de aldol em proporções equimolares. Estes resultados foram racionalizados por Goodman e Paton.²⁶

²⁵ IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.A00483.

²⁶ Goodman, J. M.; Paton, R. S. *Chem. Commun.* **2007**, 2124.

Para o caso de enolatos com configuração *Z*, o estado de transição de menor energia apresenta uma conformação do tipo cadeira, enquanto que para enolatos de boro não substituídos, a conformação mais estável para o estado de transição é do tipo bote (Tabela 3).

Tabela 3: População de Boltzmann para estados de transição competitivos em reações aldólicas.^a



	Bote A	Bote B	Cadeira
Enolato <i>Z</i> ($R^1 = H$, $R^2 = Me$)	3,4%	0,0%	96,6%
Enolato não substituído ($R^1 = H$, $R^2 = H$)	89,7%	8,1%	2,1%

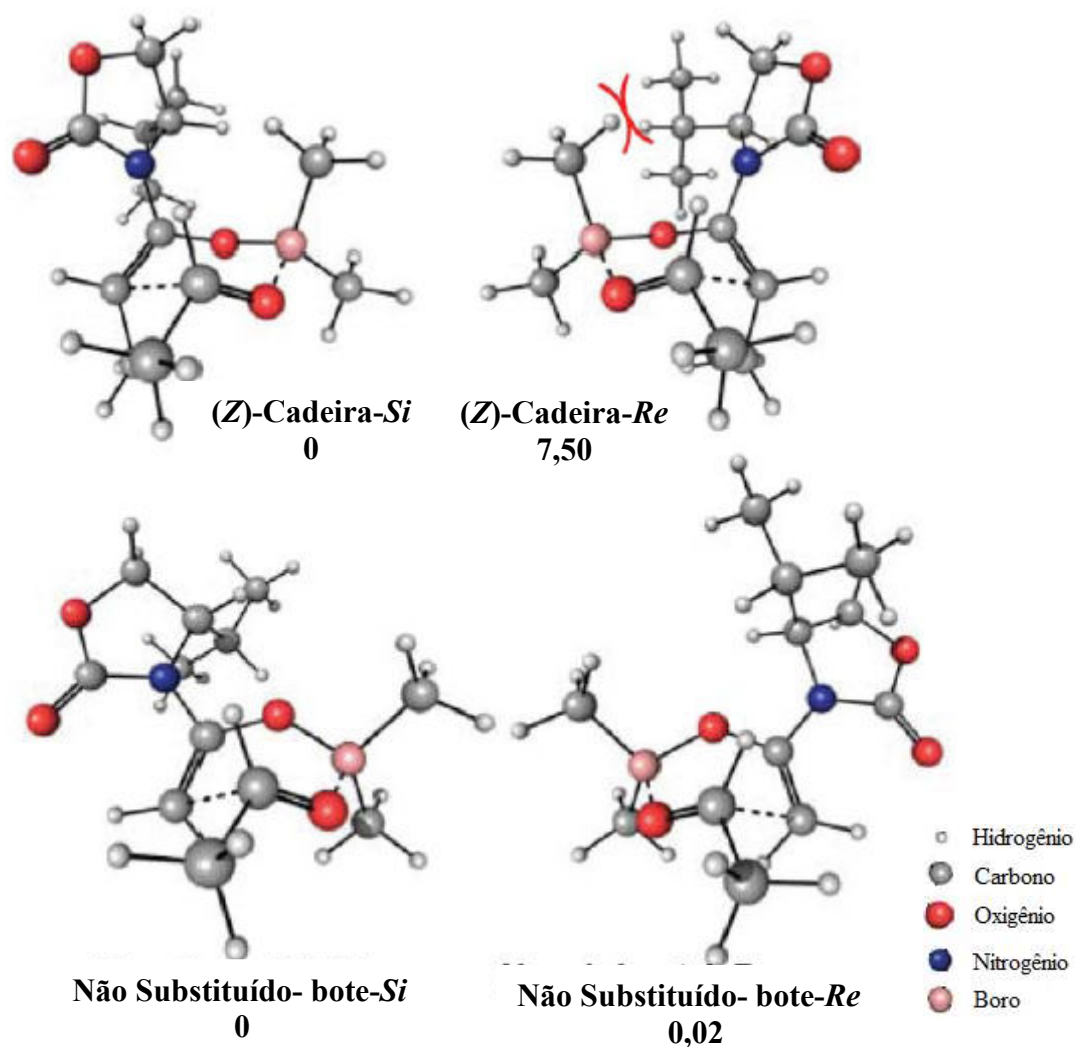
a) calculados na temperatura padrão de reação $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As diastereosseletividades observadas no esquema 18 podem ser justificadas de acordo com as preferências faciais dos respectivos enolatos.

Os estudos realizados por Goodman e Paton mostram que, para enolatos *Z*, o estado de transição com ataque pela face *Re* é desfavorecido frente ao estado de transição com ataque pela face *Si*, uma vez que no estado de transição com ataque pela face *Re* existe uma forte repulsão estérica entre o substituinte do auxiliar quiral e um dos ligantes do boro.

Para os enolatos de boro não substituídos ($R^1 = R^2 = H$), o estado de transição de menor energia é aquele em que a oxazolidinona está numa posição coplanar ao enolato, onde há a minimização dos momentos de dipolo. Entretanto, numa conformação do tipo bote, as interações 1,3-diaxiais são minimizadas de tal maneira que a diferença de energia

entre os estados de transição com ataque pela face *Re* e *Si* são negligenciáveis (Esquema 19).

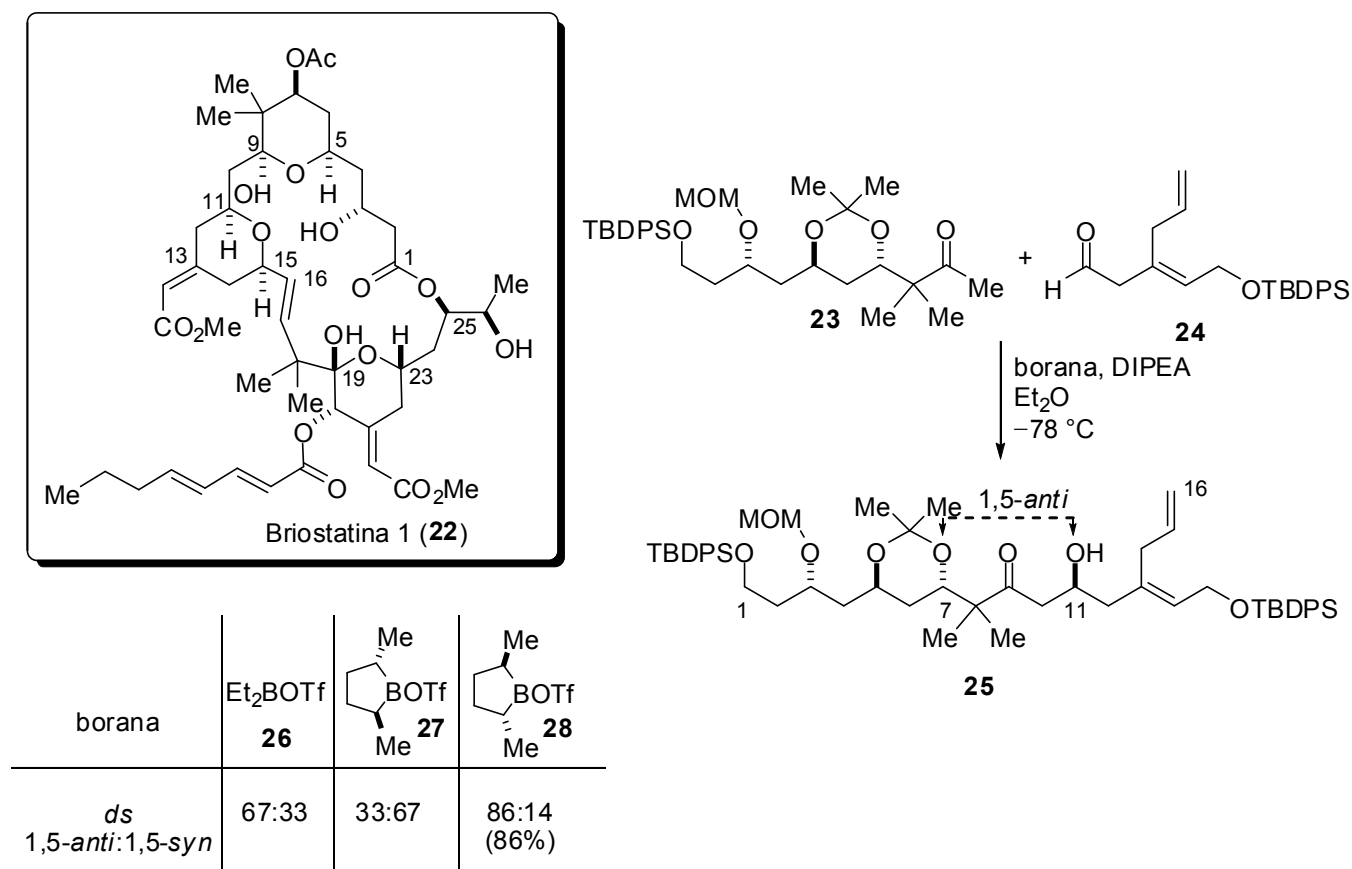


Esquema 19: Estados de transição competitivos (energias expressas em kcal mol⁻¹).

A obtenção de adutos de aldol com níveis de seletividade sinteticamente úteis em reações aldólicas do tipo acetato, particularmente de reações aldólicas envolvendo enolatos de boro de metilcetonas, só foi possível com o desenvolvimento da indução assimétrica remota 1,5, onde a metilcetona possui um substituinte alcóxi na posição β .

1.4.1 Indução assimétrica remota 1,5

A indução assimétrica remota 1,5 foi observada pela primeira vez em 1989 por Masamune e colaboradores, na síntese do fragmento C1-C16 da briostatina 1 (**22**) (Esquema 20).²⁷



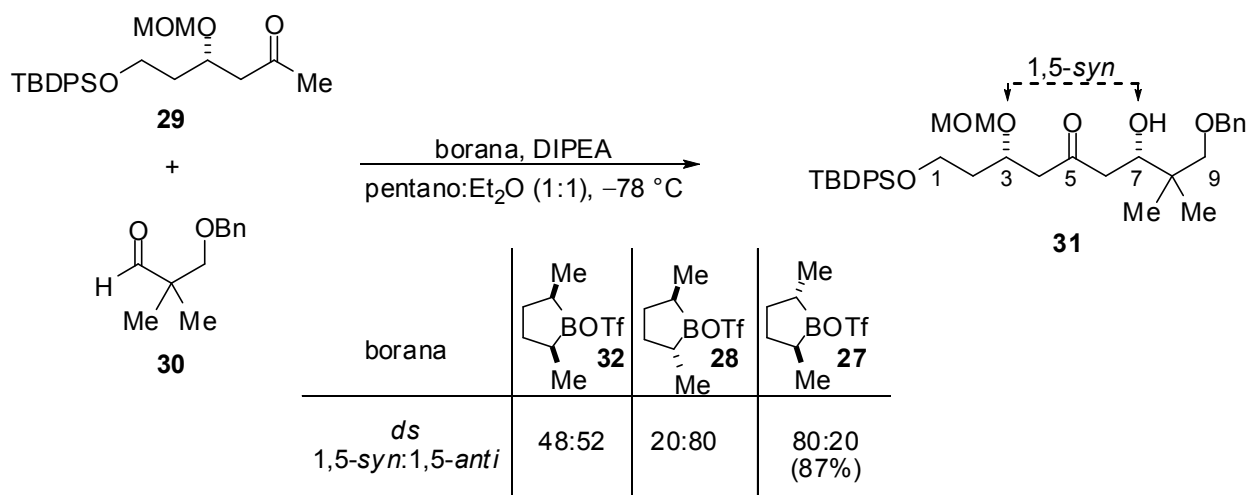
Esquema 20: Estudos de Masamune e colaboradores.

Nestes estudos, os autores observaram que a adição do enolato de boro da metilcetona **23** ao aldeído **24**, forneceu o aduto de aldol **25** com relação 1,5-*anti* entre o centro estereogênico formado e o grupo alcóxi na posição β à carbonila. Esta metodologia

²⁷ Blanchette, M. A.; Malamas, M. S.; Nantz, M. H.; Roberts, J. C.; Somfai, P.; Whritenour, D. C.; Masamune, S.; Kageyama, M.; Tamura, T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2817.

mostrou-se dependente do reagente de boro utilizado. Com a borana aquiral dietiltriflatoborana (**26**), os autores conseguiram uma proporção de 67:33 em favor do diastereoisômero 1,5-*anti*. Entretanto, utilizando o enolato de boro preparado com o reagente de boro quiral **27**, obteve-se uma proporção de 67:33 em favor do diastereoisômero 1,5-*syn*. Com o uso do reagente quiral **28** (enantiomérico a **27**), a diastereosseletividade foi de 86:14 em favor do aduto de aldol 1,5-*anti*. Neste caso, a combinação da seletividade facial da metilcetona **23** com o reagente de boro **28** representa um caso *matched* de dupla diastereosseleção.

Neste mesmo trabalho, Masamune mostrou as dificuldades de se obter bons níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*, ao preparar o fragmento C1-C9 da briostatina 1 (**22**) (Esquema 21).



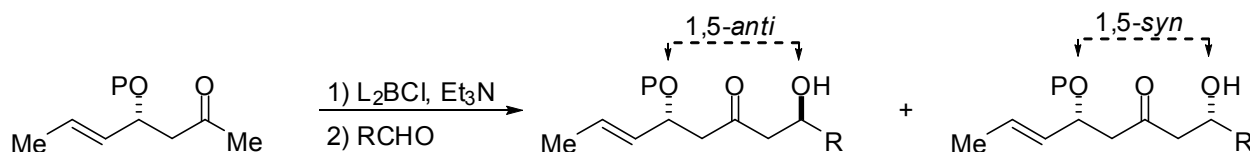
Esquema 21: Síntese do fragmento C1-C9 da briostatina 1 (**22**).

Mais uma vez, esta metodologia mostrou-se dependente da natureza do reagente de boro. Ao utilizar a borana aquiral **32**, os autores obtiveram quantidades equimolares do aduto de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn*. Já com a borana **28**, foram observados níveis de seletividade na ordem de 80:20 em favor do aduto de aldol 1,5-*anti*. Já com a borana **27**, a seletividade foi de 80:20 a favor do aduto de aldol 1,5-*syn*.

Desde então, os grupos de Paterson, Evans e Dias realizaram alguns estudos sobre indução assimétrica 1,5, utilizando β -alcóxi metilcetonas em adição a aldeídos.

Paterson e colaboradores observaram que excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*anti* eram obtidos a partir de metilcetonas com protetores alquílicos. A introdução de um grupo protetor de silício na posição β à carbonila, diminuiu a seletividade, chegando a inverter o senso de indução (Tabela 4).²⁸

Tabela 4: Resultados de Paterson e colaboradores



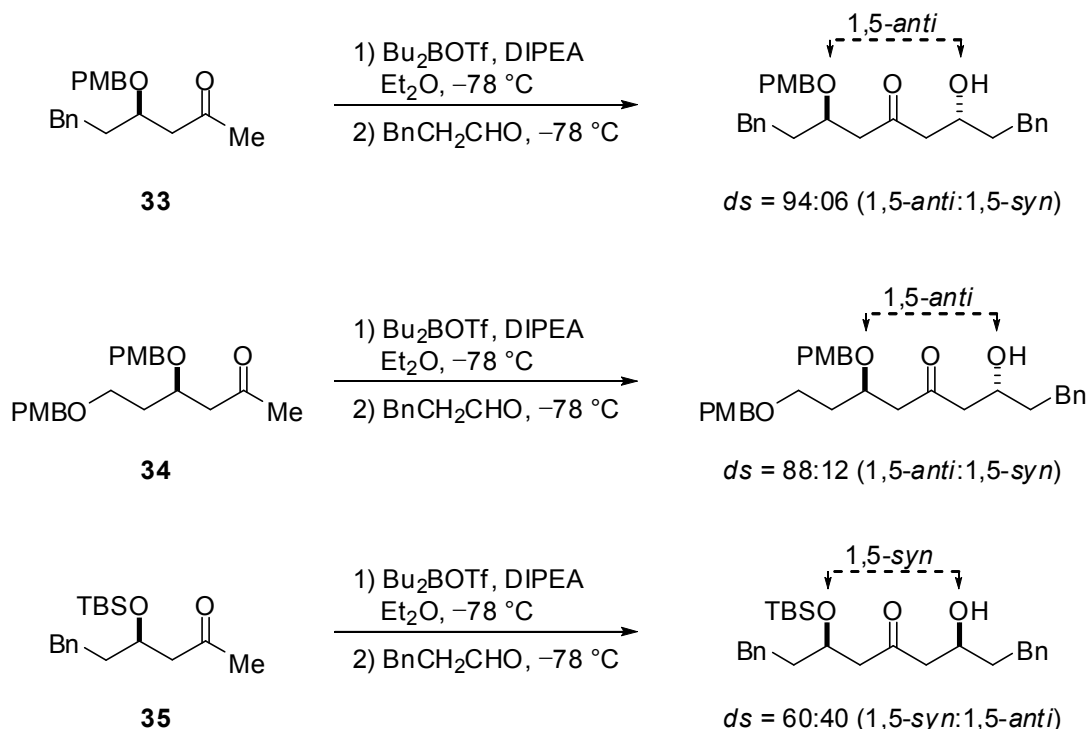
Entrada	P	Aldeído (R)	Reagente de Boro	1,5- <i>anti</i> :1,5- <i>syn</i>	Rend. (%)
1	TBS	<i>i</i> -Pr	(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	42:58	82
2	PMB	Me	(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	93:07	80
3			(-)-Ipc ₂ BCl	95:05	87
4		<i>i</i> -Pr	(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	97:03	79
5		CH ₂ =C(Me)	(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	97:03	82
6		CH=CHMe	(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	98:02	80

Os estudos realizados por Evans e colaboradores também mostram o mesmo senso de indução observado por Paterson.²⁹ Ao realizar o acoplamento aldólico a partir das metilcetonas **33** e **34**, os autores observaram excelentes níveis de seletividade a favor do aduto de aldol 1,5-*anti*. Ao utilizar a metilcetona **35**, com protetor de silício, os autores

²⁸ a) Paterson, I.; Oballa, R. M.; Norcross, R. D. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8581. b) Paterson, I.; Gibson, K. R.; Oballa, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8585.

²⁹ a) Evans, D. A.; Coleman, P. J.; Côté, B. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 788. b) Evans, D. A.; Côté, B.; Coleman, P. J.; Connell, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10893.

observaram uma seletividade de 60:40; no entanto, a favor do aduto de aldol 1,5-*syn* (Esquema 22).

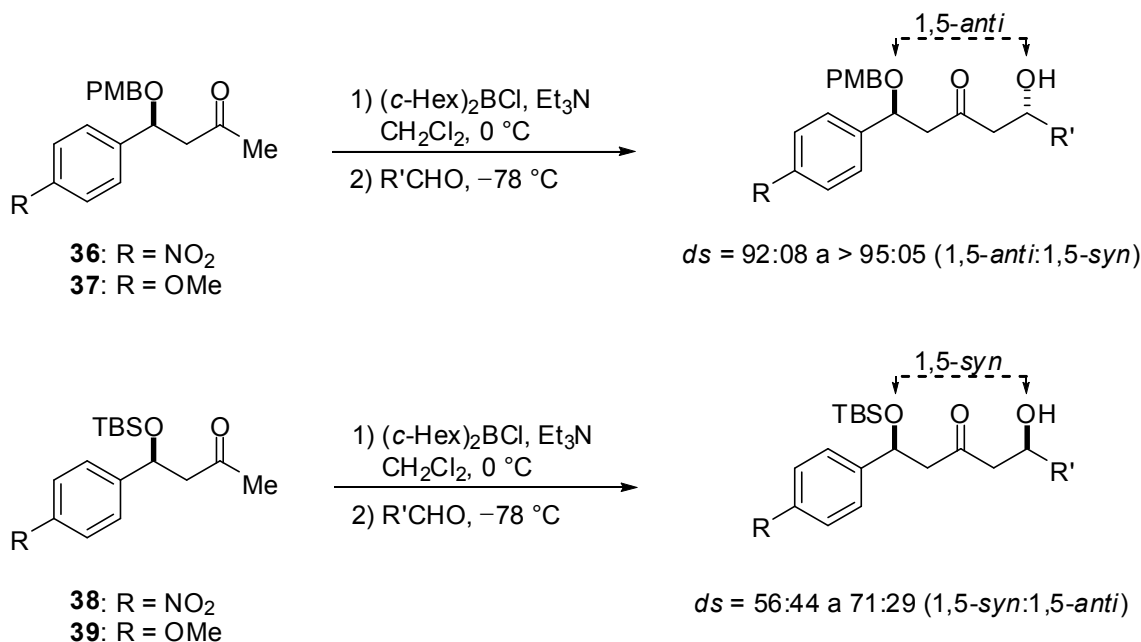


Esquema 22: Resultados de Evans e colaboradores.

Os resultados combinados de Paterson e Evans sugerem que exista uma influência estereoeletrônica do grupo protetor governando a indução assimétrica remota 1,5 com enolatos de boro de metilcetonas.

Mais recentemente, Dias e colaboradores demonstraram que a natureza eletrônica de substituintes alquílicos aromáticos é negligente nos níveis de seletividade observados (Esquema 23).³⁰

³⁰ a) Dias, L. C.; Marchi, A. A.; Ferreira, M. A. B.; Aguilar, A. M. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4869. b) Dias, L. C.; Marchi, A. A.; Ferreira, M. A. B.; Aguilar, A. M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6299.



Esquema 23: Resultados de Dias e colaboradores.

As reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro das metilcetonas **36** (P = PMB, R = NO₂) e **37** (P = PMB, R = OMe) forneceram os adutos de aldol com excelentes níveis de seletividade em favor do isômero 1,5-*anti*. Já as reações aldólicas a partir dos enolatos de boro das metilcetonas **38** (P = TBS, R = NO₂) e **39** (P = TBS, R = OMe) levaram à formação de adutos de aldol com seletividade em torno de 65:35 a favor do isômero 1,5-*syn*. Estes resultados corroboram com os estudos sistemáticos realizados por Paterson e Evans.

Dias, Panek e Sinha demonstraram a necessidade da presença de pelo menos uma relação 1,2-*anti* em enolatos de boro de α-metil-β-alcóxi-γ-metilmethylcetonas para que sejam obtidos excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*anti* (Esquema 24).^{31,32}

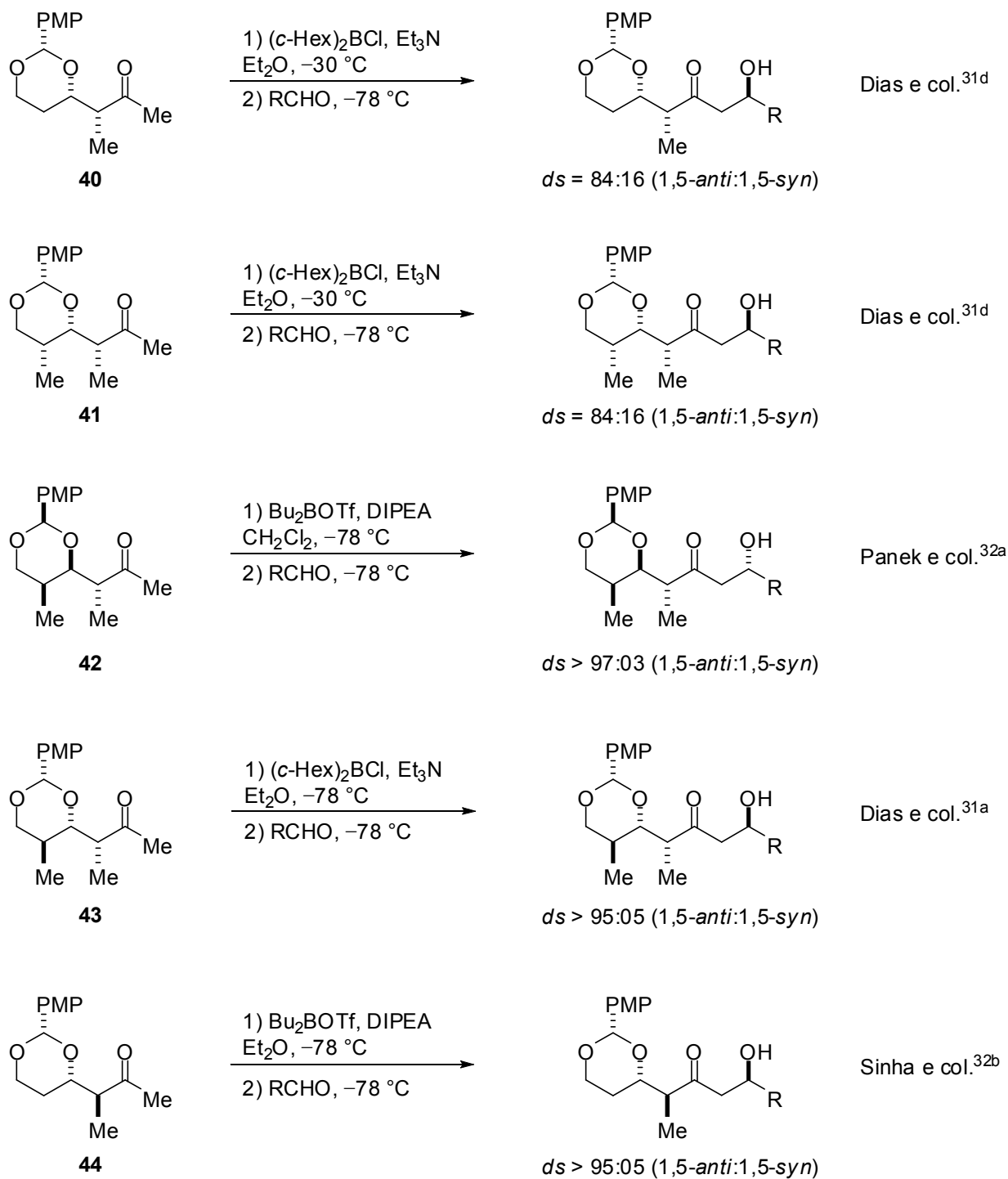
³¹ a) Dias, L. C.; Sousa, M. A.; Zukerman-Schpector, J.; Bau, R. Z. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4325. b) Dias, L. C.; Aguilar, A. M.; Salles Jr, A. G.; Steil, L. J.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10461. c) Dias, L. C.; Aguilar, A. M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4629. d) Dias, L. C.; Pinheiro, S. M.; Oliveira, V. M.; Ferreira, M.

Como pode ser observado, as reações aldólicas entre os enolatos de boro das metilcetonas **40** e **41**, que apresentam apenas relações 1,2-*syn*, levaram à formação de adutos de aldol com boas seletividades em favor do isômero 1,5-*anti*. Já as reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro **42**, **43** e **44**, que apresentam uma relação 1,2-*anti*, conduziram à formação de adutos de aldol em excelentes níveis de seletividade em favor do isômero 1,5-*anti*.

Além disto, Dias demonstrou que a indução assimétrica remota 1.5-*anti* é dominante frente à indução assimétrica remota 1,4-*syn*, mesmo o substituinte em β sendo um centro mais remoto em relação ao centro criado na reação aldólica.

A. B.; Tormena, C. F.; Aguilar, A. M.; Zukerman-Schpector, J.; Tiekink, E. R. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8714.

³² a) Arefolov, A.; Panek, J. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2397. b) Das, S.; Abraham, S.; Sinha, S. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2273.



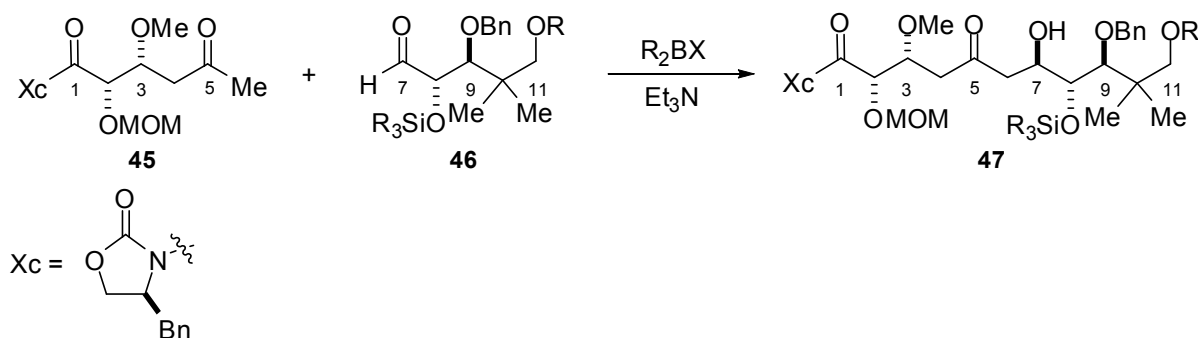
Esquema 24: Relação 1,2-*anti* e indução assimétrica 1,5-*anti*.

A metodologia de indução assimétrica remota 1,5-*anti*, estudada sistematicamente pelos grupos de Paterson,²⁸ Evans²⁹ e Dias,^{30,31} tem sido aplicada na síntese total de

diversos policetídeos naturais incluindo: roxaticina,³³ brasilinolídeo,³⁴ pelorusideo A,³⁵ dolabelideo D,³⁶ oasomicina A,³⁷ dentre outros.

Em 2009, o grupo do professor Evans publicou a síntese total do (+)-pelorusideo A.³⁸ Nesta abordagem sintética, os autores utilizaram por duas vezes a indução remota 1,5-*anti* em reações de adição aldólica mediadas por enolatos de boro de metilcetonas (Tabela 5 e Esquema 25).

Tabela 5: Estudos visando a síntese do fragmento C1-C11 do pelorusideo A.



R_2BX	R_3Si	R	<i>ds</i> (1,5- <i>anti</i> :1,5- <i>syn</i>)
(<i>c</i> -Hex) ₂ BCl	TBS	BOM	29:71
9-BBNOTf	TBS	BOM	95:05
9-BBNOTf	TES	BOM	91:09
9-BBNOTf	TBS	TES	98:02 (81%)

³³ a) Paterson, I.; Collet, L. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1187. b) Evans, D. A.; Connell, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10899.

³⁴ Paterson, I.; Mühlthau, F. A.; Cordier, C. J.; Housden, M. P.; Burton, P. M.; Loiseleur, O. *Org. Lett.* **2009**, 11, 353.

³⁵ Paterson, I.; Di Francesco, M. E.; Kuhn, T. *Org. Lett.* **2003**, 5, 599.

³⁶ Park, P. K.; O'Malley, S. J.; Schmidt, D. R.; Leighton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2796.

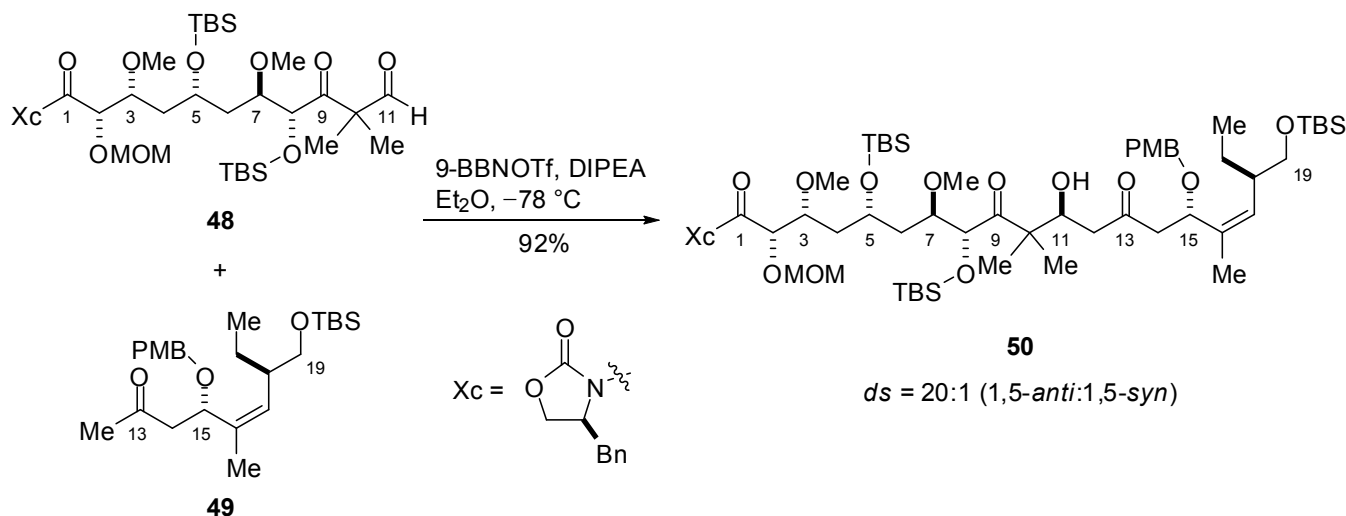
³⁷ Evans, D. A.; Nagorny, P.; McRae, K. J.; Sonntag, L.-S.; Reynolds, D. J.; Vounatsos, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 545.

³⁸ Evans, D. A.; Welch, D. E.; Speed, A. W. H.; Moniz, G. A.; Reichelt, A.; Ho, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3840.

Na síntese do fragmento C1-C11, os autores obtiveram um resultado muito curioso: a diastereosseletividade mostrou-se dependente do substituinte alquílico do reagente de boro empregado. Para $(c\text{-Hex})_2\text{BCl}$, a seletividade foi de 71:29 em favor do diastereoisômero 1,5-*syn*, contrariando o senso de indução esperado para éteres alquílicos na posição β em relação à carbonila da metilcetona. Observou-se que a seletividade desta reação é dependente do grupo protetor em C8: há uma diminuição da seletividade quando se utiliza um éter de silício com volume menor.

O grupo protetor em C11 também exerce influência na diastereosseletividade da reação. As melhores condições foram encontradas na reação aldólica entre o enolato de boro da metilcetona **45** e o aldeído **46** ($\text{R}_3\text{Si} = \text{TBS}$, $\text{R} = \text{TES}$) utilizando 9-BBNOTf e Et_3N .

A adição aldólica entre o aldeído **48** e o enolato de boro da metilcetona **49** merece atenção (Esquema 25).

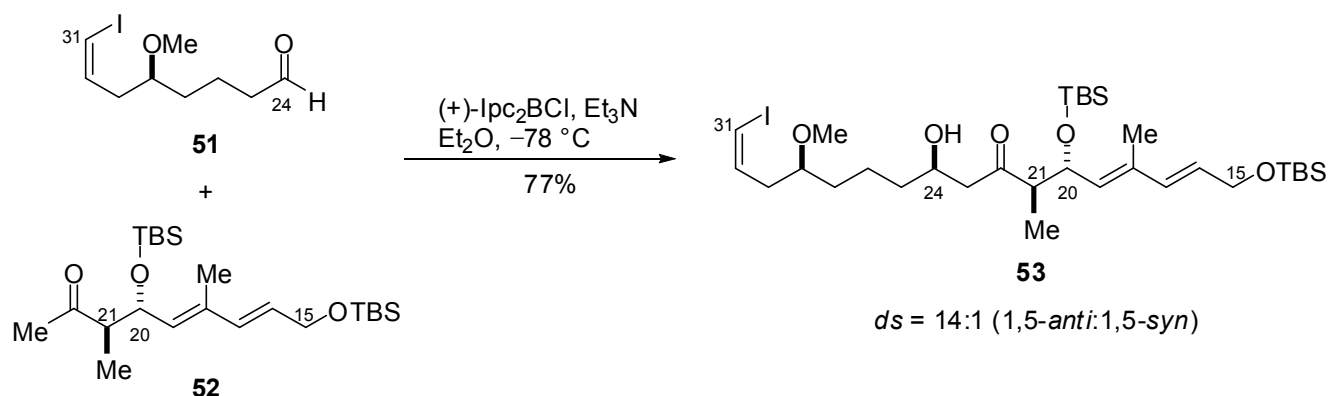


Esquema 25: Síntese do fragmento C1-C19 do (+)-pelorusideo A.

Esta reação procede em excelente rendimento e diastereosseletividade (92%, $ds = 20:1$); todavia, o sucesso da mesma é fortemente dependente da natureza do substituinte em C9. Quando o carbono C9 apresenta hibridização sp^3 , não se observa a

formação de produto. Acredita-se que a reatividade seja reforçada em **48** pela diminuição do volume (C9 apresenta hibridização sp^2) frente a um aldeído com carbono de geometria sp^3 em C9.

Em 2009, Menche e colaboradores apresentaram a primeira síntese total da etnangien.³⁹ Nestes estudos, os autores utilizaram a indução 1,5-*anti* em uma das etapas da síntese (Esquema 26).



Esquema 26: Síntese do fragmento C15-C31 da etnangien.

A reação de adição aldólica entre o aldeído **51** e o enolato de boro da metilcetona **52** forneceu o aduto de aldol **53** com bom rendimento e excelente diastereosseletividade (77%, *ds* = 14:1). Nesta reação, o centro em C24 foi instalado utilizando-se a borana quiral (+)-Ipc₂BCl. A utilização de um reagente quiral se mostra necessário neste caso, uma vez que reações aldólicas utilizando éteres de silício na posição β à carbonila apresentam um baixo senso de indução em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*.

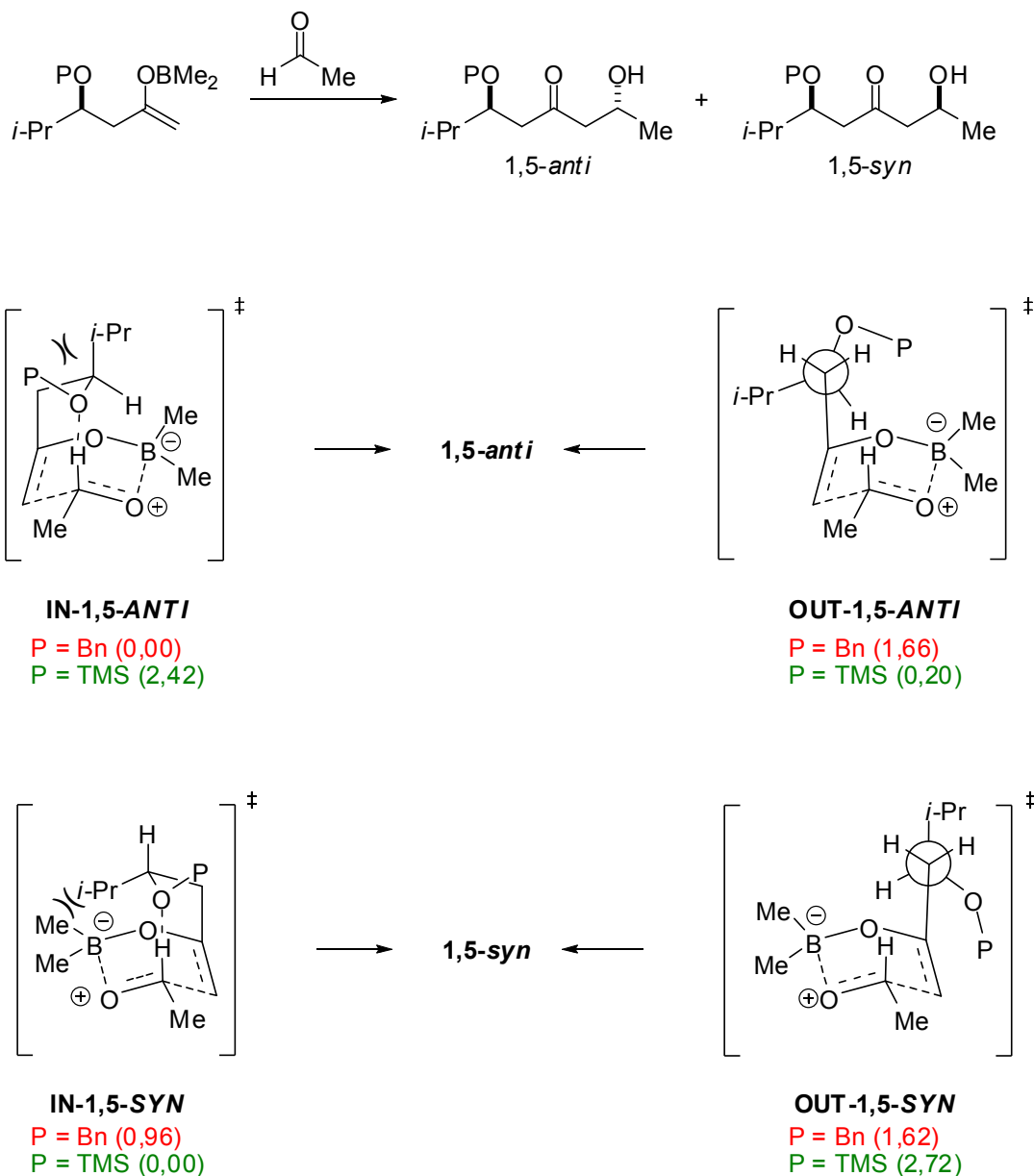
Os estados de transição que conduzem à formação dos adutos de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn* em reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas e aldeídos foram estudados por Paton e Goodman.⁴⁰

³⁹ a) Li, P.; Li, J.; Arikan, F.; Ahlbrecht, W.; Dieckmann, M.; Menche, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11678. b) Li, P.; Li, J.; Arikan, F.; Ahlbrecht, W.; Dieckmann, M.; Menche, D. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2429.

Os autores mostram que a reação aldólica entre enolatos de boro de β -alcóxi metilcetonas e aldeídos passa por um estado de transição cíclico de seis membros, com preferência pela conformação bote, uma vez que nesta conformação as interações 1,3-diaxiais são minimizadas entre um dos ligantes da borana e os substituintes do anel.²⁶

Além disto, Paton e Goodman afirmam que para cada aduto de aldol (1,5-*anti* e 1,5-*syn*) existem duas possibilidades de estado de transição. Na primeira delas, o estado de transição do tipo “**OUT**”, o substituinte β -alcóxi do enolato está voltado para fora do anel de seis membros. Para a segunda possibilidade, o estado de transição do tipo “**IN**”, o grupo β -alcóxi do enolato de boro está voltado para dentro do anel de seis membros e participa de uma ligação de hidrogênio com o grupo C-H formil do aldeído, levando à estabilização do estado de transição “**IN**” frente à “**OUT**” (Esquema 27).

⁴⁰ a) Paton, R. S.; Goodman, J. M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4299. b) Paton, R. S.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1253.



Esquema 27: Estados de transição 1,5-*anti* e 1,5-*syn*.

Para protetores alquílicos, os caminhos reacionais que levam à formação dos adutos de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn* passam pelos estados de transição **IN-1,5-ANTI** e **IN-1,5-SYN**. A preferência pelo estado de transição **IN-1,5-ANTI** se deve à diminuição das repulsões entre o substituinte alquílico na posição β e um dos ligantes da borana.

Por outro lado, ao utilizar éteres de silício na posição β , o estado de transição **IN-1,5-ANTI** deixa de ser o de menor energia. Observou-se, para este caso, que o estado de transição de menor energia é o estado de transição **IN-1,5-SYN**, onde se tem minimização das repulsões estéricas entre o grupo protetor e o substituinte alquílico na posição β à carbonila.

Neste caso, esta interação seria de maior energia do que as repulsões entre o substituinte alquílico na posição β e um dos ligantes da borana. Desta forma, os cálculos apresentam apenas uma pequena preferência energética para o estado de transição **IN-1,5-SYN** frente à **OUT-1,5-ANTI**, e, como resultado, tem-se um baixo nível de seletividade para estas reações aldólicas.

Além disso, é frequentemente associado à menor basicidade do oxigênio em éteres de silício frente a éteres alquílicos, a redução na possibilidade de ligação de hidrogênio, o que levaria a uma menor preferência nas estruturas do tipo “**IN**” nos estados de transição com éteres de silício na posição β .⁴¹

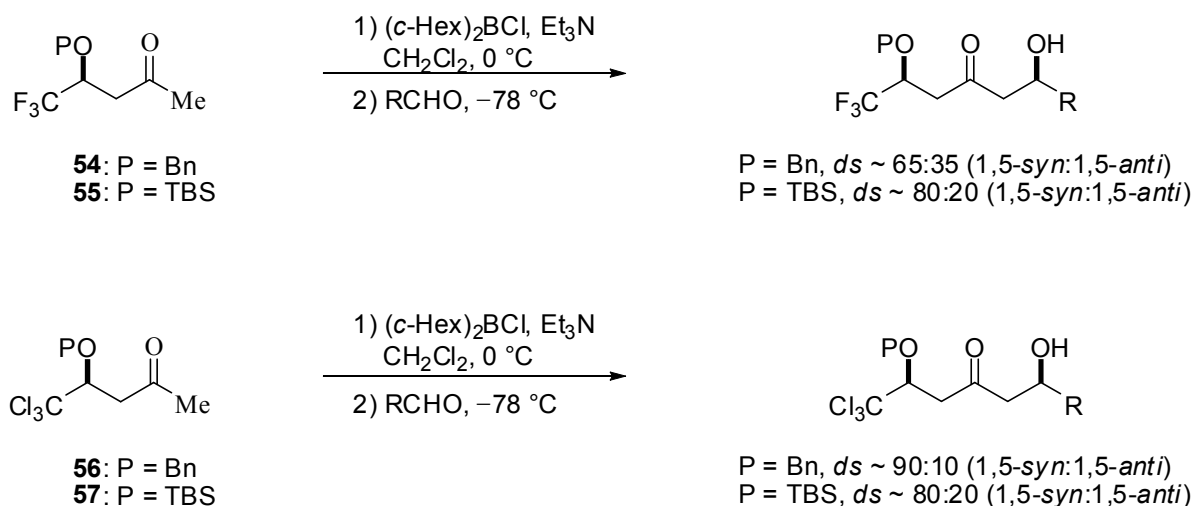
Entretanto, Dias e colaboradores demonstraram que é possível a existência de ligações de hidrogênio em éteres de silício, com a mesma magnitude de éteres alquílicos. Observou-se que as ligações de hidrogênio não estão associadas apenas à basicidade do oxigênio doador, mas que fatores como a energia, simetria e hibridização dos pares de elétrons não ligantes contribuem na magnitude das ligações de hidrogênio.⁴²

Como demonstrado nos estudos teóricos de Paton e Goodman, além de inúmeras abordagens metodológicas de Paterson, Evans e Dias, sem mencionar as dezenas de sínteses totais, o senso de indução nas reações aldólicas entre enolatos de boro de β -alcóxi metilcetonas e aldeídos favorece o diastereoisômero 1,5-*anti*.

⁴¹ a) Shambayati, S.; Blake, J. F.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697. b) Beckmann, J.; Grabowsky, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2011.

⁴² Dias, L. C.; Ferreira, M. A. B.; Tormena, C. F. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 232.

No entanto, Dias e colaboradores demonstraram que é possível obter bons níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn* a partir de β -trialometilmetilcetonas (Esquema 28).³⁰



Esquema 28: Resultados de Dias e colaboradores.

A indução assimétrica remota 1,5-*syn* ocorreu independentemente da natureza estereoeletrônica do grupo protetor β -alcóxi, diferente dos dados encontrados na literatura que mostram uma estreita relação entre a natureza do grupo β -alcóxi e o senso de indução 1,5 para reações aldólicas entre enolatos de boro de β -alcoximetilcetonas e aldeídos.

Os resultados obtidos sugerem que não somente a eletronegatividade dos átomos de halogênio deva ser o fator responsável pela estereoindução 1,5-*syn* observada, mas estes resultados devem ser atribuídos à atuação conjunta de uma série de efeitos, de caráter estéreo e eletrônico dos grupos presentes no substituinte alquílico em β da metilcetona bem como do grupo protetor do oxigênio na posição β .

2. Objetivos

Procurando entender o efeito do substituinte na posição β em reações aldólicas entre os enolatos de boro das metilcetonas **54-57** e aldeídos (Esquema 28), decidimos investigar a influência de grupos alquílicos em β com volumes variados (Me, *t*-Bu, Ph₃C) em combinação com diferentes grupos protetores no oxigênio em β (P = TBS, PMB, Tr e TPS) **58-65** (Figura 1).

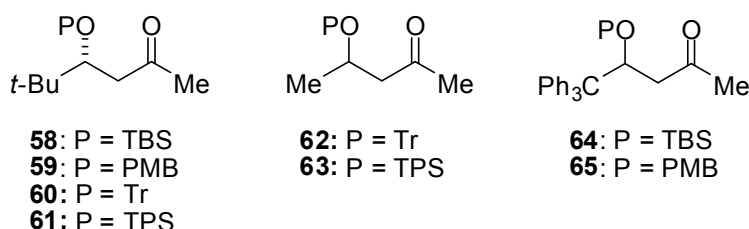
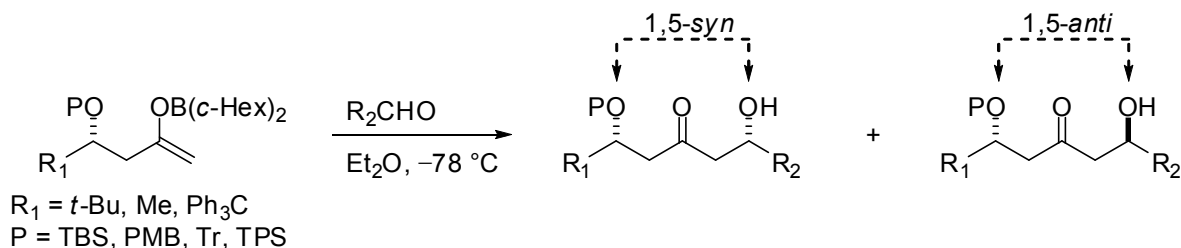


Figura 1: Metilcetonas a serem estudadas.

Com estas metilcetonas, realizamos os estudos das reações aldólicas com diferentes aldeídos aquirais. Assim, pretendíamos compreender a influência dos fatores estéreo e eletrônicos que governam a indução remota 1,5 entre enolatos de boro de metilcetonas e aldeídos (Esquema 29).

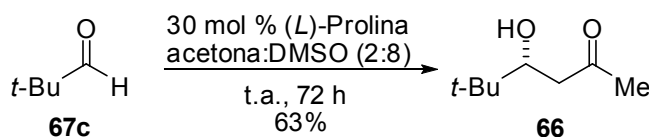


Esquema 29: Acoplamentos aldólicos com diferentes metilcetonas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Preparação das metilcetonas **58** e **59**

A preparação das metilcetonas **58** (P = TBS, R = *t*-Bu) e **59** (P = PMB, R = *t*-Bu) teve início com a preparação da β -hidroxicetona **66**. A reação aldólica entre acetona e pivalaldeído (**67c**), mediada por *L*-Prolina, forneceu a hidroxicetona **66** em 63% de rendimento (Esquema 30).⁴³



Esquema 30: Preparação da β -hidroxicetona **66**.

A utilização de *L*-prolina é, seguramente, uma das maneiras mais eficientes de gerar compostos β -hidroxicarbonílicos com elevados excessos diastereo- e enantioméricos.⁴⁴

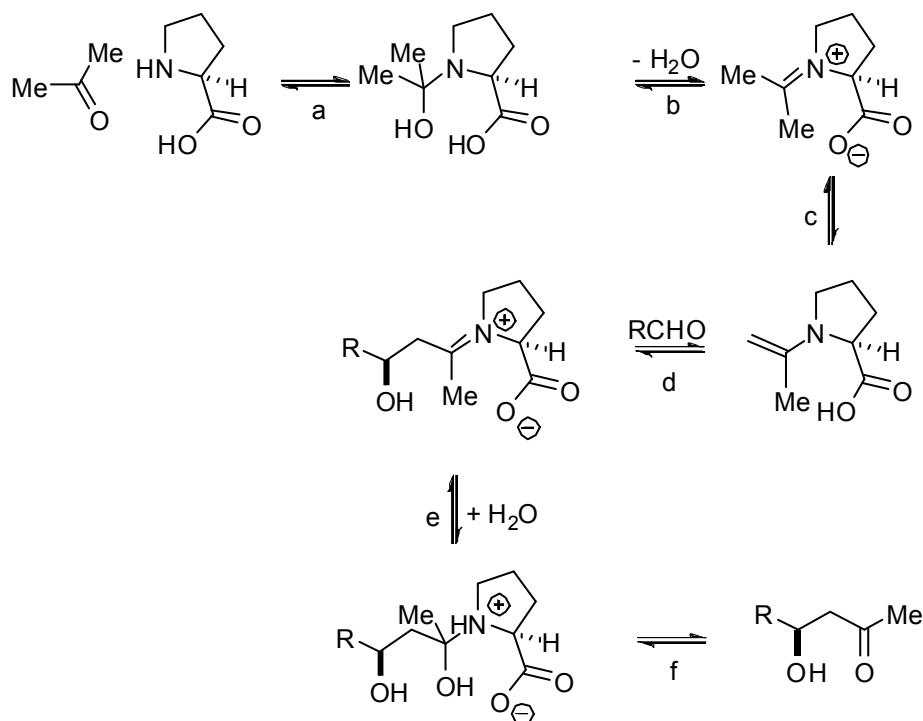
Existem várias razões para a prolina ter-se tornado um importante catalisador assimétrico. A prolina é uma molécula quiral, abundante, barata, não tóxica e disponível em ambas as formas enantioméricas. Ainda, as reações mediadas por prolina não exigem condições inertes e são realizadas a temperatura ambiente. Além disso, a prolina é bifuncional, com uma porção carboxílica e outra amina. Estes dois grupos funcionais, além de atuarem como ácido e base, também podem facilitar transformações químicas concertadas, semelhantes à catálise enzimática.

⁴³ a) List, B. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5573. b) List, B.; Pojarliev, P.; Castello, C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 573. c) List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F., III *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395.

⁴⁴ Amarante, G. W.; Coelho, F. *Quim. Nova* **2009**, 32, 469.

A prolina é um aminoácido cíclico derivado da pirrolidina e, como consequência, apresenta valor de pKa de sua porção amina superior frente aos valores de pKa para aminoácidos de aminas primárias.

A proposta de um mecanismo para reações aldólicas diretas, mediada por *L*-prolina, é apresentada no Esquema 31.



Esquema 31: Proposta de mecanismo para a reação aldólica envolvendo a prolina.

Acredita-se que esta reação ocorra por um mecanismo via formação de enamina.⁴⁵ A prolina fornece o grupo amina nucleofílico e um cocatalisador ácido/base na forma do carboxilato. Este cocatalisador pode facilitar cada passo do mecanismo: o ataque nucleofílico do grupo amina (a), a desidratação do intermediário amino-carbinol (b), a desprotonação do íon imínio (c), a etapa de formação da ligação carbono-carbono (d), e

⁴⁵ a) Rankin, K. N.; Gauld, J. W.; Boyd, R. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5155. b) Bahmanyar, S.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12911. c) Bahmanyar, S.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11273.

ambas as etapas de hidrólise do intermediário aldol-imínio (e, f). A seletividade enantiofacial pode ser explicada pelo estado de transição **TS7** (Figura 2).

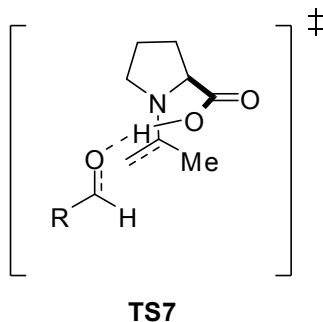
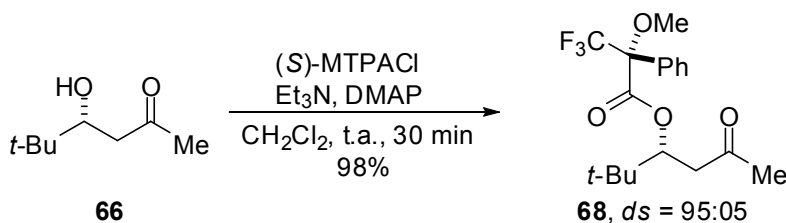


Figura 2: Estado de transição.

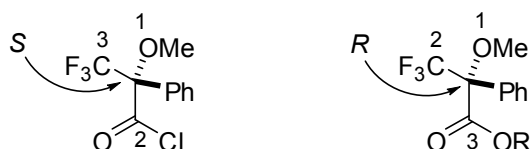
O excesso enantiomérico da reação foi determinado a partir da derivatização de **66** ao correspondente éster de Mosher **68**, já que o excesso diastereoisomérico do éster **68** reflete a enantiosseletividade na reação.⁴⁶ Sendo assim, o tratamento do álcool **66** com (*S*)-MTPACl, DMAP e Et₃N forneceu o éster **68** em 98% de rendimento (Esquema 32). A proporção foi determinada por análise de RMN de ¹H da mistura, onde se observou uma razão diastereoisomérica de 95:05. Desta forma, a hidroxiketona **66** foi preparada com excesso enantiomérico de 90%.



Esquema 32: Determinação do excesso enantiomérico.

⁴⁶ a) Dale, J. A.; Mosher, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512. b) Sullivan, G. R.; Dale, J. A.; Mosher, H. S. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2143.

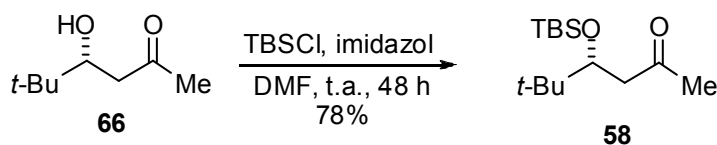
Uma observação interessante sobre o reagente de Mosher é que o cloreto com configuração absoluta *S* leva à formação de um éster com configuração absoluta *R*. Isto se deve apenas à aplicação da nomenclatura estabelecida pelas regras de precedência de Cahn, Ingold e Prelog (Esquema 33).⁴⁷



Esquema 33: Configuração absoluta do cloreto e éster de Mosher.

A configuração absoluta do composto **66** foi confirmada por comparação com dados presentes na literatura ($[\alpha]_D^{20} +77,0$ ($c = 0,38$; CHCl_3); lit.⁴⁸ $[\alpha]_D^{18} +76,0$ ($c = 0,38$; CHCl_3)).

A proteção da hidroxila de **66**, utilizando TBSCl na presença de imidazol levou à formação da metilcetona **58** em 78% de rendimento (Esquema 34).⁴⁹



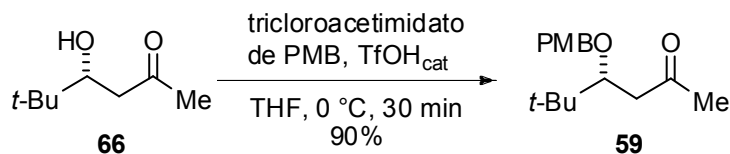
Esquema 34: Preparação da metilcetona **58**.

A proteção da hidroxila de **66**, utilizando 2,2,2-tricloroacetimidato de PMB na presença de ácido triflico levou à formação da metilcetona **59** em 90% de rendimento (Esquema 35).⁵⁰

⁴⁷ Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, 5, 385.

⁴⁸ Tang, Z.; Yang, Z.-H.; Chen, X.-H.; Cun, L.-F.; Mi, A.-Q.; Jiang, Y.-Z.; Gong, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9285.

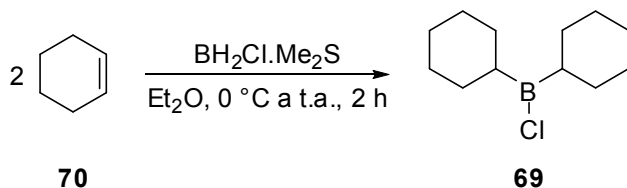
⁴⁹ Zou, B.; Wei, J.; Cai, G.; Ma.; D. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3503.



Esquema 35: Preparação da metilcetona **59**.

3.2. Reações aldólicas entre enolatos de boro das metilcetonas **58** e **59** e aldeídos aquirais

As reações aldólicas foram realizadas utilizando condições empregadas neste grupo de pesquisas, envolvendo o uso de dicicloexilcloroborana, (*c*-Hex)₂BCl (**69**), como ácido de Lewis e Et₃N como base.^{31d} O reagente de boro **69** foi preparado a partir da hidroboração do cicloexeno (**70**) com o complexo monocloroborana-dimetilsulfeto e posterior destilação a vácuo (Esquema 36).⁵¹



Esquema 36: Preparação da (*c*-Hex)₂BCl.

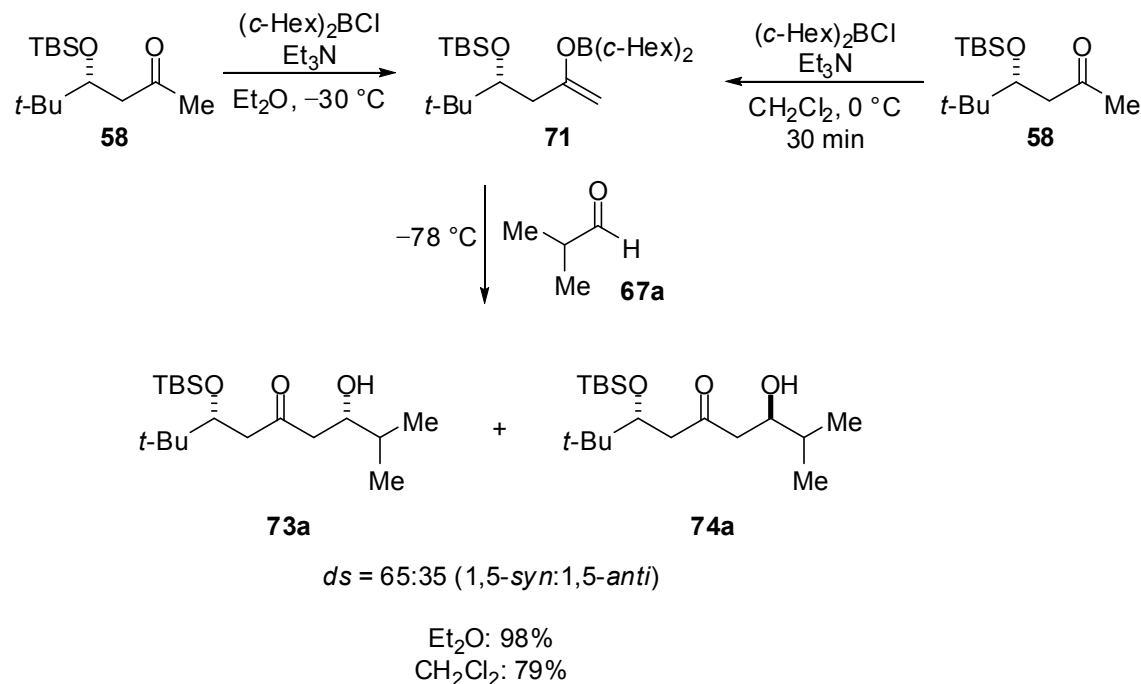
Inicialmente, estudou-se a influência do solvente no curso da reação aldólica. Sendo assim, a metilcetona **58** (P = TBS, R = *t*-Bu) foi submetida a duas diferentes condições de enolização.

⁵⁰ a) Doi, T.; Numajiri, Y.; Munakata, A.; Takahashi, T. *Org. Lett.* **2006**, 8, 531. b) 2,2,2-tricloroacetimidato de PMB foi preparado segundo: Walkup, R. D.; Kahl, J. D.; Kane, R. R. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9113.

⁵¹ Brown, H. C.; Ravindran, N.; Kulkarni, S. U. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2417.

Na primeira delas, preparou-se uma solução $0,037 \text{ mol L}^{-1}$ do enolato de boro **71** em Et_2O a -30°C . Imediatamente após a adição de Et_3N , o meio reacional foi resfriado a -78°C e adicionou-se isobutiraldeído (**67a**). Observou-se por análise de cromatografia em camada delgada que, após 1 hora, todo o material de partida havia sido consumido. Após purificação por cromatografia em coluna de sílica *flash*, os adutos de aldol foram obtidos em 98% de rendimento e diastereosseletividade de 65:35 em favor do isômero 1,5-*syn* (Esquema 37).

Na segunda condição, preparou-se uma solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ do enolato de boro **71** em CH_2Cl_2 a 0°C . O meio reacional permaneceu nestas condições por 30 minutos e, a -78°C , adicionou-se isobutiraldeído (**67a**). Observou-se por análise de cromatografia em camada delgada que, após 2 horas e meia, todo o material de partida havia sido consumido. Após purificação por cromatografia em sílica *flash*, os adutos de aldol foram obtidos em 79% de rendimento e diastereosseletividade de 65:35 em favor do isômero 1,5-*syn* (Esquema 37).

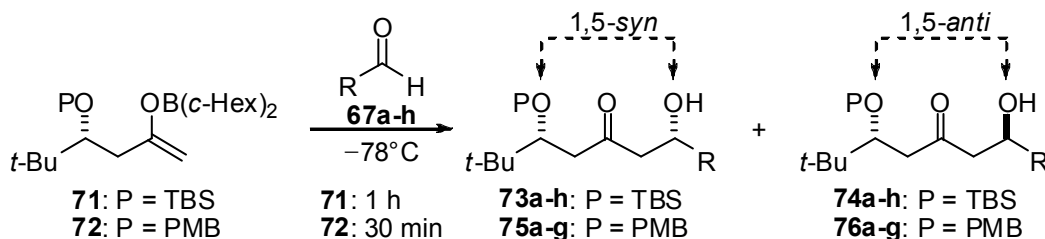


Esquema 37: Otimização das condições reacionais.

A partir destes resultados, adotou-se a metodologia empregando Et₂O como solvente, uma vez que o rendimento foi superior frente à reação realizada em CH₂Cl₂, além do menor tempo reacional.

Além disto, o cloridrato de trietilamina, Et₃N.HCl, formado no processo de enolização é insolúvel em Et₂O e, desta forma, a precipitação deste sal torna-se um método de detecção da formação do enolato.

Sendo assim, investigou-se as reações aldólicas entre os enolatos de boro **71** e **72** e os aldeídos **67a-h** (Tabela 6).

Tabela 6: Reações aldólicas entre os enolatos **71** e **72** e os aldeídos **67a-h**

Ent.	Enolato (P)	Aldeído (R) ^a	<i>ds</i> (1,5- <i>syn</i> :1,5- <i>anti</i>) ^b	Rendimento (%) ^c
1	TBS (71)		65:35	98
2 ^d	TBS (71)	<i>i</i> -Pr, 67a	65:35	79
3	PMB (72)		80:20	91
4	TBS (71)	Et, 67b	74:26	92
5	PMB (72)		82:18	85
6	TBS (71)	<i>t</i> -Bu, 67c	66:34	98
7	PMB (72)		78:22	80
8	TBS (71)	CH ₂ =C(Me), 67d	72:28	86
9	PMB (72)		81:19	86
10	TBS (71)	Ph, 67e	68:32	71
11	PMB (72)		83:17	95
12	TBS (71)	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ , 67f	62:38	90
13	PMB (72)		75:25	85
14	TBS (71)	<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄ , 67g	68:32	86
15	PMB (72)		79:21	86
16	TBS (71)	PhCH ₂ CH ₂ , 67h	65:35	88

a) Os aldeídos líquidos foram adicionados sem prévia diluição, *p*-nitrobenzaldeído (**67f**) foi dissolvido em 1,0 mL de CH₂Cl₂. b) Proporção determinada por análise de RMN de ¹H ou ¹³C sem efeito NOE da mistura diastereoisomérica. c) Determinados após cromatografia de SiO₂ *flash*. d) Reação realizada em CH₂Cl₂. Todas as reações foram finalizadas pela adição de metanol.

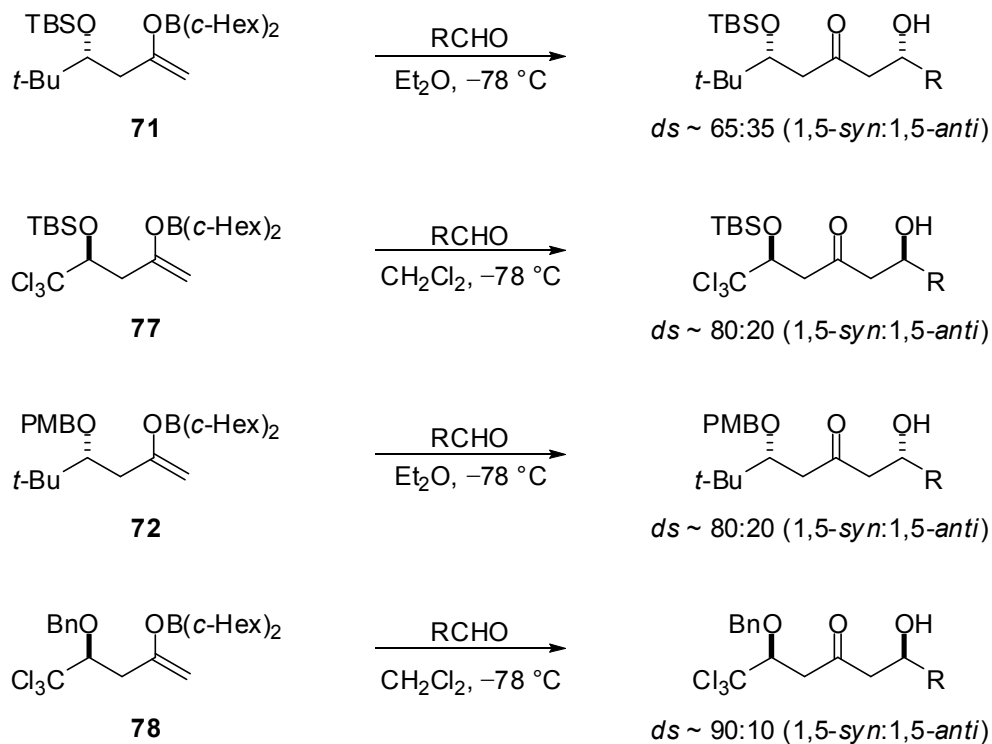
Como pode ser observado pela tabela 6, as reações aldólicas entre o enolato de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) com os aldeídos **67a-h** forneceram os adutos de aldol **73a-h** e **74a-h** em rendimentos que variam de bons a excelentes. As diastereosseletividades variaram de 62:38 a 74:26, sendo que o diastereoisômero 1,5-*syn* é o produto principal. Como pode ser observado pelas entradas 1, 4 e 6, há um aumento na seletividade com a diminuição do volume do aldeído, um resultado oposto ao obtido por Paterson e colaboradores (Tabela 4, página 24).^{28b}

Através da entrada 12, pode-se observar que a reação aldólica entre o enolato de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) e o aldeído **67f** (que contém um grupo retirador de elétrons) levou à obtenção dos adutos de aldol **73f** e **74f** na menor proporção diastereoisomérica em comparação com os demais adutos de aldol provenientes do enolato **71**.

Para o enolato de boro **72** (P = PMB, R = *t*-Bu), os adutos de aldol **75a-g** e **76a-g** foram obtidos em rendimentos de bons a excelentes e diastereosseletividades na ordem de 80:20, também em favor do diastereoisômero 1,5-*syn*. De maneira semelhante, observou-se um aumento nos níveis de seletividade com a diminuição do volume do aldeído (Entradas 3, 5 e 7).

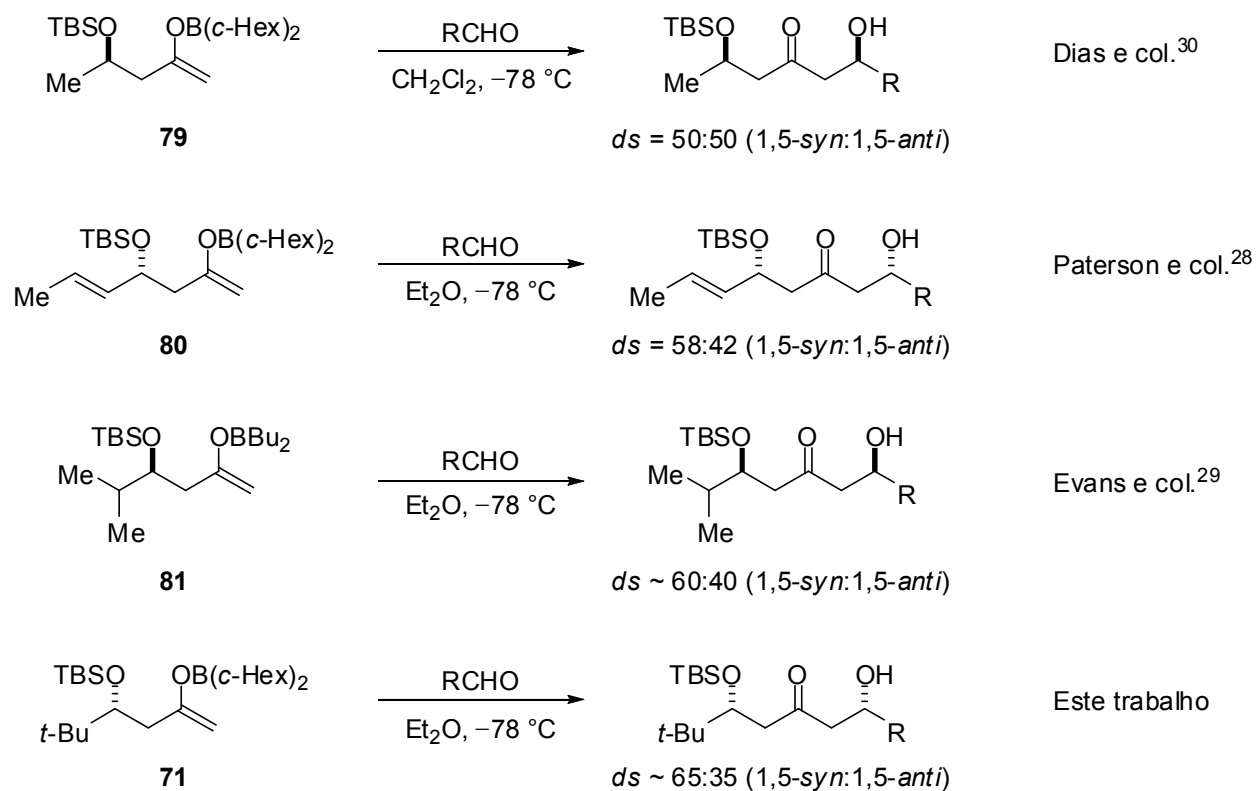
Neste caso, a reação aldólica entre o enolato de boro **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) e *p*-nitrobenzaldeído (**67f**) levou à formação dos adutos de aldol **75f** e **76f** na menor seletividade em comparação com os demais adutos de aldol provenientes do enolato **72**.

A partir destes resultados, pode-se concluir que a maior contribuição para o senso de indução 1,5-*syn* em reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro das metilcetonas **77** (P = TBS, R = CCl₃) e **78** (P = Bn, R = CCl₃) está relacionada ao efeito estérico do substituinte na posição β com relação à carbonila. No entanto, o efeito eletrônico não é desprezível, uma vez que o senso de indução 1,5-*syn* foi inferior para os enolatos **71** e **72**, quando comparado com as análogas tricloradas. (Esquema 38).³⁰



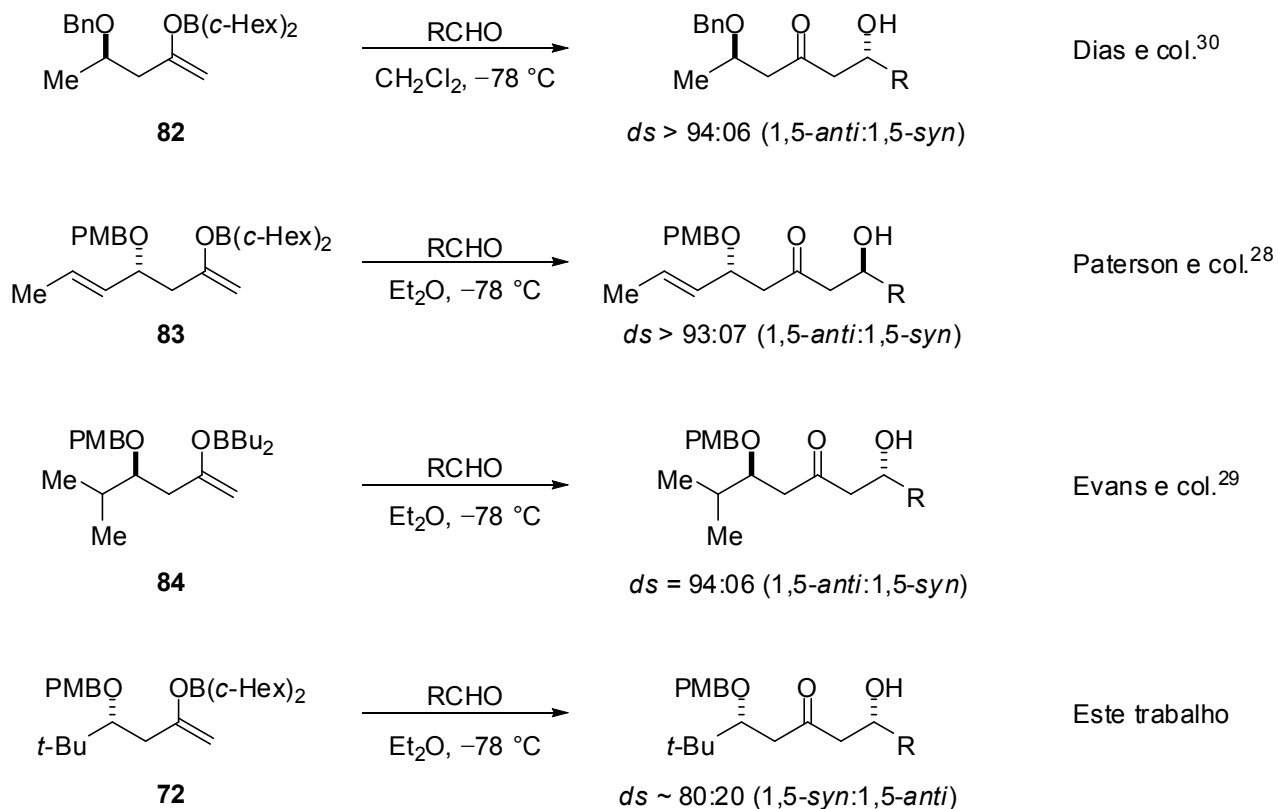
Esquema 38: Influência eletrônica do substituinte em β no senso de indução 1,5.

Comparando os resultados obtidos para o enolato de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) com estudos de Dias,³⁰ Paterson²⁸ e Evans,²⁹ pode-se observar uma estreita relação entre o aumento do volume do substituinte alquílico na posição β da metilcetona com o aumento da seletividade em favor do isômero 1,5-*syn* (Esquema 39).



Esquema 39: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5.

Fazendo a mesma comparação para o enolato de boro **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) com estudos presentes na literatura, nota-se que o senso criado anteriormente se perde. Os resultados apresentados por Dias,³⁰ Paterson²⁸ e Evans²⁹ mostram que não há variação da seletividade em favor do isômero 1,5-*anti*, variando-se o volume da cadeia alquílica (Entradas 1-3). No entanto, aumentando-se ainda mais o volume do substituinte em β , como neste trabalho, foi obtida uma inversão brusca na seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn* (Esquema 40).



Esquema 40: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5.

3.3 Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados das metilcetonas **58** e **59**

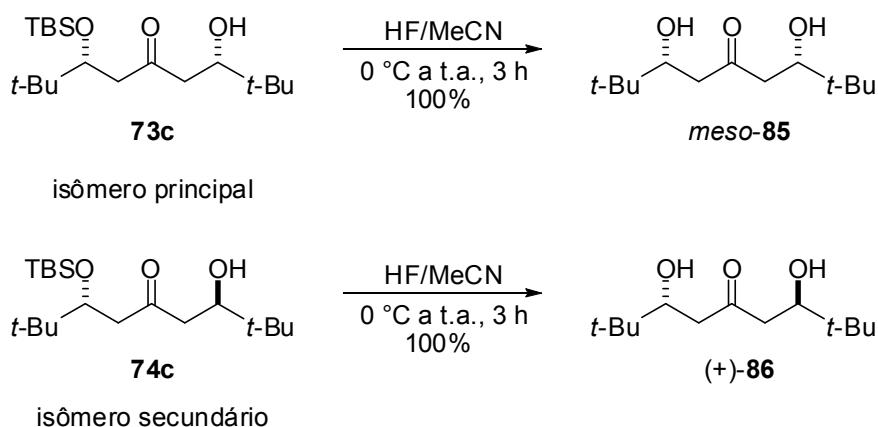
Para a determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol obtidos na tabela 6, optou-se por derivatizar **73c** e **74c** provenientes da reação aldólica entre o enolato **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) e pivalaldeído (**67c**), uma vez que estes compostos são facilmente separáveis entre si (o produto principal possui R_f = 0,38, enquanto o secundário R_f = 0,30), além de apresentarem uma característica muito interessante. Após a desproteção do grupo TBS do aduto de aldol **73c**, com estereoquímica relativa 1,5-*syn*, o diol formado seria um composto *meso*, ou seja, não apresentaria atividade óptica, uma vez que o mesmo possui plano de simetria σ . Já a remoção do grupo protetor TBS do

aduto de aldol **74c**, com estereoquímica relativa 1,5-*anti*, levaria à formação de um diol com eixo de simetria C_2 , condição suficiente para que este composto seja opticamente ativo. Desta forma, uma simples análise de desvio do plano da luz polarizada seria suficiente para a determinação da estereoquímica relativa e, conseqüentemente, da estereoquímica absoluta.²⁸

Desta forma, a mistura dos adutos de aldol **73c** e **74c** foi separada por coluna cromatográfica e os adutos de aldol **73c** e **74c** foram tratados, independentemente, com HF em acetonitrila conduzindo aos dióis **85** e **86** em rendimento quantitativo (Esquema 41).⁵²

Então, preparou-se uma solução 0,20 g 100 mL⁻¹ em CH₂Cl₂ do diol **85** e esta não desviou o plano da luz polarizada, caracterizando o composto **85** como *meso* e, conseqüentemente, a estereoquímica relativa do aduto de aldol **73c** como 1,5-*syn*.

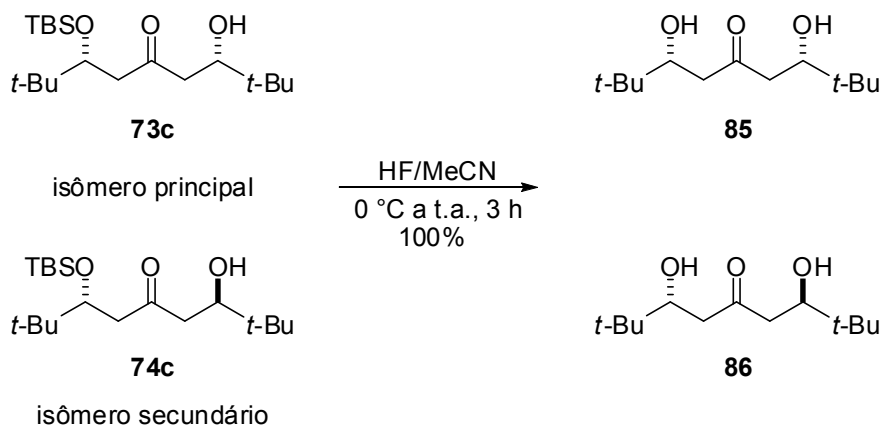
De maneira semelhante, preparou-se uma solução 0,45 g 100 mL⁻¹ em CH₂Cl₂ do diol **86**, e a mesma apresentou-se como opticamente ativa ($[\alpha]_D^{20} +50,0$ ($c = 0,45$; CH₂Cl₂)). Com este resultado, a estereoquímica relativa do aduto de aldol **74c** foi atribuída inequivocamente como sendo 1,5-*anti*.



Esquema 41: Determinação da estereoquímica relativa.

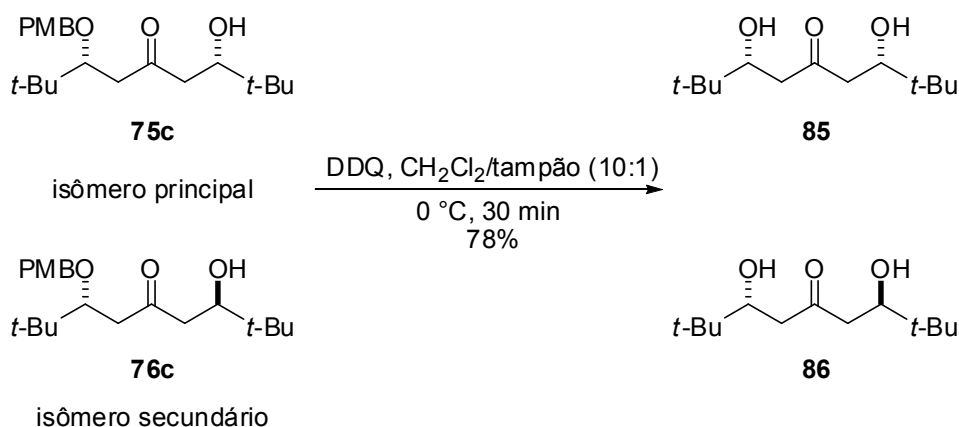
⁵² Newton, R. F.; Reynolds, D. P.; Finch, M. A. W.; Kelly, D. R.; Roberts, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *41*, 3981.

Uma alíquota da mistura dos adutos de aldol **73c** e **74c** foi tratada com HF em acetonitrila gerando a mistura de dióis **85** e **86** em rendimento quantitativo (Esquema 42).



Esquema 42: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol **73** e **74**.

Com o objetivo de determinar a estereoquímica relativa dos adutos de aldol obtidos a partir das reações aldólicas envolvendo a metilcetona **59** (P = PMB, R = *t*-Bu), a mistura de **75c** e **76c** foi tratada com DDQ fornecendo os diois **85** e **86** em 78% de rendimento (Esquema 43).

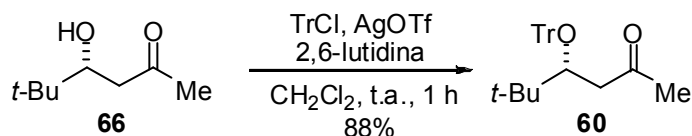


Esquema 43: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol **33** e **34**.

Após comparação dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da mistura de dióis **85** e **86** preparada a partir da remoção do grupo protetor PMB (Esquema 43) com a mistura de dióis **85** e **86** obtida a partir da remoção do grupo protetor TBS (Esquema 42), foi possível concluir que o diastereoisômero em maior proporção nas reações aldólicas envolvendo a metilcetona **59** (P = PMB, R = *t*-Bu) também foi o aduto de aldol 1,5-*syn*.

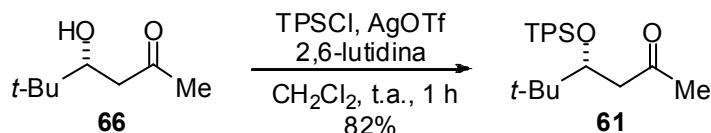
3.4. Preparação das metilcetonas **60**, **61**, **62** e **63**

A proteção da hidroxila de **66**, utilizando TrCl na presença de AgOTf levou à formação da metilcetona **60** (P = Tr, R = *t*-Bu) em 88% de rendimento (Esquema 44).⁵³ No tratamento de TrCl com AgOTf há a precipitação de AgCl, gerando o cátion tritila, que na presença da β -hidroxicetona **66** reage por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ fornecendo a metilcetona desejada.



Esquema 44: Preparação da metilcetona **60**.

A proteção da hidroxila de **66**, utilizando TPSCl na presença de AgOTf levou à formação da metilcetona **61** (P = TPS, R = *t*-Bu) em 82% de rendimento (Esquema 45).

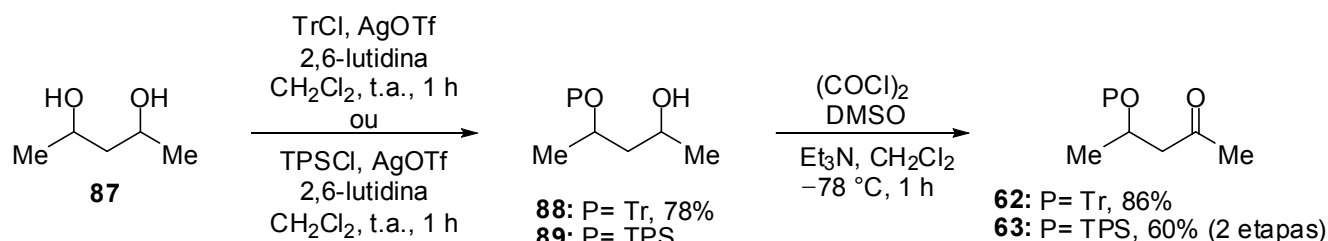


Esquema 45: Preparação da metilcetona **61**.

⁵³ a) Burk, R. M.; Gac, T. S.; Roof, M. B. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8111. b) Lundquist, J. T., IV; Satterfield, A. D.; Pelletier, J. C. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3915.

A preparação das metilcetonas **62** (P = Tr, R = Me) e **63** (P = TPS, R = Me) deu-se através de uma estratégia diferente da adotada na obtenção das metilcetonas anteriores. Foi realizada apenas interconversão de grupos funcionais, uma vez que se partiu de um reagente comercial com o número adequado de carbonos. Assim, através de uma modificação no protocolo de Lundquist IV e colaboradores^{53b} utilizando concentrações equimolares do diol **87**,⁵⁴ AgOTf e TrCl, o álcool **88** foi obtido em 78% de rendimento. A metilcetona **62** (P = Tr, R = Me) foi obtida em 86% de rendimento por meio da oxidação do álcool **88** nas condições de Swern (Esquema 46).⁵⁵

De maneira análoga, o tratamento do diol **87** com AgOTf e TPSCl forneceu o álcool **89** que submetido nas condições de oxidação de Swern gerou a metilcetona **63** (P = TPS, R = Me) em 60% de rendimento, para duas etapas (Esquema 46).



Esquema 46: Preparação das metilcetonas **62** e **63**.

3.5. Reações aldólicas entre enolatos de boro das metilcetonas **60**, **61**, **62** e **63** e aldeídos aquirais

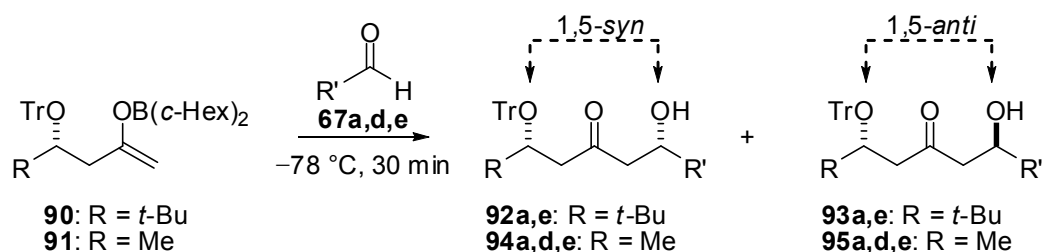
Do ponto de vista mecanístico, os resultados obtidos no item 3.2 são de extrema importância, uma vez que foi demonstrado a possibilidade de se obter bons níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn* entre enolatos de boro de metilcetonas e aldeídos, quando o substituinte alquílico em β na metilcetona é volumoso.

⁵⁴ Foi utilizada a mistura de isômeros de **87**.

⁵⁵ Mancuso, A. J.; Swern, D. *Synthesis* **1981**, 165.

Com o objetivo de verificar o impacto da utilização de um protetor volumoso na diastereosseletividade, investigou-se as reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro **90** (P = Tr, R = *t*-Bu) e **91** (P = Tr, R = Me), nas mesmas condições reacionais empregadas neste trabalho (Tabela 7).

Tabela 7: Reações aldólicas entre os enolatos **90** e **91** e os aldeídos **67a,d,e**



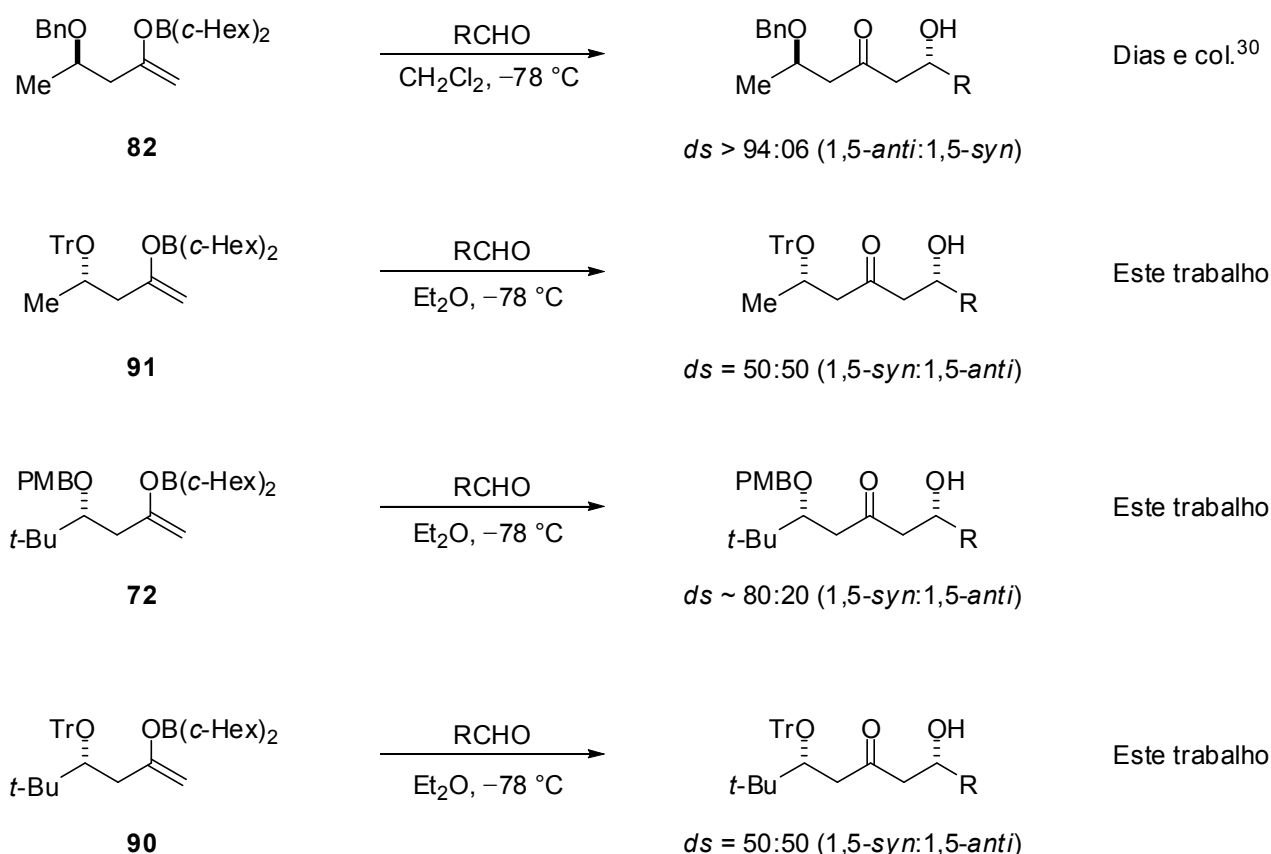
Ent	Enolato (R)	Aldeído (R') ^a	<i>ds</i> (1,5- <i>syn</i> :1,5- <i>anti</i>) ^b	Rendimento (%) ^c
1	<i>t</i> -Bu (90)	<i>i</i> -Pr, 67a	50:50	71
2	Me (91)		50:50	95
3	Me (91)	CH ₂ =C(Me), 67d	50:50	95
4	<i>t</i> -Bu (90)	Ph, 67e	50:50	95
5	Me (91)		50:50	77

a) Os aldeídos líquidos foram adicionados sem prévia diluição. b) Proporção determinada por análise de RMN de ¹H ou ¹³C sem efeito NOE da mistura diastereoisomérica. c) Determinados após cromatografia de SiO₂ *flash*. Todas as reações foram finalizadas pela adição de metanol.

Como pode ser observado, as reações aldólicas entre os enolatos de boro **90** (P = Tr, R = *t*-Bu) e **91** (P = Tr, R = Me) com os aldeídos correspondentes forneceram os adutos de aldol em rendimentos que variam de bons a excelentes numa proporção equimolar dos adutos de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn*.

A partir destes resultados, conclui-se que a utilização de um éter de tritil na posição β não leva à diferenciação energética dos estados de transição competitivos nas reações aldólicas estudadas.

Este estudo mostra que o aumento no volume do protetor leva a uma perda de seletividade. Esta observação é corroborada ao se comparar os resultados obtidos para o enolato de boro **91** (P = Tr, R = Me) e os excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*anti* obtidos a partir do enolato de boro **82** (P = Bn, R = Me). Comparação semelhante pode ser feita entre os resultados obtidos para o enolato de boro **90** (P = Tr, R = *t*-Bu), frente aos bons níveis de seletividade 1,5-*syn* obtidos a partir do enolato de boro **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) (Esquema 47).

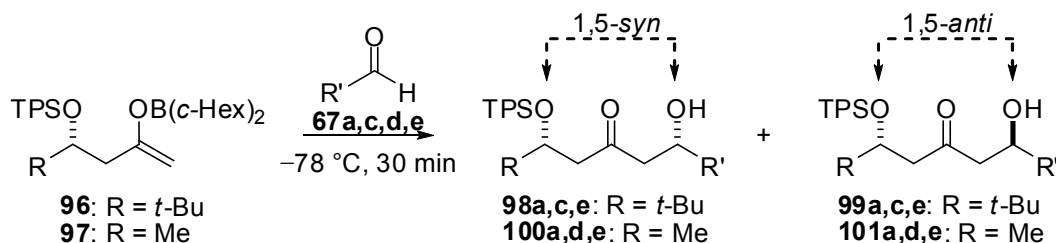


Esquema 47: Relação entre volume do protetor e indução 1,5.

Com o objetivo de avaliar o impacto eletrônico de protetores volumosos na indução remota 1,5, investigou-se as reações aldólicas envolvendo os enolatos de boro **96**

(P = TPS, R = *t*-Bu) e **97** (P = TPS, R = Me), nas mesmas condições reacionais dos estudos anteriores (Tabela 8).

Tabela 8: Reações aldólicas entre os enolatos **96** e **97** e os aldeídos **67a,c,d,e**



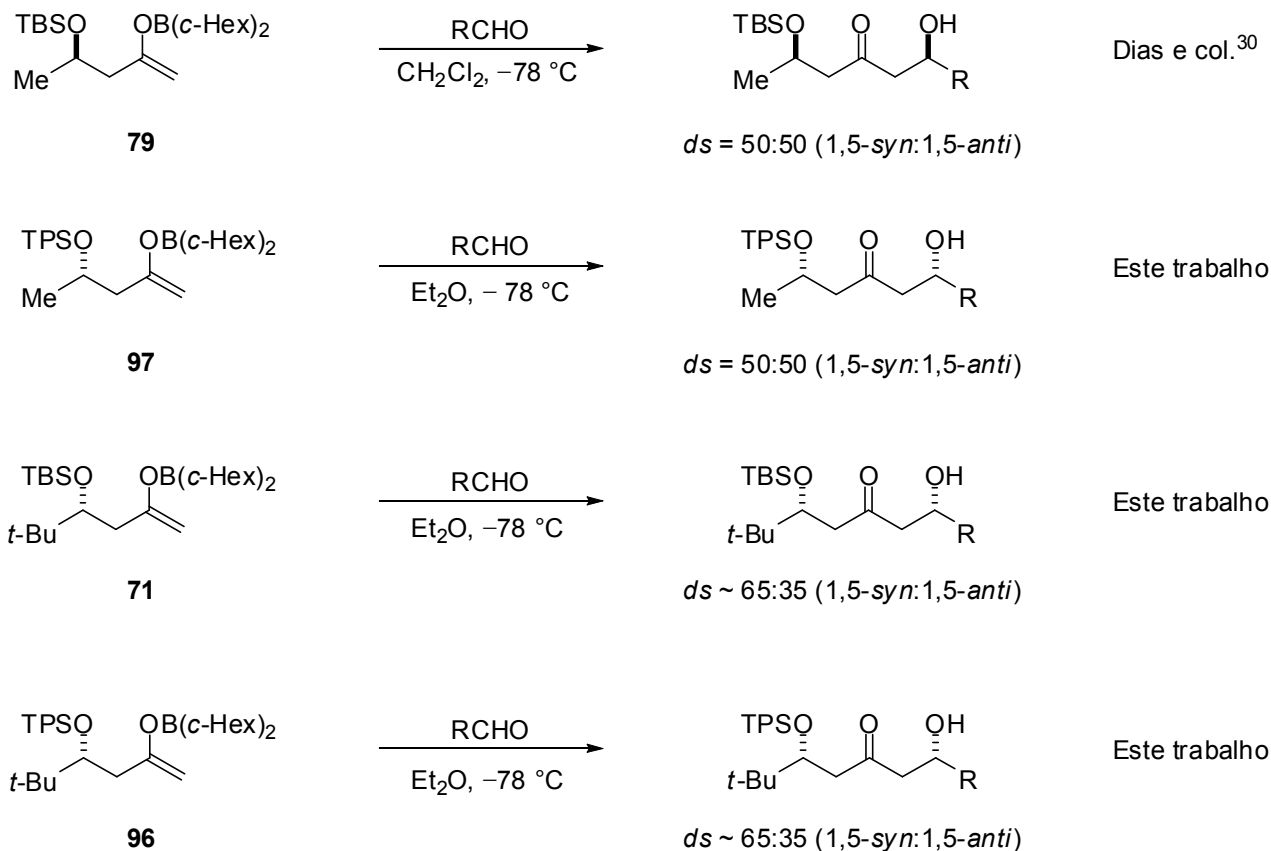
Ent	Enolato (R)	Aldeído (R') ^a	ds (1,5- <i>syn</i> :1,5- <i>anti</i>) ^b	Rendimento (%) ^c
1	<i>t</i> -Bu (96)	<i>i</i> -Pr, 67a	65:35	88
2	Me (97)		50:50	90
3	<i>t</i> -Bu (96)	<i>t</i> -Bu, 67c	63:37	86
4	Me (97)	CH ₂ =C(Me), 67d	50:50	83
5	<i>t</i> -Bu (96)	Ph, 67e	70:30	68
6	Me (97)		50:50	71

a) Os aldeídos líquidos foram adicionados sem prévia diluição. b) Proporção determinada por análise de RMN de ¹H ou ¹³C sem efeito NOE da mistura diastereoisomérica. c) Determinados após cromatografia de SiO₂ *flash*. Todas as reações foram finalizadas pela adição de metanol.

Como pode ser observado, as reações aldólicas entre o enolato de boro **96** (P = TPS, R = *t*-Bu) e os aldeídos correspondentes forneceram os adutos de aldol em rendimentos que variam de bons a excelentes. As diastereosseletividades variaram de 63:37 a 70:30, sendo o diastereoisômero 1,5-*syn*, o produto principal.

Já para o enolato **97** (P = TPS, R = Me), os rendimentos variaram de bons a excelentes numa proporção equimolar dos adutos de aldol 1,5-*anti* e 1,5-*syn*.

Os resultados apresentados na tabela 8 mostram que não há relação entre aumento do volume do protetor e indução remota 1,5 para éteres de silício (Esquema 48).

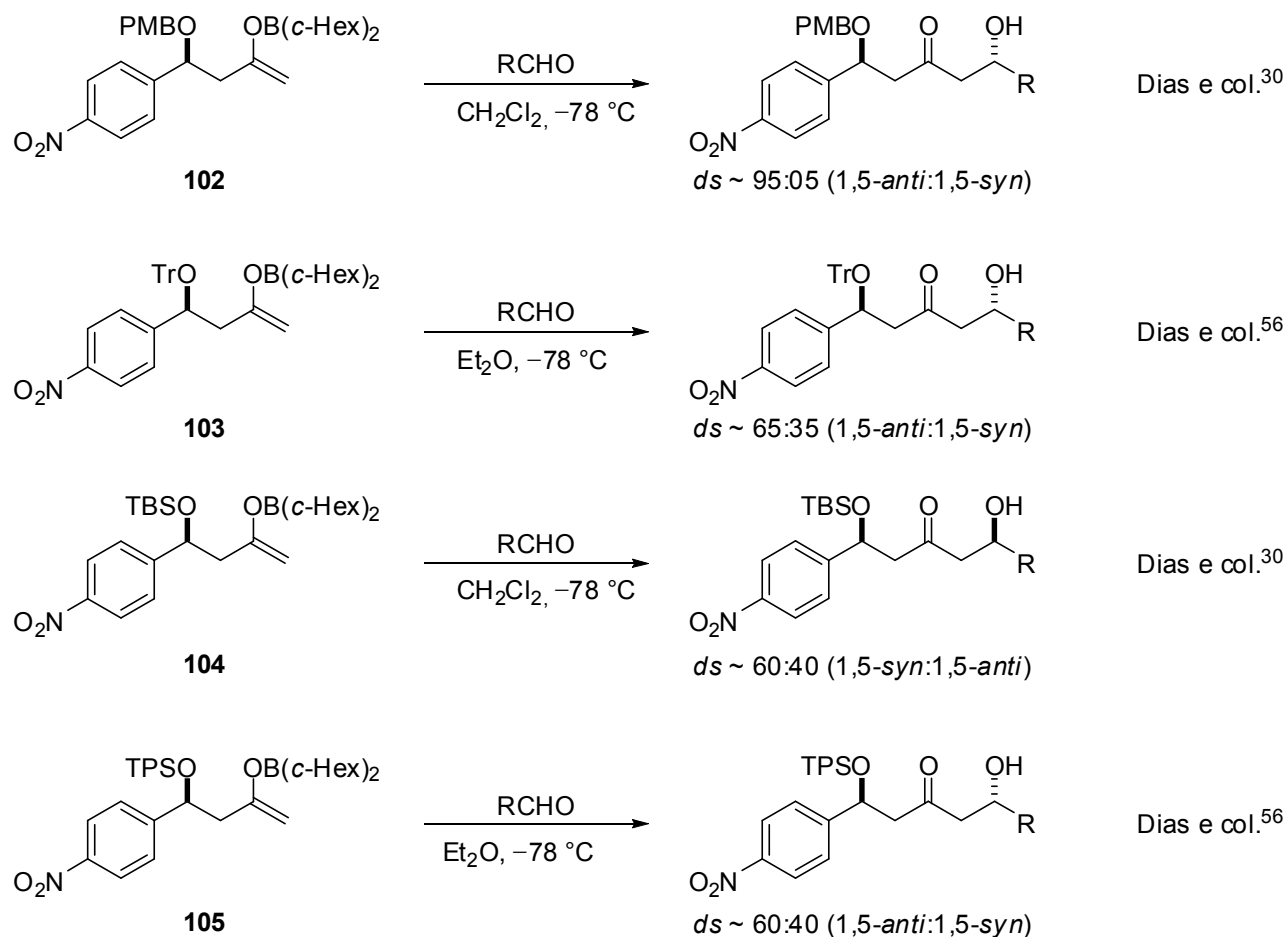


Esquema 48: Relação entre volume do protetor e indução 1,5.

Como pode ser observado, os enolatos de boro **79** (P = TBS, R = Me) e **97** (P = TPS, R = Me), que diferem exclusivamente na natureza estérea do protetor, apresentam a mesma ordem e o mesmo senso de indução. A mesma observação pode ser feita para os enolatos de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) e **96** (P = TPS, R = *t*-Bu).

Aos resultados apresentados nas tabelas 7 e 8, somam-se outros resultados estudados neste grupo de pesquisas utilizando os enolatos **103** (P = Tr, R = *p*-NO₂C₆H₄) e **105** (P = TPS, R = *p*-NO₂C₆H₄) (Esquema 49).⁵⁶

⁵⁶ Estudos realizados pelo aluno de iniciação científica Danilo Cruz Garcia, Processo FAPESP nº 2008/11279-8.



Esquema 49: Outros resultados do grupo.

Como pode ser observado, a partir do enolato de boro **103** (P = Tr, R = *p*-NO₂C₆H₄), foram obtidos adutos de aldol com seletividades em torno de 65:35 em favor do isômero 1,5-*anti*. De maneira semelhante, os acoplamentos aldólicos entre o enolato de boro **105** (P = TPS, R = *p*-NO₂C₆H₄) e os aldeídos correspondentes levaram à formação de adutos de aldol com seletividades em torno de 60:40 em favor do isômero 1,5-*anti*.

A partir dos resultados apresentados no esquema 49, algumas generalizações devem ser revistas.

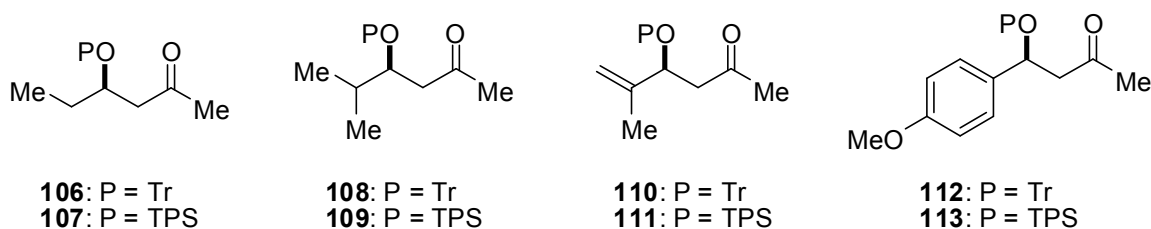
Quanto aos enolatos de boro com éter de tritil na posição β, assumiu-se anteriormente que estes não promoviam indução assimétrica 1,5 em reações aldólicas.

Esta observação não é verdadeira, como ficou demonstrado pelos resultados envolvendo o enolato de boro **103** (P = Tr, R = *p*-NO₂C₆H₄).

Outra afirmação feita sobre os enolatos de boro com éter de tritil foi com relação à perda de seletividade destes enolatos em comparação com outros enolatos de boro com éter alquílico menos volumoso. Esta observação mostrou-se verdadeira para os três enolatos estudados.

Quanto aos enolatos de boro com éter de trifenilsilil, assumiu-se que estes apresentam mesma ordem e senso de indução assimétrica 1,5 em comparação com outros enolatos de boro com éter de TBS na posição β. Para os três enolatos estudados, pode-se concluir que os níveis de seletividade são os mesmos, quando comparados com éteres de silício menos volumosos na posição β. Já o senso de indução mostrou-se oposto ao comparar-se os resultados obtidos para o enolato de boro **104** (P = TBS, R = *p*-NO₂C₆H₄) com o enolato de boro **105** (P = TPS, R = *p*-NO₂C₆H₄).

Com base nesses resultados não é possível fazer uma racionalização do efeito de protetores volumosos na posição β à carbonila, sendo necessário, portanto, estudos complementares (Esquema 50).



Esquema 50: Proposta para avaliação do efeito de protetores volumosos na posição β.

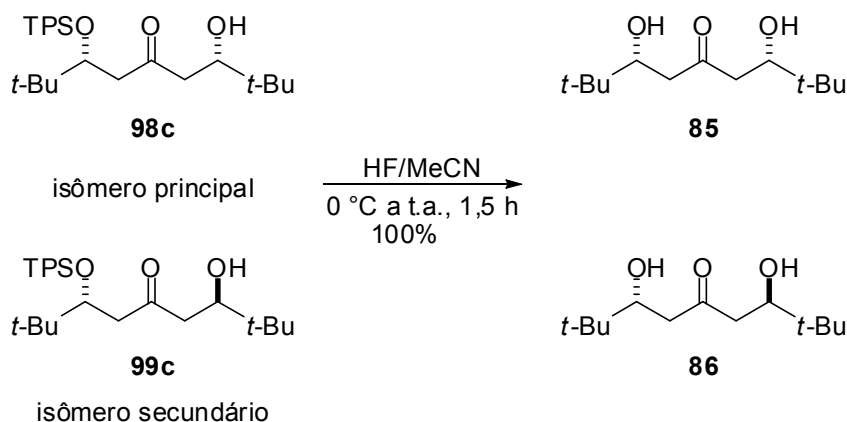
Os estudos envolvendo as metilcetonas **106-111** serão somados aos resultados obtidos para as metilcetonas **60** (P = Tr, R = *t*-Bu), **61** (P = TPS, R = *t*-Bu), **62** (P = Tr, R = Me) e **63** (P = TPS, R = Me). Com estes resultados, será possível determinar a

contribuição do fator estéreo do substituinte alquílico na posição β em reações aldólicas com protetores volumosos na posição β à carbonila.

Já os estudos envolvendo as metilcetonas **112** e **113** serão somados aos resultados obtidos para os enolatos de boro **103** (P = Tr, R = *p*-NO₂C₆H₄) e **105** (P = TPS, R = *p*-NO₂C₆H₄), trazendo, desta forma, informações importantes sobre a contribuição do fator eletrônico do substituinte alquílico na posição β .

3.6. Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados da metilcetona **61**

Com o objetivo de determinar a estereoquímica relativa dos adutos de aldol obtidos a partir das reações aldólicas envolvendo a metilcetona **61** (P = TPS, R = *t*-Bu), a mistura de **98c** e **99c** foi tratada com HF em acetonitrila gerando a mistura de dióis **85** e **86** em rendimento quantitativo (Esquema 51).



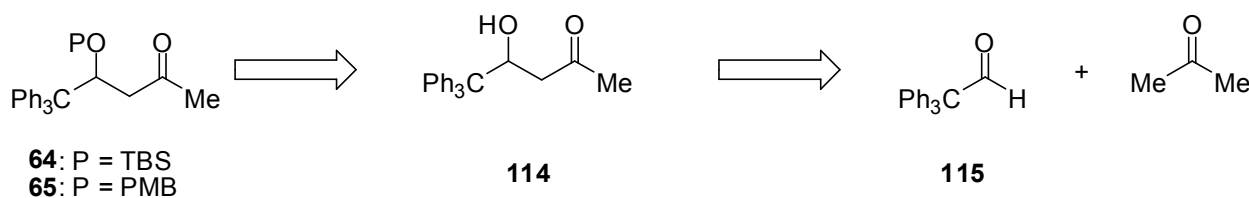
Esquema 51: Determinação da estereoquímica relativa para os adutos de aldol **98** e **99**.

Após comparação dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C da mistura de dióis **85** e **86**, preparada a partir da remoção do grupo protetor TPS (Esquema 51), com a mistura de

dióis **85** e **86**, obtida a partir da remoção do grupo protetor TBS (Esquema 42) e PMB (Esquema 43), foi possível concluir que o diastereoisômero obtido em maior proporção nas reações aldólicas envolvendo a metilcetona **61** (P = TPS, R = *t*-Bu) também foi o aduto de aldol 1,5-*syn*.

3.7 Preparação da metilcetona **64** e tentativa de preparação da metilcetona **65**

A análise retrossintética mostra que as metilcetonas **64** (P = TBS, R = Ph₃C) e **65** (P = PMB, R = Ph₃C) podem ser preparadas através da β-hidroxicetona **114**, que por sua vez pode ser obtida através da reação aldólica entre a acetona e o aldeído **115** (Esquema 52).

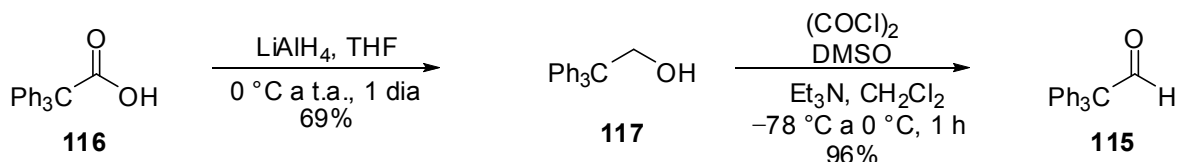


Esquema 52: Análise retrossintética para as metilcetonas **64** e **65**.

Sendo assim, o ácido trifenilacético (**116**) foi reduzido com LiAlH₄ fornecendo o álcool **117** em 69% de rendimento.⁵⁷ O aldeído **115** foi preparado a partir da oxidação de **117** nas condições de Swern em 96% de rendimento.⁵⁸ O aldeído **117** foi obtido com alta pureza, sendo utilizado na próxima etapa sem prévia purificação (Esquema 53).

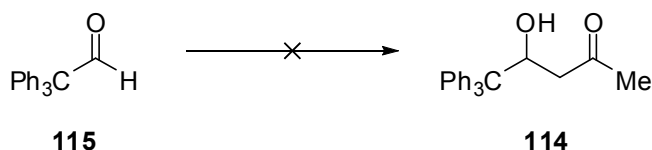
⁵⁷ Davis, F. A.; Reddy, R. E.; Szewczyk, J. M.; Reddy, G. V.; Portonovo, P. S.; Zhang, H.; Fanelli, D.; Reddy, R. T.; Zhou, P.; Carroll, P. J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2555.

⁵⁸ a) Dudnik, A. S.; Schwier, T.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1465. b) Dudnik, A. S.; Schwier, T.; Gevorgyan, V. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1859.



Esquema 53: Preparação do aldeído **115**.

Com o aldeído **115** em mãos, iniciou-se os estudos de acoplamento aldólico entre **115** e acetona (Esquema 54).



- (I) pirrolidina, acetona: H₂O (1:1)
- (II) pirrolidina, acetona
- (III) NH₄OH, acetona
- (IV) L-prolina, DMSO: acetona (8:2)

Esquema 54: Tentativa de preparação da β-hidroxicetona **114**.

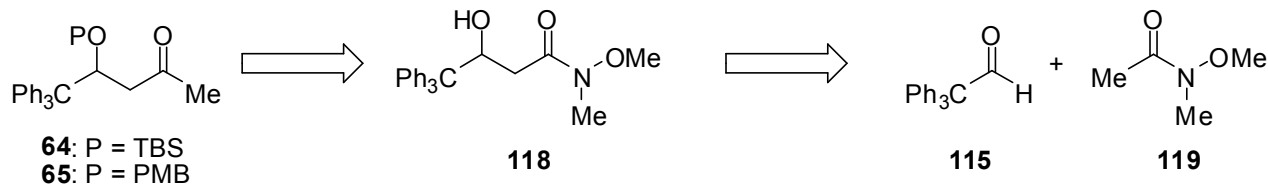
O organocatalisador pirrolidina é, sabidamente, um reagente eficiente para preparação de β-hidroxicetonas em reações aldólicas.⁵⁹ No entanto, esta condição mostrou-se ineficiente para a preparação de **114**. A reação aldólica entre acetona e aldeídos mediada por NH₄OH, já utilizada em nosso grupo de pesquisas, também se mostrou ineficiente para obtenção de **114**.⁶⁰ List e colaboradores descreveram que o uso de aldeídos volumosos em reações aldólicas diretas mediadas por L-prolina leva a excelentes rendimentos e excessos enantioméricos. No entanto, para o aldeído **115**, esta condição mostrou-se inerte.

Com base nestes resultados, faz-se necessário uma nova estratégia sintética. Como pode ser visto no esquema 55, as metilcetonas **64** (P = TBS, R = Ph₃C) e **65** (P = PMB,

⁵⁹ Chimni, S. S.; Mahajan, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5019.

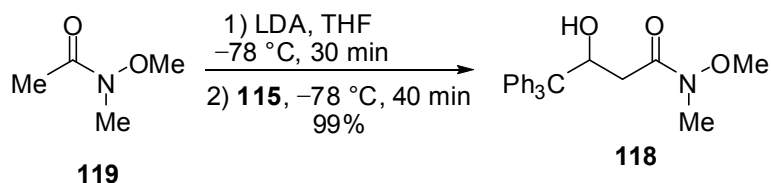
⁶⁰ Feng, L.; Xu, L.; Lam, K.; Zhou, Z.; Yip, C. W.; Cham, A. S. C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8685.

R = Ph₃C) podem ser preparadas através do intermediário **118**, que por sua vez pode ser preparado através da reação aldólica entre a amida de Weinreb **119** e o aldeído **115**.



Esquema 55: Nova análise retrossintética para as metilcetonas **64** e **65**.

Então, a amida de Weinreb **119**⁶¹ foi enolizada com LDA, seguido da adição do aldeído **115**, fornecendo o composto **118** em 99% de rendimento também com alto grau de pureza (Esquema 56).



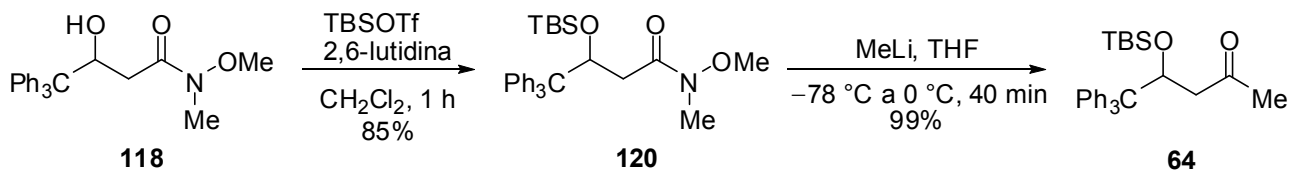
Esquema 56: Preparação da amida **118**.

A proteção da hidroxila de **118** com TBSOTf na presença de 2,6-lutidina forneceu o éter de silício **120** em 85% de rendimento.⁶² A metilcetona **64** (P = TBS, R = Ph₃C) foi obtida em 99% de rendimento, após alquilação com metilítio (Esquema 57).⁶³

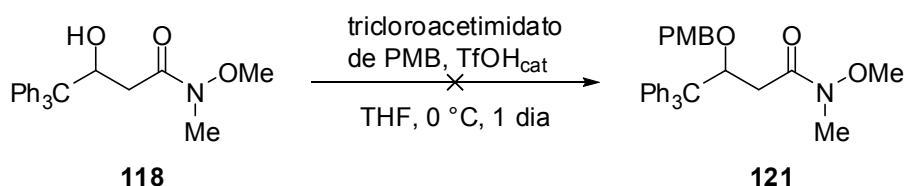
⁶¹ A amida de Weinreb **119** é comercial, mas foi preparada segundo: Verron, J.; Malherbe, E. P.; Thomas, A. W.; Nock, N.; Masciadri, R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 377.

⁶² Corey, E. J.; Cho, H.; Rucker, C.; Hua, D. H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3455.

⁶³ Nahm, S.; Weinreb, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815.

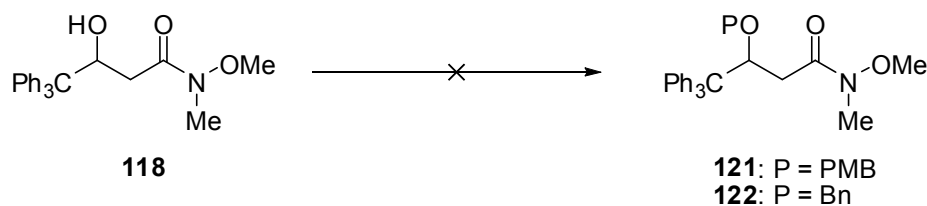
**Esquema 57:** Preparação da metilcetona **64**.

De maneira semelhante à apresentada no esquema 35 (página 41), a amida **118** foi tratada com tricloroacetimidato de PMB e quantidades catalíticas de ácido trifílico. No entanto, nesta condição observou-se apenas a degradação do reagente alquilante (Esquema 58).

**Esquema 58:** Tentativa de preparação da amida **121**.

Diante disto, outras alternativas foram adotadas para a tentativa de proteção da hidroxila de **118**; no entanto, em todas elas não foi obtido sucesso (Esquema 59).

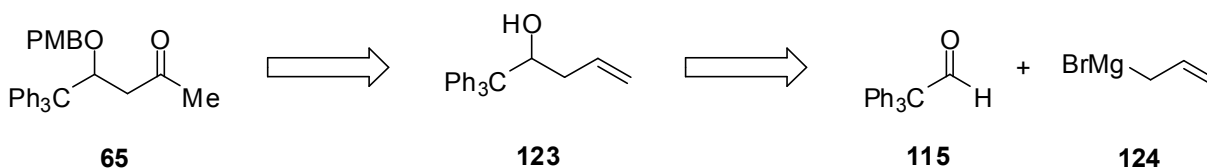
Na tentativa de preparação da amida **121**, as condições ácidas (I e II) mostraram-se inertes frente à proteção da hidroxila. De maneira semelhante, as condições com sais de prata (III e IV), que levam à formação do cátion benzílico seguida de um ataque da hidroxila por um mecanismo S_N1, também foram ineficientes. Já as condições básicas (V e VI) levaram à degradação do material de partida, através de uma reação de retroaldol a partir do alcoolato formado no meio. Os mesmos resultados foram obtidos para as condições envolvendo BnBr (VIII-X) (Esquema 59).



- (I) tricloraacetimidato de PMB, CSA, CH₂Cl₂
 (II) tricloraacetimidato de PMB, Ph₃CBF₄, THF
 (III) PMBCl, 2,6-lutidina, AgOTf, CH₂Cl₂
 (IV) PMBCl, Ag₂O, PhMe
 (V) PMBBBr, NaH, DMF
 (VI) PMBOMs, NaH, DMF
 (VI) PMBOTf, py, CH₂Cl₂
 (VIII) BnBr, Ag₂O, PhMe
 (IX) BnBr, 2,6-lutidina, AgOTf, CH₂Cl₂
 (X) BnBr, NaH, THF

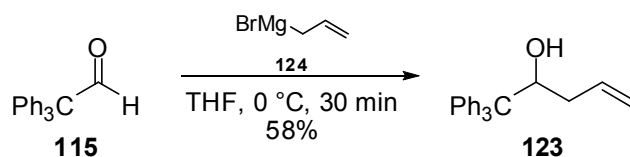
Esquema 59: Tentativa de preparação da amida **121** e **122**.

Em virtude dos insucessos nas tentativas de inserir um grupo protetor alquílico na hidroxila de **118**, modificou-se a rota sintética para a preparação da metilcetona **65** (P = PMB, R = Ph₃C) (Esquema 60). Uma alilação do aldeído **115** com brometo de alilmagnésio (**124**) levaria à formação do álcool homoalílico **123**. A proteção da hidroxila de **123**, seguido de uma oxidação de Wacker conduziria à formação da metilcetona **65** (P = PMB, R = Ph₃C).

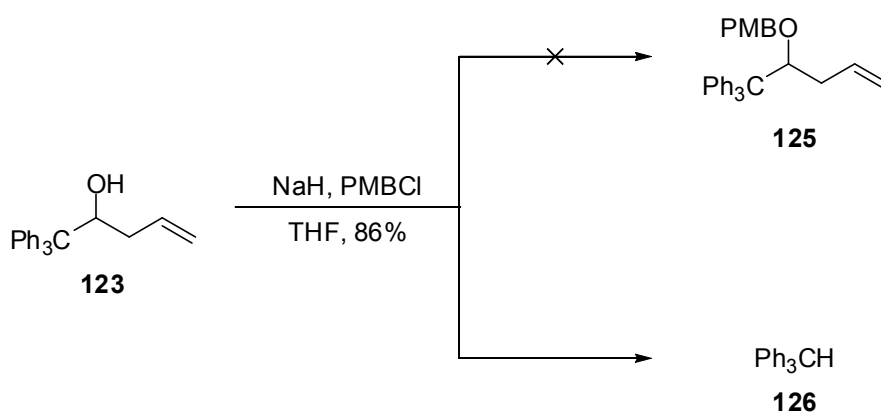


Esquema 60: Nova análise retrossintética para a metilcetona **65**.

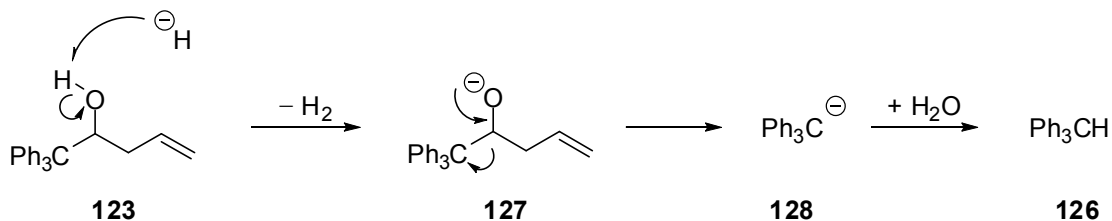
A reação de Grignard entre o aldeído **115** e brometo de alilmagnésio (**124**) levou à formação do álcool **123** em 58% de rendimento (Esquema 61).

**Esquema 61:** Preparação do álcool **123**.

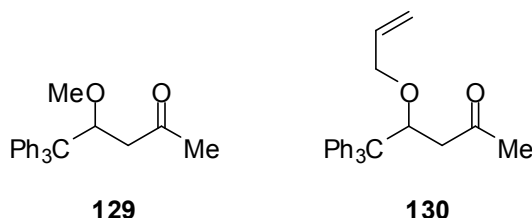
O álcool **123** foi tratado com NaH e PMBCl e, surpreendentemente, o composto **126** foi isolado em 86% de rendimento (Esquema 62).

**Esquema 62:** Tentativa de preparação do composto **125**.

A obtenção de **126** pode ser explicada através de uma eliminação do ânion trítill a partir do alcoolato **127** (Esquema 63).

**Esquema 63:** Proposta mecanística para obtenção de **126**.

A partir destes resultados negativos, propõe-se que o composto **125** seja preparado a partir de condições ácidas ou condições que envolvam sais de prata. Alternativamente, as metilcetonas **129** e **130** poderão ser preparadas, em substituição a **65** (P = PMB, R = Ph₃C), sem que a natureza sistemática deste trabalho seja perdida, uma vez que nestes compostos a natureza estereoeletrônica do protetor alquílico é mantida (Esquema 64).



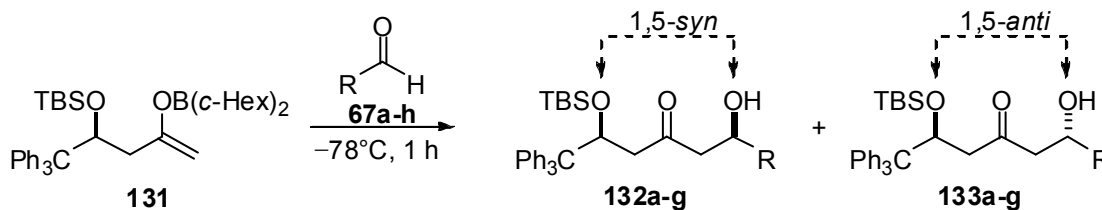
Esquema 64: Proposta para avaliação do efeito de protetor alquílico na posição β .

3.8. Reações aldólicas entre o enolato de boro da metilcetona **64** e aldeídos aquirais

Como demonstrado no esquema 39 (página 47), as reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas com éter de TBS na posição β à carbonila apresentam uma relação muito interessante: o aumento no volume do substituinte alquílico da posição β , leva a um aumento nos níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*.

Neste contexto, o estudo das reações aldólicas entre a metilcetona **64** (P = TBS, R = Ph₃C) e aldeídos aquirais torna-se importante para a confirmação da racionalização feita para metilcetonas com éter de TBS na posição β .

Sendo assim, investigamos as reações entre os aldeídos **67a-h** e o enolato de boro **131**, nas mesmas condições reacionais empregadas neste trabalho (Tabela 9).

Tabela 9: Reações aldólicas entre o enolato de boro **131** e os aldeídos **67a-g**

Entrada	Aldeído (R) ^a	<i>ds</i> (1,5- <i>syn</i> :1,5- <i>anti</i>) ^b	Rendimento (%) ^c
1	<i>i</i> -Pr, 67a	> 95:05	95
2	Et, 67b	> 95:05	92
3	<i>t</i> -Bu, 67c	> 95:05	98
4	CH ₂ =C(Me), 67d	> 95:05	94
5	Ph, 67e	91:09	89
6	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ , 67f	> 95:05	84
7	<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄ , 67g	91:09	78

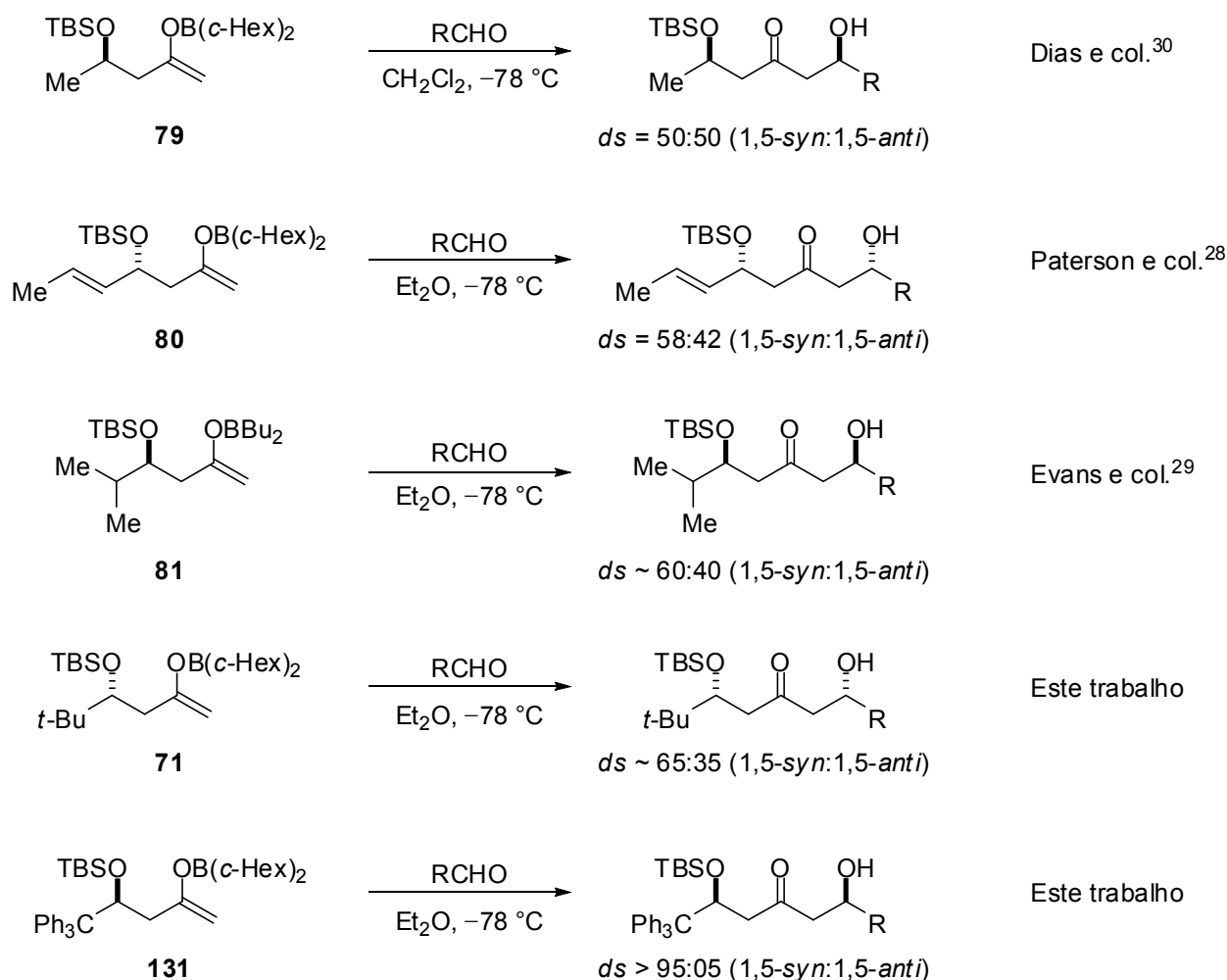
a) Os aldeídos líquidos foram adicionados sem prévia diluição, *p*-nitrobenzaldeído (**67f**) foi dissolvido em 1,0 mL de CH₂Cl₂. b) Proporção determinada por análise de RMN de ¹H ou ¹³C sem efeito NOE da mistura diastereoisomérica. c) Determinados após cromatografia de SiO₂ *flash*. Todas as reações foram finalizadas pela adição de metanol.

Como pode ser observado, as reações aldólicas entre o enolato de boro **131** (P = TBS, R = Ph₃C) e os aldeídos correspondentes levaram à formação dos adutos de aldol **132a-g** e **133a-g** em seletividades excelentes e rendimentos que variam de bons a excelentes. Os resultados apresentados na tabela 9 representam a primeira observação de obtenção exclusiva do aduto de aldol 1,5-*syn* através de reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas e aldeídos.

A partir das entradas 5-7, pode-se observar a influência dos substituintes na posição *para* do anel aromático frente aos níveis de seletividade. Nas reações aldólicas entre o enolato de boro **131** (P = TBS, R = Ph₃C) e *p*-nitrobenzaldeído (**67f**) foi obtido exclusivamente o aduto de aldol 1,5-*syn*. Já para as reações aldólicas entre o enolato de

boro **131** (P = TBS, R = Ph₃C) e **67e** ou **67g**, os níveis de seletividade observados foram de 91:09, em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*.

Com os estudos apresentados, demonstrou-se, de maneira inequívoca, que as reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas com éter de TBS na posição β à carbonila apresentam melhores níveis de seletividade em favor do isômero 1,5-*syn*, quanto mais volumoso for o substituinte alquílico na posição β (Esquema 65).



Esquema 65: Influência estérea do substituinte em β no senso de indução 1,5.

3.9. Determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol derivados da metilcetona 64

Para a determinação da estereoquímica relativa dos adutos de aldol obtidos a partir da reação aldólica envolvendo o enolato de boro **131** (P = TBS, R = Ph₃C) e aldeídos aquirais, optou-se por utilizar a metodologia descrita por Kishi e colaboradores.⁶⁴

De acordo com este trabalho, o átomo de carbono central C3 de 1,3,5-trióis possui deslocamento químico característico que é dependente da configuração relativa 1,3- e 3,5- e independente das outras funcionalidades presentes na molécula.

Os autores criaram uma base de dados de RMN de ¹³C em CD₃OD na qual os valores de deslocamento químico do átomo de carbono central C3 de 1,3,5-trióis *anti/anti*, *anti/syn* e *syn/anti*, e *syn/syn* são 66,3, 68,6 e 70,7 respectivamente (Figura 3).

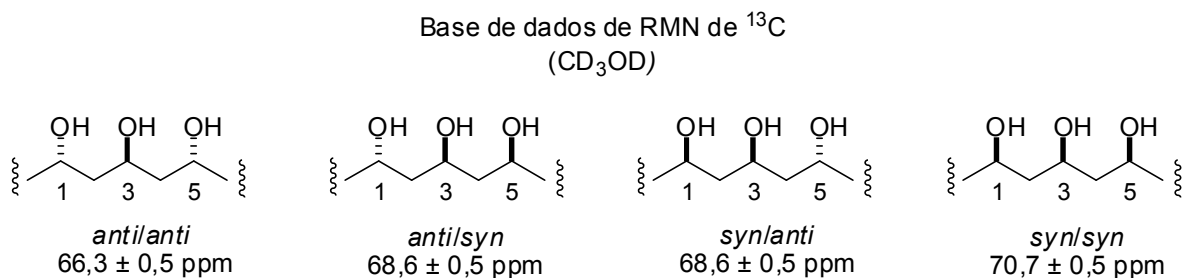


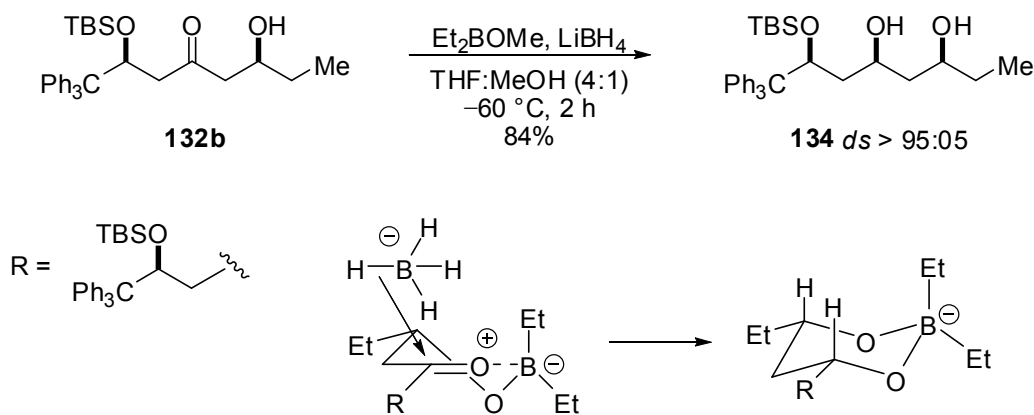
Figura 3: Base de dados de RMN de ¹³C.

Segundo Kishi e colaboradores, o uso de CD₃OD previne interações intramoleculares, como por exemplo ligações de hidrogênio.⁶⁵

⁶⁴ Kobayashi, Y.; Tan, C.-H.; Kishi, Y. *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2562.

⁶⁵ Kobayashi, Y.; Lee, J.; Tezuka, K.; Kishi, Y. *Org. Lett.* **1999**, 1, 2177.

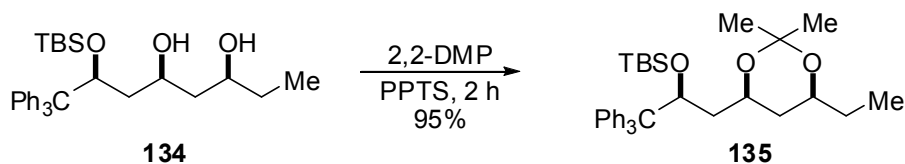
Então, o aduto de aldol **132b** foi submetido às condições de redução estereosseletivas 1,3-*syn*, utilizando Et₂BOMe como complexante e LiBH₄ como redutor, levando à formação do diol **134** em 84% de rendimento, numa diastereosseletividade > 95:05 (Esquema 66).



Esquema 66: Preparação do diol **134**.

A excelente seletividade observada para esta reação pode ser explicada pelo fato de que um ataque de hidreto pela posição axial levará à formação de um intermediário cíclico de seis membros do tipo cadeira.

Com o objetivo de determinar a estereoquímica relativa da reação de redução do diol **134**, o acetonídeo **135** foi obtido em 95% de rendimento através da reação de proteção de **134** com 2,2-dimetoxipropano catalisada por PPTS (Esquema 67).

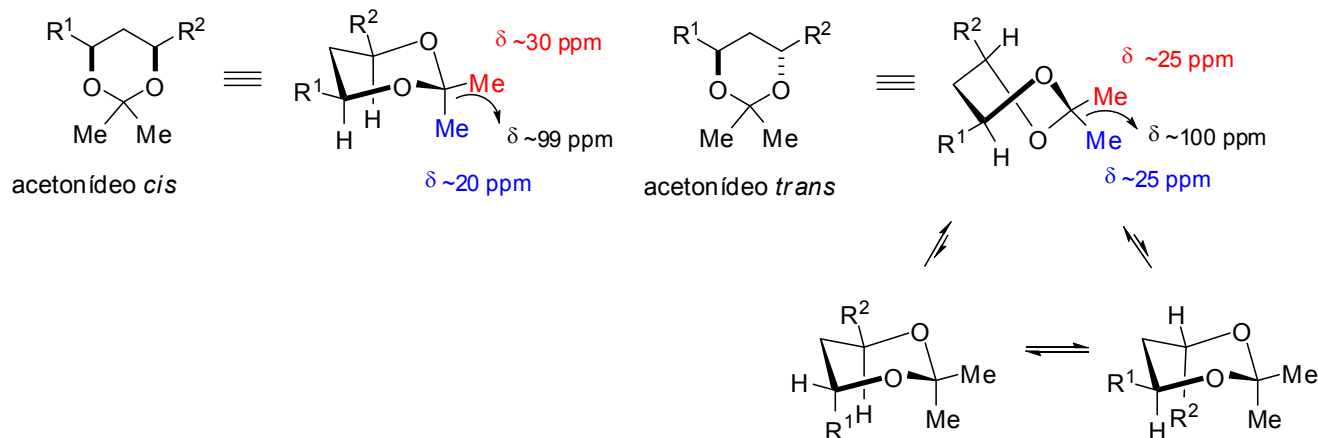


Esquema 67: Preparação do acetonídeo **135**.

De acordo com o trabalho de Rychnovsky e colaboradores,⁶⁶ acetonídeos *cis* apresentam conformação do tipo cadeira, na qual um dos grupos metílicos do anel do acetonídeo se posiciona em axial e o outro em equatorial. Consequentemente, possuem deslocamentos químicos no espectro de RMN de ¹³C com diferença de aproximadamente 10 ppm entre os grupos Me. A metila da posição axial apresenta deslocamento químico de aproximadamente 20 ppm e a metila na posição equatorial o deslocamento químico é da ordem de 30 ppm.

Diferentemente, acetonídeos *trans* apresentam conformação do tipo bote torcido, e, desta forma, os grupos metílicos do anel do acetonídeo possuem deslocamentos químicos com valores muito próximos, na ordem de 25 ppm.

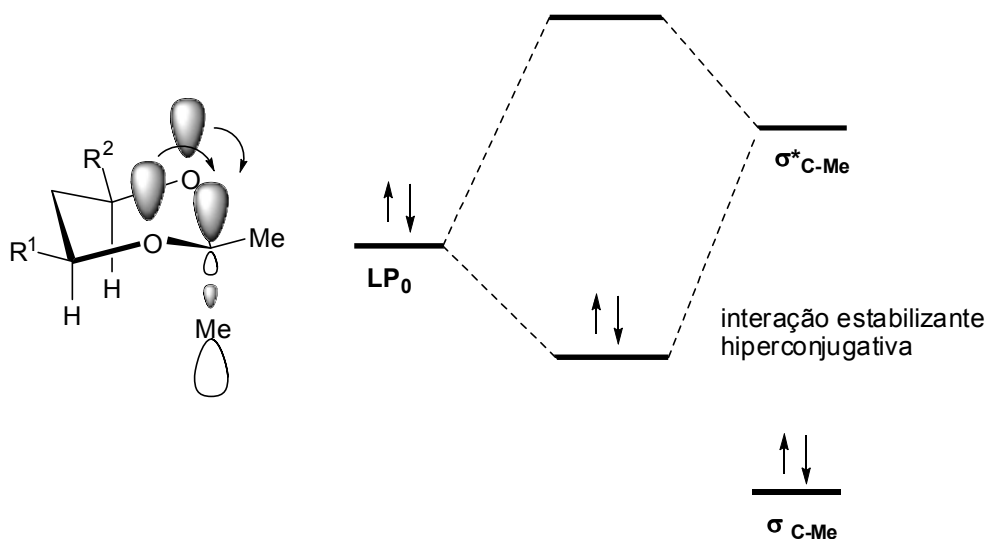
A diferença entre acetonídeos *cis* e *trans* também pode ser observada no deslocamento químico do carbono quaternário (C₀), sendo que para acetonídeos *cis* o valor é de aproximadamente 99 ppm e para acetonídeos *trans* este valor é da ordem de 100 ppm (Esquema 68).



Esquema 68: Deslocamentos químicos para acetonídeos *cis* e *trans*.

⁶⁶ a) Rychnovsky, S. D.; Skalitzky, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 945. b) Rychnovsky, S. D.; Rogers, B.; Yang, G. J. *Org. Chem.* **1993**, 58, 3511. c) Rychnovsky, S. D.; Rogers, B. N.; Richardson, T. I. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 9.

Estudos realizados por Tormena, Dias e Rittner mostraram que a conformação cadeira permite uma grande estabilização energética entre os pares de elétrons não ligantes do oxigênio (LP_0), na posição axial, com o orbital antiligante da ligação carbono-metila ($LP_0 \rightarrow \sigma^*_{C-Me}$), também em axial, levando a um aumento na densidade eletrônica no carbono da metila em axial, o que explica os deslocamentos químicos da metila bem como do carbono quaternário (C_0) em campo mais alto (Esquema 69).⁶⁷

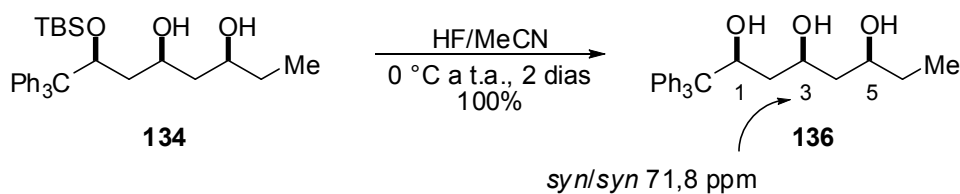


Esquema 69: Efeito anomérico.

O espectro de RMN de ^{13}C do composto **135** apresenta deslocamentos químicos de 20,2 e 30,5 ppm para os grupos metílicos do acetonídeo e deslocamento de 98,6 ppm para o carbono quaternário do acetonídeo, o que está de acordo com a configuração *cis*, segundo o método de Rychnovsky. Consequentemente, a configuração relativa do diol **134** é 1,3-*syn*.

A remoção do éter de TBS do diol **134** com HF em acetonitrila levou à formação do triol **136** em rendimento quantitativo (Esquema 70).

⁶⁷ Tormena, C. F.; Dias, L. C.; Rittner, R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6077.



Esquema 70: Preparação do triol **136**.

A partir da análise do espectro de RMN de ^{13}C do triol **136** em CD_3OD , observou-se o valor de deslocamento químico de 71,8 ppm para o carbono C3,⁶⁸ valor ligeiramente superior ao esperado para uma relação *syn/syn* de triol. No entanto, este valor está bem distante do esperado para uma relação *anti/syn*. Acredita-se, assim, que a estereoquímica relativa para os adutos de aldol obtidos a partir da metilcetona **64** ($\text{P} = \text{TBS}$, $\text{R} = \text{Ph}_3\text{C}$) é 1,5-*syn*.

Com o objetivo de reforçar esta conclusão, preparou-se o triol **137**. Este composto pode ser obtido a partir de uma redução estereosseletiva 1,3-*anti* do aduto de aldol **132b**, seguido da remoção do éter de silício com HF/acetonitrila.

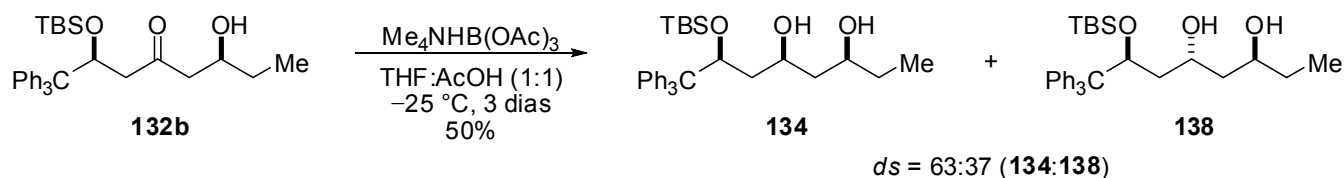
Uma condição comumente empregada para redução estereosseletiva 1,3-*anti* envolve o uso de $\text{Me}_4\text{NHB}(\text{OAc})_3$ em uma mistura de solventes acetonitrila:ácido acético, numa proporção 1:1.⁶⁹ No entanto, o aduto de aldol **132b** é insolúvel nesta mistura de solventes em qualquer proporção. Evans e colaboradores relatam que ao substituir acetonitrila por acetona os mesmos níveis de seletividade são observados, entretanto, o aduto de aldol **132b** também é insolúvel na mistura de solventes acetona:ácido acético.

⁶⁸ Os carbonos C1, C3 e C5 foram atribuídos através de experimentos bidimensionais de RMN (HMBC e HSQC).

⁶⁹ a) Evans, D. A.; Chapman, K. T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5939. b) Evans, D. A.; Chapman, K. T.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3560.

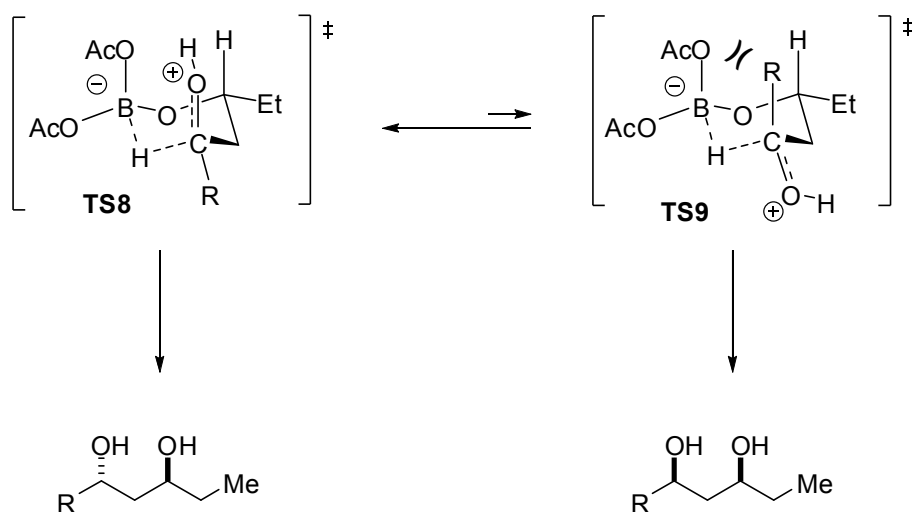
Outra condição descrita por Evans, no entanto com seletividades em torno de 80:20 em favor do diol 1,3-*anti*, envolve a mistura de solventes THF:ácido acético, numa proporção 1:1.

Nestas condições, o aduto de aldol **132b** mostrou-se perfeitamente solúvel, entretanto foi obtido uma diastereosseletividade de 63:37 em favor do aduto de aldol 1,3-*syn* em 50% de rendimento (Esquema 71).



Esquema 71: Preparação da mistura de dióis **134** e **138**.

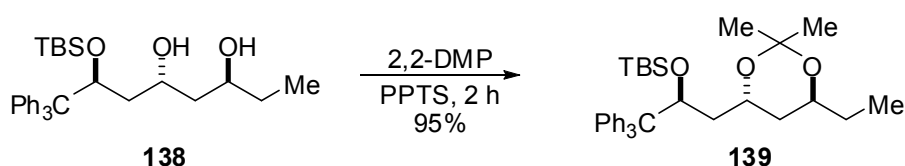
Este resultado é muito curioso, uma vez que eram esperados bons níveis de seletividade em favor do diol 1,3-*anti* **138**. Em geral, a seletividade observada para este tipo de reação pode ser explicada pela diferença de energia nos estados de transição competitivos **TS8** e **TS9** (Esquema 72).



Esquema 72: Estados de transição para a redução 1,3-*anti*.

Como pode ser observado, o estado de transição **TS9**, que leva ao diol 1,3-*syn*, apresenta fortes repulsões estéreas 1,3-diaxiais entre o substituinte alquílico R e um dos ligantes do boro.

Apesar do baixo nível de seletividade, optou-se por concluir a preparação do triol **137**. Com o objetivo de determinar a estereoquímica relativa da reação de redução do diol **138**, o acetonídeo **139** foi obtido em 95% de rendimento através da reação de proteção de **138** com 2,2-dimetoxipropano catalisada por PPTS (Esquema 73).⁷⁰

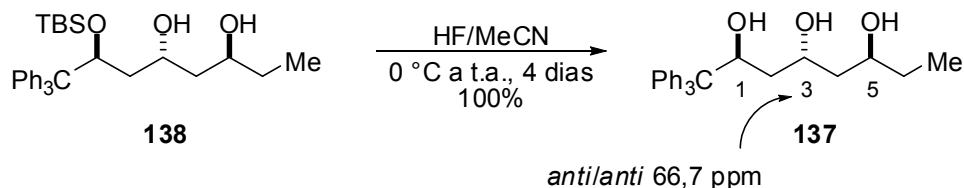


Esquema 73: Preparação do acetonídeo **139**.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **139** apresenta deslocamentos químicos de 25,7 e 26,6 ppm para os grupos metílicos do acetonídeo e deslocamento de 99,9 ppm para o carbono quaternário do acetonídeo, o que está de acordo com a configuração *trans*, segundo o método de Rychnovsky. Consequentemente, a configuração relativa do diol **138** é 1,3-*anti*.

A remoção do éter de TBS do diol **138** com HF em acetonitrila levou à formação do triol **137** em rendimento quantitativo (Esquema 74).⁷⁰

⁷⁰ Apenas o diol **138** foi representado, no entanto, a reação foi realizada com a mistura 63:37 em favor do diol 1,3-*syn* **134**.



Esquema 74: Preparação do triol **137**.

A partir da análise do espectro de RMN de ^{13}C do triol **137** em CD_3OD , observou-se o valor de deslocamento químico de 66,7 ppm para o carbono C3,⁶⁸ que está de acordo com uma relação *anti/anti* de triol. Desta forma, conclui-se, de maneira inequívoca, que o diastereoisômero obtido em maior proporção nas reações aldólicas envolvendo a metilcetona **64** (P = TBS, R = Ph_3C) foi o aduto de aldol 1,5-*syn*.

3.10 Estudos teóricos para os estados de transição das reações aldólicas entre os enolatos **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) e **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) e acetaldeído⁷¹

Os níveis moderados de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*, obtidos em reações aldólicas entre o enolato de boro **71** (P = TBS, R = *t*-Bu), apresentam uma racionalização entre o volume do substituinte alquílico e o nível de seletividade observada.

Em contrapartida, os bons níveis de indução 1,5-*syn* obtidos em reações aldólicas entre o enolato de boro **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) destoam com os demais resultados presentes na literatura, onde excelentes níveis de seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*anti* são obtidos para metilcetonas com éteres alquílicos na posição β .

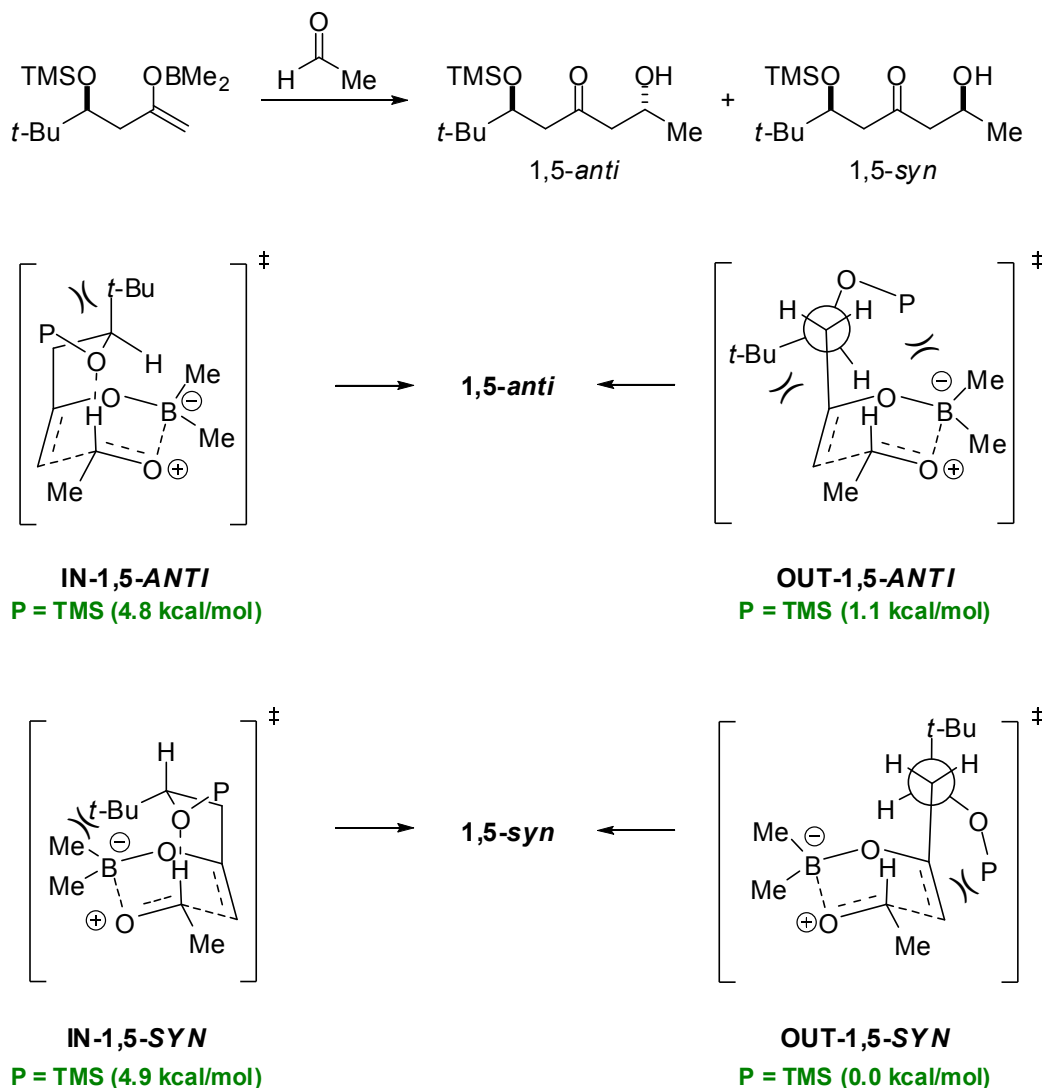
⁷¹ Estes estudos foram realizados em colaboração com o aluno de Doutorado Marco Antonio Barbosa Ferreira (Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Dias) e o Prof. Dr. Cláudio Francisco Tormena.

Desta forma, torna-se relevante o estudo dos estados de transição das reações aldólicas envolvendo os enolatos **71** (P = TBS, R = *t*-Bu) e **72** (P = PMB, R = *t*-Bu) e os aldeídos **67a-h**, com o objetivo de avaliar possíveis diferenças entre os caminhos reacionais admitidos como prováveis.

Os cálculos foram conduzidos no programa Gaussian 03 Rev. D02.⁷² As otimizações de geometria foram realizadas utilizando o funcional híbrido B3LYP⁷³ e a função de base 6-31G(d,p). As geometrias iniciais foram construídas a partir dos resultados descritos nos trabalhos de Paton e Goodman,⁴⁰ onde, para simplificação teórica, os ligantes cicloexil da borana foram substituídos por metil, éteres de TBS são substituídos por TMS, éteres de PMB são substituídos por Bn e utilizou-se acetaldeído ao invés dos aldeídos **67a-h**.

⁷² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision D.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

⁷³ a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.



Esquema 75: Energias relativas para os estados de transição competitivos.

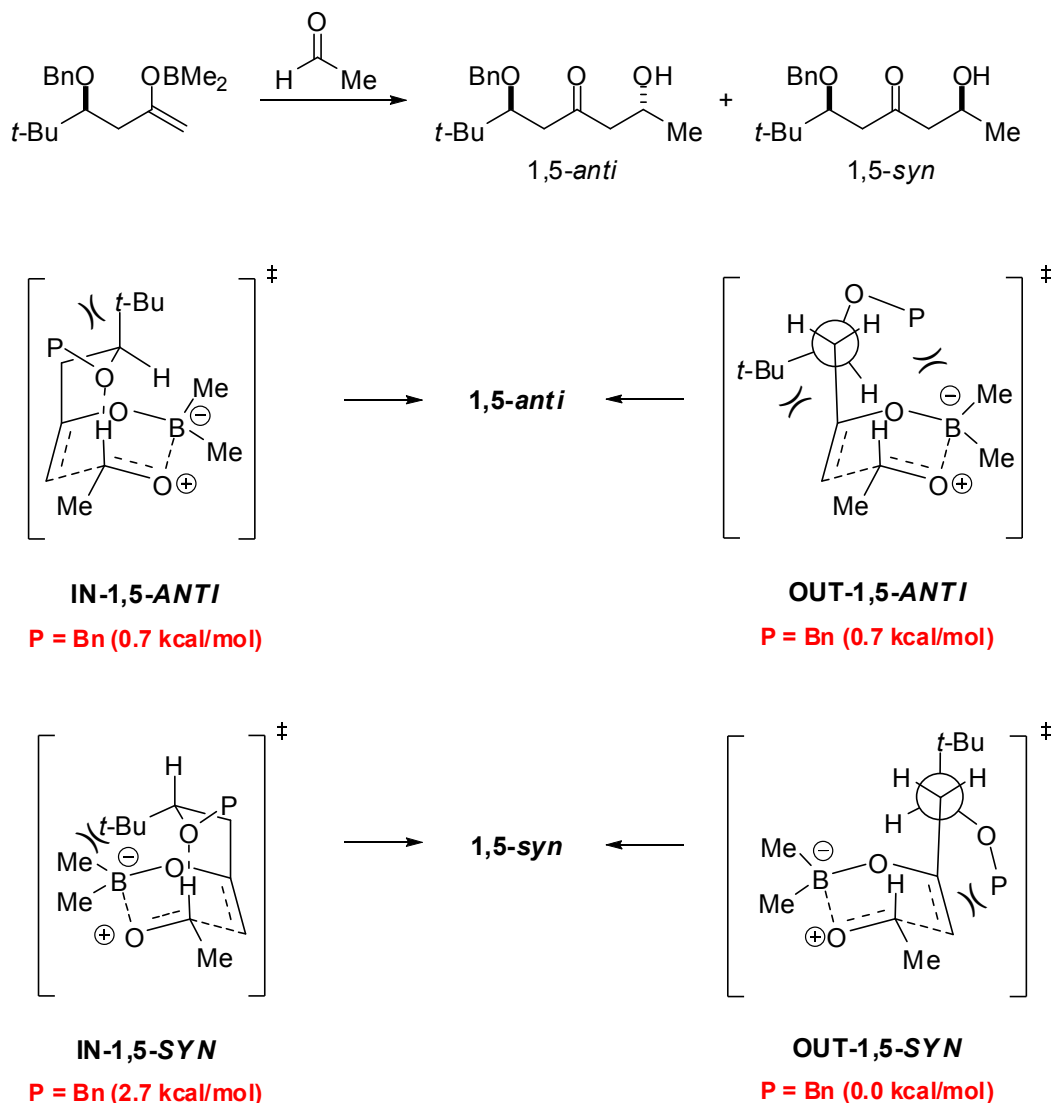
Como pode ser observado no esquema 75 (P = TMS, R = *t*-Bu), o estado de transição de menor energia é o **OUT-1,5-SYN**, que leva ao aduto de aldol 1,5-*syn*. Este resultado é muito interessante, uma vez que Goodman propõe que a seletividade observada para este tipo de reação está relacionada com a ligação de hidrogênio entre o hidrogênio C-H formil e o oxigênio na posição β presente nos estados de transição do tipo “IN”.

O estado de transição **IN-1,5-SYN** apresenta diferença de energia de 4,9 kcal/mol em relação a **OUT-1,5-SYN**. Isto acontece devido à presença de repulsões estéreas severas entre o substituinte alquílico *t*-Bu e um dos ligantes da borana.

De maneira semelhante, o caminho reacional que leva à formação do aduto de aldol 1,5-*anti* passa pelo estado de transição **OUT-1,5-ANTI**. O estado de transição **IN-1,5-ANTI** apresenta diferença de energia de 3,7 kcal/mol em relação a **OUT-1,5-ANTI**. Isto acontece devido às interações repulsivas entre o protetor P e o substituinte alquílico *t*-Bu que não existem no estado de transição **OUT-1,5-ANTI**.

Como pode ser observado no esquema 76 (P = Bn, R = *t*-Bu), o estado de transição de menor energia é o **OUT-1,5-SYN**, que leva ao aduto de aldol 1,5-*syn*. O estado de transição **IN-1,5-SYN** apresenta diferença de energia de 2,7 kcal/mol em relação a **OUT-1,5-SYN**, isto acontece devido à presença de repulsões estéreas severas entre o substituinte alquílico *t*-Bu e um dos ligantes da borana.

Já para o caminho reacional que leva à formação do aduto de aldol 1,5-*anti*, os estados de transição **IN-1,5-ANTI** e **OUT-1,5-ANTI** apresentam a mesma energia relativa. Este resultado mostra que a estabilização promovida pela ligação de hidrogênio entre o H formil do aldeído e o oxigênio do protetor não compensa energeticamente a grande repulsão entre o protetor P e o substituinte alquílico *t*-Bu. Esta interação é inexistente no estado de transição **OUT-1,5-ANTI**.



Esquema 76: Energias relativas para os estados de transição competitivos.

4. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram preparadas sete metilcetonas: **58** ($\text{P} = \text{TBS}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$), **59** ($\text{P} = \text{PMB}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$), **60** ($\text{P} = \text{Tr}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$), **61** ($\text{P} = \text{TPS}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$), **62** ($\text{P} = \text{Tr}$, $\text{R} = \text{Me}$), **63** ($\text{P} = \text{TPS}$, $\text{R} = \text{Me}$) e **64** ($\text{P} = \text{TBS}$, $\text{R} = \text{Ph}_3\text{C}$), sendo **60-64** inéditas.

Os adutos de aldol preparados a partir das metilcetonas **58** ($\text{P} = \text{TBS}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$) e **59** ($\text{P} = \text{PMB}$, $\text{R} = t\text{-Bu}$) foram obtidos em rendimentos de bons a excelentes e

diastereosseletividades de moderadas a boas em favor do aduto de aldol 1,5-*syn*. Estes resultados mostram de maneira inequívoca que a alta seletividade em favor do aduto de aldol 1,5-*syn* observada por Dias e colaboradores³⁰ utilizando metilcetonas β -trialogenadas **54-57** (Esquema 28, página 35) se deve principalmente ao fator estéreo do substituinte em β .

Os adutos de aldol preparados a partir da metilcetona **61** (P = TPS, R = *t*-Bu) foram obtidos em bons rendimentos e seletividade moderada em favor do isômero 1,5-*syn*. No entanto, os adutos de aldol preparados a partir das metilcetonas **60** (P = Tr, R = *t*-Bu), **62** (P = Tr, R = Me) e **63** (P = TPS, R = Me) foram obtidos em quantidade equimolar dos isômeros 1,5-*anti* e 1,5-*syn*. Não foi possível criar uma racionalização para os estudos envolvendo protetores volumosos na posição β . Desta forma, novos estudos devem ser conduzidos para o entendimento de como esta classe de substituintes influencia o senso de indução remota 1,5.

Os adutos de aldol preparados a partir da metilcetona **64** (P = TBS, R = Ph₃C) foram obtidos em excelentes rendimentos e seletividades. Com este estudo, foi possível demonstrar que as reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas com éter de TBS na posição β à carbonila apresentam melhores níveis de seletividade em favor do isômero 1,5-*syn*, quanto mais volumoso for o substituinte alquílico na posição β . Além disto, estes resultados representam a primeira evidência de obtenção exclusiva do aduto de aldol 1,5-*syn* em reações aldólicas entre enolatos de boro de metilcetonas e aldeídos.

Os estudos envolvendo as metilcetonas **58** (P = TBS, R = *t*-Bu), **59** (P = PMB, R = *t*-Bu), **60** (P = Tr, R = *t*-Bu) e **62** (P = Tr, R = Me) foram publicados na forma de comunicação no periódico *Organic Letters* em um trabalho intitulado *Influence of β -Substituents in Aldol Reactions of Boron Enolates of β -Alkoxy Methylketones* (Influência do substituinte em β em reações aldólicas de enolatos de boro de β -alcóxi metilcetonas).⁷⁴

⁷⁴ Dias, L. C.; de Lucca Jr., E. C.; Ferreira, M. A. B.; Garcia, D. C.; Tormena, C. F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5056.

Recentemente, o grupo do professor Hisashi Yamamoto publicou um *highlight* sobre este trabalho no periódico *Synfacts*.⁷⁵

Os resultados envolvendo as metilcetonas **61** (P = TPS, R = *t*-Bu), **63** (P = TPS, R = Me) e **64** (P = TBS, R = Ph₃C) serão publicados na forma de um *full paper*, juntamente com os resultados já publicados na forma de comunicação.

⁷⁵ Yamamoto, H.; Griffin, K. *Synfacts* **2011**,7, 166.

5. Parte Experimental

5.1. Reagentes e Solventes

Trietilamina, 2,6-lutidina, diclorometano, acetonitrila, *N,N*-dimetilformamida e dimetilsulfóxido foram tratados com hidreto de cálcio e destilados antes do uso. Tetraidrofurano e éter dietílico foram tratados com sódio metálico e benzofenona e destilados antes do uso. Cicloexeno, ácido tríflico e cloreto de oxalila foram destilados antes do uso. Metanol foi destilado na presença de $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ e armazenado sob peneira molecular. Ácido acético foi destilado na presença de anidrido acético e óxido de crômio (III) antes do uso. Aldeídos líquidos foram destilados imediatamente antes do uso, na presença de hidroquinona.⁷⁶ Os demais reagentes foram utilizados sem tratamento prévio, a menos que esteja especificado no procedimento representativo de seu uso. Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio em ambiente anidro, sendo que condições diferentes destas estão descritas nos respectivos procedimentos.

5.2. Métodos Cromatográficos

Cromatografia de adsorção em coluna (cromatografia *flash*) foi realizada utilizando-se sílica-gel Acros[®] (200-400 mesh). Os eluentes empregados estão descritos nas respectivas preparações. Cromatografia em camada delgada foi realizada utilizando-se placas obtidas a partir de cromatofolhas de alumínio impregnadas com sílica-gel 60 F₂₅₄ (Merck[®]). A visualização se deu através de luz ultravioleta (254 nm) e/ou através de revelação com solução etanólica de ácido fosfomolibdico, seguido de aquecimento.

⁷⁶ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. “*Purification of Laboratory Chemical*” Elsevier, Cornwall, 5^a ed., 2003.

5.3. Métodos Analíticos

As análises de ponto de fusão foram realizadas nos aparelho Microquímica MQAPF-301 ou Buchi M-565, sendo que os valores não são corrigidos.

As análises de desvio de ângulos do plano da luz polarizada $[\alpha]_D$ foram realizadas em polarímetro digital, modelo 341 da Perkin-Elmer, equipado com lâmpadas de sódio e mercúrio e reportadas, a saber: $[\alpha]_D$ (c (g.100⁻¹mL), solvente).

Os espectros no infravermelho foram obtidos no aparelho Bomem Hartman & Braun, modelo MB Series com frequências de absorção expressas em cm⁻¹.

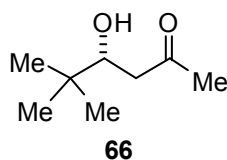
Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono 13 (RMN ¹³C) foram obtidos nos aparelhos Bruker DPX250 (250 MHz para RMN ¹H e 62,5 MHz para RMN ¹³C), Bruker Avance 400 (400 MHz para RMN ¹H e 100 MHz para RMN ¹³C) e Varian Inova 500 (500 MHz para RMN ¹H e 125 MHz para RMN ¹³C). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado (7,26 ppm para RMN ¹H; 77,0 ppm para RMN ¹³C), benzeno deuterado (7,16 ppm para RMN ¹H e 128,0 ppm para RMN ¹³C) e metanol deuterado (3,30 ppm para RMN ¹H e 49,0 ppm para RMN ¹³C). A multiplicidade dos sinais de absorção dos hidrogênios nos espectros de RMN ¹H foi indicada segundo a convenção: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), t (triplete), q (quarteto), dd (duplo dubleto), ddd (duplo duplo dubleto), dt (duplo triplete), sext (sexteto) e m (multiplete). Os dados espectrométricos referentes aos espectros de RMN ¹H estão organizados segundo a convenção: deslocamento químico (multiplicidade, constante de acoplamento em Hz, número de hidrogênios). Sinais entre parênteses correspondem ao produto obtido em menor proporção. Os valores das constantes de acoplamento foram medidas diretamente nos espectros de RMN de ¹H.

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos por EI ou ESI. No aparelho Waters Xevo Q-Tof, equipado com fonte de ionização do tipo nanoESI foram realizadas as análises por electrospray no modo positivo ESI-(+), sendo a voltagem de capilar de 3000 V, a voltagem do cone de 40V, temperatura de fonte de 100 °C e o fluxo do gás nebulizante de 0,5 L h⁻¹. As amostras foram diluídas em concentrações adequadas de água/acetonitrila (1:1) contendo 0,1 % de ácido fórmico e injetadas por infusão direta em um fluxo de 1 µL min⁻¹. Antes de cada análise, o aparelho foi calibrado (para m/z de 100 a 2000) com solução 0,005 % de H₃PO₄ água/acetonitrila (1:1).

No aparelho GCT Premier Waters, equipado com fonte de ionização do tipo EI e analisador TOF, foram realizadas as análises por elétron ionization, sendo a voltagem da fonte de ionização de 70 eV e temperatura de 70 °C. As amostras foram injetadas diretamente no aparelho e realizada uma varredura de 40-400 m/z.

5.4. Procedimentos Experimentais

(+)-(R)-4-hidroxi-5,5-dimetilexan-2-ona (66)



Adicionou-se *L*-Prolina (440 mg; 3,66 mmol) a uma solução de acetona (23 mL) e DMSO (97 mL). A suspensão foi agitada por 15 minutos, onde se observou apenas uma dissolução parcial de *L*-Prolina. Após este período, foi adicionado pivalaldeído (**67b**) (1,25 mL; 11,6 mmol). O meio reacional foi agitado por mais 15 minutos onde foi possível observar a total dissolução da *L*-Prolina. O meio reacional foi mantido sob agitação por 72 horas e durante este período a solução passou de amarelo pálido para amarelo escuro. A reação foi então finalizada pela adição de solução aquosa saturada de NH₄Cl. As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com CH₂Cl₂ (3 x 250 mL). A fase orgânica foi lavada com água (4 x 100 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 100 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e

concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 1,06 g (63 %) de **66** como um óleo amarelo claro.

$[\alpha]_D^{20} +77,0$ ($c = 0,38$; CHCl_3); lit.⁴⁸ $[\alpha]_D^{20} +76,0$ ($c = 0,38$; CHCl_3).

Rf 0,45 (20 % AcOEt em Hexano)

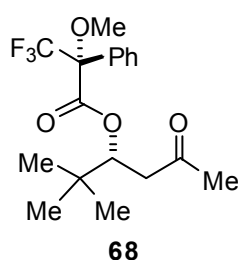
IV (filme) 3501, 2959, 2908, 2872, 1709, 1479, 1420, 1391, 1366, 1288, 1246, 1163, 1080, 1009, 966, 933, 897, 847, 812, 737, 702 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3) δ 0,88 (s, 9H); 2,18 (s, 3H); 2,46 (dd, $J = 10,0$ e 17,3 Hz, 1H); 2,62 (dd, $J = 2,3$ e 17,3 Hz, 1H); 2,63 (sl, 1H); 3,70 (dd, $J = 2,3$ e 10,0 Hz, 1H).

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,85 (s, 9H); 1,62 (s, 3H); 2,07-2,10 (m, 2H); 3,05 (sl, 1H); 3,64 (dd, $J = 4,9$ e 7,3 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 25,7; 30,3; 34,2; 44,8; 74,8; 209,2.

(2R)-3,3,3-trifluoro-2-metoxi-2-fenilpropanoato de ((3R)-2,2-dimetil-5-oxohexan-3-il) (68)



A uma solução do álcool **66** (20 mg; 0,13 mmol) em CH_2Cl_2 (0,6 mL) a temperatura ambiente, adicionou-se Et_3N (0,11 mL; 0,78 mmol), DMAP (16 mg; 0,13 mmol) e (*S*)-MTPACl (0,026 mL; 0,14 mmol). O meio reacional foi mantido sob agitação por 15 minutos nestas condições. Após este período, o meio reacional foi aplicado

diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (70:30), fornecendo 46 mg (98 %) de **68** como um óleo amarelo.

Rf 0,79 (30 % AcOEt em Hexano)

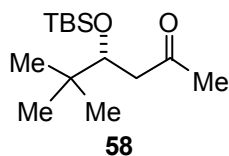
IV (filme) 3061, 2970, 2876, 2851, 1749, 1724, 1568, 1481, 1470, 1452, 1423, 1400, 1369, 1265, 1180, 1122, 1082, 1047, 1016, 995, 966, 924, 816, 764, 739, 704, 640 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3) δ 0,92 (s, 9H); (2,05 (s, 3H)); 2,08 (s, 3H); 2,60 (dd, $J = 3,5$ e 16,9 Hz, 1H); 2,66 (dd, $J = 8,0$ e 16,9 Hz, 1H); 3,49-3,50 (m, 3H); (3,53-3,54 (m, 3H)); 5,36 (dd, $J = 3,5$ e 8,0 Hz, 1H); 7,37-7,39 (m, 3H); 7,50-7,54 (m, 2H).

RMN ^{13}C (125 MHz; CDCl_3) δ 25,8; 30,2; 34,5; 44,0; (52,6); 55,3 (q, $J = 1,4$ Hz); 79,4; 84,5 (q, $J = 27,2$ Hz); 123,3 (q, $J = 288,6$ Hz); 127,7; 128,3; 129,5; 131,9; 165,7; 205,0.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_4\text{Na}$: 383,1446; encontrado: 383,1361.

(+)-(R)-4-(terc-butildimetilsililoxi)-5,5-dimetilexan-2-ona (58)



A uma solução da hidroximetilcetona **66** (1,0 g; 6,93 mmol) em DMF (1,4 mL) adicionou-se imidazol (1,43 g; 21,02 mmol) e TBSCl (1,74 g; 10,69 mmol). A suspensão formada foi mantida sob agitação por 48

horas a temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional foi vertido em um béquer contendo 5,0 mL de metanol e 40 mL de água. As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (4 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (95:5), fornecendo 1,40 g (78 %) de **58** como um óleo amarelo claro.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +34,0$ ($c = 1,02$; CH_2Cl_2); lit.⁴⁹ $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +30,4$ ($c = 1,02$; CH_2Cl_2).

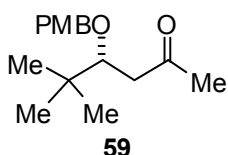
R_f 0,23 (5 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 2957, 2930, 2895, 2858, 2708, 1722, 1474, 1394, 1364, 1292, 1256, 1217, 1196, 1161, 1088, 1022, 1007, 997, 964, 937, 881, 837, 806, 775, 735, 665 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,06 (s, 3H); 0,16 (s, 3H); 0,84 (s, 9H); 0,98 (s, 9H); 1,70 (s, 3H); 2,25-2,28 (m, 2H); 4,12 (dd, $J = 4,6$ e $5,2$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,8; -3,9; 18,5; 26,0; 26,4; 30,6; 35,5; 47,9; 75,2; 205,4.

(+)-(R)-4-(4-metoxibenziloxi)-5,5-dimetilexan-2-ona (59)



A uma solução da hidroximetilcetona **66** (840 mg; 5,8 mmol) em THF (13,5 mL), adicionou-se 2,2,2-tricloroacetimidato de 4-metoxibenzila (2,3 g; 8,1 mmol). O meio reacional foi resfriado a 0 °C e então, 1,0 mL de uma solução $5,8 \cdot 10^{-2}$ M de ácido trifílico em THF foi adicionado. Nesta etapa, o meio reacional passa de amarelo intenso para vermelho intenso, antes da adição da última gota da solução de ácido trifílico. A solução permaneceu sob agitação por 30 minutos. Após este período, a reação foi finalizada pela adição de solução 1M de HCl (10 mL). As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com Et_2O (3 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com solução aquosa saturada de NaHCO_3 (2 x 25 mL), água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (85:15), fornecendo 1,38 g (90 %) de **59** como um óleo amarelo claro.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +40,0$ ($c = 1,08$; CHCl_3); lit.⁵⁰ $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -39,5$ ($c = 1,08$; CHCl_3).⁷⁷

Rf 0,44 (15 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3003, 2959, 2908, 2870, 2837, 1717, 1614, 1587, 1514, 1466, 1364, 1302, 1248, 1173, 1072, 1038, 824, 756 cm^{-1} .

⁷⁷ Os autores prepararam o enantiômero *S*, enquanto, neste trabalho, o enantiômero *R* foi preparado.

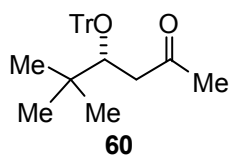
RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3) δ 0,91 (s, 9H); 2,17 (s, 3H); 2,54 (dd, $J = 3,5$ e 16,6 Hz, 1H); 2,68 (dd, $J = 7,9$ e 16,6 Hz, 1H); 3,67 (dd, $J = 3,5$ e 7,9 Hz, 1H); 3,78 (s, 3H); 4,44 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H); 4,49 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H); 6,84 (dt, $J = 2,8$ e 8,7 Hz, 2H); 7,22 (dt, $J = 2,8$ e 8,7 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; CDCl_3) δ 26,1; 31,4; 35,6; 45,3; 55,2; 73,8; 82,9; 113,6; 129,1; 131,1; 158,9; 208,6.

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,88 (s, 9H); 1,73 (s, 3H); 2,20 (dd, $J = 3,5$ e 16,6 Hz, 1H); 2,38 (dd, $J = 7,7$ e 16,6 Hz, 1H); 3,29 (s, 3H); 3,74 (dd, $J = 3,5$ e 7,7 Hz, 1H); 4,42 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H); 4,62 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H); 6,79 (dt, $J = 2,7$ e 8,7 Hz, 2H); 7,27 (dt, $J = 2,7$ e 8,7 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 26,2; 30,8; 35,6; 45,2; 54,7; 73,8; 82,8; 113,9; 129,4; 131,7; 159,5; 206,3.

(-)-(R)-4-(tritoloxi)-5,5-dimetilexan-2-ona (60)



A uma solução da hidroximetilcetona **66** (1,01 g; 7,00 mmol) em CH_2Cl_2 (12 mL) a 0 °C, adicionou-se 2,6-lutidina (1,2 mL; 10,2 mmol), triflato de prata (2,15 g; 8,3 mmol) e cloreto de tritila (2,33 g; 8,3 mmol). A suspensão formada permaneceu sob agitação por 5 minutos a 0 °C e 1 hora a temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional foi filtrado em Celite® e o filtrado foi lavado com soluções aquosas saturadas de NaHCO_3 (2 x 25 mL) e NaCl (2 x 25 mL). O solvente foi concentrado sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (95:5), fornecendo 2,40 g (88 %) de **60** como um sólido branco.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} -16,0$ (c = 0,98; CHCl_3)

R_f 0,49 (5 % AcOEt em Hexano)

pf 78-80 °C

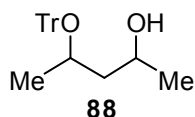
IV (filme) 3088, 3059, 3020, 2961, 2910, 2870, 1718, 1597, 1489, 1448, 1364, 1217, 1059, 758, 706, 669 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ 0,87 (s, 9H); 1,35 (s, 3H); 2,44 (dd, $J = 7,4$ e $18,1$ Hz, 1H); 2,63 (dd, $J = 3,1$ e $18,1$ Hz, 1H); 3,93 (dd, $J = 3,1$ e $7,4$ Hz, 1H); 7,02 (tt, $J = 1,2$ e $7,3$ Hz, 3H); 7,12 (tt, $J = 2,0$ e $8,0$ Hz, 6H); 7,57-7,60 (m, 6H).

RMN ^{13}C (125 MHz; C_6D_6) δ 26,5; 29,4; 36,3; 46,4; 76,3; 86,9; 127,2; 127,9; 129,7; 145,7; 204,2.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$: 409,2144; encontrado: 409,2180.

(2*RS*,4*SR*)-4-(tritoloxi)pentan-2-ol e (2*SR*,4*RS*)-4-(tritoloxi)pentan-2-ol (88)



A uma solução do diol **87** (730 mg; 7,00 mmol) em CH_2Cl_2 (12 mL) a 0 °C, adicionou-se 2,6-lutidina (1,0 mL; 8,6 mmol), triflato de prata (1,80 g; 7,0 mmol) e cloreto de tritila (1,95 g; 7,0 mmol). A suspensão formada permaneceu sob agitação por 5 minutos a 0 °C e 1 hora a temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional foi filtrado em Celite® e o filtrado foi lavado com soluções aquosas saturadas de NaHCO_3 (2 x 25 mL) e NaCl (2 x 25 mL). O solvente foi concentrado sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (95:5), fornecendo 1,88 g (78 %) de **88** como um óleo viscoso amarelo claro.

R_f 0,74 (5 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3501, 3088, 3055, 3036, 2972, 2932, 1597, 1491, 1448, 1421, 1377, 1265, 1221, 1151, 1117, 1086, 1028, 1016, 1001, 951, 920, 899, 775, 741, 708, 648, 633 cm^{-1} .

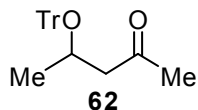
RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,93 (d, $J = 6,3$ Hz, 6H); (1,02 (d, $J = 6,2$ Hz, 6H)); 1,12-1,22 (m, 1H); 1,32 (ddd, $J = 5,0$; 9,2 e 14,2 Hz, 1H); (1,57 (ddd, $J = 6,0$; 9,1 e 14,0 Hz,

1H)); (1,83 (sl, 1H)); 2,67 (sl, 1H); 3,57-3,83 (m, 1H); 3,98-4,08 (m, 1H); 6,97-7,13 (m, 9H); 7,56-7,63 (m, 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 21,5; (22,2); 24,0; (24,4); 45,8; (47,2); 64,4; (65,9); 69,5; (69,8); (87,2); 87,6; (127,1); 127,3; 128,0; 129,3; 145,4; (145,8).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$: 369,1830; encontrado: 369,1836.

(*RS*)-4-(tritoloxi)pentan-2-ona (62)



A uma solução de cloreto de oxalila (0,33 mL; 3,74 mmol) em CH_2Cl_2 (19,0 mL) a -78°C , foi adicionado, lentamente, DMSO (0,52 mL; 7,30 mmol). Após 30 minutos, adicionou-se uma solução do álcool **88** (1,05 g; 3,04 mmol) em CH_2Cl_2 (7,6 mL). O meio reacional permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Após este período, adicionou-se Et_3N (2,15 mL; 15,2 mmol). A temperatura do meio reacional foi levada, lentamente, a 0°C permanecendo nestas condições por 1 hora. Após este período, o banho de gelo foi removido e o meio reacional diluído em AcOEt (20 mL) e solução aquosa saturada de NH_4Cl (20 mL). As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 20 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10), fornecendo 906 mg (86 %) de **62** como um sólido branco.

R_f 0,48 (10 % AcOEt em Hexano)

pf 115-117 $^\circ\text{C}$

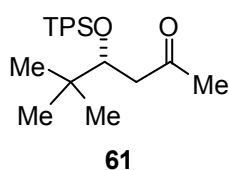
IV (filme) 3088, 3055, 2988, 2934, 1711, 1597, 1491, 1448, 1421, 1375, 1364, 1265, 1219, 1128, 1076, 1024, 897, 750, 708, 650, 633 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 1,14 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H); 1,48 (s, 3H); 1,79 (dd, $J = 3,6$ e 16,3 Hz, 1H); 1,98 (dd, $J = 8,2$ e 16,3 Hz, 1H); 4,10-4,22 (m, 1H); 6,97-7,12 (m, 9H); 7,53-7,58 (m, 6H).

RMN ^{13}C (125 MHz; C_6D_6) δ 22,6; 30,0; 51,5; 67,1; 87,4; 127,2; 128,0; 129,3; 145,5; 204,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$: 367,1674; encontrado: 367,1701.

(+)-(R)-4-(trifenilsililoxi)-5,5-dimetilexan-2-ona (61)



A uma solução da hidroximetilcetona **66** (200 mg; 1,39 mmol) em CH_2Cl_2 (10 mL) a 0 °C, adicionou-se 2,6-lutidina (0,24 mL; 2,02 mmol), triflato de prata (426 mg; 3,53 mmol) e cloreto de trifenilsilil (1,04 g; 3,53 mmol). A suspensão formada permaneceu sob agitação por 5 minutos a 0 °C e 1 hora a temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional foi filtrado em Celite® e o filtrado foi lavado com soluções aquosas saturadas de NaHCO_3 (2 x 25 mL) e NaCl (2 x 25 mL). O solvente foi concentrado sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10), fornecendo 461 mg (82 %) de **61** como um sólido branco.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +4,0$ ($c = 1,31$; CHCl_3)

R_f 0,53 (10 % AcOEt em Hexano)

pf 73-76 °C

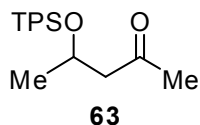
IV (filme) 3070, 3051, 2962, 2908, 2870, 1717, 1711, 1589, 1479, 1468, 1429, 1394, 1366, 1292, 1265, 1161, 1117, 1086, 1074, 1022, 997, 878, 739, 710, 700 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,85 (s, 9H); 1,40 (s, 3H); 2,21 (dd, $J = 3,0$ e 17,8 Hz, 1H); 2,53 (dd, $J = 7,1$ e 17,8 Hz, 1H); 4,49 (dd, $J = 3,0$ e 7,1 Hz, 1H); 7,16-7,23 (m, 9H); 7,84-7,90 (m, 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 26,1; 29,8; 35,6; 47,3; 76,2; 128,0; 130,0; 135,6; 136,2; 204,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Si}$: 403,2093; encontrado: 403,2056.

(*RS*)-4-(trifenilsililoxi)pentan-2-ona (63)



A uma solução do diol **87** (730 mg; 7,00 mmol) em CH_2Cl_2 (12 mL) a 0 °C, adicionou-se 2,6-lutidina (1,0 mL; 8,6 mmol), triflato de prata (1,80 g; 7,0 mmol) e cloreto de trifenilsilil (2,06 g; 7,0 mmol). A suspensão formada permaneceu sob agitação por 5 minutos a 0 °C e 1 hora a temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional foi filtrado em Celite[®] e o filtrado foi lavado com soluções aquosas saturadas de NaHCO_3 (2 x 25 mL) e NaCl (2 x 25 mL). O solvente foi concentrado sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

A uma solução de cloreto de oxalila (0,76 mL; 8,61 mmol) em 43,0 mL de CH_2Cl_2 , a -78 °C, foi adicionado, lentamente, DMSO (1,19 mL; 16,8 mmol). Após 30 minutos, adicionou-se uma solução do álcool **89** (2,54 g; 7,00 mmol) em CH_2Cl_2 (17,5 mL). O meio reacional permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Após este período, adicionou-se Et_3N (4,92 mL; 35,0 mmol). A temperatura do meio reacional foi levada, lentamente, a 0 °C permanecendo nestas condições por 1 hora. Após este período, o banho de gelo foi removido e o meio reacional diluído em AcOEt (20 mL) e solução aquosa saturada de NH_4Cl (20 mL). As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 1,51 g (60 %) de **63** como um sólido branco.

R_f 0,54 (20 % AcOEt em Hexano)

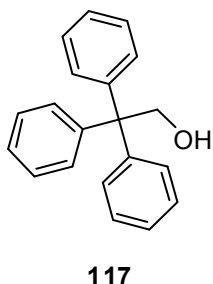
pf 55-58 °C

IV (filme) 3070, 3051, 2972, 2930, 1715, 1589, 1485, 1429, 1375, 1337, 1265, 1117, 1086, 1020, 901, 739, 712, 702 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ 1,14 (d, *J* = 6,1 Hz, 3H); 1,62 (s, 3H); 2,13 (dd, *J* = 6,1 e 15,6 Hz, 1H); 2,49 (dd, *J* = 6,1 e 15,6 Hz, 1H); 4,54 (sext, *J* = 6,1 Hz, 1H); 7,16-7,23 (m, 9H); 7,14-7,79 (m, 6H).

RMN ¹³C (125 MHz; C₆D₆) δ 24,0; 30,3; 52,9; 66,8; 128,2; 130,3; 135,1; 135,9; 205,0.

2,2,2-trifeniletanol (117)



A uma solução de LiAlH₄ (1,12 g; 30 mmol) em THF (40 mL), a 0 °C, adicionou-se uma solução do ácido **116** (3,58 g; 12,4 mmol) em THF (40 mL). O meio reacional foi aquecido a temperatura ambiente e mantido sob agitação por 24 horas. Após este período, a reação foi resfriada a 0 °C e finalizada pela adição de solução aquosa 1M de HCl

lentamente. As fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída com Et₂O (3x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com soluções aquosas saturadas de NaHCO₃ (2x 50 mL) e NaCl (2x 50 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10), fornecendo 2,35 g (69 %) de **117** como um sólido branco.

R_f 0,27 (10 % AcOEt em Hexano)

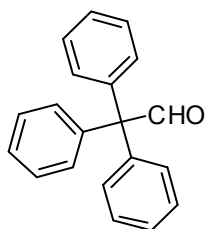
pf 100-102 °C; lit.⁵⁷ 105-106 °C.

IV (filme) 3381, 3084, 3057, 3030, 2962, 2930, 2891, 2851, 1597, 1491, 1474, 1445, 1329, 1313, 1265, 1190, 1155, 1092, 1057, 932, 891, 758, 700 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃) δ 1,67 (s, 1H); 4,68 (s, 2H); 7,24-7,37 (m, 15H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; CDCl_3) δ 58,8; 70,3; 126,5; 128,2; 129,4; 145,1.

2,2,2-trifenilacetaldeído (**115**)



115

A uma solução de cloreto de oxalila (0,34 mL; 3,81 mmol) em 19,0 mL de CH_2Cl_2 , a -78°C , foi adicionado, lentamente, DMSO (0,53 mL; 7,44 mmol). Após 30 minutos, adicionou-se uma solução do álcool **117** (850 mg; 3,10 mmol) em CH_2Cl_2 (7,7 mL). O meio reacional permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Após este período, adicionou-se Et_3N (2,17 mL; 15,5 mmol). A temperatura do meio reacional foi levada, lentamente, a 0°C permanecendo nestas condições por 1 hora. Após este período, o banho de gelo foi removido e o meio reacional diluído em AcOEt (20 mL) e solução aquosa saturada de NH_4Cl (20 mL). As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 20 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida fornecendo 818 mg (96 %) de **115** como um sólido branco e pureza suficiente para ser utilizado diretamente na próxima etapa.

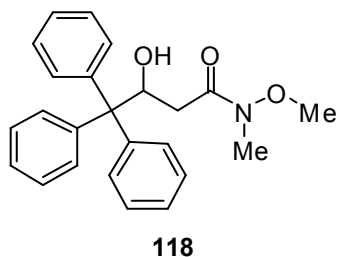
R_f 0,90 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 96-99 $^\circ\text{C}$; lit.⁵⁷ 104-106 $^\circ\text{C}$.

IV (filme) 3086, 3059, 3032, 2839, 2729, 1958, 1890, 1720, 1595, 1580, 1489, 1445, 1398, 1265, 1188, 1157, 1086, 1036, 1014, 999, 754, 700, 663 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 7,01-7,07 (m, 15H), 10,12 (s, 1H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 70,1; 127,4; 128,5; 130,8; 141,3; 197,3.

(RS)-4,4,4-trifenil-3-hidroxi-N-metil-N-metoxibutanamida (118)

A uma solução de diisopropilamina (1,00 mL; 7,3 mmol) em THF (5,0 mL) a -78°C , adicionou-se, lentamente, *n*-butyllitio (4,7 mL; 1,57 M em hexano; 7,33 mmol). Após 5 minutos, adicionou-se uma solução da amida **119** (0,8 mL; 7,3 mmol) em THF (2,5 mL). O meio reacional permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Após este período, adicionou-se, lentamente, o aldeído **115** (1,0 g; 3,65 mmol) em THF (5,0 mL) e o meio reacional foi mantido nestas condições por 40 minutos. Após este período, a reação foi finalizada pela adição de 10 mL de solução aquosa saturada de NH_4Cl . As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida fornecendo 1,37 g (99 %) de **118** como um sólido branco e pureza suficiente para ser utilizado diretamente na próxima etapa.

Rf 0,30 (30 % AcOEt em Hexano)

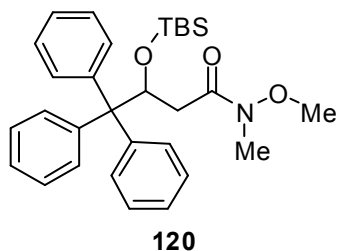
pf 117-120 $^{\circ}\text{C}$

IV (filme) 3450, 3088, 3057, 3034, 3020, 2970, 2937, 1645, 1597, 1495, 1447, 1423, 1389, 1267, 1180, 1107, 1088, 1036, 1001, 991, 895, 737, 706, 652, 640 cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz; CDCl_3) δ 2,06 (dd, $J = 10,7$ e $16,1$ Hz, 1H), 2,77 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 3,04 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 3,15 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 5,84 (dd, $J = 3,7$ e $9,5$ Hz, 1H), 7,18 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 7,27 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H), 7,39 (d, $J = 7,4$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; CDCl_3) δ 32,0; 36,0; 61,0; 61,3; 70,2; 126,2; 127,7; 129,9; 144,5; 173,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_3$: 376,1913; encontrado: 376,1879.

(RS) 3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-4,4,4-trifenil--*N*-metil-*N*-metoxibutanamida (120)

A uma solução do álcool **118** (1,0 g; 2,7 mmol) em CH₂Cl₂ (5,0 mL), adicionou-se 2,6-lutidina (0,5 mL; 3,9 mmol) e TBSOTf (0,7 mL; 3,1 mmol). O meio reacional foi mantido nestas condições por 1 hora. Após este período, a reação foi finalizada pela adição de água. As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 25 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2 x 10 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 1,13 g (85 %) de **120** como um sólido branco.

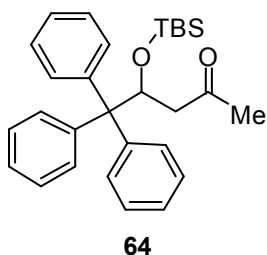
R_f 0,48 (30 % AcOEt em Hexano)

pf 179-181 °C

IV (filme) 3055, 2957, 2930, 2856, 1659, 1597, 1495, 1472, 1447, 1421, 1389, 1265, 1180, 1101, 993, 959, 897, 831, 777, 739, 706 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; CDCl₃) δ -0,07 (s, 3H), -0,04 (s, 3H), 0,59 (s, 9H), 1,94 (dd, *J* = 5,3 e 17,2 Hz, 1H), 2,58 (d, *J* = 17,2 Hz, 1H), 3,15 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 6,12 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,11 (sl, 3H), 7,23 (sl, 6H), 7,39 (sl, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; CDCl₃) δ -5,6; -4,4; 18,1; 25,5; 32,3; 39,3; 60,8; 62,2; 71,3; 125,7; 127,9; 129,1; 146,6; 172,9.

(*RS*) 5,5,5-trifenil-4-(*tert*-butildimetilsililoxi)pentan-2-ona (64)

A uma solução da amida **120** (50 mg; 0,10 mmol) em THF (1,8 mL), adicionou-se, lentamente, MeLi (0,71 mL; 0,70 M em Et₂O; 0,50 mmol). O meio reacional foi aquecido a 0 °C e mantido nestas condições por 40 minutos. A reação foi finalizada pela adição de solução aquosa saturada de NH₄Cl. As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 5 mL). A fase orgânica foi lavada com solução aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 46 mg (99 %) de **64** como um sólido amarelo.

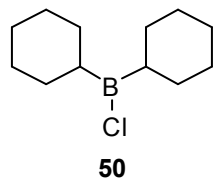
R_f 0,79 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 171-174 °C

IV (filme) 3057, 2955, 2928, 2854, 1715, 1495, 1447, 1360, 1265, 1103, 1005, 835, 739, 704 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃) δ -0,08 (s, 3H), -0,07 (s, 3H), 0,59 (s, 9H), 1,98 (dd, *J* = 6,5 e 19,1 Hz, 1H), 2,03 (s, 3H), 2,72 (d, *J* = 19,1 Hz, 1H), 6,10 (d, *J* = 6,5 Hz, 1H), 7,00-7,47 (m, 15H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; CDCl₃) δ -5,7; -4,4; 18,0; 25,6; 30,8; 51,3; 61,9; 70,1; 125,9; 127,7; 129,0; 146,6; 206,9.

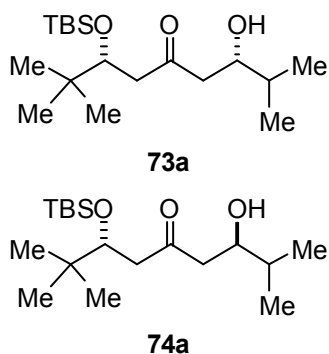
Dicicloexilcloroborana (50)

A uma solução de cicloexeno (4,6 mL; 45,6 mmol) em Et₂O (15 mL) a 0 °C, adicionou-se, lentamente, o complexo monocloroboranadimetilsulfeto (2,5 mL; 24,0 mmol). Após a adição, o banho de gelo foi removido e o meio reacional permaneceu sob agitação nestas condições por 2 horas. O solvente foi removido por destilação simples e o resíduo foi destilado sob pressão reduzida (temp. do banho a 140 °C, 0,5 mmHg), obtendo-se um líquido incolor. O reagente foi armazenado em recipiente selado, por semanas, sem decomposição visível.

Procedimento representativo para as reações aldólicas entre enolatos de boro de aldeídos

A uma solução da metilcetona correspondente (0,21 mmol) em Et₂O (5,5 mL), a -30 °C, adicionou-se, lentamente, (*c*-Hex)₂BCl (2,0 equiv, 0,42 mmol) e Et₃N (2,1 equiv, 0,44 mmol). Após a adição de Et₃N, observou-se a formação de uma névoa branca e a solução límpida tornou-se branca. Imediatamente após a adição de Et₃N, o meio reacional foi resfriado a -78 °C. A esta solução, adicionou-se, gota a gota, o aldeído correspondente (4,0 equiv., 0,84 mmol) e a mistura resultante foi mantida sob agitação pelo período correspondente nestas condições. A reação foi finalizada pela adição de MeOH (4,0 mL) e aquecida a temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo resultante foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh), fornecendo os adutos de aldol.

(3*R*,7*S*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8-trimetilnonan-5-ona (73a) e (3*R*,7*R*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8-trimetilnonan-5-ona (74a)



A mistura dos adutos de aldol **73a** e **74a** (98 %; 135 mg; 0,41 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 65:35, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,65 (10 % AcOEt em Hexano)

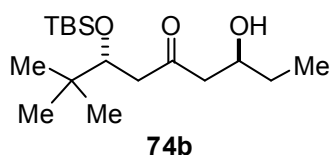
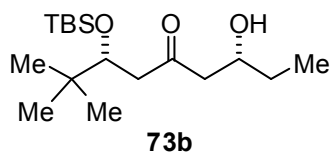
IV (filme) 3479, 2959, 2932, 2895, 2858, 1711, 1472, 1389, 1364, 1256, 1084, 1030, 939, 837, 775, 667 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (0,03 (s, 3H)); 0,06 (s, 3H); 0,13 (s, 3H); (0,14 (s, 3H)); 0,84 (s, 9H); (0,85 (s, 9H)); 0,85 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); 0,90 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); (0,91 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H)); (0,96 (s, 9H)); 0,96 (s, 9H); 1,49-1,60 (m, 1H); 2,16-2,27 (m, 2H); 2,29-2,44 (m, 2H); (2,92 (sl, 1H)); 2,98 (sl, 1H); 3,75 (ddd, *J* = 2,9; 5,4 e 8,8 Hz, 1H); (3,82 (ddd, *J* = 2,2; 5,4 e 7,8 Hz, 1H)); 4,09-4,12 (m, 1H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (-4,7); -4,7; (-3,8); -3,8; 17,6; (17,7); 18,5; (18,5); (18,6); 18,7; 26,0; 26,3; (33,4); 33,4; (35,5); 35,6; 47,5; (47,7); 48,3; (48,3); (72,0); 72,2; 74,8; (75,0); 210,2.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₁₈H₃₈O₃SiNa: 353,2488; encontrado: 353,2466.

(3*R*,7*R*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2-dimetilnonan-5-ona (73b) e (3*R*,7*S*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2-dimetilnonan-5-ona (74b)



A mistura dos adutos de aldol **73b** e **74b** (92 %; 123 mg; 0,39 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 74:26, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:diclorometano:acetato de etila (55:40:5).

R_f 0,69 (10 % AcOEt em Hexano)

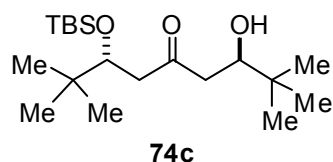
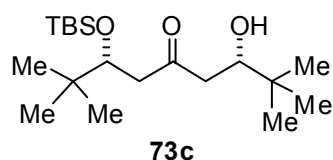
IV (filme) 3448, 2957, 2930, 2885, 2858, 1713, 1472, 1393, 1364, 1256, 1088, 1032, 937, 837, 775, 733, 669 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (0,04 (s, 3H)); 0,06 (s, 3H); 0,14 (s, 3H); (0,15 (s, 3H)); (0,84 (s, 9H)); 0,85 (s, 9H); (0,89 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H)); 0,90 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H); (0,96 (s, 9H)); 0,97 (s, 9H); 1,23-1,31 (m, 1H); 1,35-1,44 (m, 1H); 2,10 (dd, *J* = 3,3 e 17,2 Hz, 1H); (2,12 (dd, *J* = 2,8 e 17,4 Hz, 1H)); 2,18 (dd, *J* = 8,6 e 17,2 Hz, 1H); (2,19 (dd, *J* = 9,1 e 17,4 Hz, 1H)); (2,30 (dd, *J* = 6,0 e 18,0 Hz, 1H)); 2,30 (dd, *J* = 5,8 e 17,8 Hz, 1H); (2,38 (dd, *J* = 4,0 e 18,0 Hz, 1H)); 2,40 (dd, *J* = 4,0 e 17,8 Hz, 1H); (2,88 (sl, 1H)); 2,91 (sl, 1H); 3,81-3,87 (m, 1H); (3,89-3,94 (m, 1H)); 4,11 (dd, *J* = 4,0 e 5,8 Hz, 1H); (4,11 (dd, *J* = 4,0 e 6,0 Hz, 1H)).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (-4,7); -4,7; (-3,9); -3,8; 10,0; 18,5; 26,0; 26,3; (29,8); 29,8; (35,5); 35,6; 48,2; (48,3); 50,0; (50,2); (68,7); 68,9; 74,7; (74,9); 209,7; (209,8).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₁₇H₃₆O₃SiNa: 339,2332; encontrado: 339,2391.

(-)-(3*R*,7*S*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (73c)
e (+)-(3*R*,7*R*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (74c).



A mistura dos adutos de aldol **73c** e **74c** (98 %; 142 mg; 0,41 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 66:34, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

(-)-(3*R*,7*S*)-3-(*tert*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (73c)

$[\alpha]_D^{20} -7,0$ ($c = 1,50$; CH_2Cl_2), óleo amarelo.

R_f 0,38 (10 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3528, 3055, 2959, 2941, 2905, 2858, 1707, 1472, 1364, 1265, 1084, 1030, 939, 837, 775, 741, 667 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ 0,08 (s, 3H); 0,15 (s, 3H); 0,86 (s, 9H); 0,88 (s, 9H); 0,98 (s, 9H); 2,24 (dd, $J = 10,0$ e 17,2 Hz, 1H); 2,31 (dd, $J = 2,3$ e 17,2 Hz, 1H); 2,35 (dd, $J = 5,8$ e 17,6 Hz, 1H); 2,40 (dd, $J = 4,1$ e 17,6 Hz, 1H); 3,02 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H); 3,71 (ddd, $J = 2,3$; 3,1 e 10,0 Hz, 1H); 4,13 (dd, $J = 4,1$ e 5,8 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (125 MHz; C_6D_6) δ -4,6; -3,8; 18,5; 25,7; 26,1; 26,4; 34,3; 35,6; 45,4; 48,4; 74,9; 75,0; 210,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{SiNa}$: 367,2644; encontrado: 367,2664.

(+)-(3*R*,7*R*)-3-(*terc*-butildimetilsililoxi)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (74c)

$[\alpha]_D^{20} +85,0$ ($c = 0,80$; C_6H_6)

Rf 0,30 (10 % AcOEt em Hexano)

pf 42-45 °C, sólido branco.

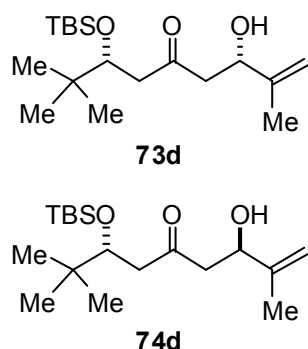
IV (filme) 3535, 2959, 2935, 2907, 2858, 1709, 1474, 1366, 1265, 1082, 1030, 935, 837, 775, 743, 665 cm^{-1} .

RMN 1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,04 (s, 3H); 0,16 (s, 3H); 0,85 (s, 9H); 0,90 (s, 9H); 0,97 (s, 9H); 2,26-2,35 (m, 4H); 2,93 (sl, 1H); 3,78 (dd, $J = 5,1$ e $7,3$ Hz, 1H); 4,13 (dd, $J = 4,7$ e $5,4$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,7; -3,8; 18,5; 25,8; 26,1; 26,4; 34,2; 35,5; 45,9; 48,3; 74,6; 75,1; 210,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $C_{19}H_{40}O_3SiNa$: 367,2644; encontrado: 367,2668.

(3*S*,7*R*)-7-(*terc*-butildimetilsililoxi)-3-hidroxi-2,8,8-trimetilnon-1-en-5-ona (73d) e (3*R*,7*R*)-7-(*terc*-butildimetilsililoxi)-3-hidroxi-2,8,8-trimetilnon-1-en-5-ona (74d)



A mistura dos adutos de aldol **73d** e **74d** (86 %; 119 mg; 0,36 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 72:28, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

Rf 0,50 (10 % AcOEt em Hexano)

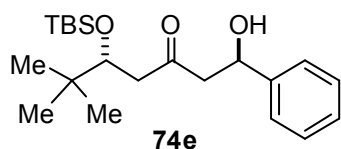
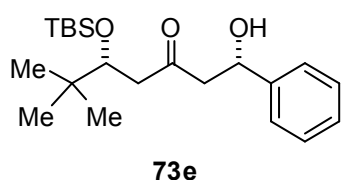
IV (filme) 3454, 2957, 2930, 2858, 1715, 1472, 1393, 1364, 1256, 1088, 1030, 903, 837, 775, 667 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ (0,03 (s, 3H)); 0,06 (s, 3H); 0,13 (s, 3H); (0,14 (s, 3H)); 0,84 (s, 9H); (0,95 (s, 9H)); 0,96 (s, 9H); 1,63 (sl, 3H); 2,25-2,46 (m, 4H); 2,97 (sl, 1H); 4,08-4,11 (m, 1H); 4,44 (dd, $J = 2,6$ e $9,2$ Hz, 1H); (4,50 (dd, $J = 2,4$ e $9,4$ Hz, 1H)); 4,79 (m, 1H); 5,03 (m, 1H); (5,05 (m, 1H)).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ (-4,7); -4,7; (-3,9); -3,8; 18,3; (18,4); 18,5; (18,5); 26,0; 26,3; (35,5); 35,6; 48,4; (48,4); 48,9; (49,2); (71,1); 71,3; 74,7; (74,9); (110,8); 110,9; 146,5; (146,5); 209,0; (209,1).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{SiNa}$: 351,2332; encontrado: 351,2373.

(1*S*,5*R*)-5-(*terc*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetileptan-3-ona (73e) e (1*R*,5*R*)-5-(*terc*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetileptan-3-ona (74e)



A mistura dos adutos de aldol **73e** e **74e** (71 %; 55 mg; 0,15 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 68:32, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

R_f 0,19 (10 % AcOEt em Hexano)

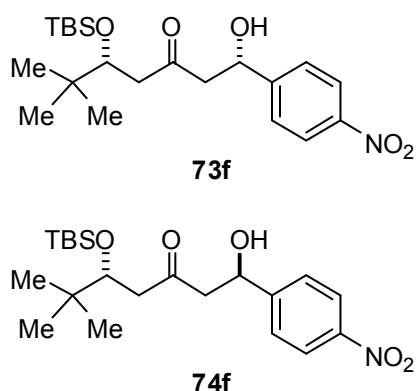
IV (filme) 3475, 3057, 3032, 2957, 2930, 2895, 2858, 1711, 1607, 1472, 1364, 1265, 1086, 932, 837, 775, 741, 702, 667 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ (0,03 (s, 3H)); 0,06 (s, 3H); 0,14 (s, 3H); (0,15 (s, 3H)); 0,82 (s, 9H); (0,82 (s, 9H)); (0,95 (s, 9H)); 0,96 (s, 9H); 2,24-2,40 (m, 3H); 2,50-2,64 (m, 1H); 3,25 (sl, 1H); 4,07-4,11 (m, 1H); 5,05 (dd, $J = 3,4$ e $9,2$ Hz, 1H); (5,12 (dd, $J = 2,9$ e $9,2$ Hz, 1H)); 7,08-7,11 (m, 1H); 7,16-7,20 (m, 2H); 7,28-7,31 (m, 2H).

RMN ^{13}C (125 MHz; C_6D_6) δ -4,7; (-4,7); (-3,8); -3,8; 18,5; (18,5); 26,0; (26,0); 26,4; (35,5); 35,6; 48,4; (48,4); 52,7; (52,9); (69,9); 70,1; 74,7; (74,9); (126,0); 126,0; (127,5); 127,6; 128,5; (128,6); 144,0; (144,1); 208,8; (208,9).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{SiNa}$: 387,2332; encontrado: 387,2351.

(-)-(1*S*,5*R*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (73f) e (+)-(1*R*,5*R*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (74f)



A mistura dos adutos de aldol **73f** e **74f** (90 %; 77 mg; 0,19 mmol) foi obtida como um sólido amarelo, numa diastereosseletividade 62:38, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (75:25).

(-)-(1*S*,5*R*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (73f)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -14,0 ($c = 1,00$; CH_2Cl_2)

R_f 0,17 (10 % AcOEt em Hexano)

pf 48-50 °C, sólido amarelo.

IV (filme) 3487, 3055, 2959, 2932, 2858, 1707, 1607, 1524, 1472, 1348, 1265, 1086, 837, 739, 706 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,05 (s, 3H); 0,14 (s, 3H); 0,84 (s, 9H); 0,97 (s, 9H); 2,16 (dd, $J = 3,6$ e $17,6$ Hz, 1H); 2,22-2,40 (m, 3H); 3,18 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H); 4,08 (dd, $J = 4,2$

e 5,7 Hz, 1H); 4,85 (dt, $J = 3,0$ e 8,9 Hz, 1H); 6,99 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,90 (dt, $J = 2,2$ e 8,6 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,7; -3,8; 18,4; 26,0; 26,3; 35,6; 48,2; 51,7; 69,0; 74,7; 123,6; 126,4; 147,6; 150,3; 208,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{SiNa}$: 432,2182; encontrado: 432,2207.

(+)-(1*R*,5*R*)-5-(*terc*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (74f)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +43,0$ ($c = 1,00$; CH_2Cl_2), óleo amarelo.

R_f 0,17 (10 % AcOEt em Hexano)

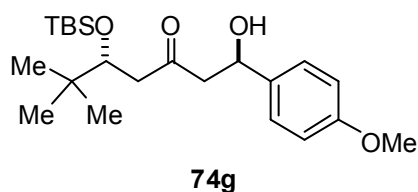
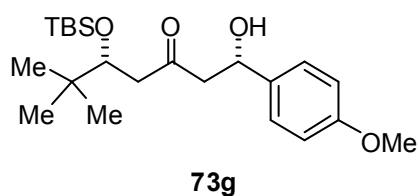
IV (filme) 3452, 2957, 2930, 2856, 1713, 1607, 1524, 1472, 1346, 1256, 1082, 933, 837, 775, 739, 702, 665 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,04 (s, 3H); 0,16 (s, 3H); 0,82 (s, 9H); 0,97 (s, 9H); 2,13 (dd, $J = 3,2$ e 17,7 Hz, 1H); 2,19-2,37 (m, 3H); 3,01 (sl, 1H); 4,09 (dd, $J = 4,4$ e 5,7 Hz, 1H); 4,90 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,90 (dt, $J = 2,2$ e 9,0 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,7; -3,9; 18,5; 26,0; 26,3; 35,5; 48,2; 51,9; 68,8; 74,9; 123,6; 126,3; 147,6; 150,2; 208,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{SiNa}$: 432,2182; encontrado: 432,2216.

(1*S*,5*R*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-metoxifenil)heptan-3-ona (73g) e (1*R*,5*R*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-hidroxi-6,6-dimetil-1-(4-metoxifenil)heptan-3-ona (74g)



A mistura dos adutos de aldol **73g** e **74g** (86 %; 71 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 68:32, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

R_f 0,23 (10 % AcOEt em Hexano)

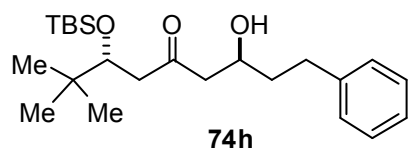
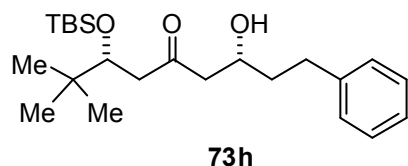
IV (filme) 3501, 3053, 2957, 2932, 2899, 2856, 1707, 1612, 1587, 1514, 1472, 1364, 1250, 1175, 1086, 1036, 932, 835, 775, 741, 704, 669 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ (0,05 (s, 3H)); 0,09 (s, 3H); 0,15 (s, 3H); (0,16 (s, 3H)); 0,83 (s, 9H); (0,84 (s, 9H)); (0,96 (s, 9H)); 0,97 (s, 9H); 2,27-2,44 (m, 3H); 2,58 (dd, *J* = 9,3 e 17,1 Hz, 1H); (2,60 (dd, *J* = 9,5 e 17,1 Hz, 1H)); 3,08 (sl, 1H); 3,34 (s, 3H); (3,34 (s, 3H)); 4,10-4,14 (m, 1H); 5,06 (dd, *J* = 3,4 e 9,0 Hz, 1H); (5,12 (dd, *J* = 2,7 e 9,5 Hz, 1H)); 6,79-6,83 (m, 2H); 7,21-7,24 (m, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -4,7; (-3,9); -3,8; 18,5; 26,0; 26,3; (35,5); 35,6; 48,4; (48,5); 52,7; (52,9); 54,8; (69,7); 69,8; 74,7; (74,9); 114,0; (127,2); 127,3; 136,1; 159,5; 208,9; (209,0).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₂H₃₈O₄SiNa: 417,2437; encontrado: 417,2447.

(+)-(3*R*,7*R*)-7-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-3-hidroxi-8,8-dimetilnonan-5-ona (73h) e (+)-(3*S*,7*R*)-7-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-3-hidroxi-8,8-dimetilnonan-5-ona (74h).



A mistura dos adutos de aldol **73h** e **74h** (88 %; 146 mg; 0,37 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 65:35, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

(+)-(3*R*,7*R*)-7-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-3-hidroxi-8,8-dimetilnonan-5-ona (73h)

$[\alpha]_D^{20} +13,0$ ($c = 0,80$; CH_2Cl_2), óleo incolor.

R_f 0,37 (10 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3522, 3086, 3055, 3028, 2955, 2930, 2895, 2856, 1707, 1603, 1585, 1497, 1472, 1454, 1408, 1393, 1364, 1296, 1265, 1088, 1030, 1007, 939, 930, 897, 837, 816, 775, 744, 702 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,07 (s, 3H); 0,15 (s, 3H); 0,84 (s, 9H); 0,98 (s, 9H); 1,41-1,54 (m, 1H); 1,62-1,77 (m, 1H); 1,99 (dd, $J = 3,0$ e 17,7 Hz, 1H); 2,14 (dd, $J = 8,9$ e 17,7 Hz, 1H); 2,24 (dd, $J = 3,3$ e 17,8 Hz, 1H); 2,33 (dd, $J = 4,2$ e 17,8 Hz, 1H); 2,60-2,85 (m, 2H); 2,97 (sl, 1H); 3,88-3,98 (m, 1H); 4,10 (dd, $J = 4,3$ e 5,4 Hz, 1H); 7,05-7,22 (m, 5H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,7; -3,8; 18,5; 26,0; 26,3; 32,0; 35,5; 38,7; 48,1; 50,3; 66,8; 74,7; 126,1; 128,7; 128,8; 142,5; 209,8.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{SiNa}$: 415,2644; encontrado: 415,2658.

(+)-(3*S*,7*R*)-7-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1-fenil-3-hidroxi-8,8-dimetilnonan-5-ona (74h)

$[\alpha]_D^{20} +16,0$ ($c = 0,80$; CH_2Cl_2), óleo amarelo.

R_f 0,31 (10 % AcOEt em Hexano)

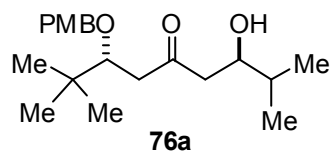
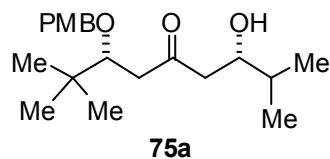
IV (filme) 3483, 3055, 3028, 2957, 2932, 2858, 1707, 1603, 1472, 1364, 1265, 1086, 1030, 837, 741, 704 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ 0,03 (s, 3H); 0,15 (s, 3H); 0,83 (s, 9H); 0,97 (s, 9H); 1,43-1,57 (m, 1H); 1,64-1,78 (m, 1H); 2,06 (dd, $J = 3,2$ e 17,6 Hz, 1H); 2,18 (dd, $J = 8,8$ e 17,6 Hz, 1H); 2,25 (dd, $J = 5,6$ e 17,8 Hz, 1H); 2,34 (dd, $J = 4,2$ e 17,8 Hz, 1H); 2,57-2,69 (m, 1H); 2,73-2,85 (m, 1H); 2,93 (sl, 1H); 3,95-4,05 (m, 1H); 4,10 (dd, $J = 4,2$ e 5,6 Hz, 1H); 7,04-7,22 (m, 5H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,7; -3,9; 18,5; 26,0; 26,3; 32,1; 35,5; 38,7; 48,2; 50,5; 66,7; 74,9; 126,1; 128,7; 128,8; 142,4; 209,8.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{SiNa}$: 415,2644; encontrado: 415,2586.

(3*R*,7*S*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (75a) e (3*R*,7*R*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (76a)



A mistura dos adutos de aldol **75a** e **76a** (91 %; 64 mg; 0,19 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 80:20, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,40 (20 % AcOEt em Hexano)

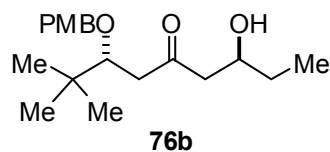
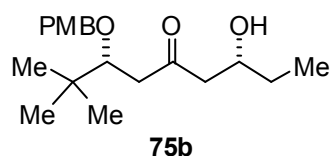
IV (filme) 3520, 3053, 2962, 2908, 2874, 1705, 1612, 1587, 1514, 1468, 1391, 1366, 1340, 1302, 1265, 1248, 1175, 1076, 1036, 895, 824, 739, 704 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ (0,84 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H)); 0,84 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H); 0,88-0,91 (m, 12H); 1,49-1,56 (m, 1H); 2,16 (dd, $J = 2,4$ e 17,2 Hz, 1H); (2,17 (dd, $J = 2,7$ e 17,2 Hz, 1H)); 2,24 (dd, $J = 2,9$ e 16,2 Hz, 1H); 2,30 (dd, $J = 9,8$ e 17,2 Hz, 1H); 2,48 (dd, $J = 8,3$ e 16,2 Hz, 1H); (2,96 (sl, 1H)); 3,05 (sl, 1H); 3,30 (s, 3H); 3,72-3,80 (m, 2H); 4,42 (d, $J = 10,8$ Hz, 1H); (4,46 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H)); 4,56 (d, $J = 10,8$ Hz, 1H); 6,77-6,81 (m, 2H); (7,24 (dt, $J = 2,9$ e 9,5 Hz, 2H)); 7,30 (dt, $J = 2,9$ e 9,5 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 17,7; 18,7; 26,2; (33,4); 33,5; 35,7; 45,4; (45,4); (48,1); 48,2; 54,7; (72,0); 72,2; 74,3; (83,2); 83,2; (114,0); 114,0; (129,4); 129,7; 131,4; (131,6); (159,6); 159,7; (211,2); 211,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Na}$: 359,2198; encontrado: 359,2231.

(3*R*,7*R*)-7-hidroxi-2,2-dimetil-3-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (75b) e (3*R*,7*S*)-7-hidroxi-2,2-dimetil-3-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (76b)



A mistura dos adutos de aldol **75b** e **76b** (85 %; 57 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 82:18, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,37 (20 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3497, 3053, 2962, 2937, 2874, 1705, 1612, 1587, 1514, 1466, 1391, 1366, 1302, 1265, 1248, 1175, 1080, 1036, 897, 824, 739, 704 cm^{-1} .

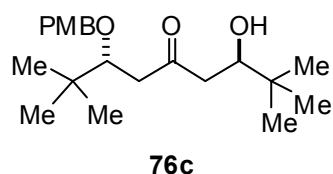
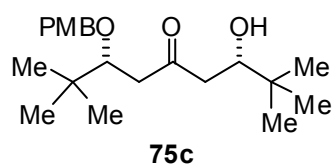
RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ 0,87-0,91 (m, 12H); 1,22-1,30 (m, 1H); 1,35-1,44 (m, 1H); 2,10 (dd, $J = 2,7$ e 17,1 Hz, 1H); (2,12 (dd, $J = 3,2$ e 17,3 Hz, 1H)); 2,17-2,28 (m, 2H);

(2,42 (dd, $J = 8,2$ e $16,6$ Hz, 1H)); 2,44 (dd, $J = 8,2$ e $16,4$ Hz, 1H); (2,99 (sl, 1H)); 3,04 (sl, 1H); 3,30 (s, 3H); 3,72 (dd, $J = 3,2$ e $8,2$ Hz, 1H); (3,73 (dd, $J = 3,2$ e $8,2$ Hz, 1H)); 3,84-3,91 (m, 1H); 4,40 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H); (4,44 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H)); 4,56 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H); 6,77-6,81 (m, 2H); (7,24 (dt, $J = 2,7$ e $8,5$ Hz, 2H)); 7,28 (dt, $J = 2,9$ e $9,5$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 10,0; 26,2; (29,8); 29,8; 35,7; 45,3; (45,3); (50,6); 50,7; 54,7; (68,9); 69,0; 74,2; 83,1; (114,0); 114,0; (129,4); 129,7; 131,5; (131,6); (159,6); 159,7; (210,8); 211,1.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Na}$: 345,2042; encontrado: 345,1998.

(3*S*,7*R*)-3-hidroxi-2,2,8,8-tetrametil-7-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (75c) e (3*R*,7*R*)-3-hidroxi-2,2,8,8-tetrametil-7-(4-metoxibenziloxi)nonan-5-ona (76c)



A mistura dos adutos de aldol **75c** e **76c** (80 %; 60 mg; 0,17 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 78:22, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10).

R_f 0,44 (15 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3539, 3053, 2957, 2939, 2908, 2872, 1705, 1612, 1587, 1514, 1468, 1391, 1366, 1302, 1265, 1248, 1175, 1090, 1080, 1036, 1011, 933, 895, 824, 739, 704 cm^{-1} .

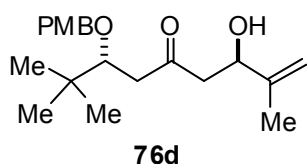
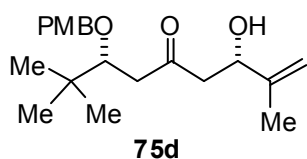
RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ (0,86 (s, 9H)); 0,87 (s, 9H); (0,89 (s, 9H)); 0,89 (s, 9H); 2,21-2,32 (m, 3H); (2,46 (dd, $J = 8,5$ e $17,0$ Hz, 1H)); 2,49 (dd, $J = 8,5$ e $16,2$ Hz, 1H); (3,02 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H)); 3,14 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H); 3,30 (s, 3H); 3,69-3,77 (m, 2H); 4,42 (d, $J = 10,8$ Hz, 1H); (4,46 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H)); 4,55 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H); (4,56 (d,

$J = 11,3$ Hz, 1H)); 6,77-6,82 (m, 2H); 7,24 (dt, $J = 2,9$ e $9,5$ Hz, 2H)); 7,30 (dt, $J = 2,7$ e $9,3$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (125 MHz; C_6D_6) δ (25,8); 25,8; (26,2); 26,2; (34,2); 34,3; (35,7); 35,7; 45,5; (45,6); (46,0); 46,1; 54,7; (74,3); 74,3; (74,8); 75,0; (83,2); 83,4; (114,0); 114,0; (129,4); 129,7; 131,4; (131,6); (159,6); 159,7; (211,5); 211,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Na}$: 373,2355; encontrado: 373,2328.

(3*S*,7*R*)-3-hidroxi-2,8,8-trimetil-7-(4-metoxibenziloxi)non-1-en-5-ona (75d) e
(3*R*,7*R*)-3-hidroxi-2,8,8-trimetil-7-(4-metoxibenziloxi)non-1-en-5-ona (76d)



A mistura dos adutos de aldol **75d** e **76d** (86 %; 61 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 81:19, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,47 (20 % AcOEt em Hexano)

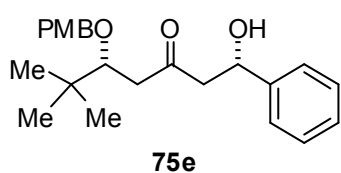
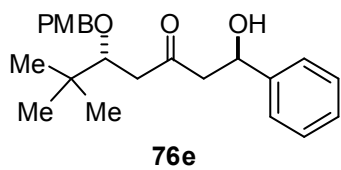
IV (filme) 3495, 3053, 2961, 2910, 2872, 2839, 1709, 1653, 1612, 1587, 1514, 1466, 1391, 1366, 1302, 1265, 1248, 1175, 1084, 1036, 905, 824, 739, 704 cm^{-1} .

RMN ^1H (500 MHz; C_6D_6) δ (0,87 (s, 9H)); 0,88 (s, 9H); (1,59 (m, 3H)); 1,61 (m, 3H); 2,22-2,29 (m, 2H); 2,36-2,48 (m, 2H); (2,82 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H)); 2,90 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H); (3,29 (s, 3H)); 3,30 (s, 3H); 3,73 (dd, $J = 3,2$ e $8,1$ Hz, 1H); 4,41 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H); 4,44-4,48 (m, 1H); (4,56 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H)); 4,57 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H); 4,79-4,80 (m, 1H); 5,04-5,05 (m, 1H); (5,05-5,06 (m, 1H)); 6,77-6,82 (m, 2H); (7,25 (dt, $J = 2,9$ e $8,8$ Hz, 2H)); 7,29 (dt, $J = 2,9$ e $8,8$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 18,4; 26,2; 35,7; 45,5; (45,6); 49,5; 54,7; (71,2); 71,4; 74,0; (74,1); 82,9; (83,0); (110,7); 110,8; 114,0; (129,4); 129,7; 131,5; (131,6); (146,6); 146,6; (159,6); 159,6; (210,1); 210,3.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Na}$: 357,2042; encontrado: 357,2125.

(1*S*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)heptan-3-ona (75e) e (1*R*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)heptan-3-ona (76e)

**75e****76e**

A mistura dos adutos de aldol **75e** e **76e** (95 %; 74 mg; 0,20 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 83:17, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (70:30).

R_f 0,44 (30 % AcOEt em Hexano)

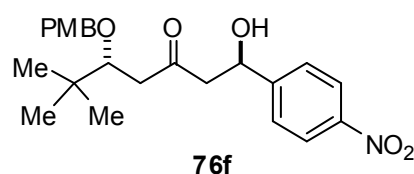
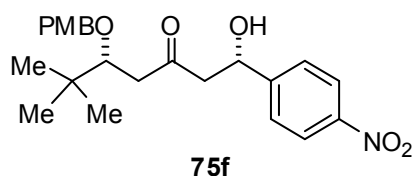
IV (filme) 3481, 3055, 3034, 2961, 2908, 2872, 2837, 1709, 1612, 1585, 1514, 1466, 1391, 1366, 1302, 1265, 1248, 1175, 1086, 1036, 895, 824, 737, 702 cm^{-1} .

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ (0,85 (s, 9H)); 0,86 (s, 9H); (2,16 (dd, J = 3,2 e 16,4 Hz, 1H)); 2,17 (dd, J = 3,3 e 16,3 Hz, 1H); 2,30-2,48 (m, 2H); 2,58 (dd, J = 9,5 e 17,4 Hz, 1H); 3,19 (d, J = 3,0 Hz, 1H); 3,30 (s, 3H); (3,70 (dd, J = 3,0 e 8,1 Hz, 1H)); 3,70 (dd, J = 3,3 e 8,1 Hz, 1H); 4,39 (d, J = 10,9 Hz, 1H); 4,56 (d, J = 10,7 Hz, 1H); 5,07 (dt, J = 3,0 e 9,5 Hz, 1H); 6,77-6,84 (m, 2H); 7,06-7,22 (m, 5H); 7,26-7,31 (m, 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ 26,2; 35,6; 45,4; 53,0; (53,1); (53,3); 54,7; (69,9); 70,1; 74,0; (74,1); 82,9; (83,1); 114,0; (126,0); 126,1; (127,5); 127,6; (128,5); 128,5; (129,4); 129,6; 131,4; (131,6); 144,0; (159,6); 159,6; 210,1; (210,2).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Na}$: 393,2042; encontrado: 393,2073.

(1*S*,5*R*)-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (75f) e (1*R*,5*R*)-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)-1-(4-nitrofenil)heptan-3-ona (76f)



A mistura dos adutos de aldol **75f** e **76f** (85 %; 75 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um sólido amarelo, numa diastereosseletividade 75:25, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,16 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 55-57 °C

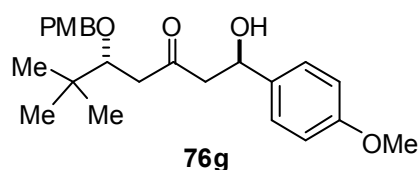
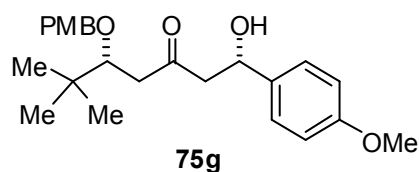
IV (filme) 3533, 3055, 2962, 2908, 2872, 2839, 1709, 1610, 1587, 1516, 1466, 1421, 1393, 1348, 1302, 1265, 1250, 1175, 1109, 1082, 1036, 1014, 897, 856, 824, 741, 704 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ (0,86 (s, 9H)); 0,88 (s, 9H); 2,11-2,48 (m, 4H); (3,31 (s, 3H)); 3,32 (s, 3H); (3,38 (d, *J* = 2,8 Hz, 1H)); 3,44 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H); 3,63-3,68 (m, 1H); 4,38-4,50 (m, 2H); 4,85-4,91 (m, 1H); 6,74-6,84 (m, 2H); 6,95-7,01 (m, 2H); 7,21-7,27 (m, 2H); 7,87-7,91 (m, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (26,1); 26,2; 35,7; (45,1); 45,2; 52,3; (52,5); 54,8; (68,8); 69,0; 74,4; (74,5); 83,4; (83,7); 114,0; (123,5); 123,5; (126,4); 126,4; (129,2); 129,5; 131,2; (131,4); 147,5; 150,4; (159,7); 159,7; 209,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₃H₂₉NO₆Na: 438,1893; encontrado: 438,1944.

(1*S*,5*R*)-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)-1-(4-metoxifenil)heptan-3-ona (75g) e (1*R*,5*R*)-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(4-metoxibenziloxi)-1-(4-metoxifenil)heptan-3-ona (76g)



A mistura dos adutos de aldol **75g** e **76g** (86 %; 72 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 79:21, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,12 (20 % AcOEt em Hexano)

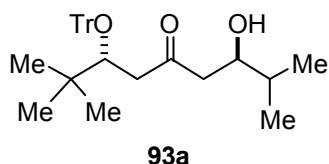
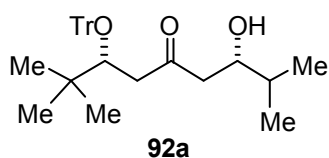
IV (filme) 3508, 3055, 2961, 2937, 2910, 2872, 2839, 1707, 1612, 1587, 1514, 1466, 1391, 1366, 1302, 1265, 1250, 1175, 1082, 1036, 895, 833, 739, 704 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; CDCl₃) δ 0,92 (s, 9H); 2,55 (dd, *J* = 3,0 e 16,3 Hz, 1H); (2,68 (dd, *J* = 8,2 e 16,1 Hz, 1H)); 2,70 (dd, *J* = 8,6 e 16,3 Hz, 1H); (2,76 (dd, *J* = 2,8 e 17,6 Hz, 1H)); 2,78 (dd, *J* = 3,3 e 17,4 Hz, 1H); (2,86 (dd, *J* = 9,2 e 17,7 Hz, 1H)); 2,90 (dd, *J* = 9,4 e 17,4 Hz, 1H); (3,26 (sl, 1H)); 3,34 (sl, 1H); 3,68-3,71 (m, 1H); 3,79 (s, 3H); 3,79 (s, 3H); 4,43-4,50 (m, 2H); 5,05-5,07 (m, 1H); 8,84-8,87 (m, 4H); 7,19-7,26 (m, 4H).

RMN ¹³C (125 MHz; CDCl₃) δ (26,1); 26,1; 35,7; (35,7); (45,3); 45,3; 52,6; 55,2; 55,2; (69,4); 69,6; 74,0; (74,0); 83,1; (83,1); (113,6); 113,6; (113,8); 113,8; (126,8); 126,9; (129,1); 129,3; 130,8; (131,0); (134,9); 134,9; (159,0); (159,0); 159,0; 159,0; (211,0); 211,3.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₄H₃₂O₅Na: 423,2148; encontrado: 423,2170.

(3*R*,7*S*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(tritoloxi)nonan-5-ona (92a) e (3*R*,7*R*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(tritoloxi)nonan-5-ona (93a)



A mistura dos adutos de aldol **92a** e **93a** (71 %; 68 mg; 0,15 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,94 (20 % AcOEt em Hexano)

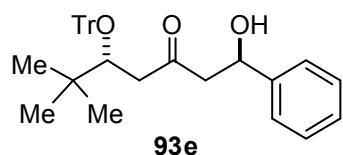
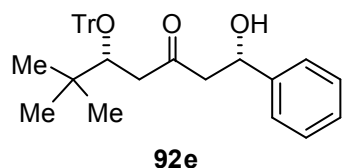
IV (filme) 3501, 3088, 3057, 3034, 2962, 2908, 2874, 1707, 1595, 1489, 1468, 1448, 1393, 1366, 1265, 1229, 1182, 1149, 1080, 1055, 1028, 1003, 972, 930, 897, 768, 741, 708, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,78 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); (0,80 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H)); 0,84 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); (0,85 (s, 9H)); (0,86 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H)); 0,89 (s, 9H); 1,38-1,46 (m, 1H); 1,74 (dd, *J* = 2,0 e 17,3 Hz, 1H); (1,74-1,83 (m, 2H)); 1,88 (dd, *J* = 10,0 e 17,3 Hz, 1H); 2,44 (dd, *J* = 6,6 e 18,1 Hz, 1H); (2,48 (dd, *J* = 7,3 e 18,1 Hz, 1H)); 2,67 (dd, *J* = 2,8 e 13,5 Hz, 1H); (2,70 (dd, *J* = 3,4 e 13,7 Hz, 1H)); 2,76 (sl, 1H); (2,80 (sl, 1H)); 3,41-3,44 (m, 1H); (3,54-3,59 (m, 1H)); (3,92 (dd, *J* = 2,8 e 7,3 Hz, 1H)); 3,99 (dd, *J* = 3,4 e 6,6 Hz, 1H); 6,99-7,04 (m, 3H); 7,10-7,14 (m, 6H); 7,57-7,60 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 17,6; (17,7); 18,6; (18,6); 26,5; 33,1; (33,2); 36,2; (36,4); 46,1; (46,2); 46,3; (46,7); 71,8; (71,8); 75,7; (76,1); 87,0; (87,0); 127,2; (127,3); 127,9; (128,0); 129,6; (129,8); 145,6; (145,7); 209,4.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₁H₃₈O₃Na: 481,2719; encontrado: 481,2756.

(1*S*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(tritoloxi)heptan-3-ona (92e) e (1*R*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(tritoloxi)heptan-3-ona (93e)



A mistura dos adutos de aldol **92e** e **93e** (95 %; 98 mg; 0,20 mmol) foi obtida como um óleo branco, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,60 (20 % AcOEt em Hexano)

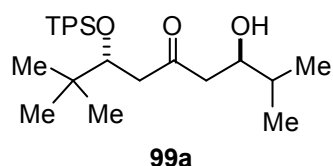
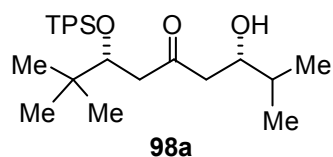
IV (filme) 3555, 3088, 3055, 3034, 2982, 2961, 2908, 2872, 1707, 1595, 1491, 1479, 1468, 1448, 1421, 1408, 1394, 1364, 1317, 1265, 1227, 1184, 1151, 1084, 1055, 1028, 1003, 970, 930, 897, 743, 706, 642, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,84 (s, 9H); (0,86 (s, 9H)); 1,94 (dd, *J* = 2,7 e 17,3 Hz, 1H); (2,01 (dd, *J* = 2,4 e 17,1 Hz, 1H)); 2,08 (dd, *J* = 8,8 e 17,3 Hz, 1H); (2,18 (dd, *J* = 9,5 e 17,3 Hz, 1H)); 2,42 (dd, *J* = 7,3 e 18,1 Hz, 1H); 2,62 (dd, *J* = 2,7 e 18,1 Hz, 1H); (2,67 (dd, *J* = 3,4 e 18,3 Hz, 1H)); (3,13 (s, 1H)); 3,23 (s, 1H); (3,87-3,89 (m, 1H)); 3,99-4,01 (m, 1H); 4,76 (d, *J* = 9,8 Hz, 1H); (4,83 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H)); 6,99-7,02 (m, 3H); 7,08-7,22 (m, 11H); 7,56-7,59 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 26,4; 36,2; (36,3); 46,2; (46,6); 51,2; 69,6; (69,7); 75,5; (75,9); 86,9; (87,0); 125,9; (126,1); 127,2; (127,3); 127,4; (127,5); 127,9; (128,0); 128,4; 129,6; (129,7); 143,7; (143,9); 145,6; (145,7); 208,1; (208,2).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₄H₃₆O₃Na: 515,2562; encontrado: 515,2596.

(3*R*,7*S*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(trifenilsililoxi)nonan-5-ona (98a) e (3*R*,7*R*)-7-hidroxi-2,2,8-trimetil-3-(trifenilsililoxi)nonan-5-ona (99a)



A mistura dos adutos de aldol **98a** e **99a** (88 %; 85 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 65:35, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,56 (20 % AcOEt em Hexano)

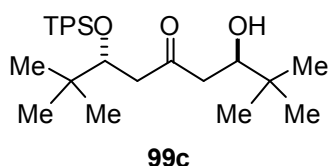
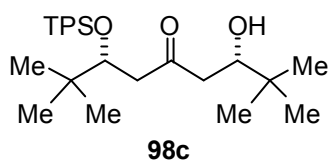
IV (filme) 3580, 3070, 3053, 2962, 2908, 2874, 1709, 1589, 1479, 1470, 1429, 1394, 1366, 1265, 1115, 1088, 1063, 1028, 999, 897, 748, 710 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ 0,81-0,91 (m, 15H); 1,33-1,51 (m, 1H); 1,76 (dd, *J* = 1,4 e 17,6 Hz, 1H); 1,81-1,97 (m, 1H); 2,06 (dd, *J* = 10,1 e 17,6 Hz, 1H); (2,22 (dd, *J* = 2,0 e 18,0 Hz, 1H)); 2,34 (dd, *J* = 2,6 e 18,1 Hz, 1H); 2,41 (sl, 1H); 2,52-2,63 (m, 1H); (3,29 (dd, *J* = 4,1 e 9,2 Hz, 1H)); 3,56 (m, 1H); 4,41 (dd, *J* = 2,8 e 7,1 Hz, 1H); (4,48 (dd, *J* = 2,3 e 7,8 Hz, 1H)); 7,18-7,23 (m, 9H); 7,83-7,88 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 17,5; (17,6); 18,7; (18,8); (26,2); 26,2; (33,2); 33,2; (35,5); 35,7; 46,8; (47,3); 47,4; (71,2); 71,6; (75,7); 75,8; (128,0); 128,1; (130,0); 130,1; 135,6; (135,6); 136,1; 209,6; (209,6).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₀H₃₉O₃Si: 475,2668; encontrado: 475,2666.

(3*R*,7*S*)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametil-3-(trifenilsililoxi)nonan-5-ona (98c) e (3*R*,7*R*)-7-hidroxi-2,2,8,8-tetrametil-3-(trifenilsililoxi)nonan-5-ona (99c)



A mistura dos adutos de aldol **98c** e **99c** (86 %; 87 mg; 0,18 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 64:36, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,68 (20 % AcOEt em Hexano)

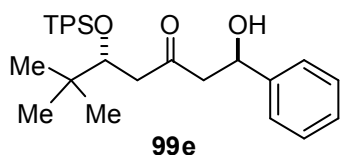
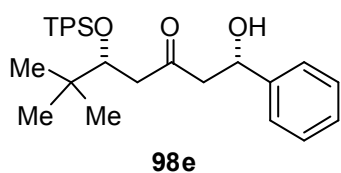
IV (filme) 3543, 3070, 3053, 2962, 2907, 2872, 1963, 1904, 1828, 1778, 1709, 1653, 1589, 1479, 1468, 1429, 1394, 1366, 1308, 1265, 1186, 1115, 1084, 1028, 999, 943, 937, 897, 741, 710 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ 0,85 (s, 9H); (0,85 (s, 9H)); 0,86 (s, 9H); (0,87 (s, 9H)); 1,88 (dd, *J* = 10,4 e 17,2 Hz, 1H); (1,88 (dd, *J* = 1,5 e 17,2 Hz, 1H)); 2,04-2,11 (m, 1H); (2,26 (dd, *J* = 2,2 e 18,2 Hz, 1H)); 2,36 (dd, *J* = 2,6 e 18,3 Hz, 1H); 2,52 (sl, 1H); (2,59 (dd, *J* = 7,5 e 18,1 Hz, 1H)); 2,60 (dd, *J* = 7,3 e 18,1 Hz, 1H); (2,70 (sl, 1H)); (3,26 (d, *J* = 10,3 Hz, 1H)); 3,48 (d, *J* = 10,3 Hz, 1H); 4,42 (dd, *J* = 2,5 e 7,5 Hz, 1H); (4,48 (dd, *J* = 2,3 e 7,5 Hz, 1H)); 7,19-7,25 (m, 9H); 7,84-7,87 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 25,8; (25,9); (26,2); 26,2; (34,1); 34,2; (35,5); 35,7; 44,7; (44,8); 47,5; (47,7); (74,1); 74,5; (75,6); 75,8; 128,1; (128,5); (130,0); 130,1; 135,6; (135,7); 136,1; (209,7); 210,0.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₁H₄₀O₃SiNa: 511,2644; encontrado: 511,2587.

(1*S*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(trifenilsililo)heptan-3-ona (98e) e (1*R*,5*R*)-1-fenil-1-hidroxi-6,6-dimetil-5-(trifenilsililo)heptan-3-ona (99e)



A mistura dos adutos de aldol **98e** e **99e** (68 %; 72 mg; 0,14 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 70:30, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,50 (20 % AcOEt em Hexano)

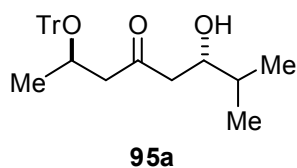
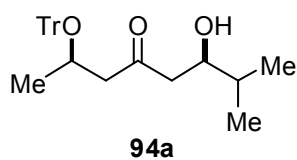
IV (filme) 3568, 3051, 2962, 2907, 2872, 1707, 1589, 1479, 1454, 1429, 1394, 1364, 1265, 1194, 1115, 1088, 1028, 932, 739, 702 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,83 (s, 9H); (0,83 (s, 9H)); (1,99 (dd, *J* = 2,3 e 17,5 Hz, 1H)); 2,12-2,19 (m, 2H); (2,22 (dd, *J* = 2,3 e 18,0 Hz, 1H)); 2,25 (dd, *J* = 2,9 e 18,2 Hz, 1H); (2,30 (dd, *J* = 7,5 e 17,5 Hz, 1H)); 2,54 (dd, *J* = 7,7 e 18,2 Hz, 1H); (2,54 (dd, *J* = 7,7 e 18,0 Hz, 1H)); 2,68 (sl, 1H); (3,01 (sl, 1H)); 4,41 (dd, *J* = 2,9 e 7,6 Hz, 1H); (4,49 (dd, *J* = 2,3 e 7,8 Hz, 1H)); (4,65 (dd, *J* = 2,0 e 10,1 Hz, 1H)); 4,82 (dd, *J* = 4,7 e 7,7 Hz, 1H); 7,09-7,30 (m, 14H); 7,85-7,89 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (26,1); 26,1; (35,5); 35,6; 47,3; (47,4); 52,1; (52,1); (69,2); 69,7; (75,6); 75,7; (125,9); 126,1; (127,4); 127,5; (128,1); 128,1; 128,4; (128,5); (130,1); 130,1; 135,6; (135,6); 136,1; 143,9; 208,5; (208,7).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₃H₃₇O₃Si: 509,2512; encontrado: 509,2532.

(2*RS*, 6*RS*)-6-hidroxi-7-metil-2-(tritoloxi)octan-4-ona (94a) e (2*RS*, 6*SR*)-6-hidroxi-7-metil-2-(tritoloxi)octan-4-ona (95a)



A mistura dos adutos de aldol **94a** e **95a** (95 %; 83 mg; 0,20 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de clorofórmio:metanol (95:5).

R_f 0,90 (5 % metanol em clorofórmio)

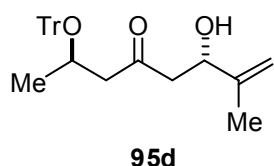
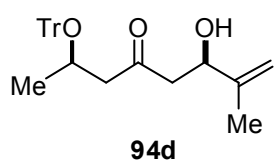
IV (filme) 3531, 3080, 3057, 3036, 3024, 2964, 2932, 2876, 1703, 1597, 1491, 1468, 1448, 1408, 1377, 1319, 1265, 1221, 1151, 1126, 1074, 1036, 1024, 1003, 951, 930, 899, 775, 743, 708, 648, 631 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (0,81 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H)); 0,81 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H); 0,87 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H); (0,88 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H)); 1,14 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H); 1,45-1,52 (m, 1H); 1,79-2,13 (m, 4H); 2,92 (sl, 1H); 3,61-3,68 (m, 1H); 4,10-4,17 (m, 1H); 7,00-7,04 (m, 3H); 7,07-7,12 (m, 6H); 7,54-7,57 (m, 6H).

RMN ¹³C (125 MHz; C₆D₆) δ 17,7; (17,7); 18,6; (18,7); 22,6; (22,7); (33,4); 33,4; (47,0); 47,1; 51,6; (67,0); 67,0; 71,9; (72,0); (87,4); 87,4; 127,3; (127,3); 128,0; (128,1); (129,3); 129,3; (145,4); 145,4; (209,9); 209,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₈H₃₂O₃Na: 439,2249; encontrado: 439,2313.

(2*RS*,6*RS*)-6-hidroxi-7-metil-2-(tritoloxi)oct-7-en-4-ona (94d) e (2*RS*,6*SR*)-6-hidroxi-7-metil-2-(tritoloxi)oct-7-en-4-ona (95d)



A mistura dos adutos de aldol **94d** e **95d** (95 %; 84 mg; 0,20 mmol) foi obtida como um óleo branco, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,41 (20 % AcOEt em Hexano)

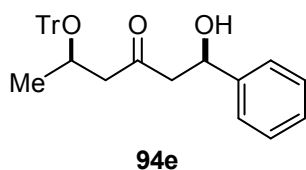
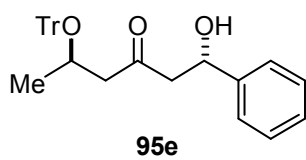
IV (filme) 3528, 3088, 3055, 2984, 2934, 1703, 1653, 1597, 1491, 1448, 1421, 1377, 1317, 1265, 1221, 1184, 1151, 1119, 1084, 1036, 1024, 1003, 951, 930, 901, 771, 739, 708, 648, 631 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (1,12 (d, *J* = 6,1 Hz, 3H)); 1,14 (d, *J* = 5,8 Hz, 3H); 1,58 (s, 3H); 1,85-1,92 (m, 1H); 1,99-2,06 (m, 1H); 2,12-2,14 (m, 1H); (2,22-2,27 (m, 1H)); 2,91 (sl, 1H); 4,09-4,18 (m, 1H); 4,32-4,37 (m, 1H); 4,77 (m, 1H); 5,00-5,01 (m, 1H); 6,99-7,03 (m, 3H); 7,08-7,11 (m, 6H); 7,53-7,57 (m, 6H).

RMN ¹³C (125 MHz; C₆D₆) δ (18,4); 18,4; 22,6; (48,4); 48,6; (51,6); 51,6; 66,9; (71,0); 71,1; 87,4; (87,4); 110,7; (110,7); 127,3; (127,3); 128,0; (128,1); (129,3); 129,3; (145,3); 145,4; 146,4; (146,5); 208,9.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₈H₃₀O₃Na: 437,2093; encontrado: 437,2068.

(1*RS*,5*RS*)-1-fenil-1-hidroxi-5-(tritoloxi)hexan-3-ona (94e) e (1*SR*,5*RS*)-1-fenil-1-hidroxi-5-(tritoloxi)hexan-3-ona (95e)

**94e****95e**

A mistura dos adutos de aldol **94e** e **95e** (77 %; 74 mg; 0,16 mmol) foi obtida como um sólido branco, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,47 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 46-48°C

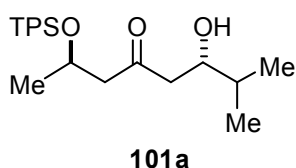
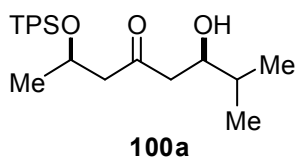
IV (filme) 3541, 3088, 3055, 3036, 2986, 2932, 1703, 1597, 1491, 1448, 1421, 1408, 1377, 1319, 1265, 1221, 1151, 1119, 1086, 1065, 1034, 1024, 1003, 897, 739, 706, 648, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; CDCl₃) δ (1,10 (d, *J* = 6,3 Hz, 3H)); 1,12 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H); (1,90 (dd, *J* = 3,4 e 13,3 Hz, 1H)); 1,93 (dd, *J* = 3,9 e 13,3 Hz, 1H); 2,19 (dd, *J* = 8,2 e 16,3 Hz, 1H); 2,44 (dd, *J* = 3,0 e 17,6 Hz, 1H); (2,47 (dd, *J* = 9,0 e 18,5 Hz, 1H)); 2,58 (dd, *J* = 3,4 e 18,1 Hz, 1H); (2,62 (dd, *J* = 9,5 e 17,6 Hz, 1H)); (3,20 (d, *J* = 3,0 Hz, 1H)); 3,24 (d, *J* = 3,0 Hz, 1H); 4,01-4,08 (m, 1H); 4,97 (dt, *J* = 2,2 e 9,5 Hz, 1H); (5,00 (dt, *J* = 2,4 e 9,3 Hz, 1H)); 7,21-7,34 (m, 14H); 7,46-7,49 (m, 6H).

RMN ¹³C (125 MHz; CDCl₃) δ 22,5; 51,3; (51,3); (51,4); 51,5; 66,5; (66,5); (69,6); 69,6; (87,1); 87,1; (125,5); 125,6; (127,1); 127,1; (127,5); 127,6; 127,8; (127,8); (128,4); 128,4; (128,8); 128,8; (142,6); 142,6; (144,6); 144,7; 209,9; (210,0).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₁H₃₀O₃Na: 473,2093; encontrado: 473,2113.

(2*RS*, 6*RS*)-6-hidroxi-7-metil-2-(trifenilsililoxy)octan-4-ona (100a) e (2*RS*, 6*SR*)-6-hidroxi-7-metil-2-(trifenilsililoxy)octan-4-ona (101a)



A mistura dos adutos de aldol **100a** e **101a** (90 %; 84 mg; 0,19 mmol) foi obtida como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,44 (20 % acetato de etila em hexano)

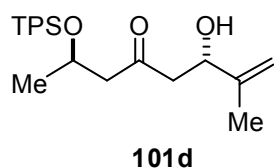
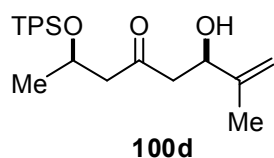
IV (filme) 3545, 3070, 3053, 2966, 2930, 1963, 1894, 1828, 1778, 1589, 1466, 1429, 1379, 1265, 1117, 1080, 997, 895, 748, 719 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ (0,80 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H)); 0,81 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); 0,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,11-1,13 (m, 3H); 1,43-1,51 (m, 1H); 2,04-2,22 (m, 3H); 2,47-2,52 (m, 1H); 2,83 (sl, 1H); 3,64-3,69 (m, 1H); 4,49-4,60 (m, 1H); 7,20-7,21 (m, 9H); 7,75-7,77 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 17,6; (17,6); 18,7; (18,7); 24,0; (33,3); 33,3; (47,3); 47,6; 52,9; (53,0); (66,7); 66,7; 71,8; (71,9); 128,2; (130,3); 130,3; (135,0); 135,1; 135,9; (209,7); 209,8.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₇H₃₃O₃Si: 433,2199; encontrado: 433,2199.

(2*RS*,6*RS*)-6-hidroxi-7-metil-2-(trifenilsililoxi)oct-7-en-4-ona (100d) e (2*RS*,6*SR*)-6-hidroxi-7-metil-2-(trifenilsililoxi)oct-7-en-4-ona (101d)



A mistura dos adutos de aldol **100d** e **101d** (83 %; 84 mg; 0,20 mmol) foi obtida como um óleo branco, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,45 (20 % AcOEt em Hexano)

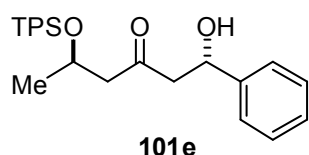
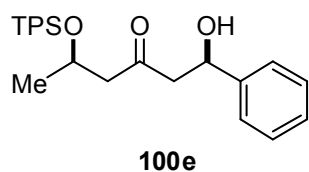
IV (filme) 3481, 3070, 3051, 2974, 2930, 1963, 1894, 1826, 1707, 1653, 1589, 1485, 1429, 1377, 1265, 1186, 1117, 1090, 1020, 995, 905, 744, 702 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ (1,12 (d, *J* = 6,3 Hz, 3H)); 1,12 (d, *J* = 6,3 Hz, 3H); 1,57 (s, 3H); 2,12-2,23 (m, 2H); 2,27-2,38 (m, 1H); 2,48-2,54 (m, 1H); 2,88 (sl, 1H); 4,35-4,41 (m, 1H); 4,48-4,60 (m, 1H); 4,77 (m, 1H); 5,00-5,01 (m, 1H); 7,20-7,22 (m, 9H); 7,74-7,77 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (18,3); 18,4; 23,9; (48,7); 49,1; (52,9); 53,0; 66,6; (66,7); (71,0); 71,1; 110,7; (110,7); 128,2; 130,3; (130,3); (135,0); 135,1; 135,9; 146,5; (146,5); 208,7; (208,7).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₂₇H₃₁O₃Si: 431,2043; encontrado: 431,2047.

(1*RS*,5*RS*)-1-fenil-1-hidroxi-5-(trifenilsililoxi)hexan-3-ona (100e) e (1*SR*,5*RS*)-1-fenil-1-hidroxi-5-(trifenilsililoxi)hexan-3-ona (101e)



A mistura dos adutos de aldol **100e** e **101e** (71 %; 70 mg; 0,15 mmol) foi obtida como um óleo incolor, numa diastereosseletividade 50:50, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,38 (20 % AcOEt em Hexano)

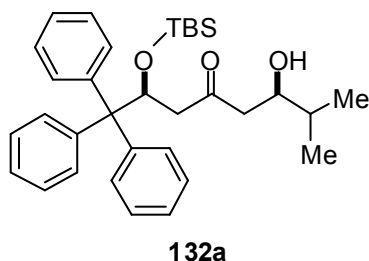
IV (filme) 3522, 3069, 3053, 2974, 2930, 2899, 1963, 1894, 1828, 1778, 1707, 1589, 1495, 1454, 1429, 1379, 1265, 1186, 1117, 1090, 1067, 1030, 916, 895, 739, 702 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ 1,09 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H); 2,02-2,10 (m, 1H); 2,26-2,37 (m, 1H); 2,39-2,52 (m, 2H); (3,13 (sl, 1H)); 3,22 (sl, 1H); 4,44-4,57 (m, 1H); 4,97-5,03 (m, 1H); 7,07-7,11 (m, 1H); 7,15-7,26 (m, 13H); 7,74-7,77 (m, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 23,9; 52,3; (52,6); (52,8); 52,9; 66,6; (66,7); (69,7); 69,8; (126,0); 126,0; 127,4; 128,2; 128,5; (130,3); 130,3; (135,0); 135,0; 135,9; 143,9; 208,7; (208,8).

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₀H₃₀O₃SiNa: 489,1862; encontrado: 489,1842.

(2*SR*,6*RS*)-2-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifenil-6-hidroxi-7-metiloctan-4-ona
(132a)



O aduto de aldol **132a** (95 %; 54 mg; 0,10 mmol) foi obtido como um sólido branco, numa diastereosseletividade >95:05, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,68 (20 % AcOEt em Hexano)

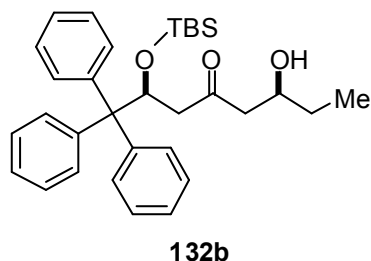
pf 89-91 °C

IV (filme) 3556, 3090, 3057, 3036, 3020, 2959, 2930, 2895, 2856, 1705, 1597, 1495, 1472, 1447, 1389, 1362, 1265, 1099, 1036, 1003, 957, 910, 895, 837, 777, 741, 704, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ 0,05 (s, 3H); 0,06 (s, 3H); 0,74 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); 0,75 (s, 9H); 0,79 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,31-1,41 (m, 1H); 1,82 (d, *J* = 17,6 Hz, 1H); 1,92 (dd, *J* = 9,5 e 17,6 Hz, 1H); 2,05 (dd, *J* = 7,0 e 19,2 Hz, 1H); 2,82 (d, *J* = 19,2 Hz, 1H); 2,94 (sl, 1H); 3,67-3,71 (m, 1H); 6,36 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H); 6,92 (sl, 3H); 7,06 (sl, 6H); 7,50 (sl, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -5,3; -4,0; 17,3; 18,4; 18,7; 26,0; 33,2; 47,3; 51,6; 62,5; 70,5; 71,8; 126,3; 129,5; 132,5; 147,2; 210,5.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₃H₄₄O₃SiNa: 539,2957; encontrado: 539,2900.

(2*SR*,6*RS*)-2-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifenil-6-hidroxiocetan-4-ona (132b)

O aduto de aldol **132b** (92 %; 51 mg; 0,10 mmol) foi obtido como um sólido branco, numa diastereosseletividade >95:05, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,57 (20 % AcOEt em Hexano)

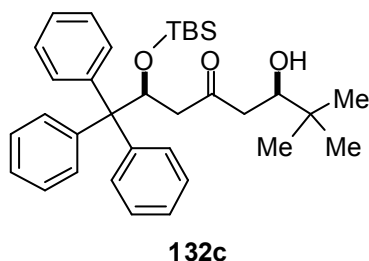
pf 145-148 °C

IV (filme) 3599, 3053, 3036, 2959, 2928, 2897, 2854, 1699, 1597, 1495, 1470, 1448, 1389, 1360, 1265, 1176, 1130, 1036, 999, 953, 833, 779, 743, 706, 629 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,04 (s, 3H); 0,05 (s, 3H); 0,75 (s, 9H); 0,82 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H); 1,06-1,14 (m, 1H); 1,19-1,28 (m, 1H); 1,68 (dd, *J* = 2,7 e 17,8 Hz, 1H); 1,80 (dd, *J* = 9,3 e 17,8 Hz, 1H); 1,98 (dd, *J* = 7,0 e 19,3 Hz, 1H); 2,76 (d, *J* = 19,3 Hz, 1H); 2,81 (sl, 1H); 3,70-3,78 (m, 1H); 6,34 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H); 6,92 (sl, 3H); 7,06 (sl, 6H); 7,50 (sl, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz; C₆D₆) δ -5,3; -4,0; 9,8; 18,4; 25,9; 29,6; 49,6; 51,5; 62,4; 68,6; 70,3; 126,2; 129,4; 132,8; 147,2; 210,2.

(2*SR*,6*RS*)-2-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifenil-6-hidroxi-7,7-dimetiloctan-4-ona (132c)



O aduto de aldol **132c** (98 %; 57 mg; 0,11 mmol) foi obtido como um sólido branco, numa diastereosseletividade >95:05, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,73 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 181-184 °C

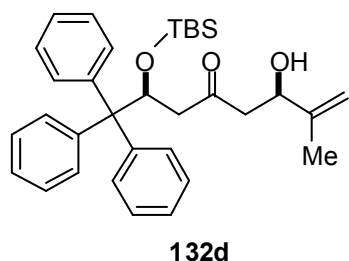
IV (filme) 3589, 3090, 3059, 3032, 3018, 2951, 2932, 2903, 2857, 1709, 1597, 1582, 1495, 1470, 1447, 1398, 1366, 1304, 1265, 1252, 1186, 1113, 1088, 1036, 1007, 955, 918, 835, 777, 739, 702, 631 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,04 (s, 3H); 0,08 (s, 3H); 0,74 (s, 9H); 0,76 (s, 9H); 1,99 (dd, *J* = 9,5 e 17,8 Hz, 1H); 2,05 (dd, *J* = 3,0 e 17,8 Hz, 1H); 2,12 (dd, *J* = 6,8 e 19,1 Hz, 1H); 2,88 (d, *J* = 19,1 Hz, 1H); 3,08 (d, *J* = 3,0 Hz, 1H); 3,66 (dt, *J* = 3,0 e 9,5 Hz, 1H); 6,38 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H); 6,94 (s, 3H); 7,08 (s, 6H); 7,50 (s, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -5,3; -4,0; 18,4; 25,6; 26,0; 34,1; 45,2; 51,6; 62,4; 70,7; 74,5; 126,3; 129,4; 132,2; 147,1; 211,0.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₄H₄₆O₃SiNa: 553,3114; encontrado: 553,3110.

**(2*SR*,6*RS*)-2-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifenil-6-hidroxi-7-metiloct-7-en-4-ona
(132d)**



O aduto de aldol **132d** (94 %; 53 mg; 0,10 mmol) foi obtido como um sólido branco, numa diastereosseletividade >95:05, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,48 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 65-67 °C

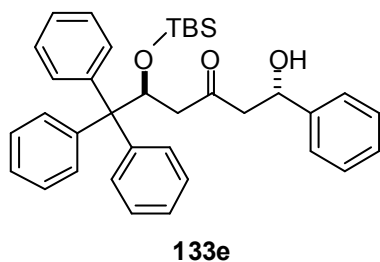
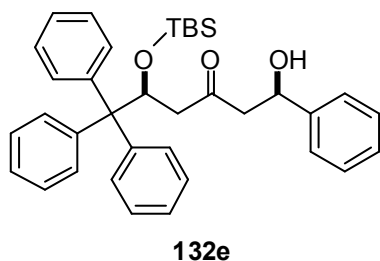
IV (filme) 3501, 3090, 3057, 3034, 3020, 2953, 2928, 2897, 2856, 1707, 1653, 1597, 1495, 1472, 1447, 1394, 1362, 1265, 1105, 1036, 1003, 951, 906, 837, 775, 741, 704, 631 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ 0,06 (s, 3H); 0,07 (s, 3H); 0,75 (s, 9H); 1,49 (s, 3H); 1,94 (dd, *J* = 2,9 e 17,4 Hz, 1H); 2,04 (dd, *J* = 6,4 e 19,2 Hz, 1H); 2,06 (dd, *J* = 9,4 e 17,4 Hz, 1H); 2,65 (d, *J* = 2,9 Hz, 1H); 2,82 (d, *J* = 19,2 Hz, 1H); 4,38 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H); 4,71-4,72 (m, 1H); 4,88-4,89 (m, 1H); 6,36 (d, *J* = 6,4 Hz, 1H); 6,93 (sl, 3H); 7,07 (sl, 6H); 7,51 (sl, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -5,2; -4,0; 18,1; 18,4; 26,0; 48,6; 51,7; 62,5; 70,4; 71,1; 110,9; 126,3; 129,5; 132,5; 146,2; 146,9; 209,3.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₃H₄₃O₃Si: 515,2982; encontrado: 515,2953.

(1*RS*,5*SR*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,6,6,6-tetrafenil-1-hidroxiexan-3-ona (132e) e (1*SR*,5*SR*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-1,6,6,6-tetrafenil-1-hidroxiexan-3-ona (133e)



A mistura dos adutos de aldol **132e** e **133e** (89 %; 54 mg; 0,10 mmol) foi obtida como um sólido branco, numa diastereosseletividade 91:09, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,50 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 87-89 °C

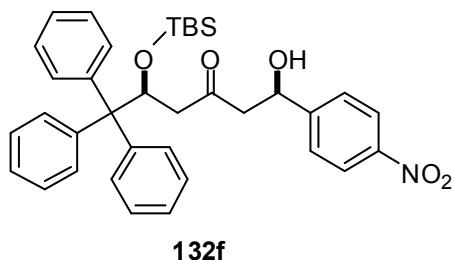
IV (filme) 3499, 3090, 3057, 3034, 2955, 2930, 2897, 2856, 1707, 1597, 1495, 1472, 1448, 1391, 1362, 1265, 1103, 1036,

953, 837, 775, 741, 704, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (0,05 (s, 3H)); 0,06 (s, 3H); (0,06 (s, 3H)); 0,07 (s, 3H); (0,75 (s, 9H)); 0,76 (s, 9H); 1,91-2,01 (m, 2H); 2,16 (dd, *J* = 9,2 e 17,8 Hz, 1H); 2,72 (d, *J* = 19,0 Hz, 1H); (2,72 (d, *J* = 19,0 Hz, 1H)); (2,91 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H)); 3,00 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 4,96 (dt, *J* = 2,5 e 9,2 Hz, 1H); (5,04-5,06 (m, 1H)); 6,34 (d, *J* = 6,4 Hz, 1H); 6,95-7,52 (m, 20H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -5,3; (-4,2); -4,0; 18,4; 26,0; 51,5; (51,9); 52,1; (62,3); 62,4; 69,8; (69,9); 70,3; (70,5); (126,0); 126,1; 126,2; 127,5; 128,5; 129,4; 132,7; 143,5; (143,7); 147,0; 209,3.

HRMS (ESI TOF-MS): calculado para C₃₆H₄₃O₃Si: 551,2982; encontrado: 551,3027.

(1*RS*,5*SR*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-6,6,6-trifenil-1-hidroxi-1-(4-nitrofenil)hexan-3-ona (132f)

O aduto de aldol **132f** (84 %; 55 mg; 0,09 mmol) foi obtido como um sólido branco, numa diastereosseletividade >95:05, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de

hexano:acetato de etila (80:20).

R_f 0,17 (20 % AcOEt em Hexano)

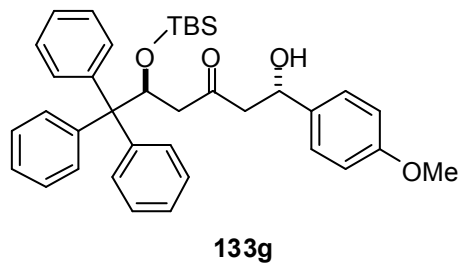
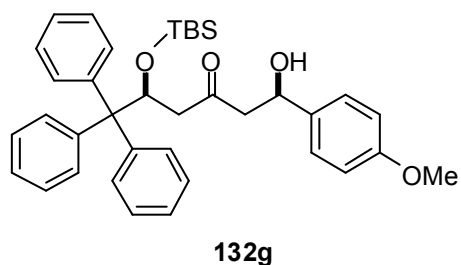
pf 174-177 °C

IV (filme) 3472, 3055, 2986, 2957, 2930, 2897, 2854, 1707, 1599, 1522, 1495, 1447, 1389, 1348, 1265, 1194, 1165, 1097, 1038, 987, 951, 897, 852, 837, 741, 706 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz; CDCl₃) δ -0,11 (s, 3H); -0,03 (s, 3H); 0,61 (s, 9H); 1,98 (dd, *J* = 6,9 e 19,4 Hz, 1H); 2,60 (dd, *J* = 9,2 e 18,1 Hz, 1H); 2,70 (dd, *J* = 2,9 e 18,1 Hz, 1H); 2,80 (d, *J* = 19,4 Hz, 1H); 3,68 (d, *J* = 2,9 Hz, 1H); 5,28 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H); 6,11 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H); 7,00-7,46 (m, 15H); 7,50 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 8,18 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz; CDCl₃) δ -5,6; -4,3; 18,1; 25,6; 51,3; 51,4; 61,9; 68,9; 69,7; 123,7; 126,0; 126,4; 127,8; 128,9; 146,4; 147,3; 149,7; 209,2.

(1*RS*,5*SR*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-6,6,6-trifenil-1-hidroxi-1-(4-metoxifenil)hexan-3-ona (132g) e (1*SR*,5*SR*)-5-(*tert*-butildimetilsililoxi)-6,6,6-trifenil-1-hidroxi-1-(4-metoxifenil)hexan-3-ona (133g)



A mistura dos adutos de aldol **132g** e **133g** (78 %; 50 mg; 0,09 mmol) foi obtido como um óleo amarelo, numa diastereosseletividade 91:09, após purificação por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20).

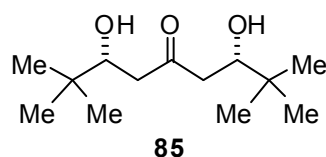
R_f 0,43 (20 % AcOEt em Hexano)

IV (filme) 3483, 3090, 3057, 3034, 3020, 2955, 2928, 2901, 2854, 1707, 1612, 1514, 1495, 1472, 1464, 1447, 1396, 1304, 1250, 1175, 1101, 1036, 953, 835,

775, 739, 704, 633 cm⁻¹.

RMN ¹H (500 MHz; C₆D₆) δ (0,06 (s, 3H)); 0,07 (s, 3H); 0,08 (s, 3H); (0,74 (s, 9H)); 0,76 (s, 9H); 1,98 (dd, *J* = 6,8 e 19,3 Hz, 1H); 2,06 (dd, *J* = 3,4 e 17,2 Hz, 1H); 2,25 (dd, *J* = 9,2 e 17,2 Hz, 1H); 2,71 (d, *J* = 19,3 Hz, 1H); (2,76 (d, *J* = 19,3 Hz, 1H)); 2,89 (sl, 1H); 3,33 (s, 3H); (3,34 (s, 3H)); 4,96 (dd, *J* = 3,4 e 9,2 Hz, 1H); (5,05 (dd, *J* = 1,5 e 8,8 Hz, 1H)); 6,34 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H); 6,76 (dt, *J* = 2,2 e 8,8 Hz, 1H); 6,93 (sl, 3H); 7,06 (dt, *J* = 2,2 e 8,8 Hz, 1H); 7,19 (s, 6H); 7,51 (s, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ -5,2; (-4,1); -4,0; 18,4; 26,0; 51,6; (52,1); (52,1); 52,3; 54,8; (62,3); 62,4; 69,6; (69,7); 70,3; (70,5); 113,9; 126,2; (127,2); 127,4; 129,4; 132,7; 135,7; (135,8); 147,1; 159,5; 209,2 (209,3).

(3*R*,7*S*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (85)

A uma solução de **73c** (10 mg; 0,03 mmol) em acetonitrila (0,5 mL) a 0°C, adicionou-se quatro gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 3 horas a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e filtrou-se a mistura. O solvente foi concentrado sob pressão reduzida fornecendo 7 mg (100 %) de **85** como um sólido amarelo claro.

$[\alpha]_D^{20}$ 0,0 (c = 0,20; CH₂Cl₂).

R_f 0,32 (20 % AcOEt em Hexano)

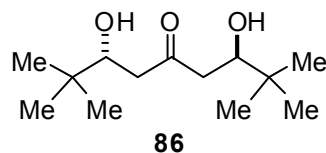
pf 126-129 °C

IV (filme) 3464, 3055, 2961, 2935, 2908, 2872, 1703, 1634, 1479, 1366, 1265, 1086, 1068, 1013, 897, 837, 739, 704 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ 0,87 (s, 18H); 2,14 (dd, *J* = 2,2 e 16,7 Hz, 2H); 2,26 (dd, *J* = 10,0 e 16,7 Hz, 2H); 3,01 (sl, 2H); 3,70 (dd, *J* = 2,2 e 10,0 Hz, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 25,7; 34,4; 45,6; 75,2; 213,5.

HRMS (EI): calculado para C₉H₁₇O₃ [M – *t*-Bu]⁺: 173,1178; encontrado: 173,1175.

(+)-(3*R*,7*R*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (86)

A uma solução de **74c** (10 mg; 0,03 mmol) em acetonitrila (0,5 mL) a 0°C, adicionou-se quatro gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 3 horas a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e filtrou-se a mistura. O solvente foi concentrado sob pressão reduzida fornecendo 7 mg (100 %) de **86** como um sólido amarelo claro.

$[\alpha]_D^{20}$ +50,0 (c = 0,45; CH₂Cl₂).

R_f 0,38 (20 % AcOEt em Hexano)

pf 98-100 °C

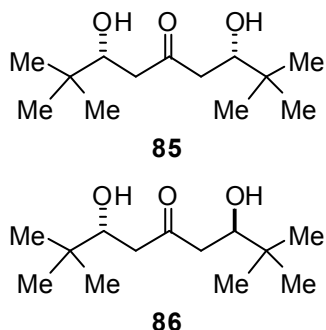
IV (filme) 3504, 3055, 2986, 2964, 2934, 2872, 1703, 1607, 1479, 1468, 1421, 1366, 1265, 1068, 1013, 897, 739, 706 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ 0,85 (s, 18H); 2,12 (dd, *J* = 3,3 e 16,9 Hz, 2H); 2,22 (dd, *J* = 9,2 e 16,9 Hz, 2H); 2,79 (sl, 2H); 3,68 (dd, *J* = 3,3 e 9,2 Hz, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 25,7; 34,3; 45,3; 74,9; 213,2.

HRMS (EI): calculado para C₉H₁₇O₃ [M – *t*-Bu]⁺: 173,1178; encontrado: 173,1142.

(3*R*,7*S*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (85) e (3*R*,7*R*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (86)



A uma solução da mistura de adutos **73c** e **74c** (20 mg, 0,06 mmol) em acetonitrila (1,0 mL) a 0°C, adicionou-se quatro gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 3 horas a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e filtrou-se a mistura. O solvente foi concentrado sob pressão

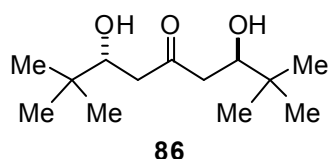
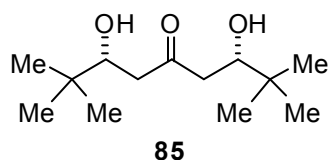
reduzida fornecendo 14 mg (100 %) de **85** e **86** como um sólido amarelo claro.

R_f 0,38 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ (0,87 (s, 18H)); 0,89 (s, 18H); 2,16 (dd, *J* = 2,0 e 16,4 Hz, 2H); 2,22-2,38 (m, 2H); (3,08 (sl, 2H)); 3,35 (sl, 2H); 3,69-3,77 (m, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (25,8); 25,8; (34,4); 34,4; (45,4); 45,8; (74,8); 75,1; (213,1); 213,5.

(3*R*,7*S*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (85) e (3*R*,7*R*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (86)



A uma solução da mistura de adutos **75c** e **76c** (20 mg; 0,06 mmol) em diclorometano:tampão fosfato pH=7,0 (9:1) (1,2 mL) a 0°C, adicionou-se DDQ (21 mg; 0,09 mmol). A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos nesta temperatura. Após este período, o meio reacional foi aplicado diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh)

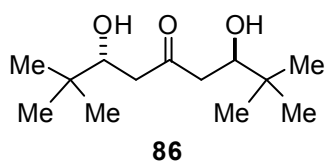
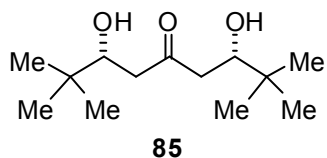
utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (8:2), fornecendo 11 mg (78 %) de **85** e **86** como um sólido amarelo claro.

R_f 0,38 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ (0,86 (s, 18H)); 0,88 (s, 18H); 2,15 (dd, *J* = 2,0 e 16,4 Hz, 2H); 2,20-2,37 (m, 2H); (3,03 (s, 2H)); 3,28 (s, 2H); 3,68-3,76 (m, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ (25,7); 25,8; (34,4); 34,4; (45,4); 45,7; (74,8); 75,1; (213,2); 213,5.

(3*R*,7*S*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (85) e (3*R*,7*R*)-3,7-dihidroxi-2,2,8,8-tetrametilnonan-5-ona (86)



A uma solução da mistura de adutos **98c** e **99c** (12 mg, 0,02 mmol) em acetonitrila (1,0 mL) a 0°C, adicionou-se quatro gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 1 hora e meia a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e filtrou-se a mistura. O solvente foi concentrado sob

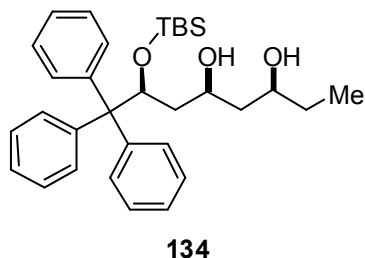
pressão reduzida fornecendo 6 mg (100 %) de **85** e **86** como um sólido amarelo claro.

R_f 0,38 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ (0,86 (s, 18H)); 0,87 (s, 18H); 2,10-2,19 (m, 2H); 2,23-2,35 (m, 2H); (2,90 (sl, 2H)); 3,09 (sl, 2H); 3,67-3,73 (m, 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 25,8; (34,3); 34,4; (45,4); 45,7; (74,9); 75,2; (213,1); 213,5.

(2*SR*,4*SR*,6*SR*)-2-(*terc*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifeniloctan-4,6-diol (134**)**



A uma solução do aduto de aldol **132b** (100 mg; 0,20 mmol) em THF:MeOH 4:1 (1,0 mL) a -60 °C, adicionou-se, lentamente, dietilmetoxiborana (0,10 mL; 0,72 mmol). O meio reacional permaneceu nestas condições por 15 minutos.

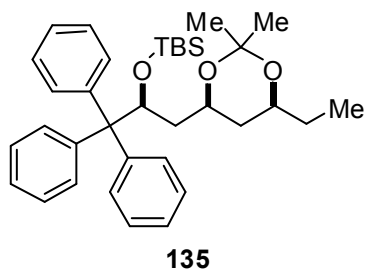
Após este período, adicionou-se, lentamente, uma solução de LiBH₄ (0,36 mL; 2,0 M em THF; 0,72 mmol). O meio reacional foi mantido nestas condições por 2 horas. Após esse período, a mistura foi aquecida a -40 °C e a reação finalizada pela adição de solução tampão fosfato pH 7 (8,0 mL). Em seguida, MeOH (15 mL) e H₂O₂ 30 % (6,0 mL) foram adicionados, gota a gota, a 0 °C. A mistura resultante permaneceu sob agitação por 1 hora a 0 °C. Após esse período, o MeOH foi evaporado sob pressão reduzida, a solução diluída com água e extraída com AcOEt (4 x 30 mL). As fases orgânicas foram reunidas, lavada com soluções aquosas saturadas de NaHCO₃ (2 x 25 mL) e NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 84 mg (84 %) de **134** como um óleo incolor.

R_f 0,36 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ -0,08 (s, 3H); 0,25 (s, 3H); 0,81 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H); 0,85 (s, 9H); 1,23-1,53 (m, 5H); 2,07 (ddd, $J = 2,8$; 6,6 e 14,7 Hz, 1H); 2,51 (sl, 1H); 3,04 (sl, 1H); 3,47-3,55 (m, 1H); 3,87-3,95 (m, 1H); 5,56 (dd, $J = 2,8$ e 5,7 Hz, 2H); 7,01 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H); 7,13 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H); 7,54 (d, $J = 7,5$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,3; -3,5; 9,7; 18,8; 26,4; 31,3; 42,9; 45,6; 64,0; 71,2; 74,1; 74,4; 126,2; 127,7; 130,9; 145,9.

***tert*-butildimetil((2*SR*)-1,1,1-trifenil-3-((4*SR*,6*SR*)-6-etil-2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il)propan-2-iloxi)silano (135)**

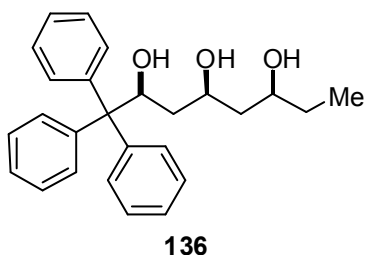


A uma solução do diol **134** (19 mg; 0,04 mmol) em 2,2-dimetoxipropano (1,0 mL), adicionou-se quantidade catalítica de PPTS. Então, o meio reacional foi mantido nestas condições por 2 horas. Após este período, adicionou-se NaHCO_3 sólido e o meio reacional foi aplicado diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 20 mg (95 %) de **135** como um óleo amarelo.

R_f 0,79 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ -0,03 (s, 3H); 0,24 (s, 3H); 0,84 (s, 9H); 0,92 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 1,06-1,66 (m, 5H); 1,30 (s, 3H); 1,51 (s, 3H); 2,21 (ddd, $J = 3,6$; 6,5 e 15,0 Hz, 1H); 3,48-3,58 (m, 1H); 3,62-3,73 (m, 1H); 5,47 (t, $J = 4,5$ Hz, 1H); 7,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 7,11 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H); 7,52 (d, $J = 7,4$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ -4,5; -3,5; 9,6; 18,7; 20,2; 26,3; 29,7; 30,5; 37,5; 44,2; 64,0; 68,0; 70,3; 73,3; 98,6; 126,2; 127,7; 131,1; 145,6.

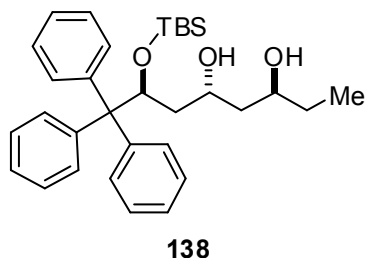
(2*SR*,4*SR*,6*SR*)-1,1,1-trifeniloctan-2,4,6-triol (136)

A uma solução de **134** (20 mg; 0,04 mmol) em acetonitrila (0,5 mL) a 0°C, adicionou-se quatro gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 2 dias a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e o meio reacional foi aplicado diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (60:40), fornecendo 16 mg (100 %) de **136** como um óleo incolor.

R_f 0,36 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (250 MHz; CD₃OD) δ 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 1,36-1,71 (m, 5H); 1,86 (dd, *J* = 4,7 e 14,4 Hz, 1H); 3,59-3,69 (m, 1H); 4,10-4,20 (m, 1H); 5,50 (d, *J* = 9,6 Hz, 1H); 7,14 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H); 7,23 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H); 7,33 (d, *J* = 7,0 Hz, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; CD₃OD) δ 10,1; 31,2; 42,1; 44,4; 63,3; 71,8; 72,9; 73,6; 127,0; 128,6; 131,3; 146,6.

(2*SR*,4*RS*,6*SR*)-2-(*terc*-butildimetilsililoxi)-1,1,1-trifeniloctan-4,6-diol (138)

Preparou-se uma suspensão de Me₄NHB(OAc)₃ (422 mg, 1,6 mmol) em THF:ácido acético 1:1 (1,20 mL). Esta mistura foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente, por 30 minutos. Após este período, o meio reacional foi resfriado a -40 °C e uma solução do aduto de aldol **132b** (100 mg; 0,20 mmol) em THF (0,60 mL) foi adicionada lentamente. Uma solução de CSA (23 mg, 0,10 mmol) em ácido acético (0,60 mL) e THF (0,60 mL) foi adicionada lentamente. A

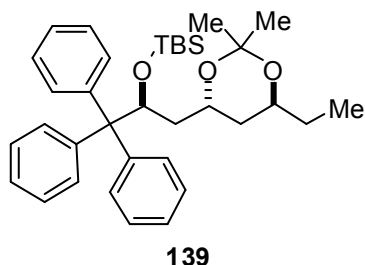
solução foi aquecida a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantida nesta temperatura sob constante agitação por 3 dias. Após esse período, a mistura reacional foi vertida em um erlenmeyer contendo solução aquosa saturada de NaHCO_3 (15 mL). Após cessar a efervescência, foram adicionadas solução aquosa saturada de tartarato de sódio e potássio (15 mL) e Et_2O (50 mL) e a mistura resultante foi agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 8 horas. Após esse período, as fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída com Et_2O (4 x 20 mL). A fase orgânica reunida foi seca com MgSO_4 , filtrada e o solvente removido a pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 53 mg (50 %) de **138** como um óleo incolor e diastereosseletividade de 65:35 em favor do diol **134**.

R_f 0,36 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ^1H (250 MHz; C_6D_6) δ (−0,29 (s, 3H)); −0,08 (s, 3H); 0,25 (s, 3H); (0,32 (s, 3H)); (0,62 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H)); 0,81 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H); 0,85 (s, 9H); (0,88 (s, 9H)); 0,99-1,58 (m, 5H); 2,07 (ddd, $J = 2,8$; 6,6 e 14,7 Hz, 1H); (2,19-2,29 (m, 1H)); (3,34-3,43 (m, 1H)); 3,47-3,55 (m, 1H); 3,85-3,96 (m, 1H); (4,35 (t, $J = 9,1$ Hz, 1H)); 5,56 (dd, $J = 2,8$ e 5,7 Hz, 2H); (6,07 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H)); 7,01 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H); 7,13 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H); 7,52 (d, $J = 7,5$ Hz, 6H) (7,72 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H)).

RMN ^{13}C (62,5 MHz; C_6D_6) δ (−4,4); −4,3; (−4,3); −3,5; 9,7; (10,1); 18,8; (19,1); 26,4; (26,5); (30,1); 31,3; (42,5); 42,9; (44,2); 45,6; (62,9); 64,0; (66,0); 71,3; (71,4); (73,6); 74,1; 74,4; (126,0); 126,2; 127,7; 131,0; 145,8.

terc-butildimetil((2*SR*)-1,1,1-trifenil-3-((4*RS*,6*SR*)-6-etil-2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il)propan-2-iloxi)silano (139)

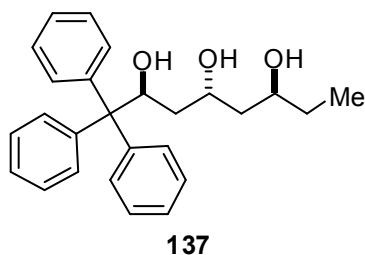


A uma solução do diol **138** (10 mg; 0,02 mmol) em 2,2-dimetoxipropano (0,5 mL), adicionou-se quantidade catalítica de PPTS. Então, o meio reacional foi mantido nestas condições por 2 horas. Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e o meio reacional foi aplicado diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (90:10), fornecendo 11 mg (95 %) de **139** como um óleo amarelo.

R_f 0,79 (10 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (400 MHz; C₆D₆) δ (−0,37 (s, 3H)); −0,03 (s, 3H); (0,21 (s, 3H)); 0,24 (s, 3H); (0,81 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H)); (0,83 (s, 9H)); 0,84 (s, 9H); 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 1,09-1,65 (m, 5H); 1,30 (s, 3H); 1,51 (s, 3H); (1,53 (s, 3H)); (1,62 (s, 3H)); 2,16-2,24 (m, 1H); 3,48-3,56 (m, 1H); 3,64-3,71 (m, 1H); (4,20-4,27 (m, 1H)); 5,48 (dd, *J* = 4,0 e 5,0 Hz, 1H); (5,74 (d, *J* = 8,0, 1H)); 7,01 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 7,11 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H); 7,53 (d, *J* = 7,4 Hz, 6H) (7,67 (sl, 6H)).

RMN ¹³C (100 MHz; C₆D₆) δ (−4,7); −4,5; (−4,3); −3,5; 9,6; (9,8), 18,7; (19,0); 20,1; (25,7); (26,2); 26,3; (26,6); (29,1); 29,7; 30,5; 37,5; (38,1); 44,2; (44,7); (62,9); 64,0; (64,8); 68,0; (68,1); 70,3; 73,3; (74,3); 98,6; (99,9); (125,8); 126,2; 127,9; 131,1; 145,5.

(2*SR*,4*RS*,6*SR*)-1,1,1-trifeniloctan-2,4,6-triol (137)

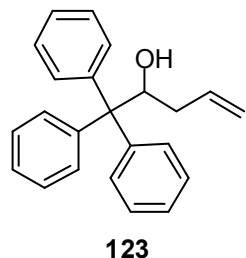
A uma solução de **138** (24 mg; 0,05 mmol) em acetonitrila (1,2 mL) a 0°C, adicionou-se oito gotas de uma solução aquosa 48 % de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 4 dias a temperatura ambiente.

Após este período, adicionou-se NaHCO₃ sólido e o meio reacional foi aplicado diretamente em uma coluna cromatográfica de sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (60:40), fornecendo 21 mg (100 %) de **137** como um óleo incolor.

R_f 0,36 (20 % AcOEt em Hexano)

RMN ¹H (400 MHz; CD₃OD) δ 0,89-2,29 (m, 9H); 3,61-3,71 (m, 1H); 4,06-4,18 (m, 1H); 5,50 (d, *J* = 9,6 Hz, 1H); (5,65 (d, *J* = 10,0 Hz, 1H)); 7,13-7,16 (m, 3H); 7,21-7,24 (m, 6H); 7,32-7,37 (m, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz; CD₃OD) δ 10,1; (10,3); 31,2; (31,7); 42,1; (43,7); 44,4; (45,6); (63,1); 63,3; (66,7); (70,8); (70,8); 71,7; 72,9; 73,6; (126,8); 126,9; 128,5; 131,2; 146,6.

(2*SR*,4*RS*,6*SR*)-1,1,1-trifeniloctan-2,4,6-triol (123)

A uma solução do aldeído **115** (3,37 g; 12,4 mmol) em THF (14,4 mL) a 0°C, adicionou-se brometo de alilmagnésio (**124**) (18,7 mL; 1 M em Et₂O; 18,7 mmol). O meio reacional foi mantido sob agitação por 5 minutos nesta temperatura e 30 minutos a temperatura ambiente. Após este período, a reação foi finalizada pela adição de solução aquosa 2 M

de HCl (5,0 mL). As fases formadas foram separadas e a fase aquosa foi extraída com AcOEt (3 x 25 mL). A fase orgânica foi lavada com solução aquosa saturada de NaHCO₃ (2 x 25 mL), solução aquosa saturada de NaCl (2 x 25 mL), seca sobre MgSO₄, filtrada e

concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica flash (sílica gel 200-400 mesh) utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (80:20), fornecendo 2,25 g (58 %) de **123** como um óleo incolor.

R_f 0,70 (20 % AcOEt em Hexano)

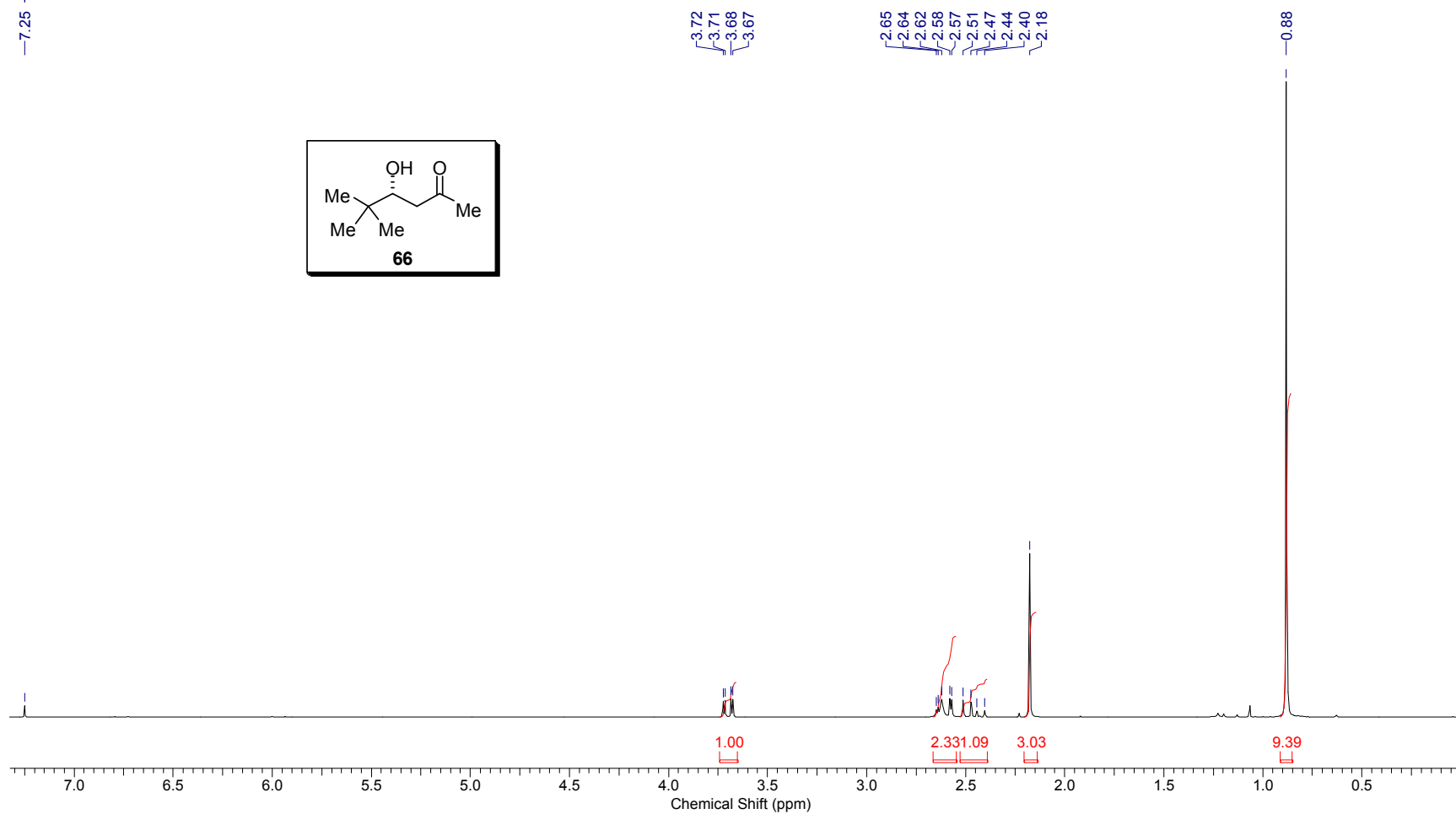
RMN ¹H (250 MHz; C₆D₆) δ 1,43 (d, *J* = 6,0 Hz, 1H); 1,59-1,71 (m, 1H); 2,50 (dd, *J* = 7,7 e 14,7 Hz, 1H); 5,00 (dd, *J* = 1,4 e 12,8 Hz, 1H); 5,05 (d, *J* = 4,4 Hz, 1H); 5,20 (dd, *J* = 6,0 e 9,5 Hz, 1H); 5,96-6,13 (m, 1H); 6,98 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H); 7,07 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H); 7,34 (d, *J* = 7,1 Hz, 6H).

RMN ¹³C (62,5 MHz; C₆D₆) δ 39,6; 62,6; 74,2; 116,5; 126,3; 128,1; 130,3; 136,8; 145,3.

6. Espectros Seleccionados

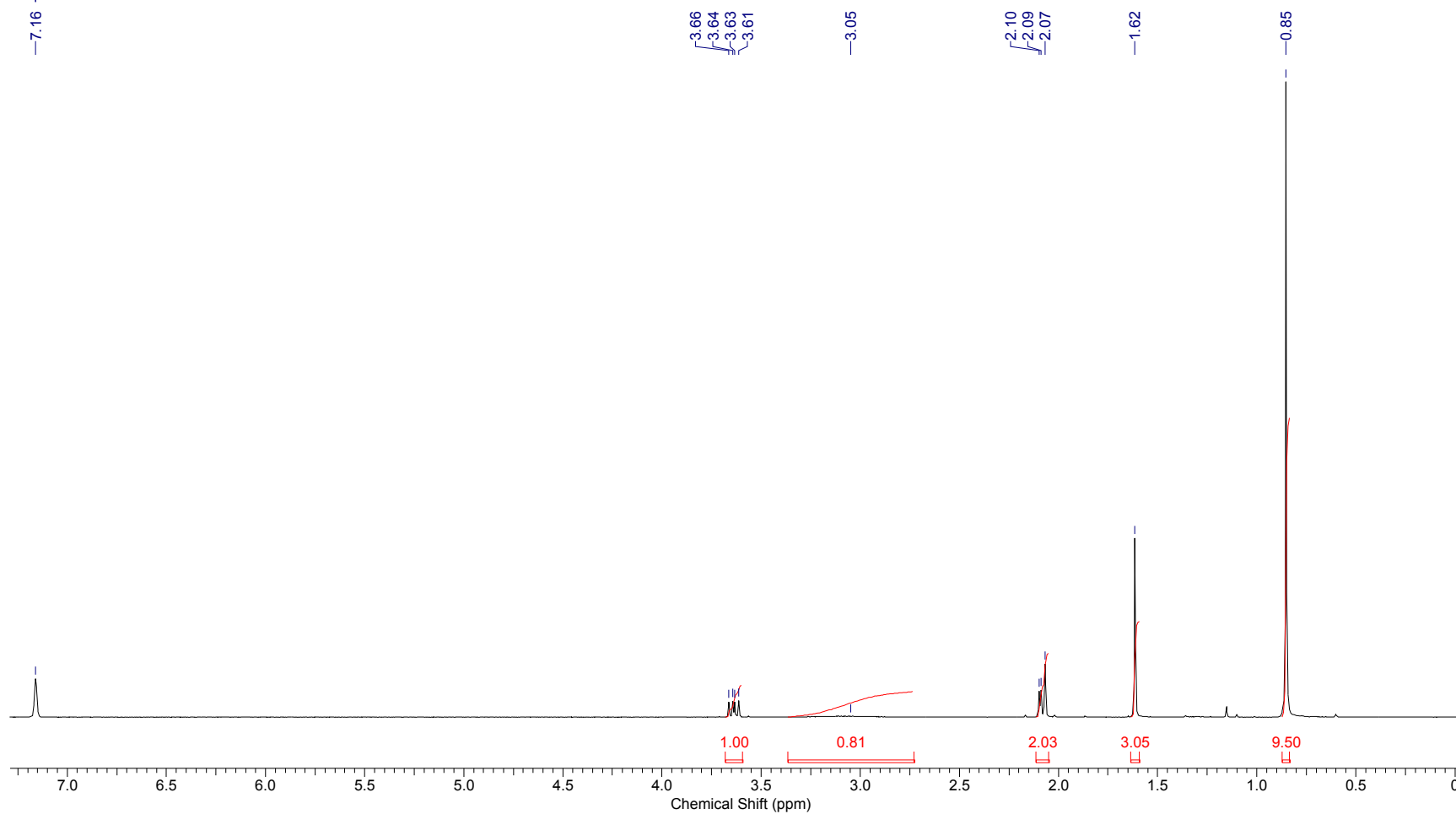
Acquisition Time (sec) 3.1654				
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\mar11\mabH_001001r	Frequency (MHz)	250.13	
Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Points Count 32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Temperature (degree C) 27.000
		Original Points Count	16384	Sweep Width (Hz) 5175.98

Chloroform-d

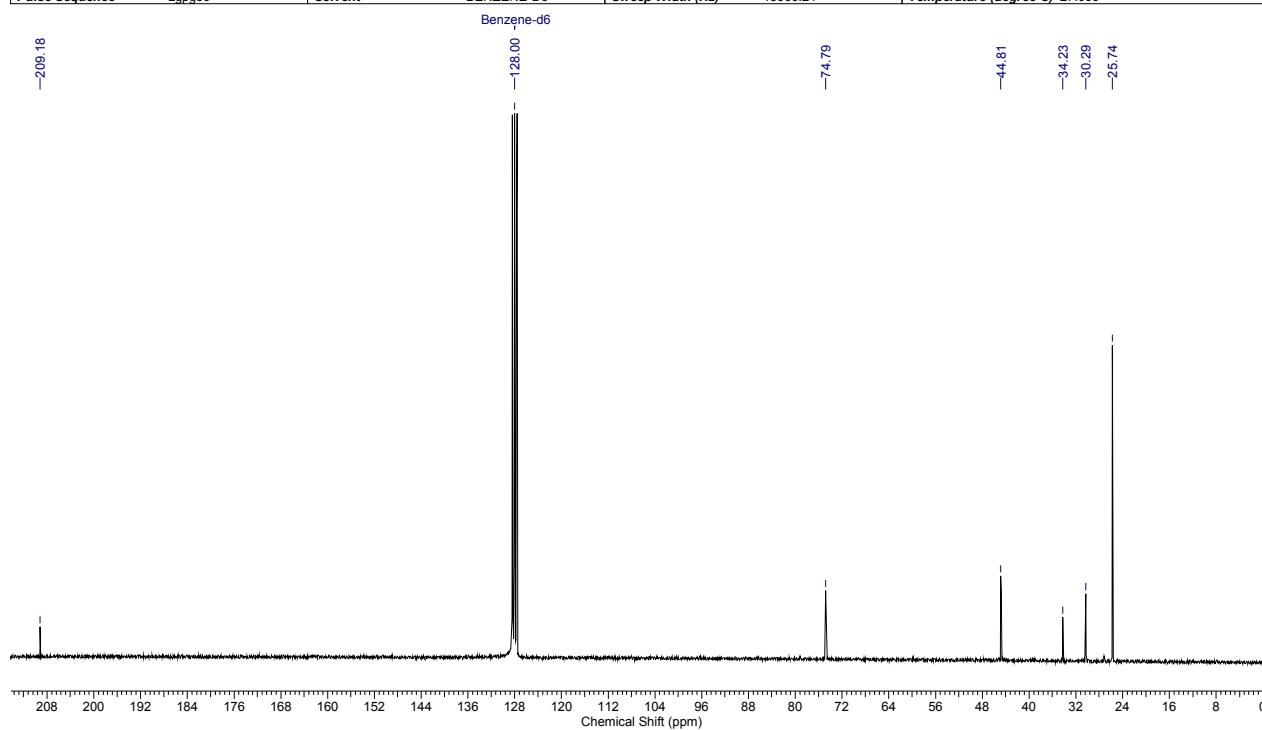
Anexo 1: Espectro de RMN de ¹H do composto **66** (250 MHz, CDCl₃).

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment Emilio EJR03-D C6D6 250MHz mar19ejrH1			
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\mar19ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	27.000

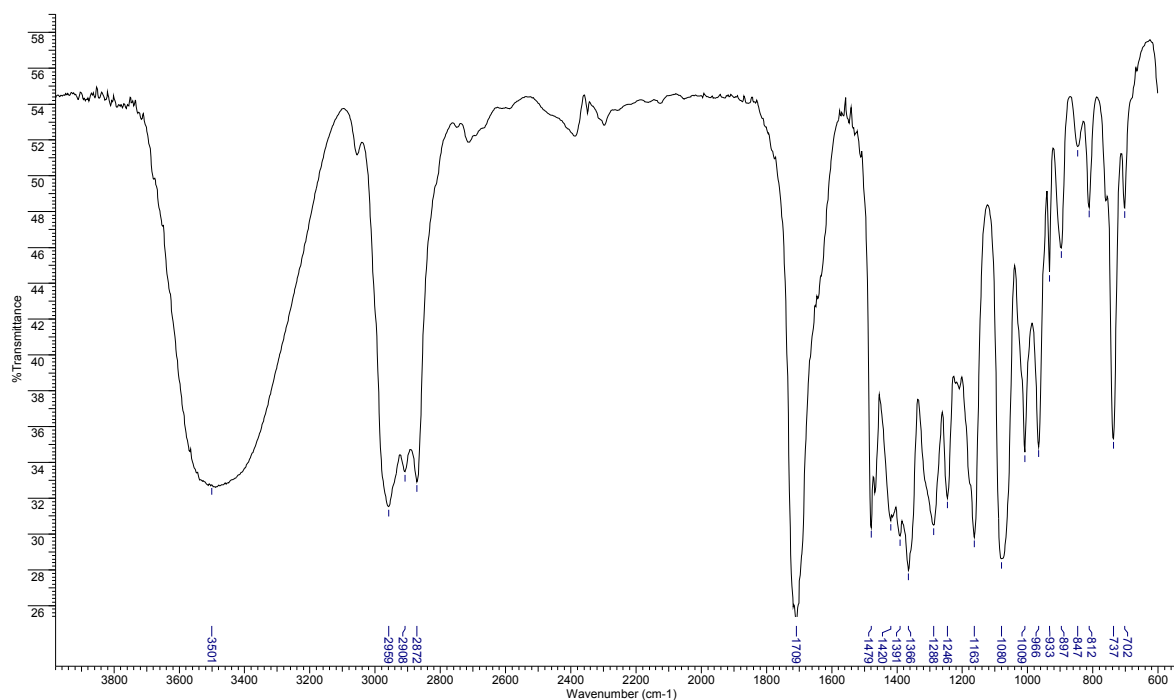
Benzene-d6

**Anexo 2:** Espectro de RMN de ¹H do composto **66** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment Emilio EJR03-D C6D6 250MHz mar19ejrC1			
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\mar19ejrC1_001001r			Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	807	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	27.000

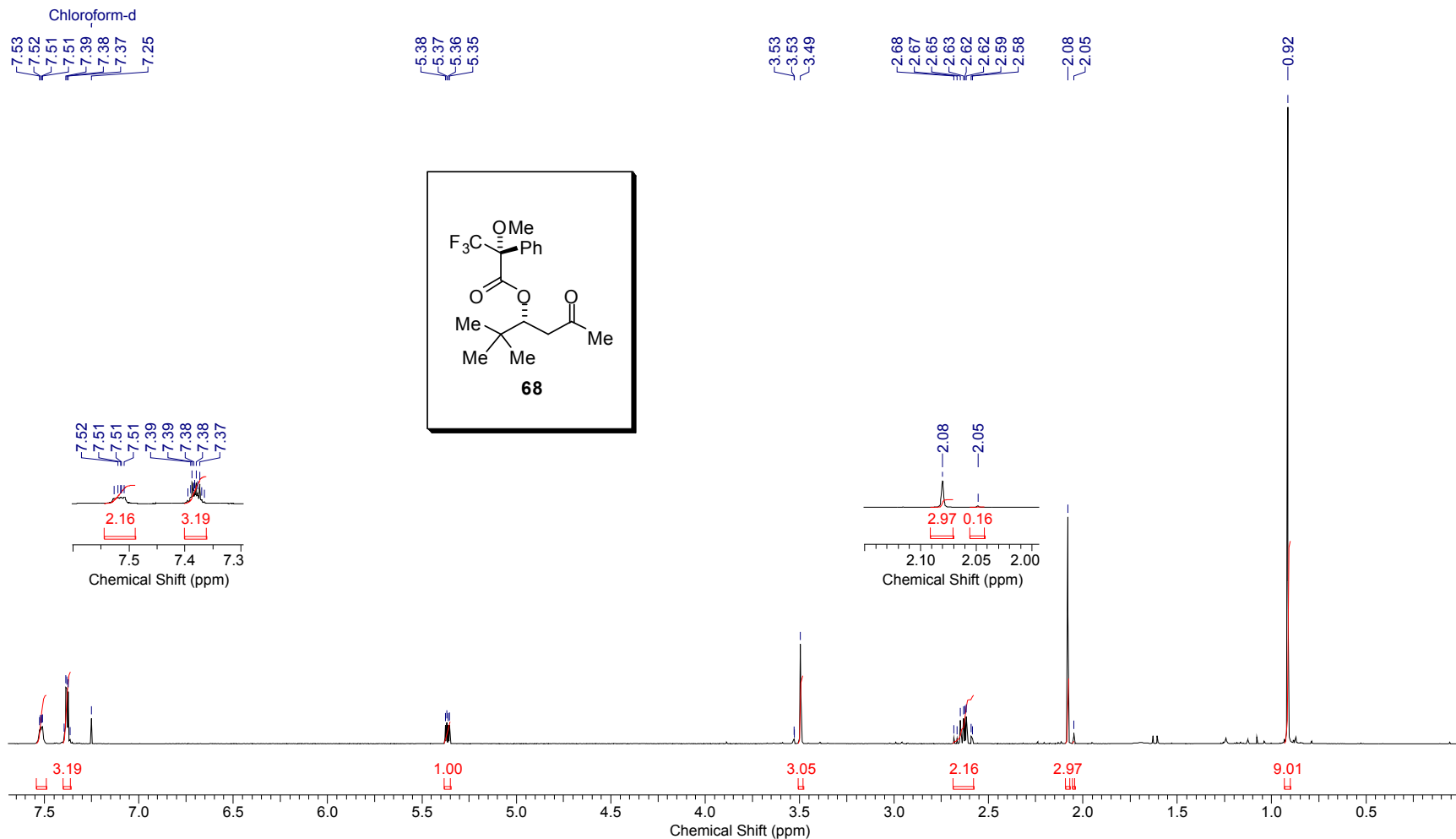


Anexo 3: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **66** (62,5 MHz, C_6D_6).



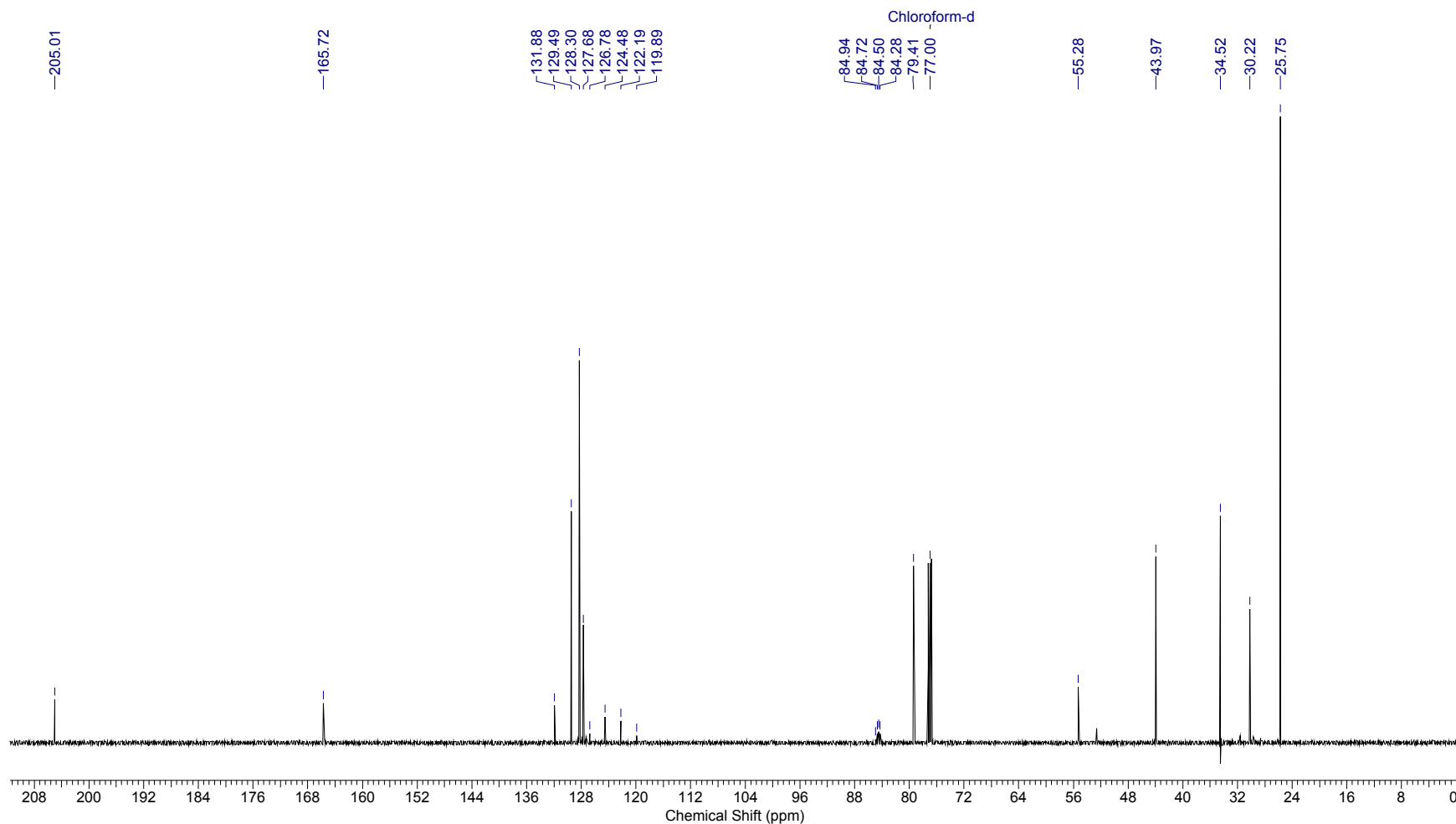
Anexo 4: Espectro de IV do composto **66**.

Acquisition Time (sec)	3.9982	Comment	Emilio EJR-045P cdcl3/bbsw out29ejrH		
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\out29ejrH			Frequency (MHz)	499.88
Nucleus	1H	Number of Transients	32	Original Points Count	21980
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	5497.53
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	24.600

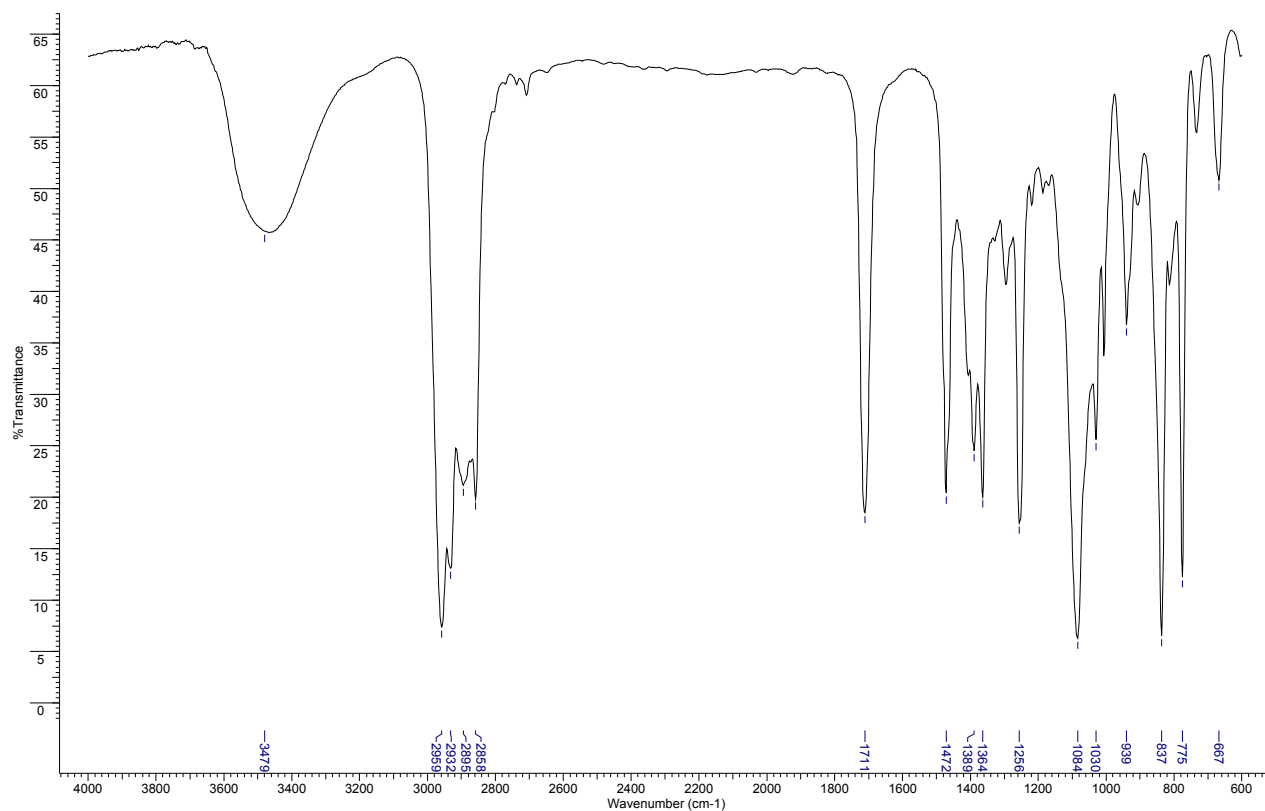


Anexo 5: Espectro de RMN de ^1H do composto **68** (500 MHz, CDCl_3).

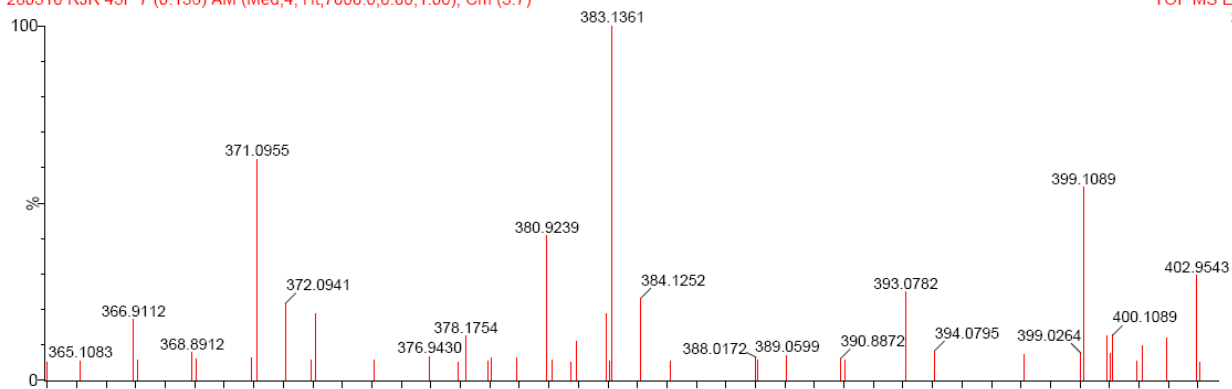
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment				Emilio EJr-045P cdcl3/bbsw out29ejrC	
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\out29ejrC					Frequency (MHz)	125.71
Nucleus	13C	Number of Transients	30000	Original Points Count	39230	Points Count	65536
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	24.600



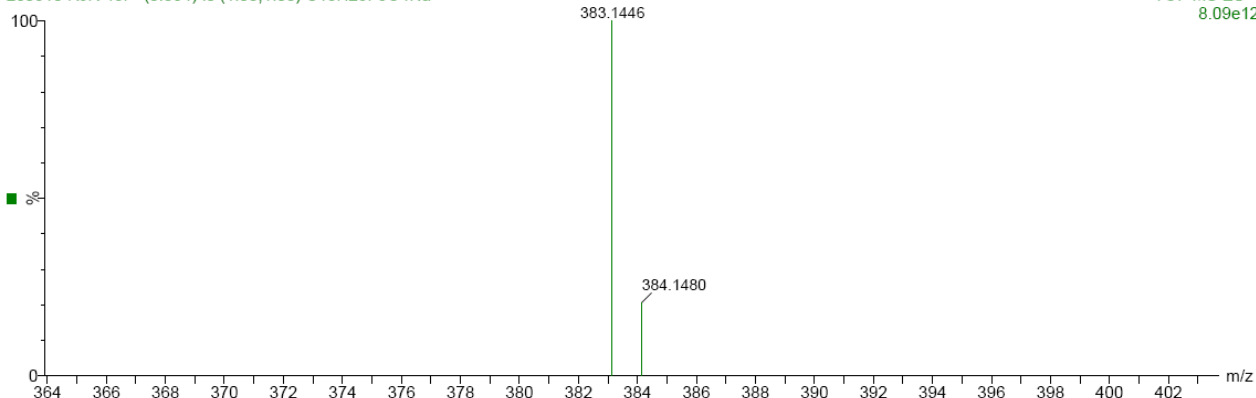
Anexo 6: Espectro de RMN de ¹³C do composto **68** (125 MHz, CDCl₃).



280510 RJR 45P 7 (0.136) AM (Med,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (3:7) CAB078 28-May-2010 TOF MS ES+ 314



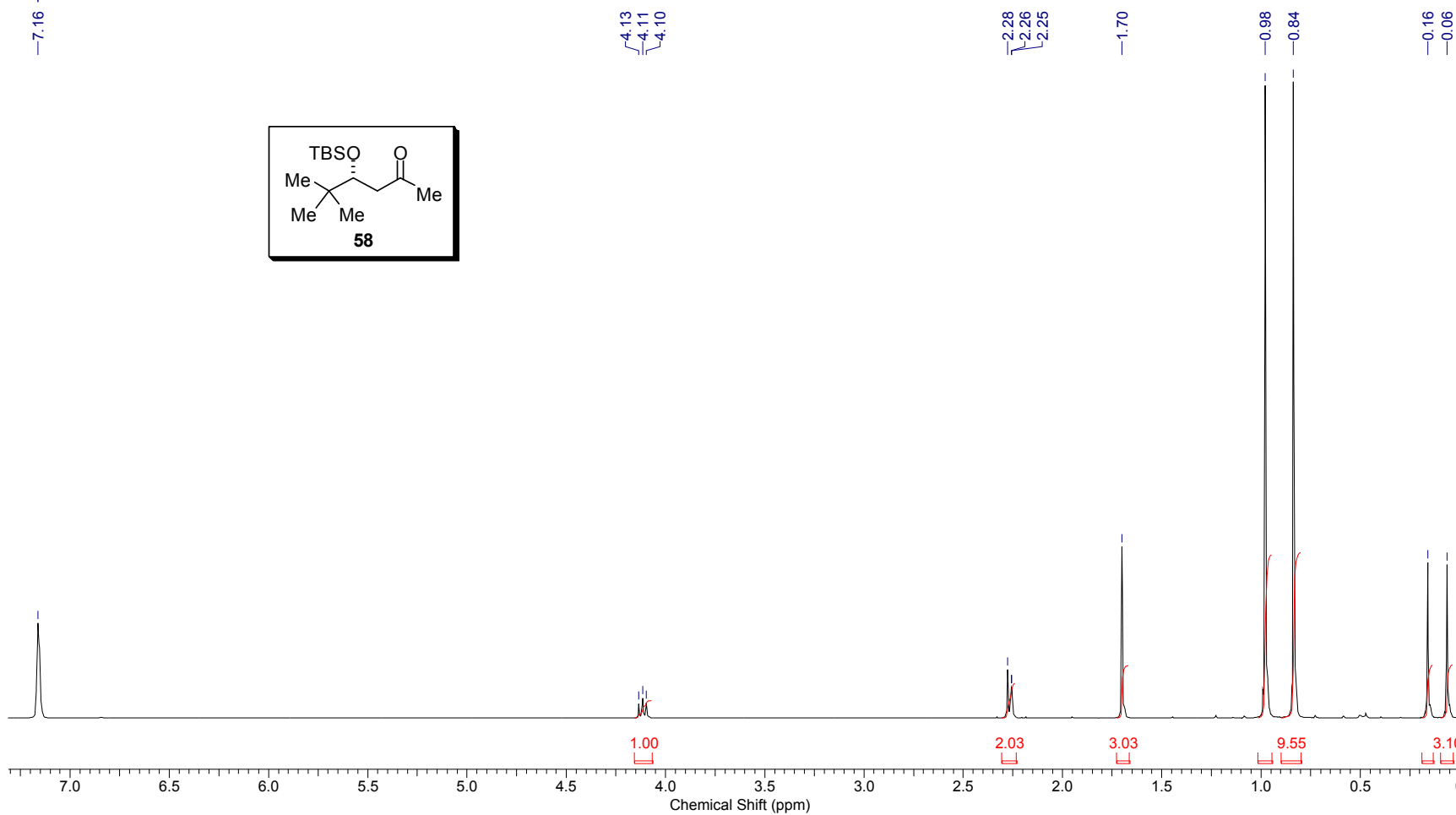
280510 RJR 45P (0.034) Is (1.00,1.00) C₁₈H₂₃F₃O₄Na TOF MS ES+ 8.09e12



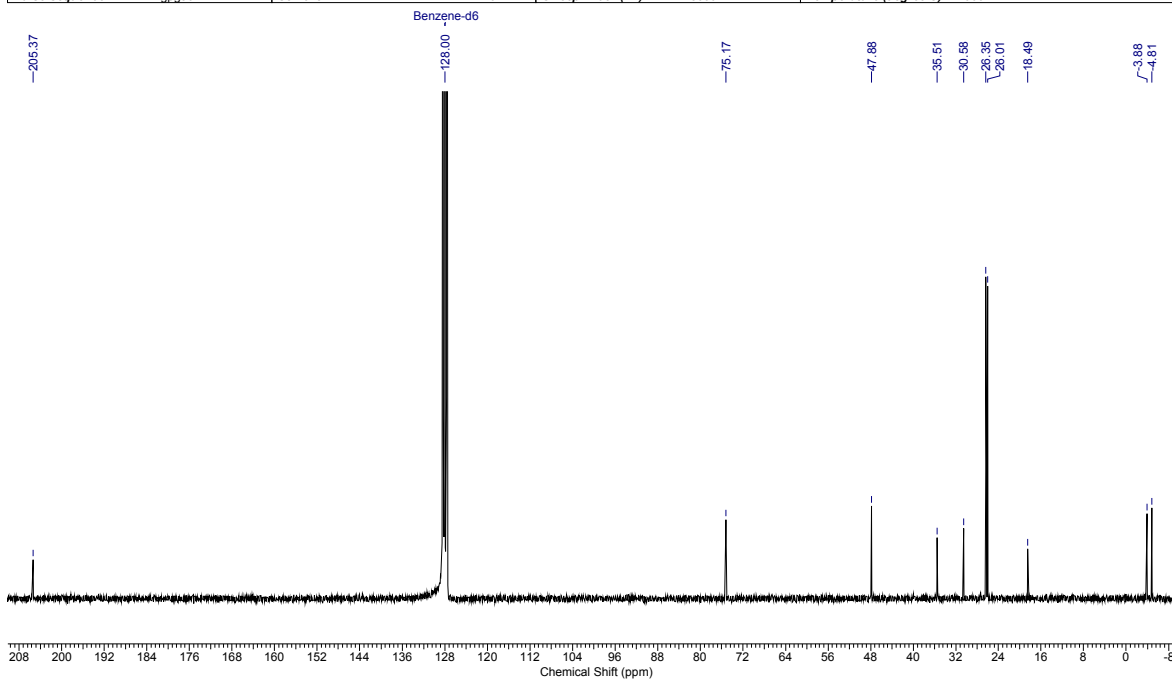
Anexo 7: Espectros de IV e HRMS (ESI) (ESI) do composto 68.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			Emilio "EJR-05P" C6D6/250MHz abr07ejrH		
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\abr07ejrH_001001r					Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000

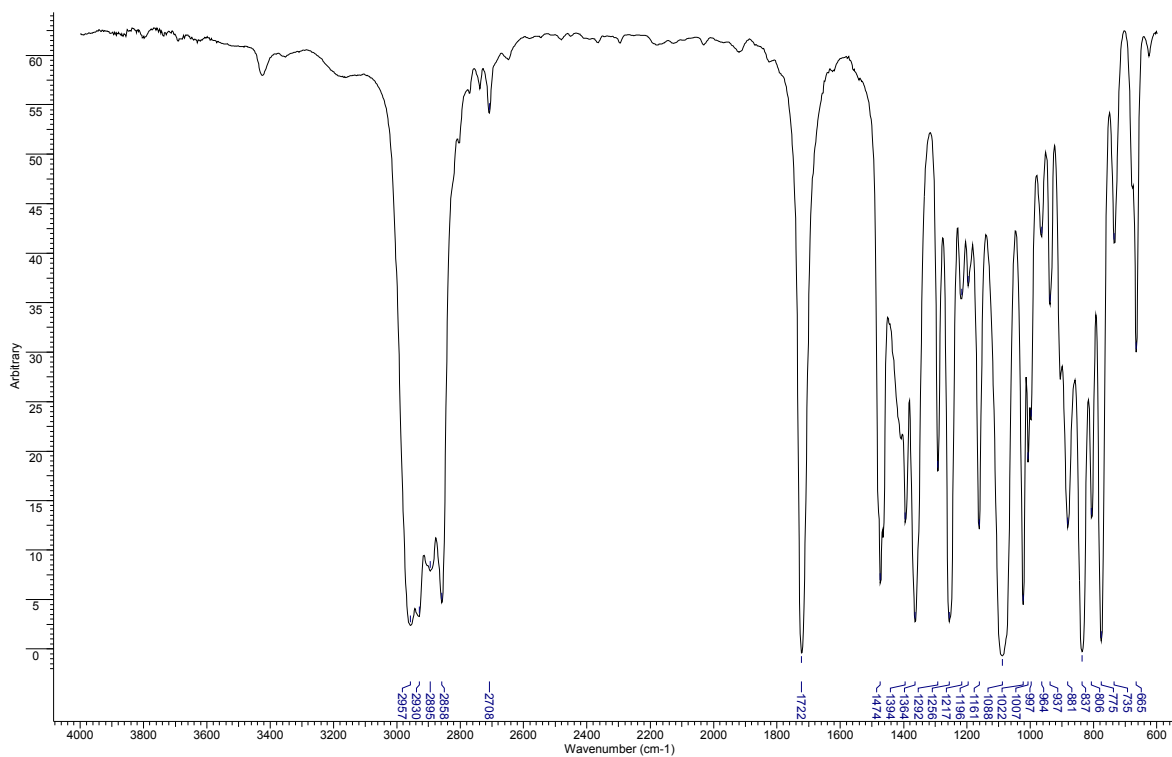
Benzene-d6

**Anexo 8:** Espectro de RMN de ¹H do composto **58** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879				
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\abr07\ejr\C1_001001r	Frequency (MHz)	62.90		
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	1781	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	27.000



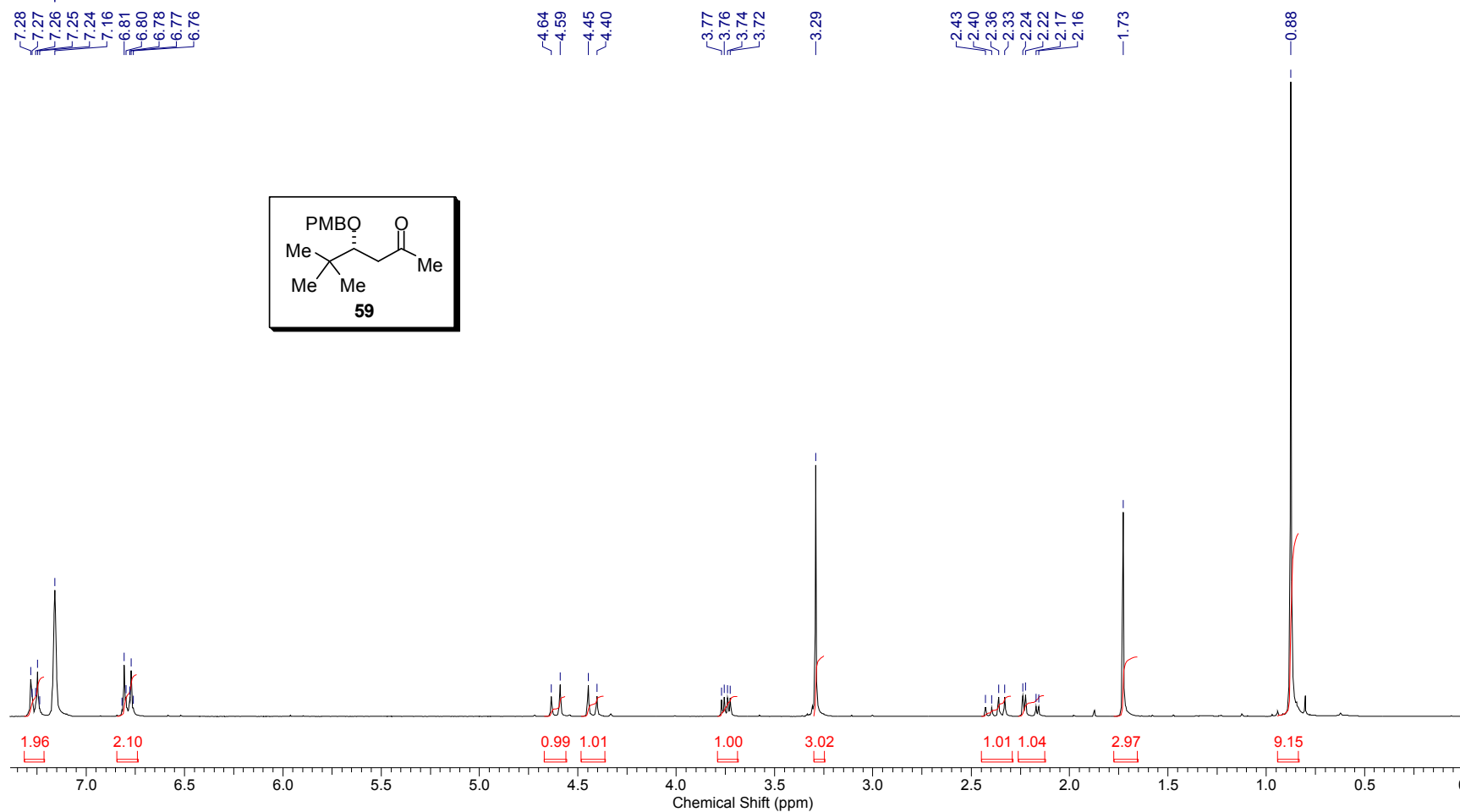
Anexo 9: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **58** (62,5 MHz, C_6D_6).



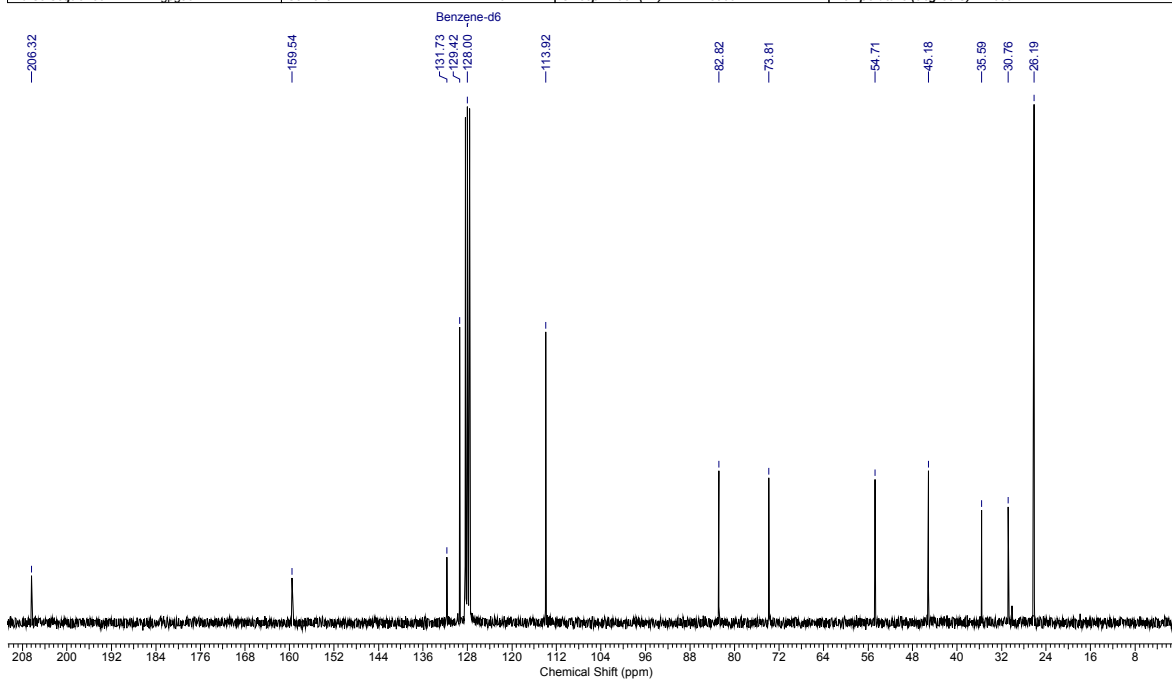
Anexo 10: Espectro de IV do composto **58**.

Acquisition Time (sec) 3.1654				
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set17\ejrH_001001r	Frequency (MHz)	250.13	
Nucleus	¹ H	Number of Transients	32	Points Count 32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Temperature (degree C) 27.000
		Original Points Count	16384	Sweep Width (Hz) 5175.98

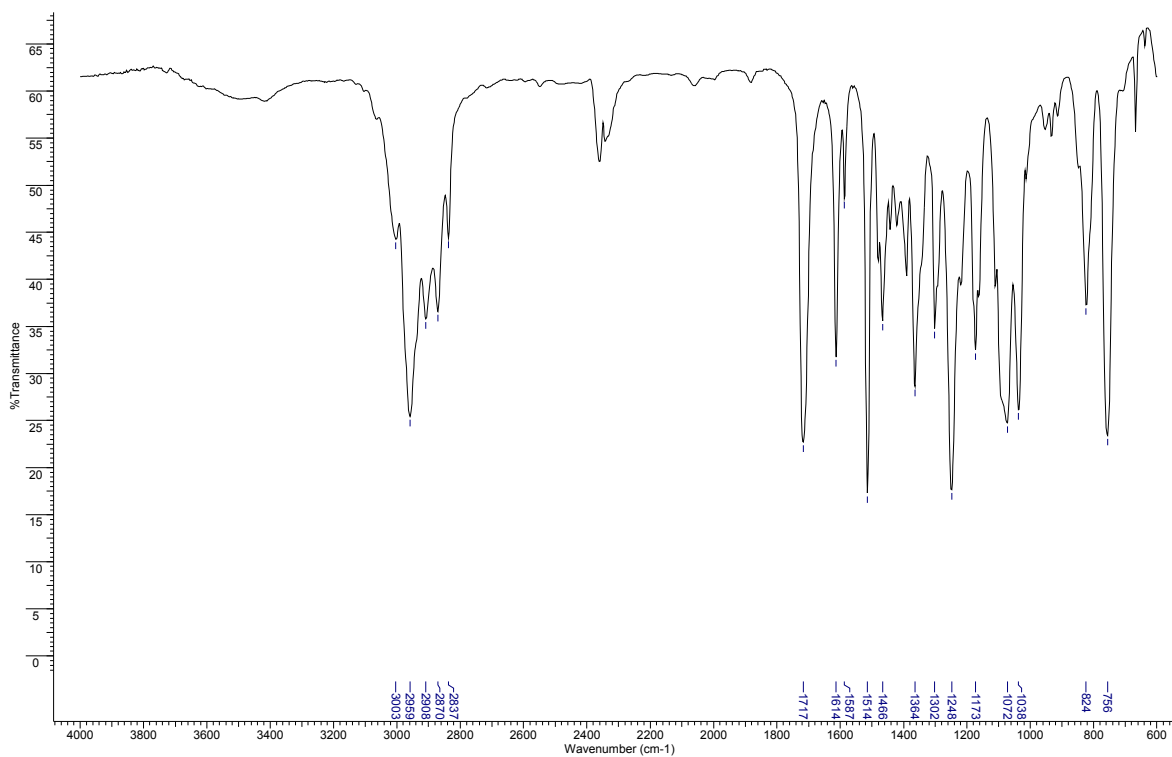
Benzene-d6

Anexo 11: Espectro de RMN de ¹H do composto **59** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	MPP Emilio C6D6 250MHz set19ejrC2	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set19ejrC2_002001r	Number of Transients	127	Original Points Count	8192
Nucleus	13C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000

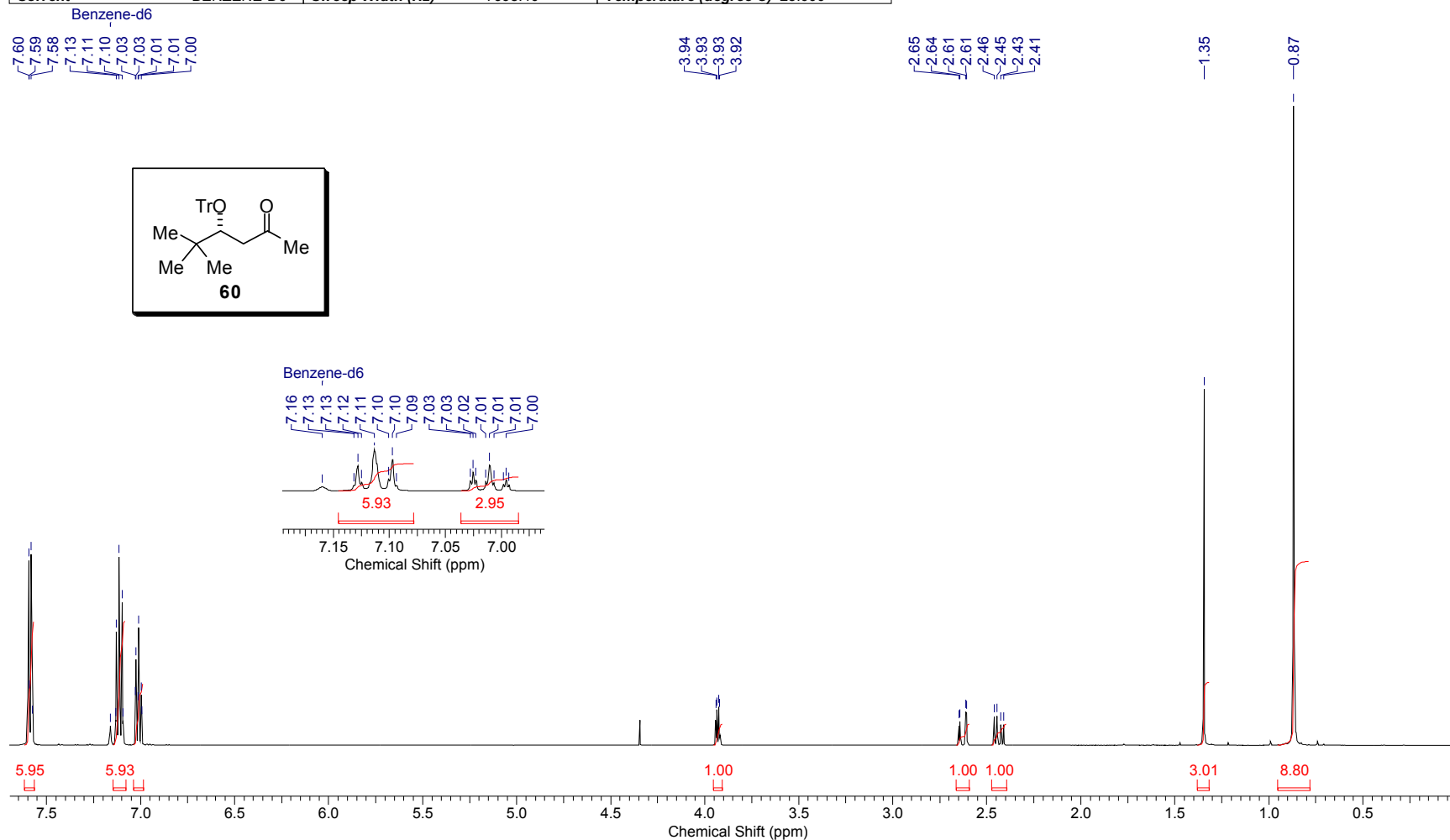


Anexo 12: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **59** (62,5 MHz, C_6D_6).



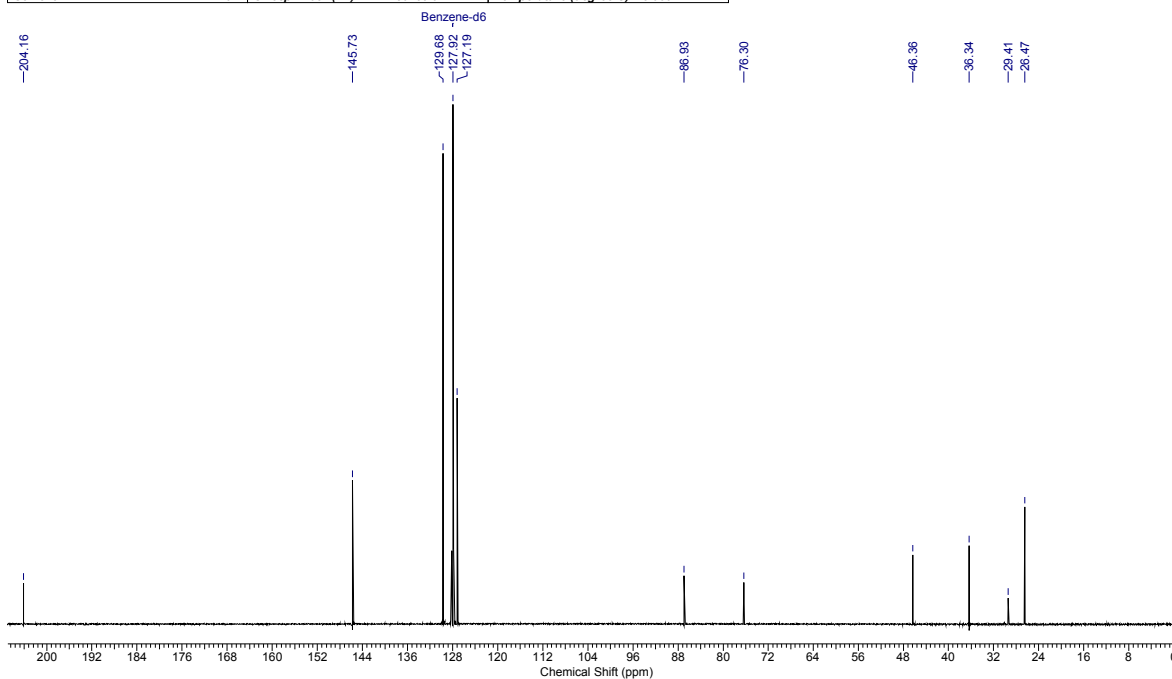
Anexo 13: Espectro de IV do composto **59**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR047P" C6D6/Tri-Res jan19ejrH1		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\jan10\jan19ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
Pulse Sequence					
s2pul					



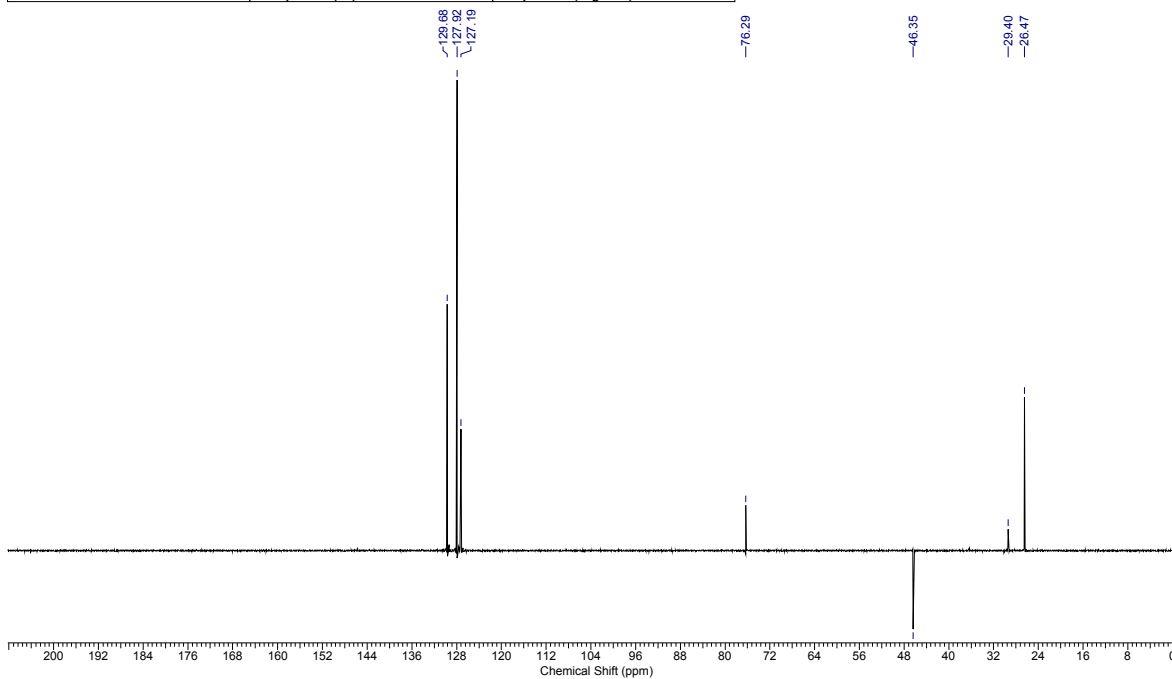
Anexo 14: Espectro de RMN de ^1H do composto **60** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment			Emilio "EJR047P" C6D6/Tri-Res jan19ejrC1		
File Name	\nmr\spac\espectros\inova\2010\jan10\jan19ejrC1			Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	13C
Number of Transients	5120	Original Points Count	39230	Points Count	65536	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	BENZENE-D6		Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000	

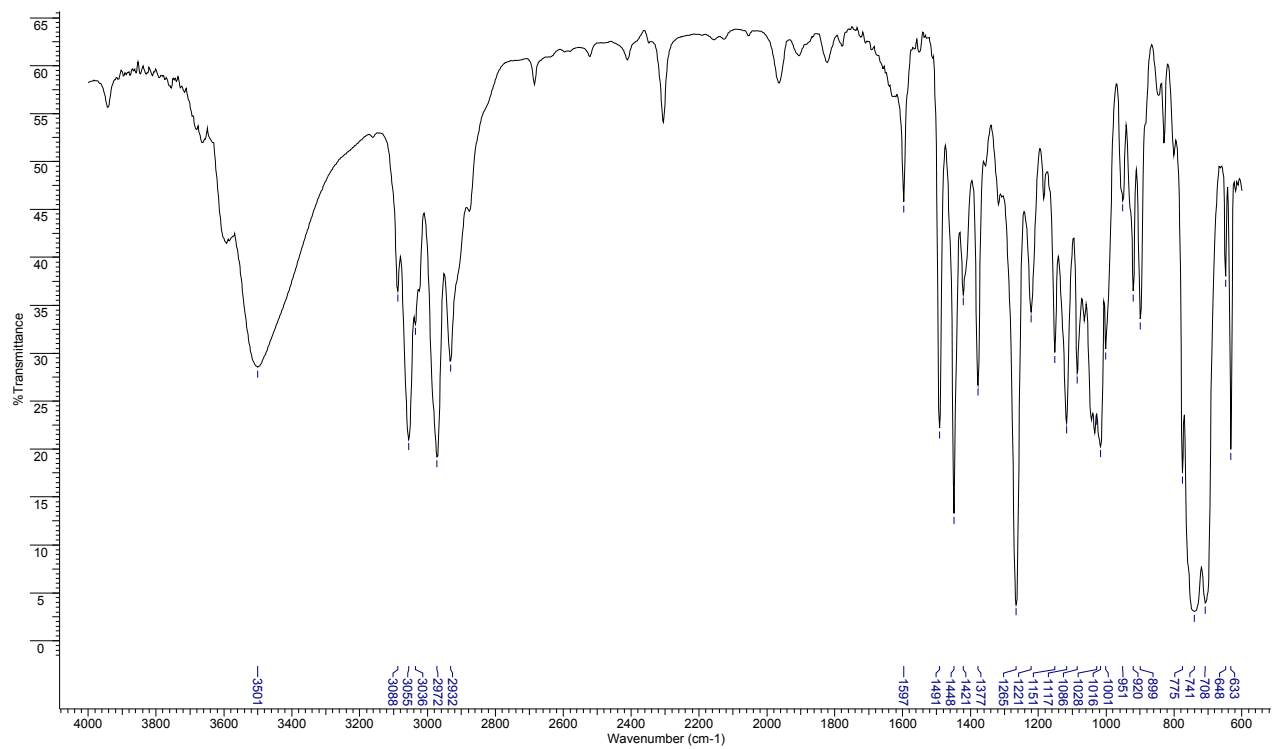


Anexo 15: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **60** (125 MHz, C_6D_6).

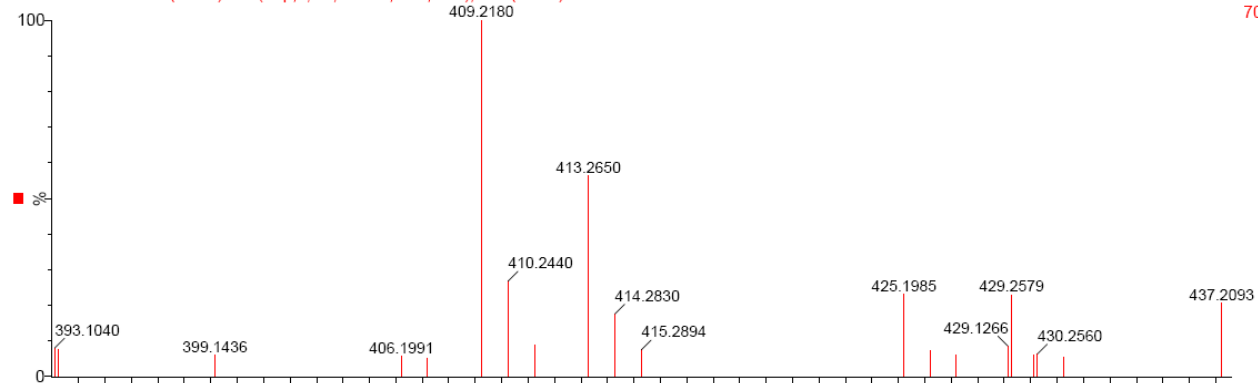
Acquisition Time (sec)	1.0000	Comment	Emilio "EJR047P" C6D6/Tri-Res jan19ejrD1		
File Name	\\nmr\spac\espectros\inova\2010\jan10\jan19ejrD1	Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	13C
Number of Transients	2048	Original Points Count	30166	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000
				Pulse Sequence	DEPT135



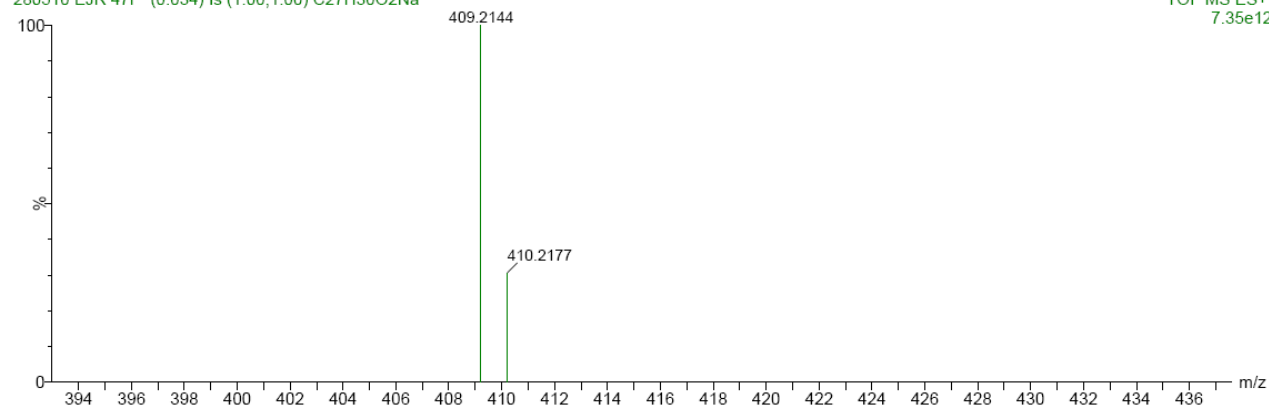
Anexo 16: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **60** (125 MHz, C_6D_6).



280510 EJR 47P 75 (1.298) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (75:79) CAB078 28-May-2010 TOF MS ES+ 705

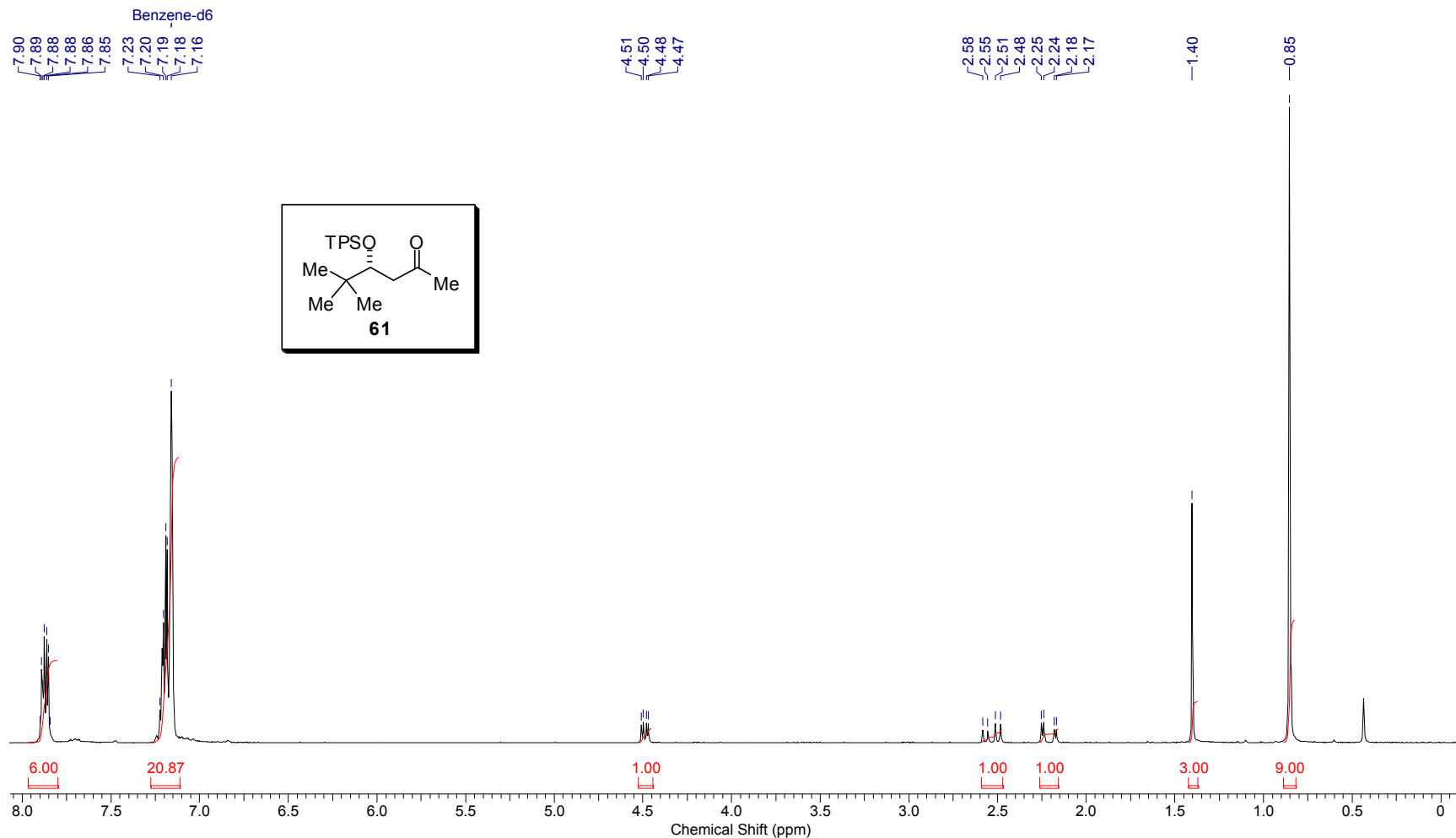


280510 EJR 47P (0.034) Is (1.00,1.00) C27H30O2Na TOF MS ES+ 7.35e12

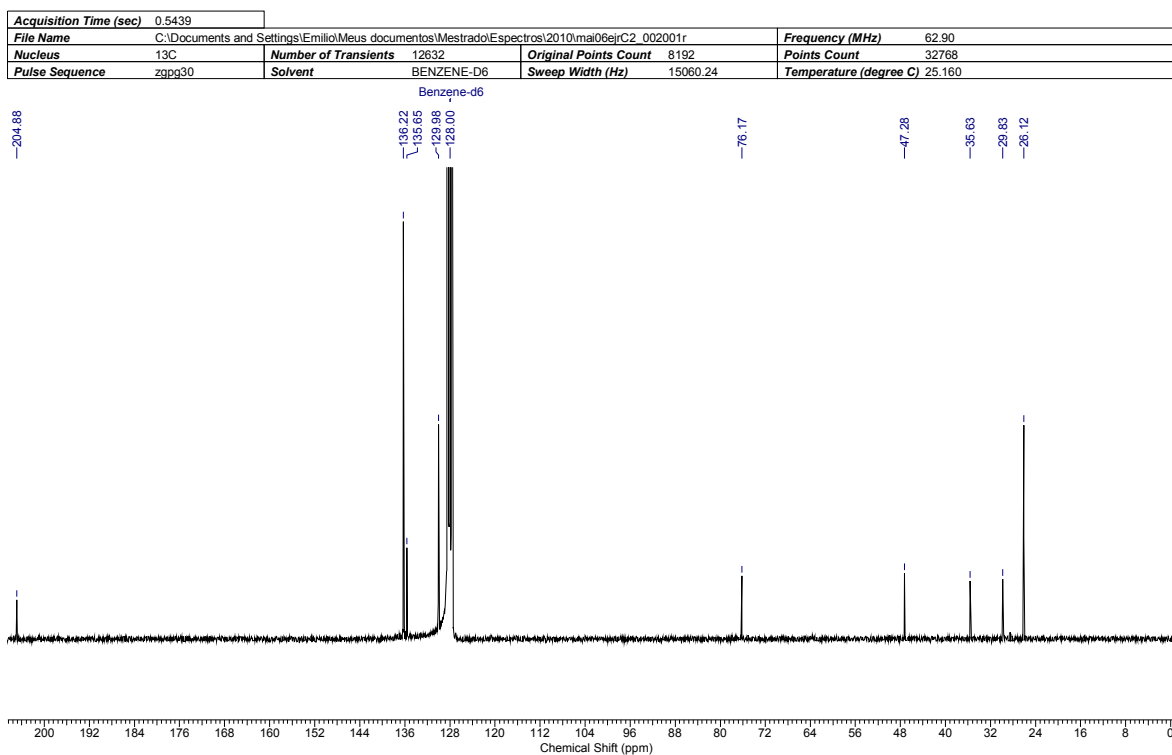


Anexo 17: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto 60.

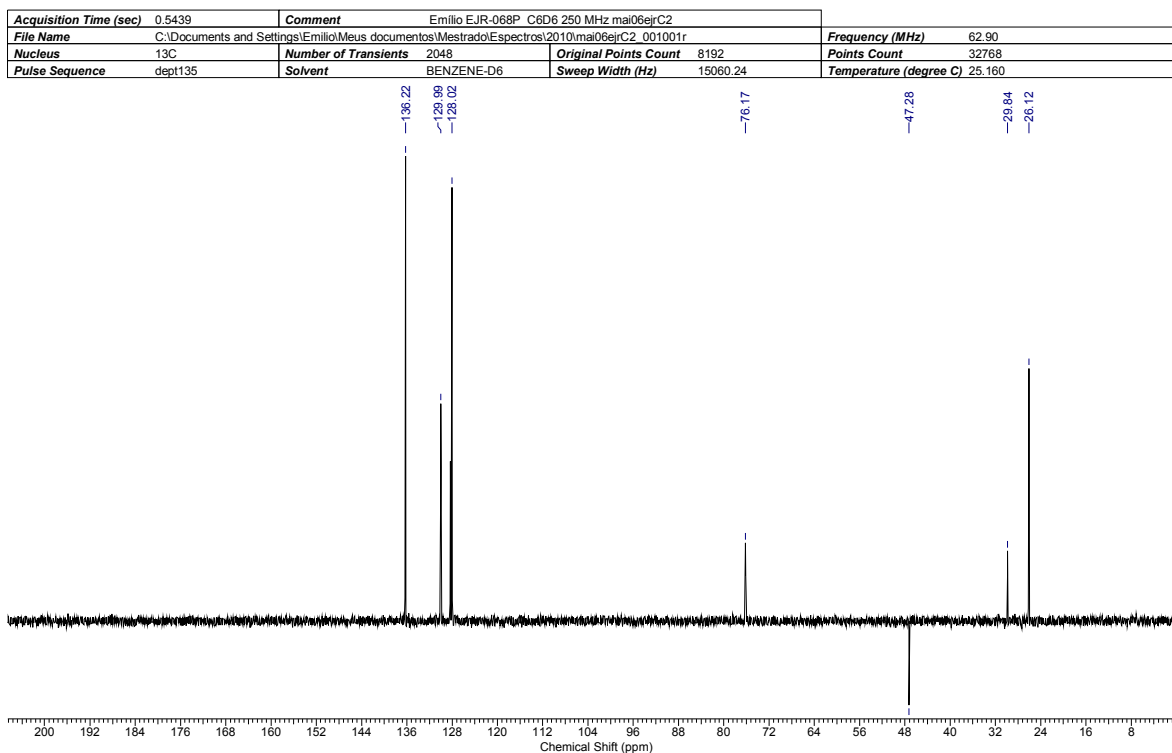
Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-068P C6D6 abr13ejrH				
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Mestrado\Espectros\2010\abr13ejrH_001001r					Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000



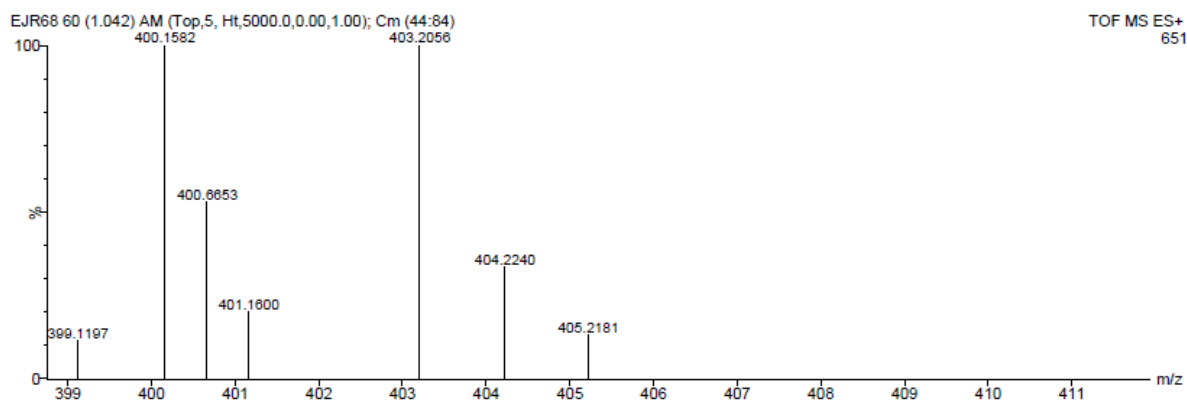
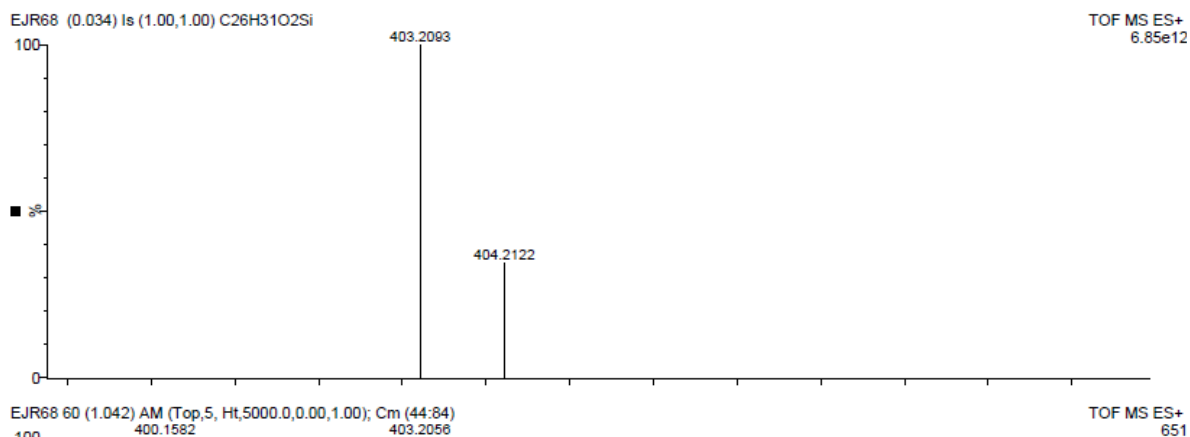
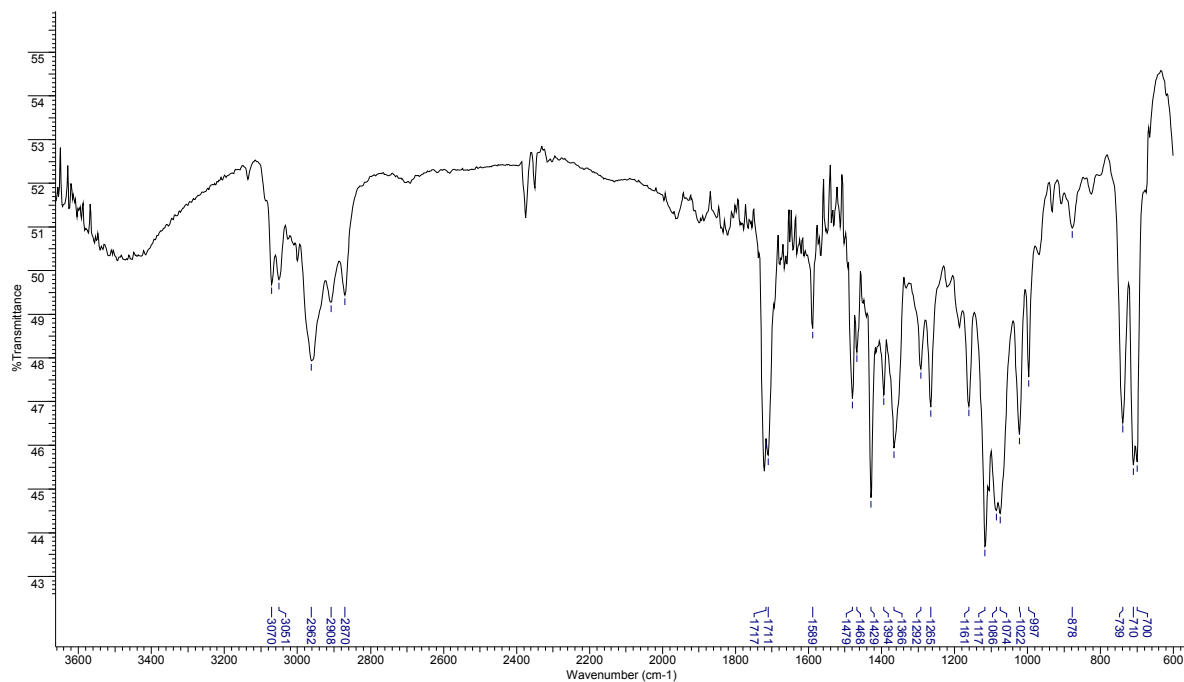
Anexo 18: Espectro de RMN de ^1H do composto **61** (250 MHz, C_6D_6).

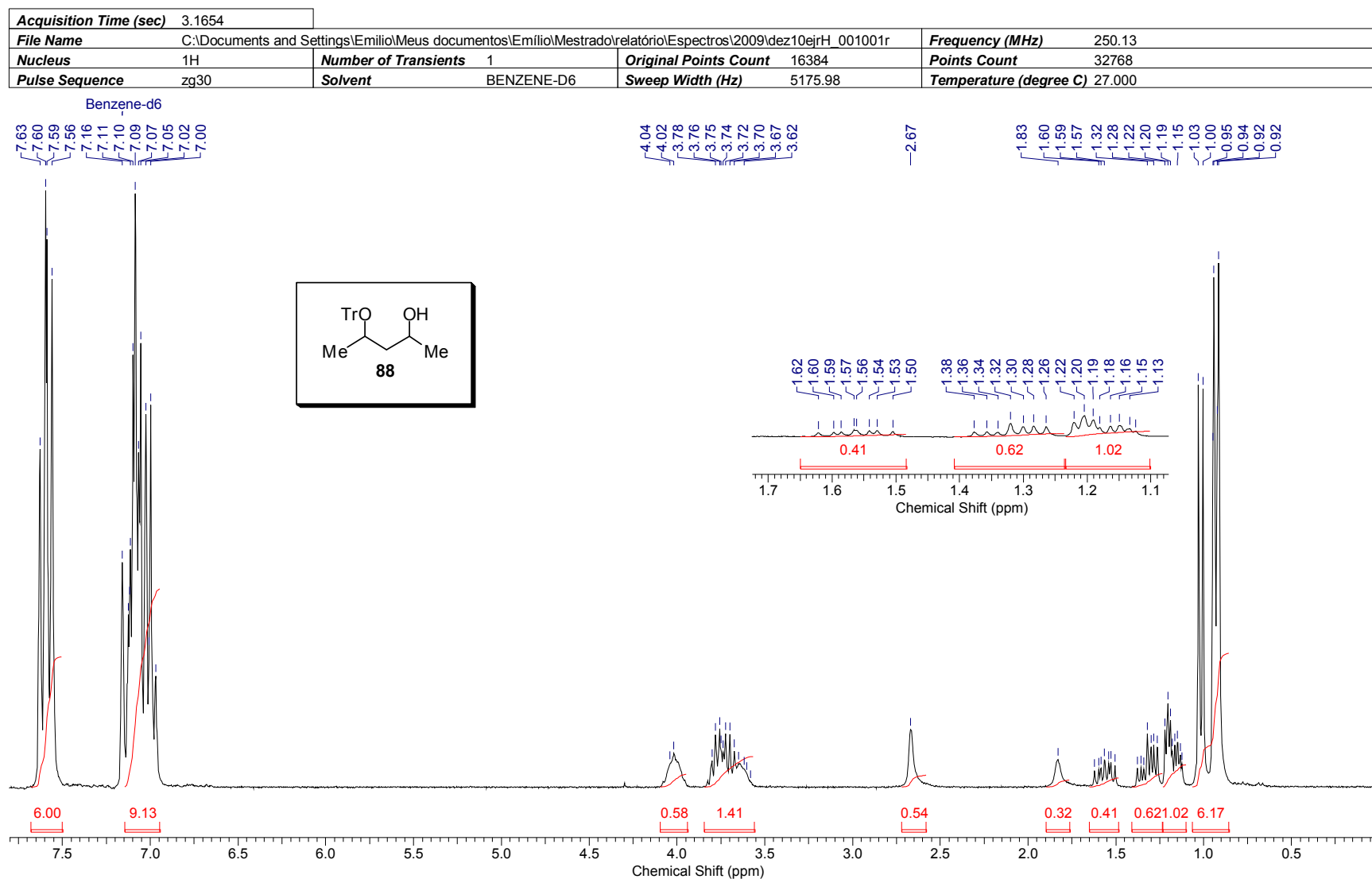


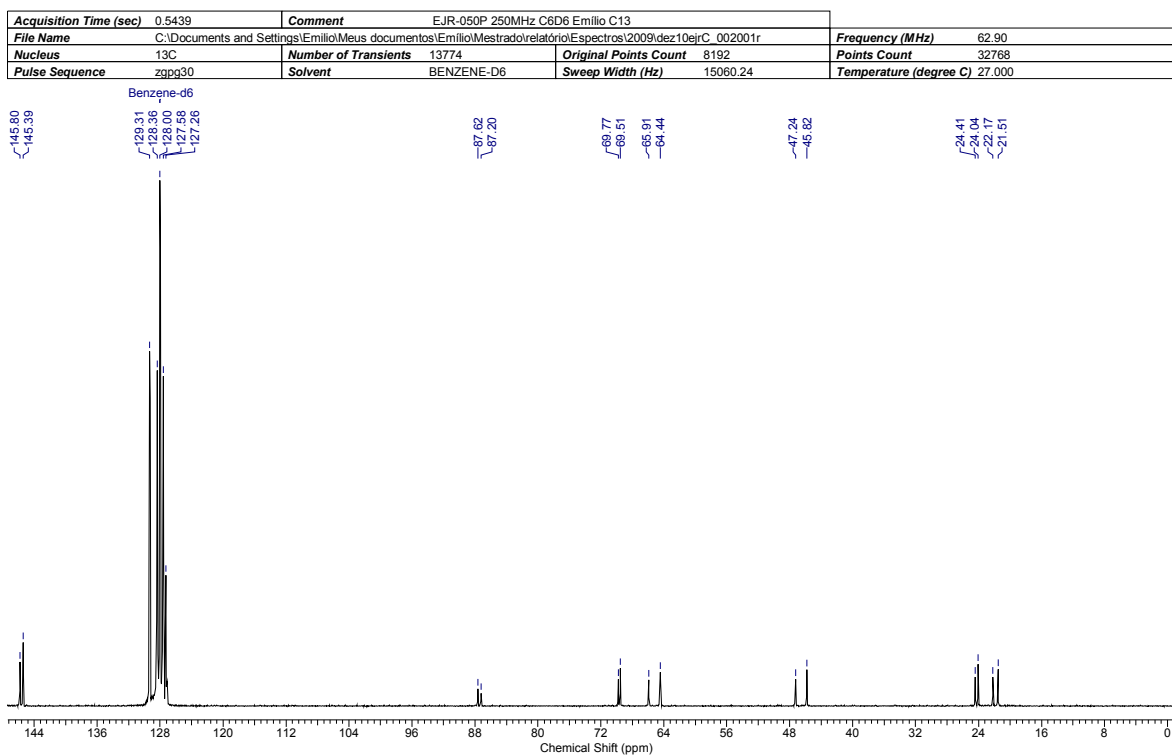
Anexo 19: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **61** (62,5 MHz, C_6D_6).



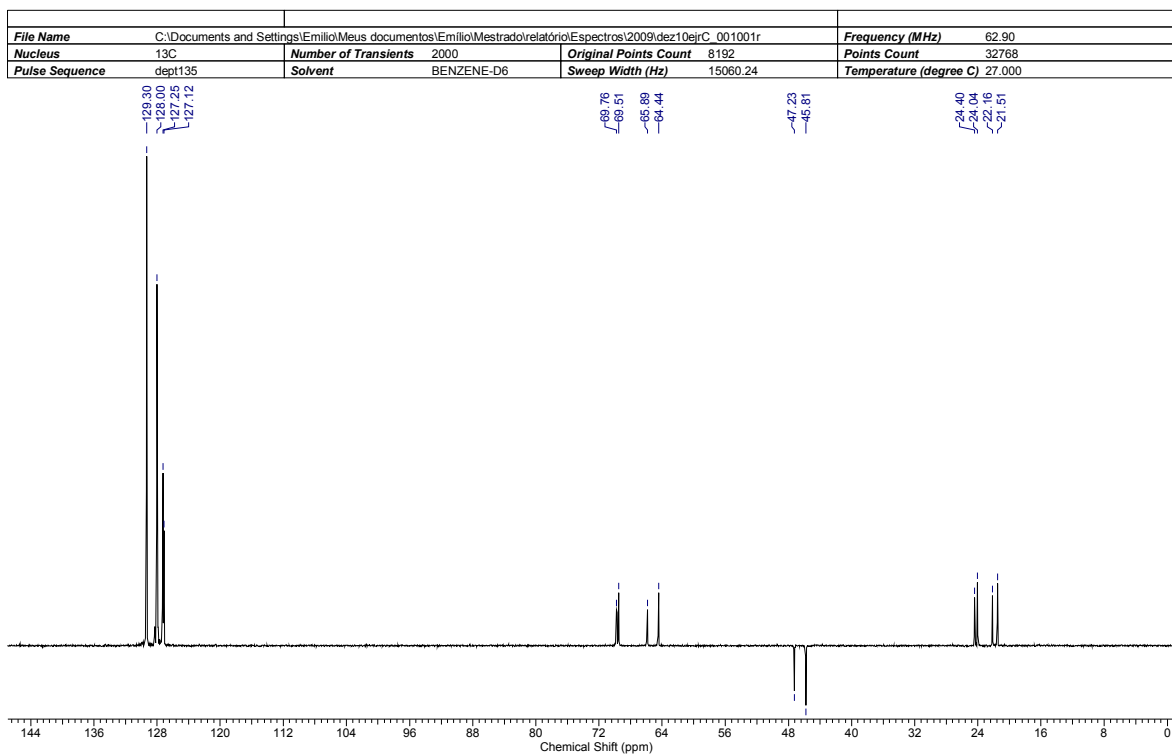
Anexo 20: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **61** (62,5 MHz, C_6D_6).

**Anexo 21:** Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **61**.

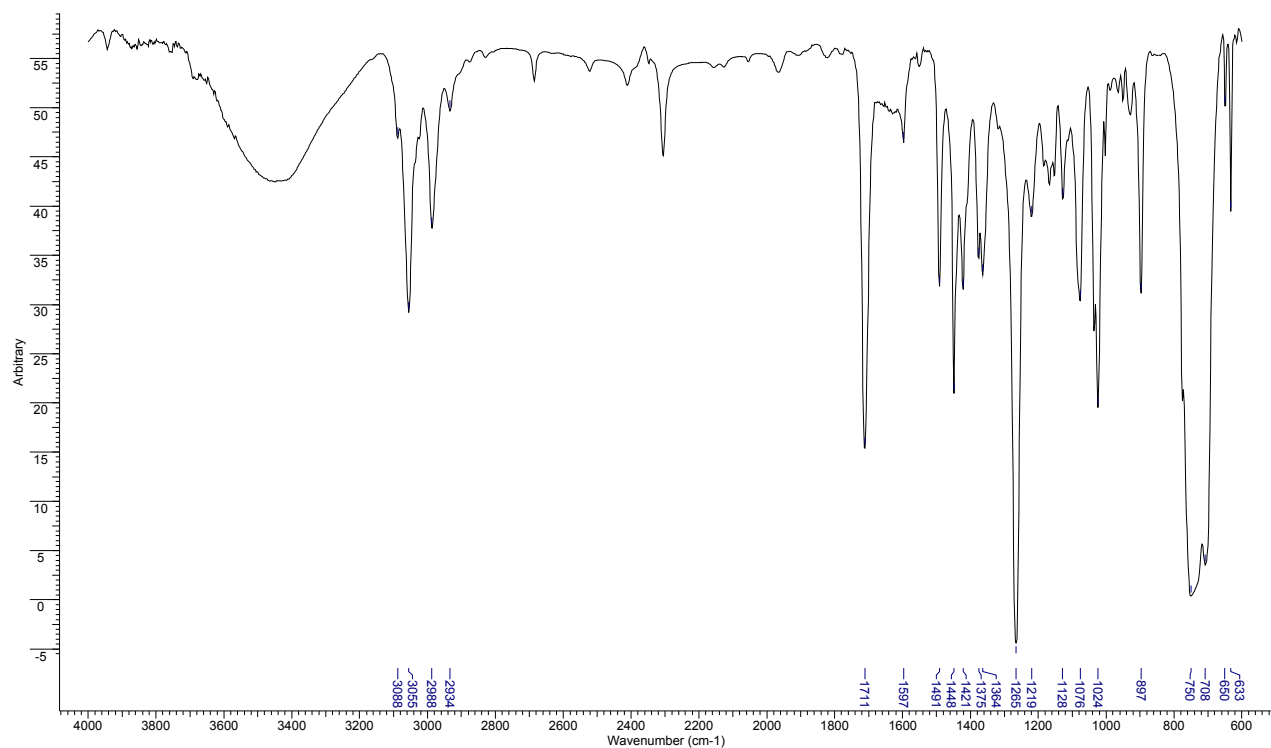
Anexo 22: Espectro de RMN de ^1H do composto **88** (250 MHz, C_6D_6).



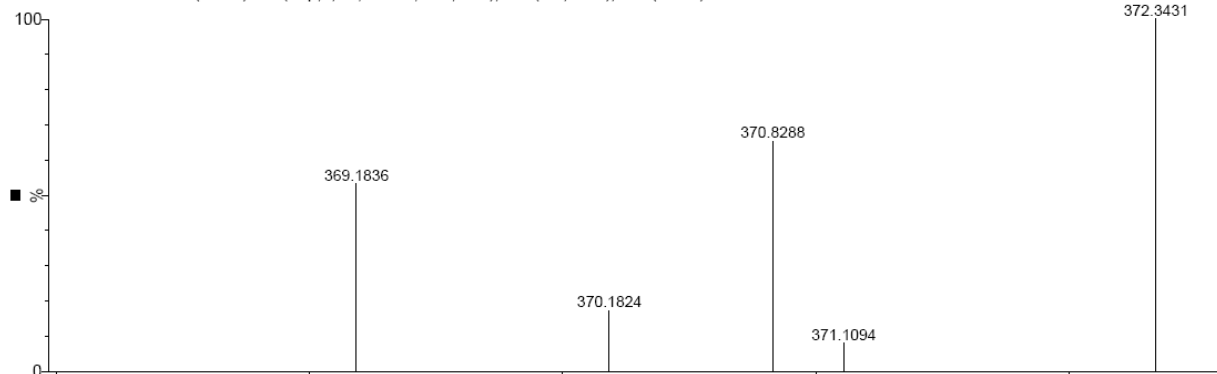
Anexo 23: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **88** (62,5 MHz, C_6D_6).



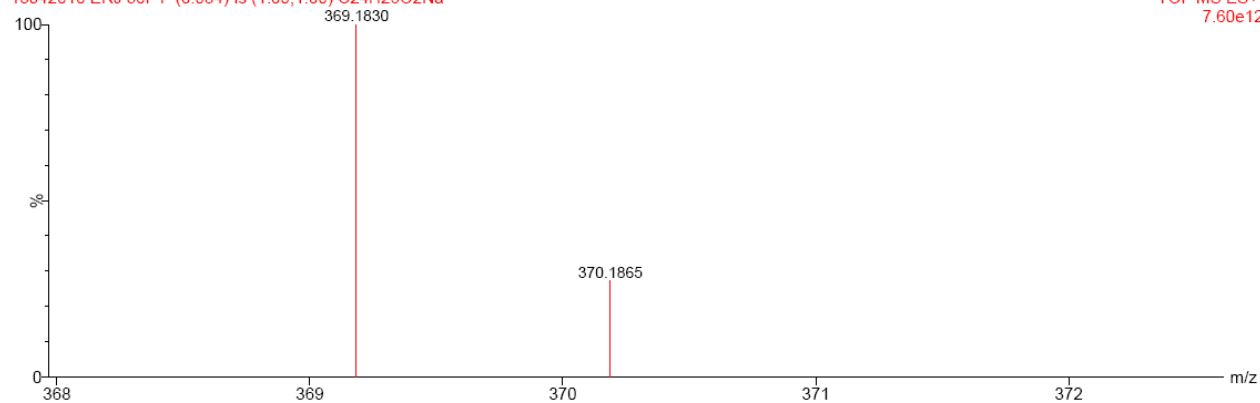
Anexo 24: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **88** (62,5 MHz, C_6D_6).



CAB078 13-Apr-2010
 13042010 ERJ 50P1 60 (1.042) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 3.00); Cm (60:67) TOF MS ES+ 372.3431 464

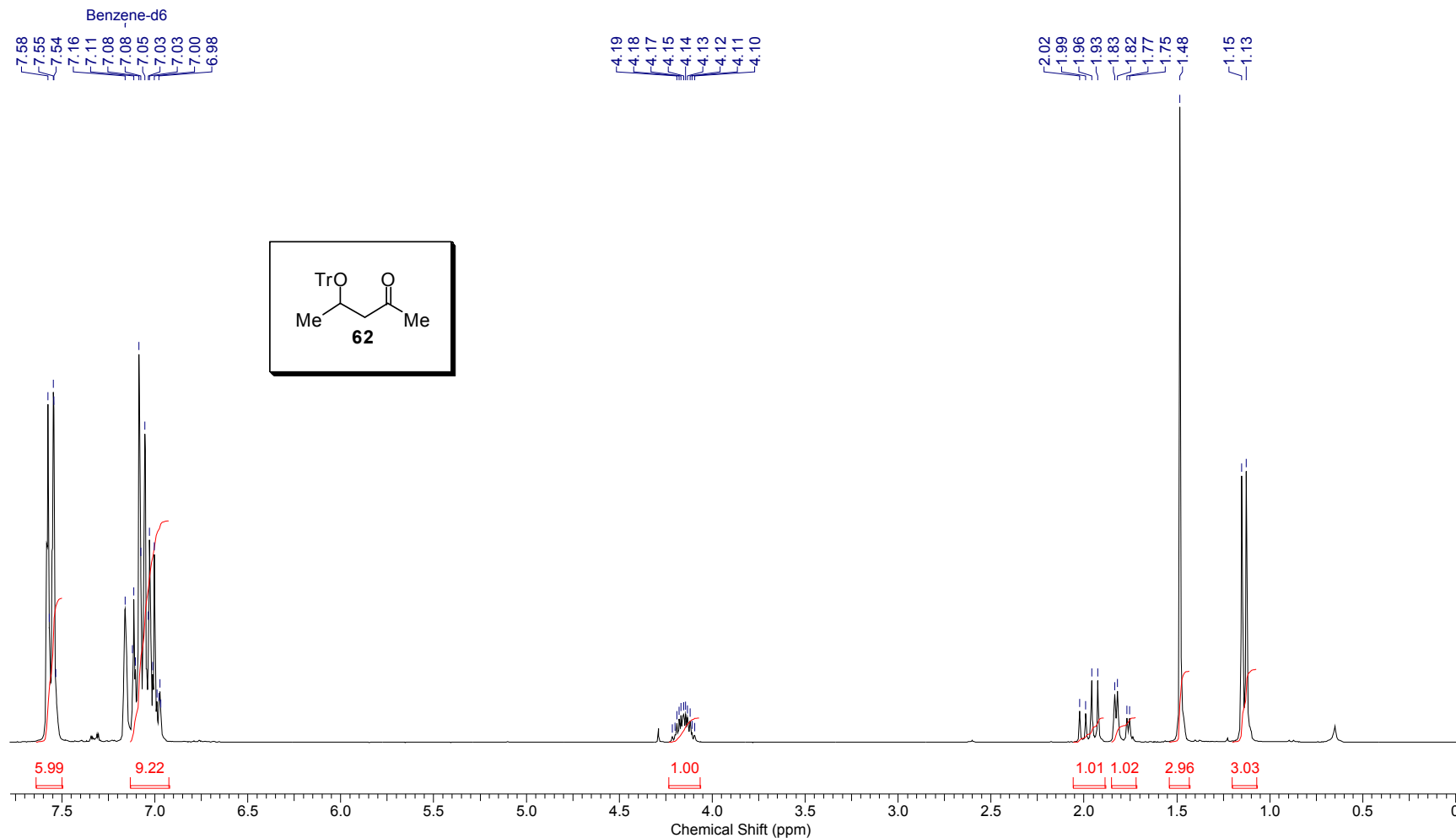


13042010 ERJ 50P1 (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₄H₂₆O₂Na TOF MS ES+ 7.60e12



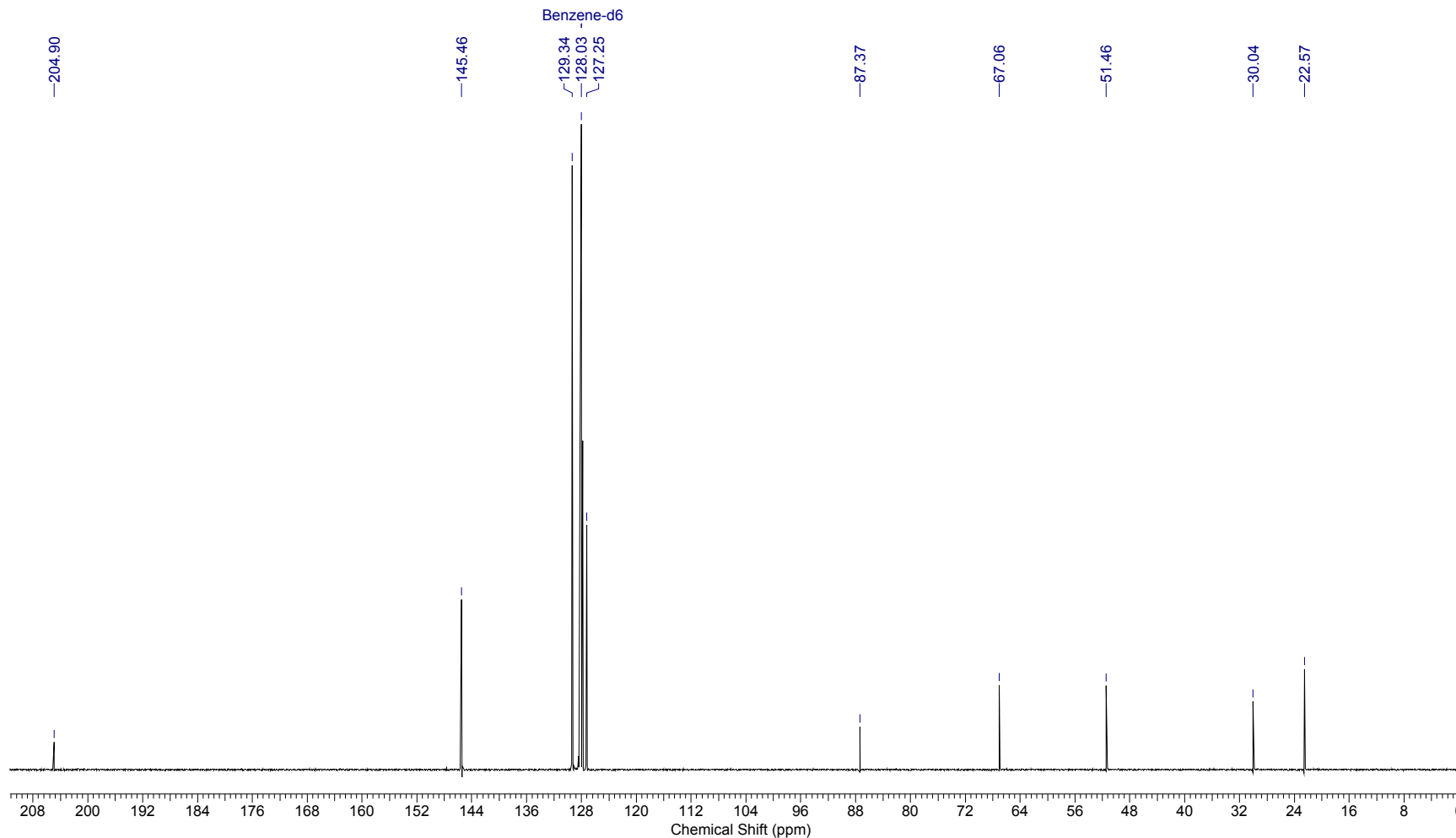
Anexo 25: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **88**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			emilio "ejr-051P" C6D6/250MHz dez09ejrH		
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\dez09ejrH_001001r					Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000

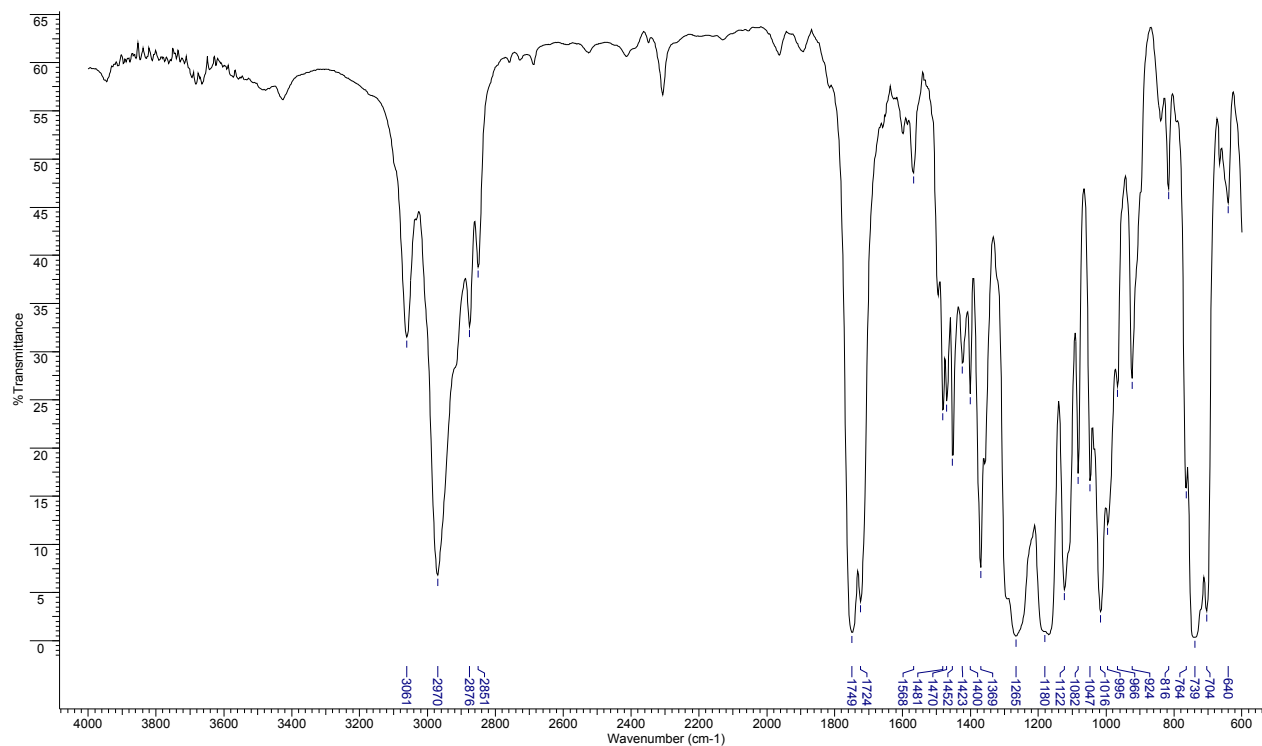


Anexo 26: Espectro de RMN de ^1H do composto **62** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment				Emilio "EJR-051P" c6d6/bbsw dez09ejrC	
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\dez09ejrC					Frequency (MHz)	125.71
Nucleus	13C	Number of Transients	30000	Original Points Count	39230	Points Count	65536
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000

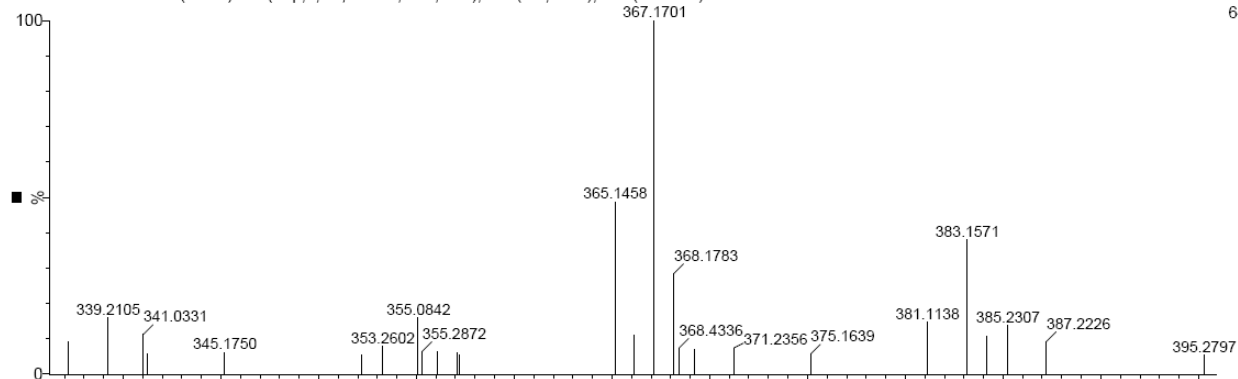


Anexo 27: Espectro de RMN de ¹³C do composto **62** (125 MHz, C₆D₆).



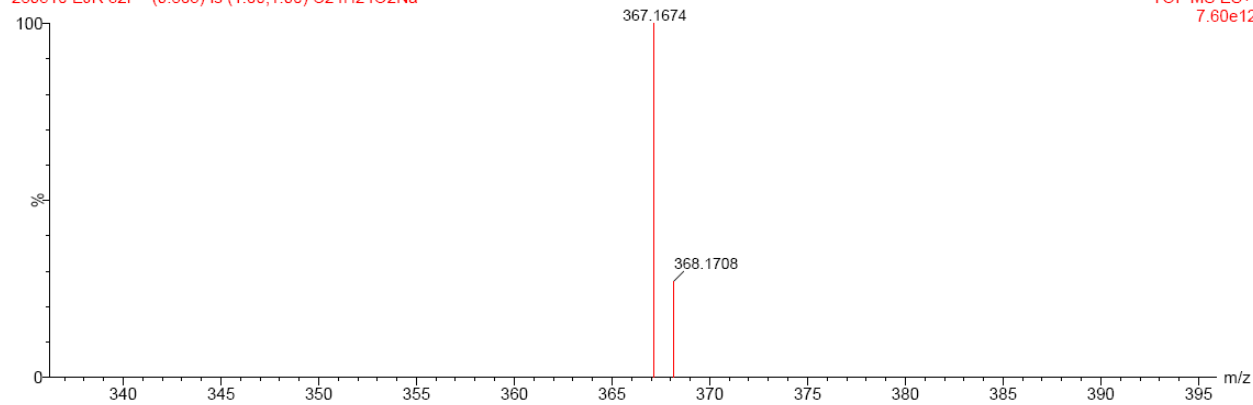
CAB078
280510 EJR 52P 102 (1.759) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 3.00); Cm (100:106)

28-May-2010
TOF MS ES+
649



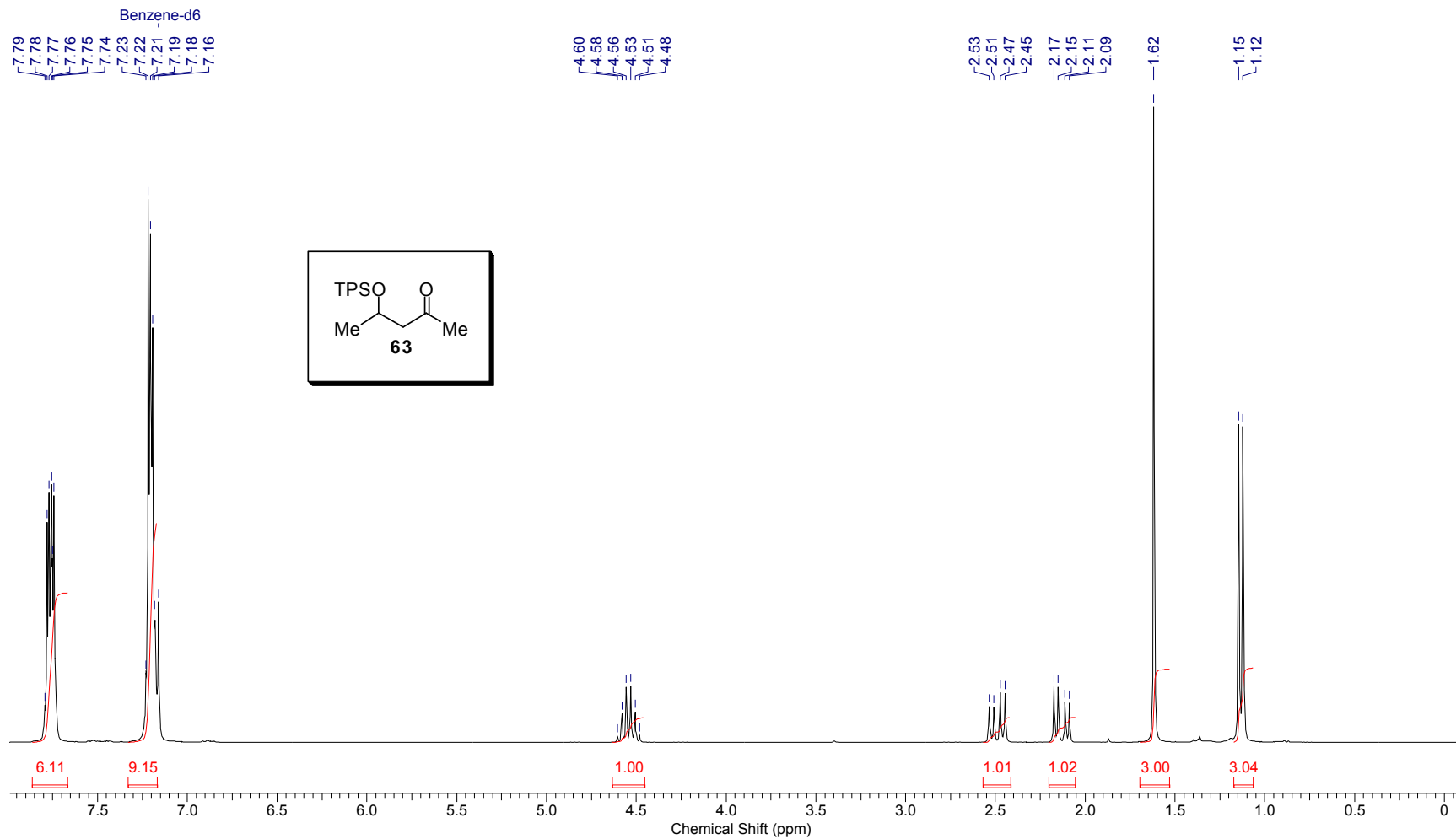
280510 EJR 52P (0.803) Is (1.00,1.00) C₂₄H₂₄O₂Na

TOF MS ES+
7.60e12



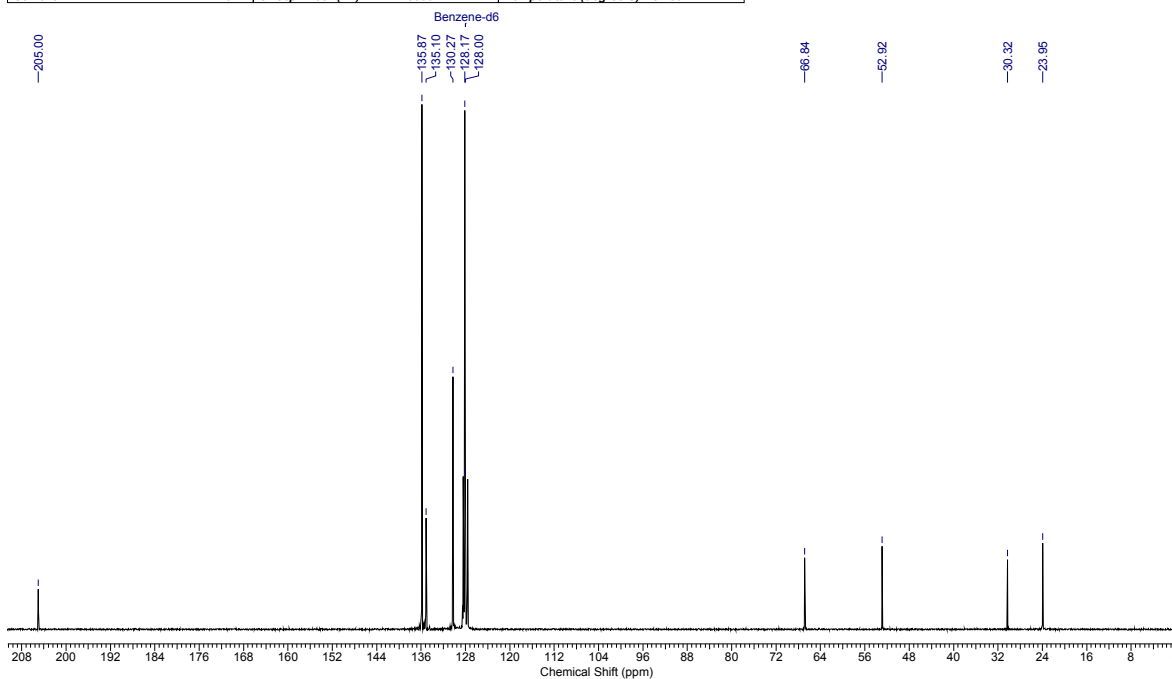
Anexo 28: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **62**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			Emílio EJR-073P C6D6 250 MHz mai06ejrH1	
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\mai06ejrH1_001001r		Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H
Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	25.160	zg30

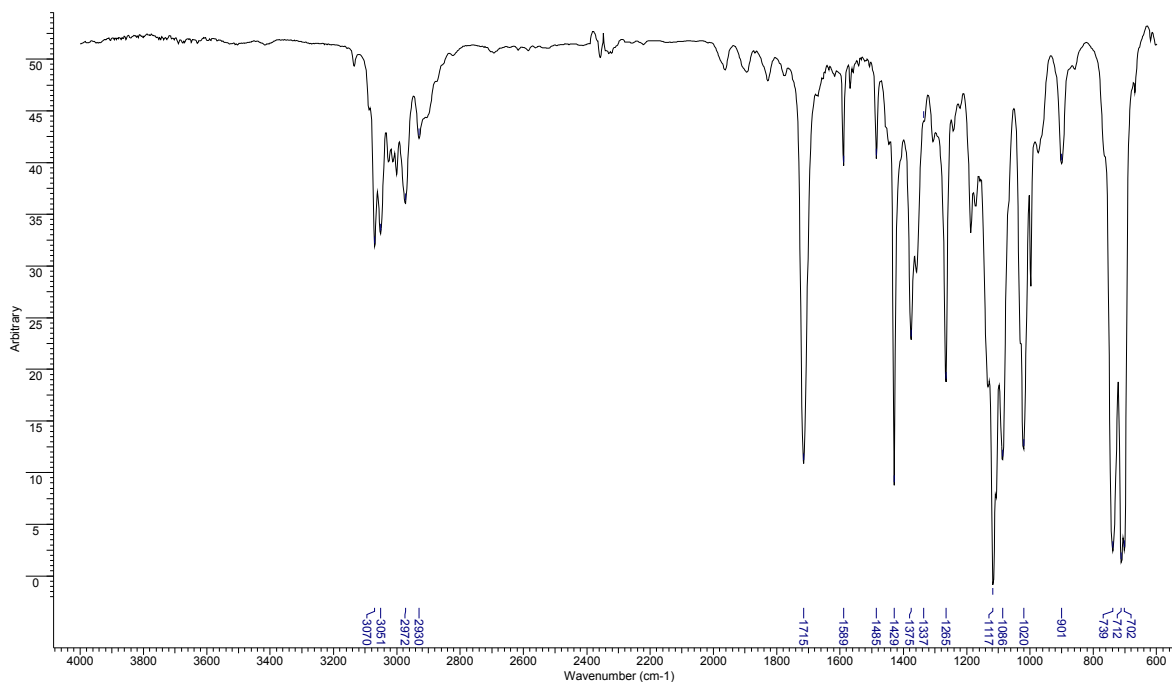


Anexo 29: Espectro de RMN de ¹H do composto **63** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-073P C6D6 250 MHz mai06jrC1		
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\mai06jrC1_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	831	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160
				Pulse Sequence	zgpg30

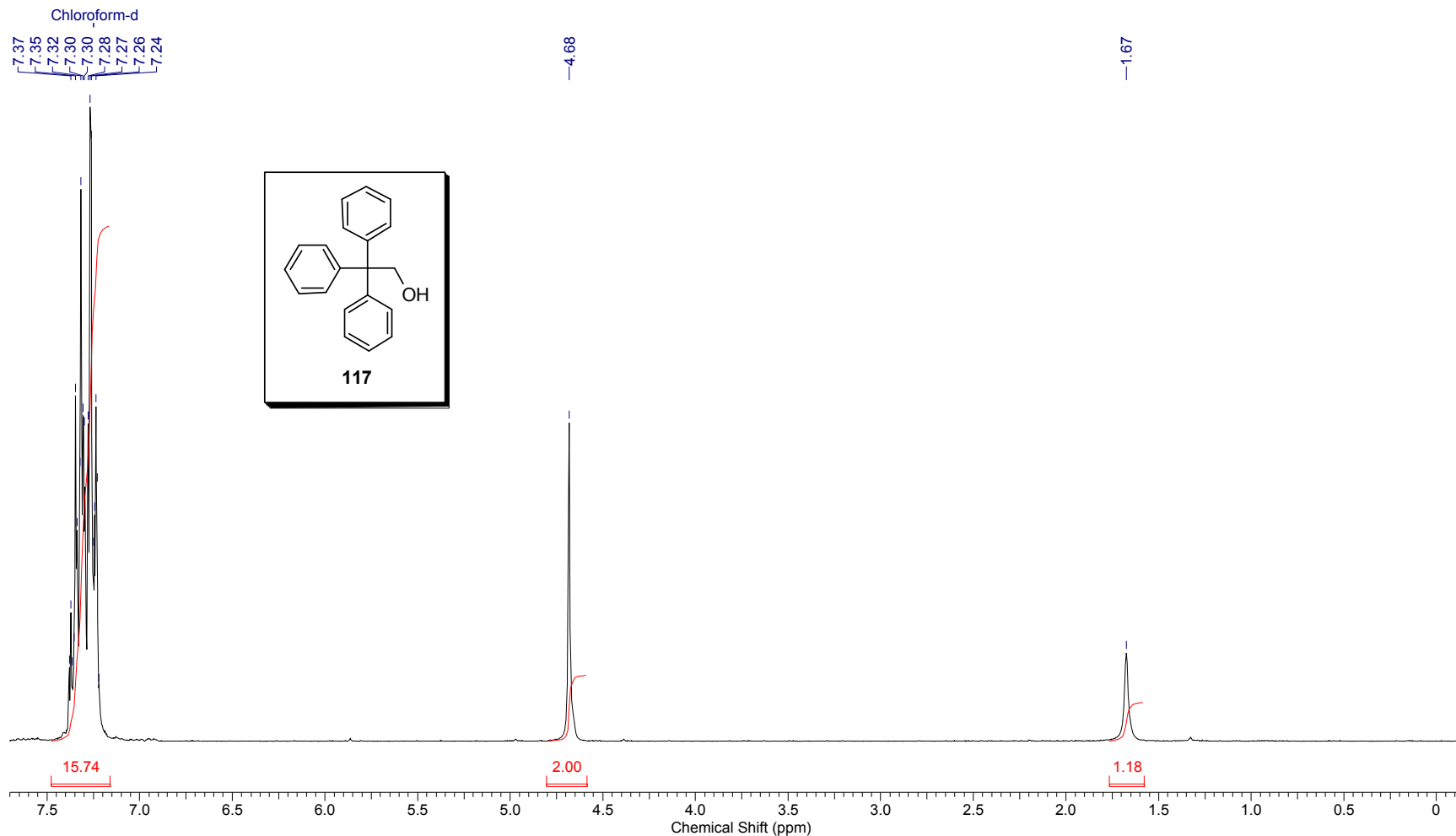


Anexo 30: Espectro de RMN de ¹³C do composto **63** (62,5 MHz, C₆D₆).

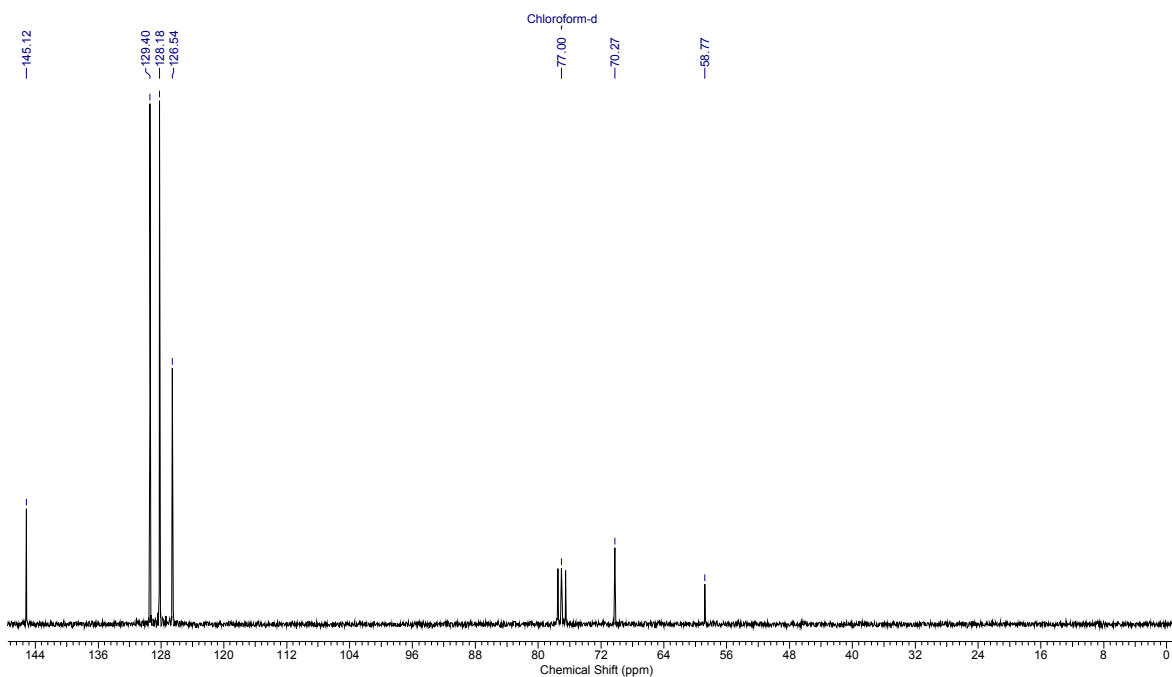


Anexo 31: Espectros de IV do composto **63**.

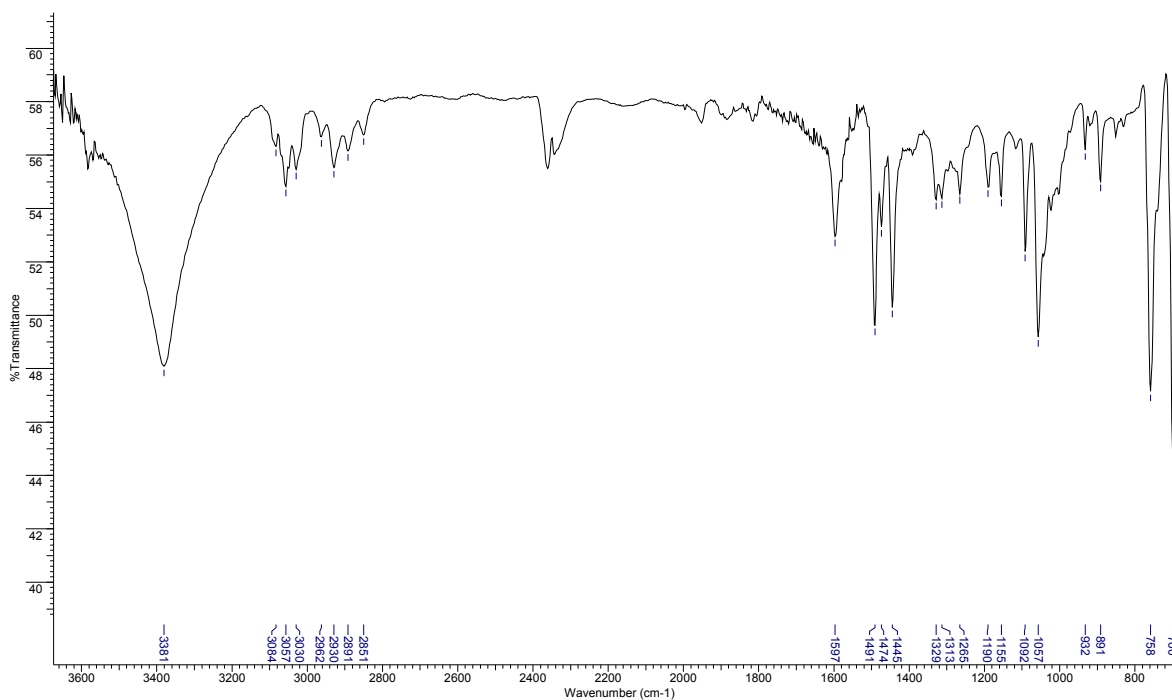
Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-079P CDCl ₃ 250 MHz jun17ejrH2		
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\jun17ejrH2_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	¹ H
Number of Transients	1	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	5175.98	Pulse Sequence	zg30
				Temperature (degree C)	25.160

Anexo 32: Espectro de RMN de ¹H do composto **117** (250 MHz, CDCl₃).

File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\jun17\ejrC2_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	135	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24	Pulse Sequence	zgpg30
				Temperature (degree C)	25.160

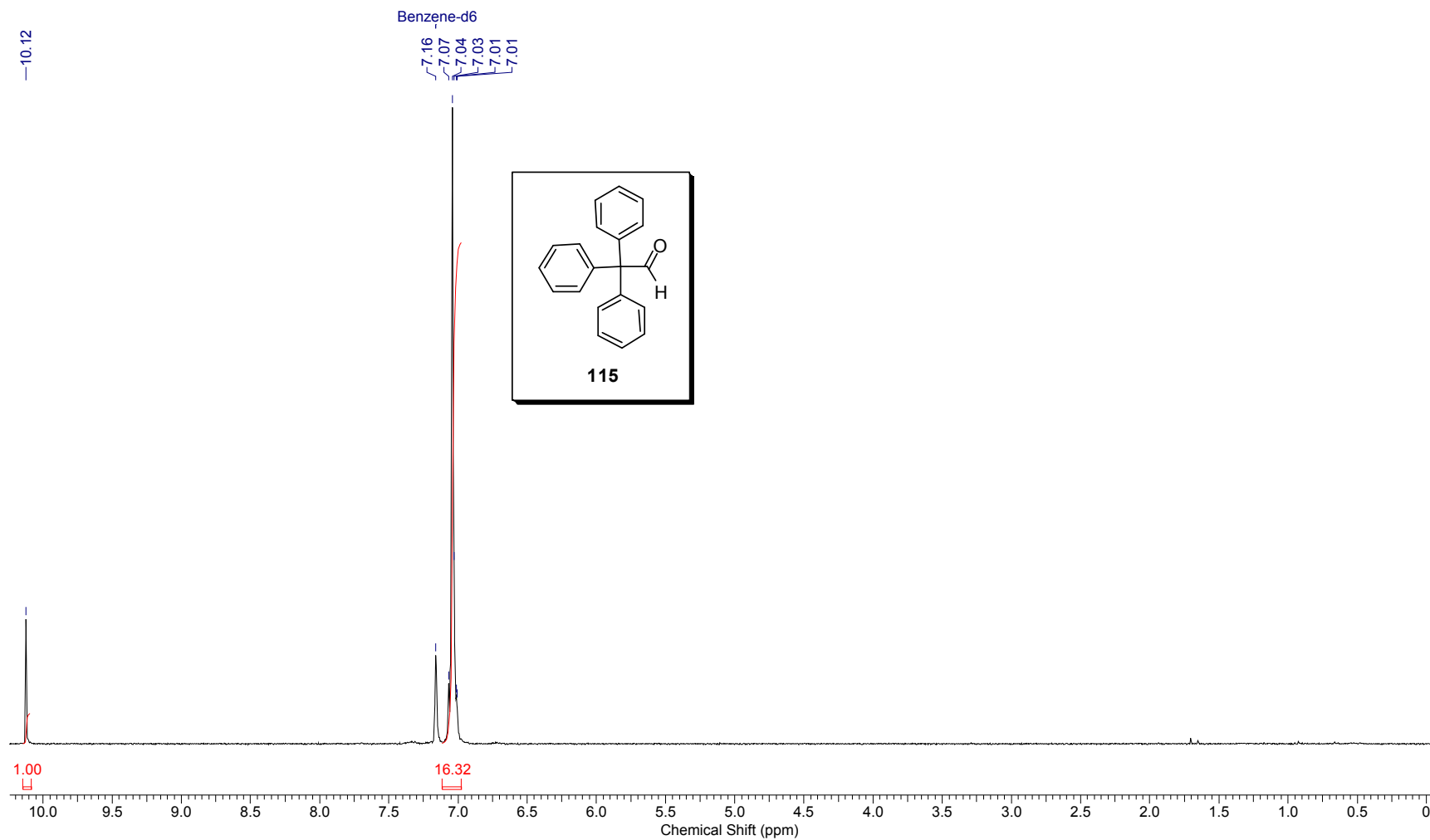


Anexo 33: Espectro de RMN de ¹³C do composto **117** (62,5 MHz, CDCl₃).



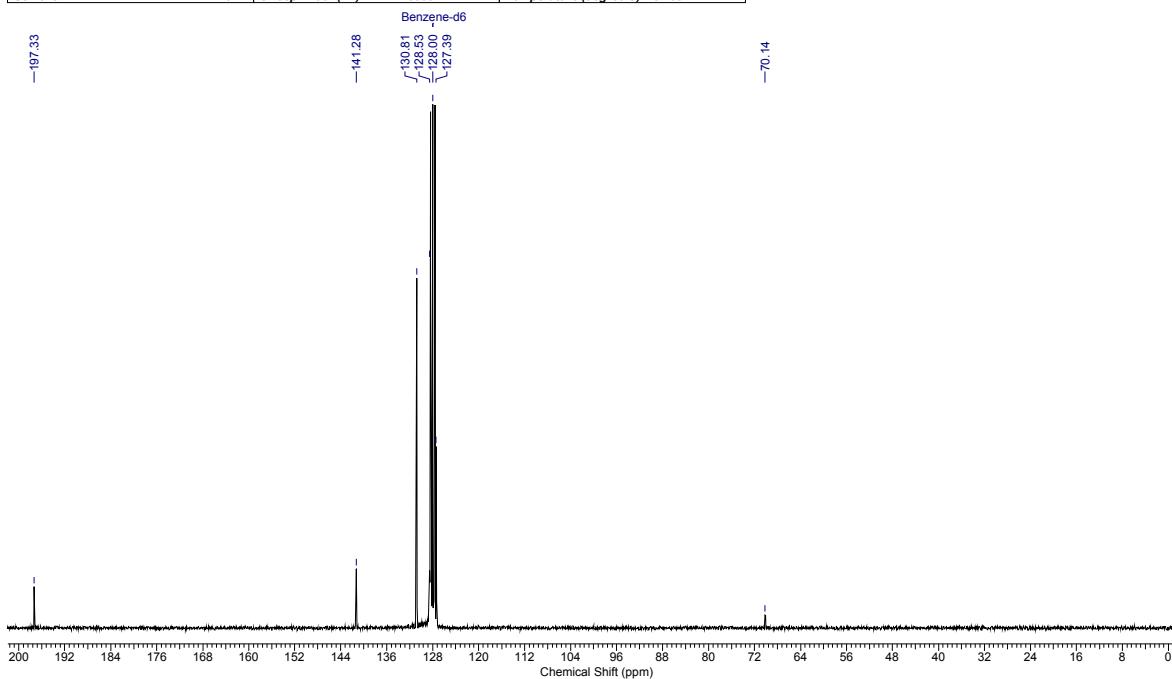
Anexo 34: Espectro de IV do composto **117**.

Acquisition Time (sec) 3.1654				File Name E:\Mestrado\Espectros\2010\jun17\ejrH3_001001r	
Frequency (MHz) 250.13	Nucleus 1H	Number of Transients 8	Original Points Count 16384	Points Count 32768	
Pulse Sequence zg30	Solvent BENZENE-D6		Sweep Width (Hz) 5175.98	Temperature (degree C) 25.160	

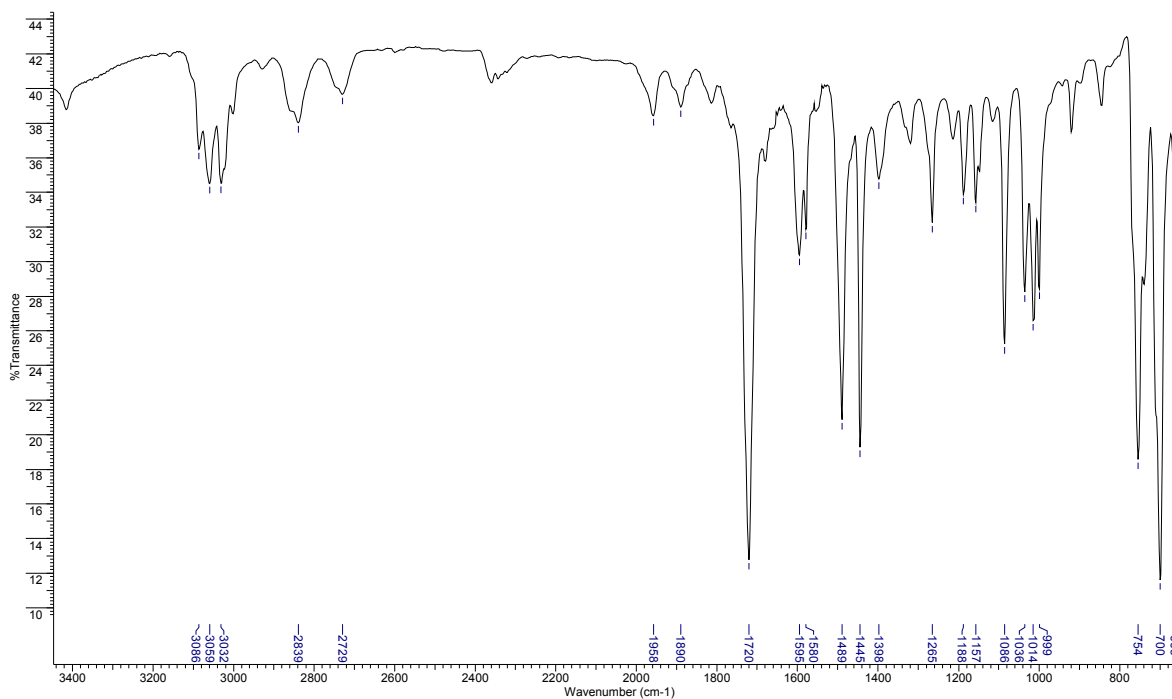


Anexo 35: Espectro de RMN de ^1H do composto 115 (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-081P CD6D6 250 MHz jun17ejrC3		
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\jun17ejrC3_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	1600	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.260
				Pulse Sequence	zgpg30

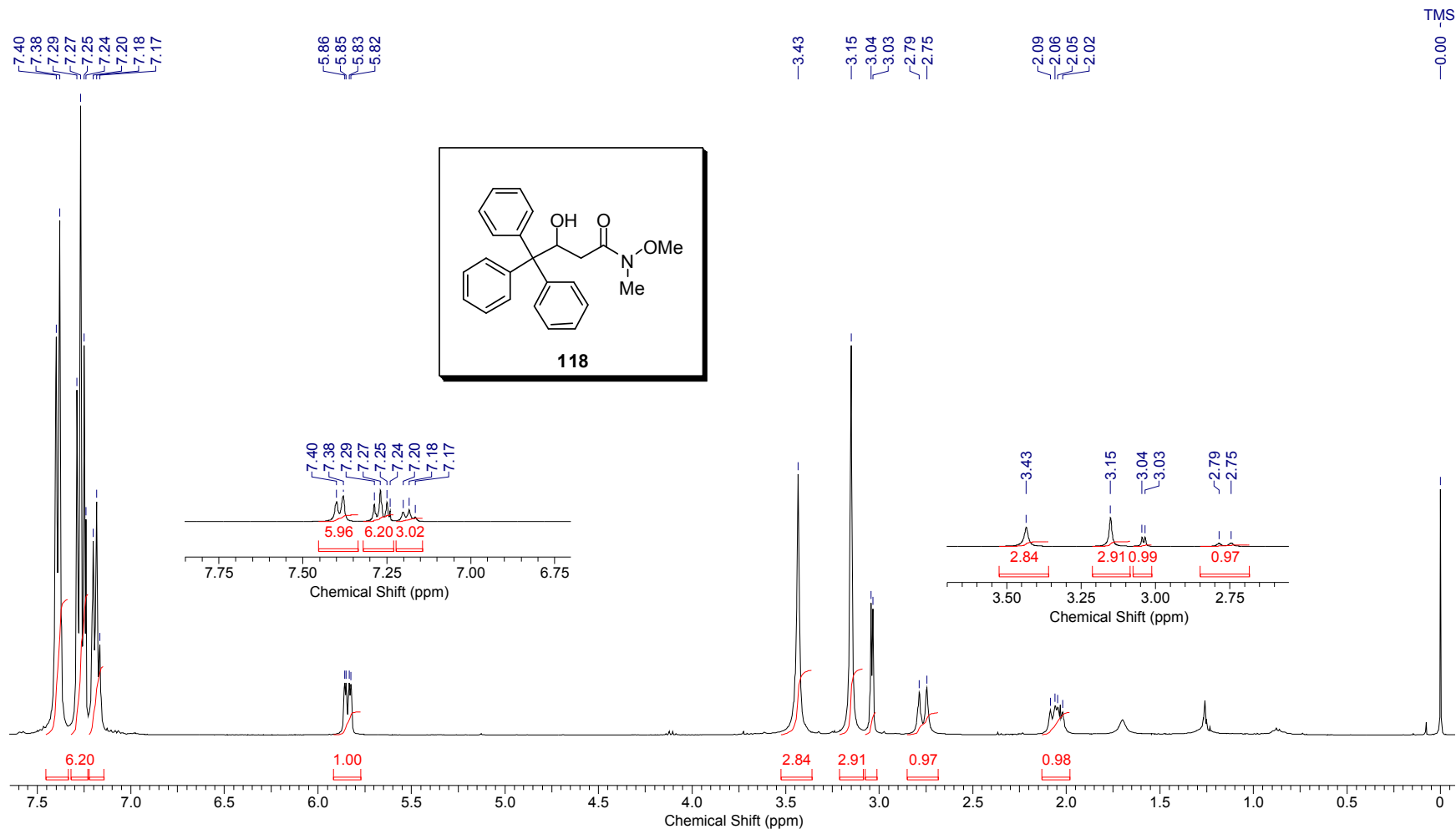


Anexo 36: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **115** (62,5 MHz, C_6D_6).



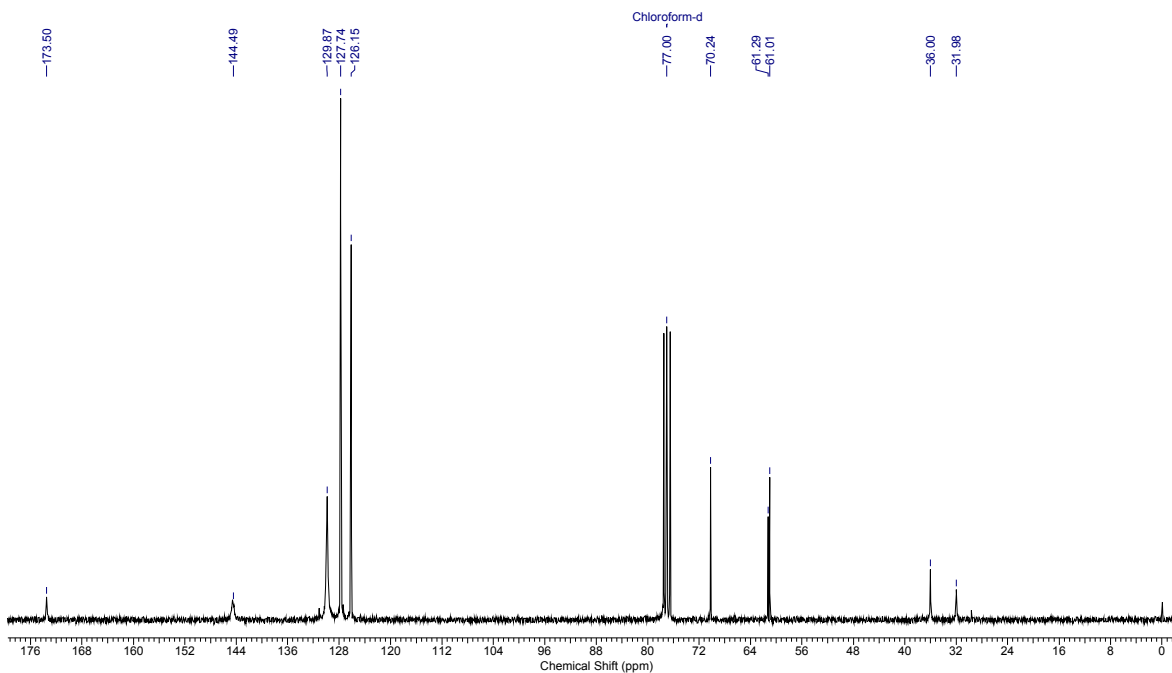
Anexo 37: Espectro de IV do composto **115**.

Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment			Emilio EJR091P cdc13 jul12ejrH1		
File Name	\nmrsparc.iqm.unicamp.br\spectros\avance400\2010\jul10\data\Luiz Carlos Dias\nmr\jul02ejrH1_001001r					Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	8223.68	Temperature (degree C)	25.560



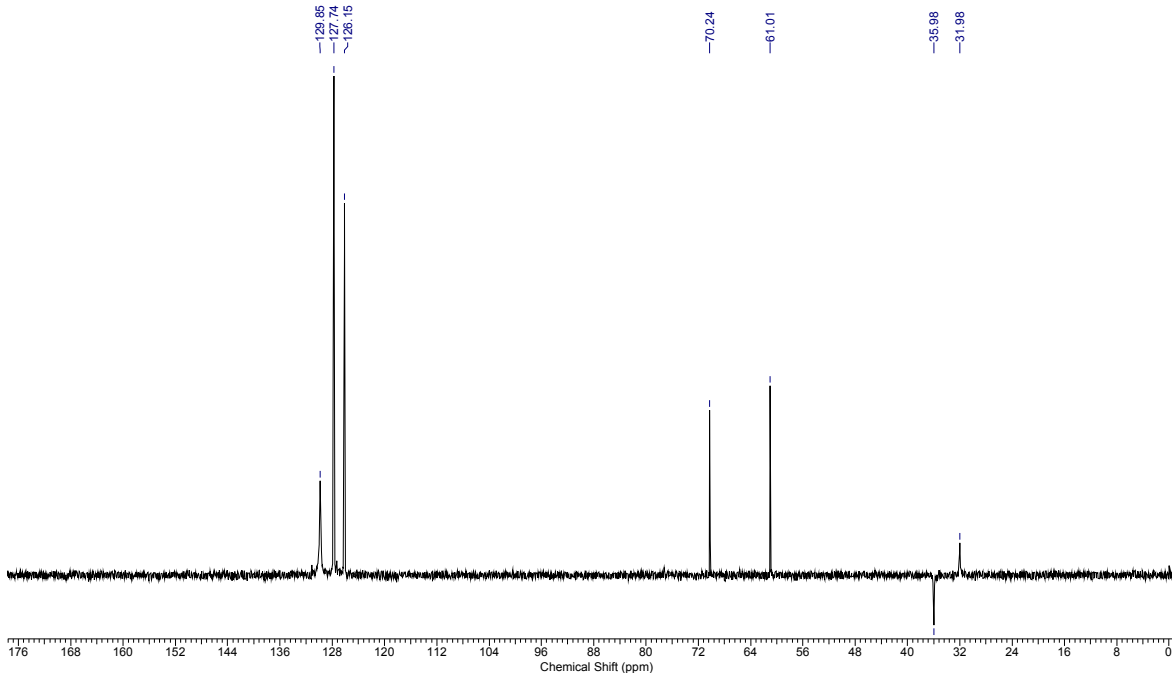
Anexo 38: Espectro de RMN de ^1H do composto **118** (400 MHz, CDCl_3).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment Emilio EJR-091P CDCl3 250MHz jul10ejrC1					
File Name	\nnmrsparc.igmp.unicamp.br\spectros\bruker250\2010\jul10\data\Luiz Carlos\nmr\jul10ejrC1_002001r					Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	2560	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

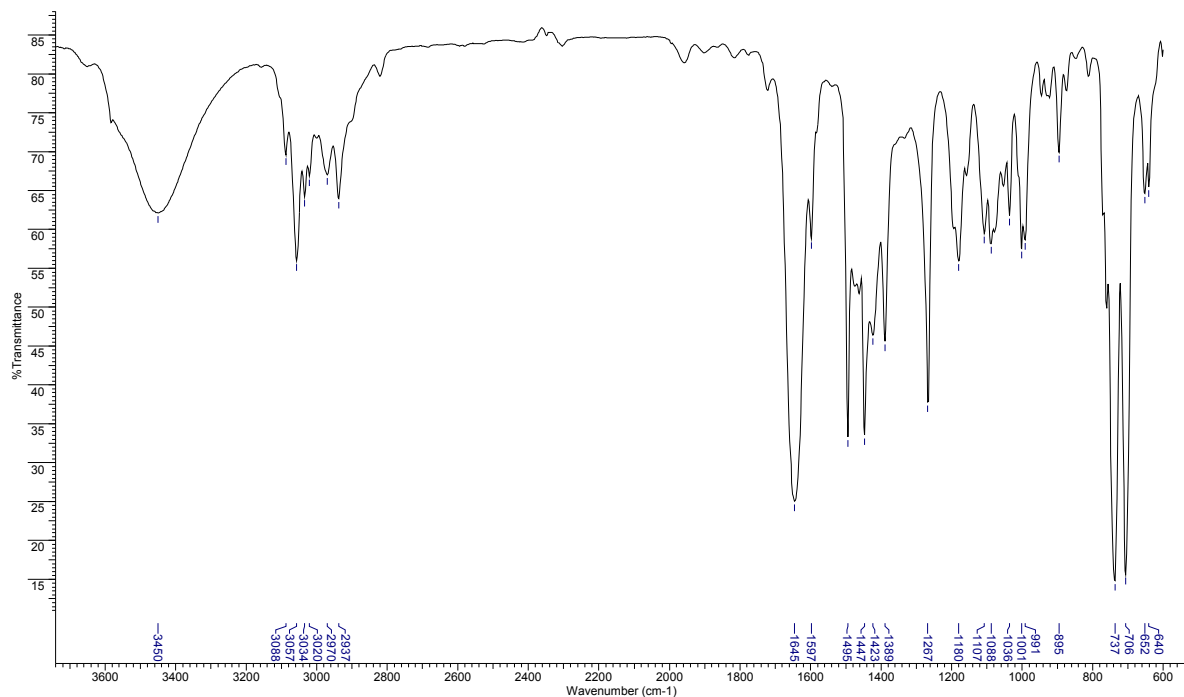


Anexo 39: Espectro de RMN de ¹³C do composto **118** (62,5 MHz, CDCl₃).

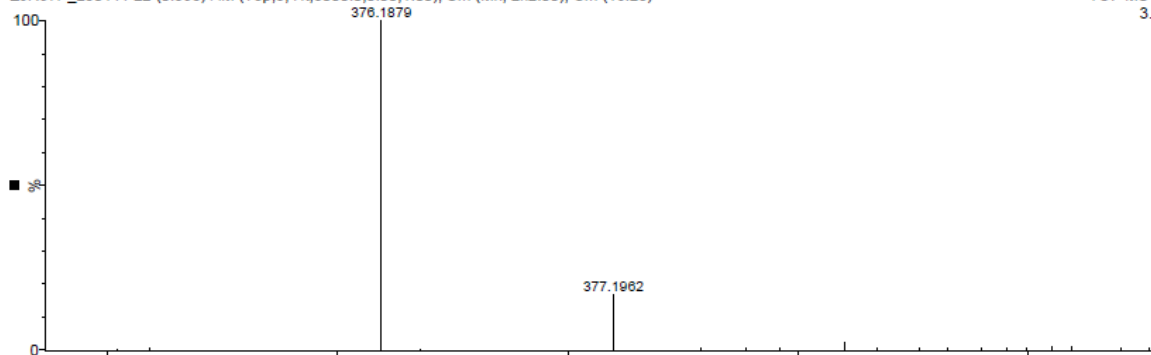
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment				Emilio EJR-091P CDCl3 250MHz jul10ejrC1	
File Name	\nnmrsparc.igmp.unicamp.br\spectros\bruker250\2010\jul10\data\Luiz Carlos\nmr\jul10ejrC1_001001r					Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	500	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160



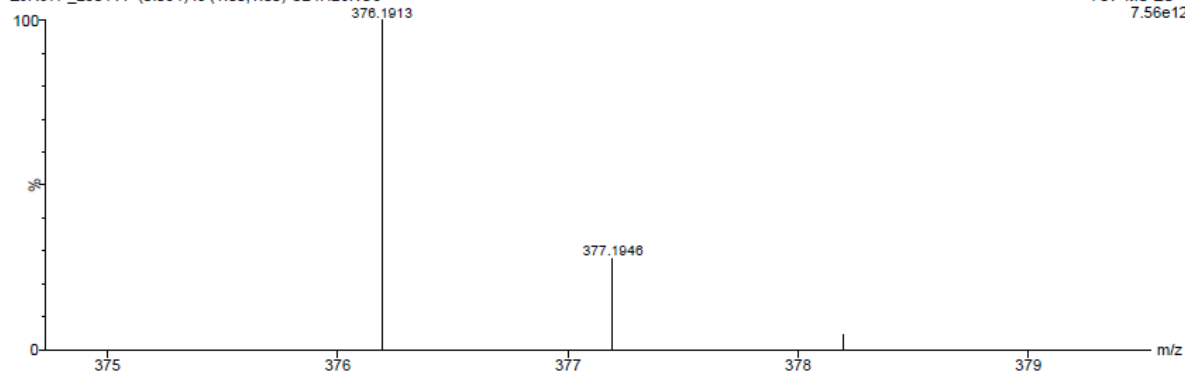
Anexo 40: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) do composto **118** (62,5 MHz, CDCl₃).



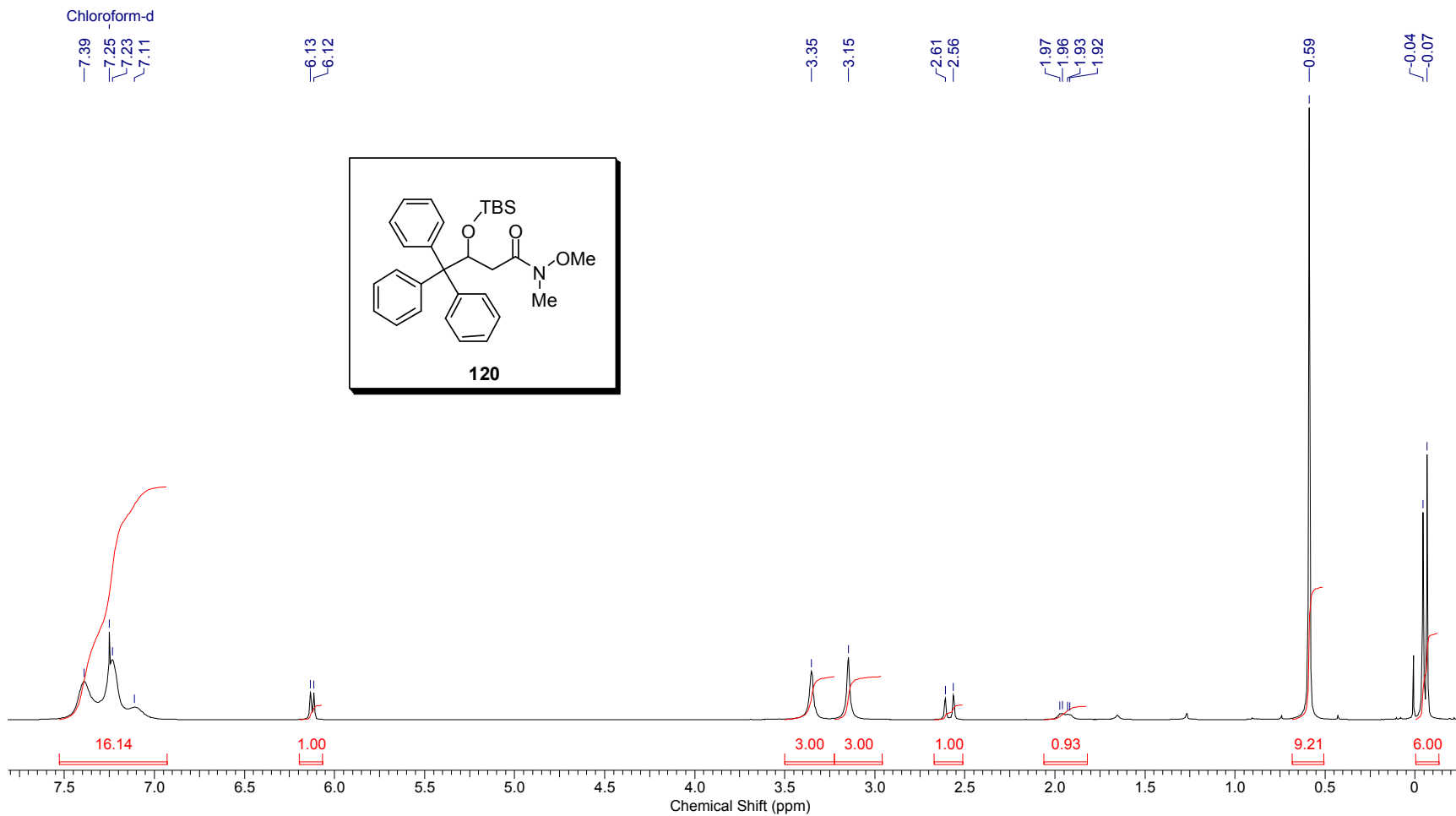
EJR97P_250111 22 (0.393) AM (Top,5, Ht,5000.0,0.00,1.00); Sm (Mn, 2x2.00); Cm (16:23)

TOF MS ES+
3.96e3

EJR97P_250111 (0.034) Is (1.00,1.00) C24H26NO3

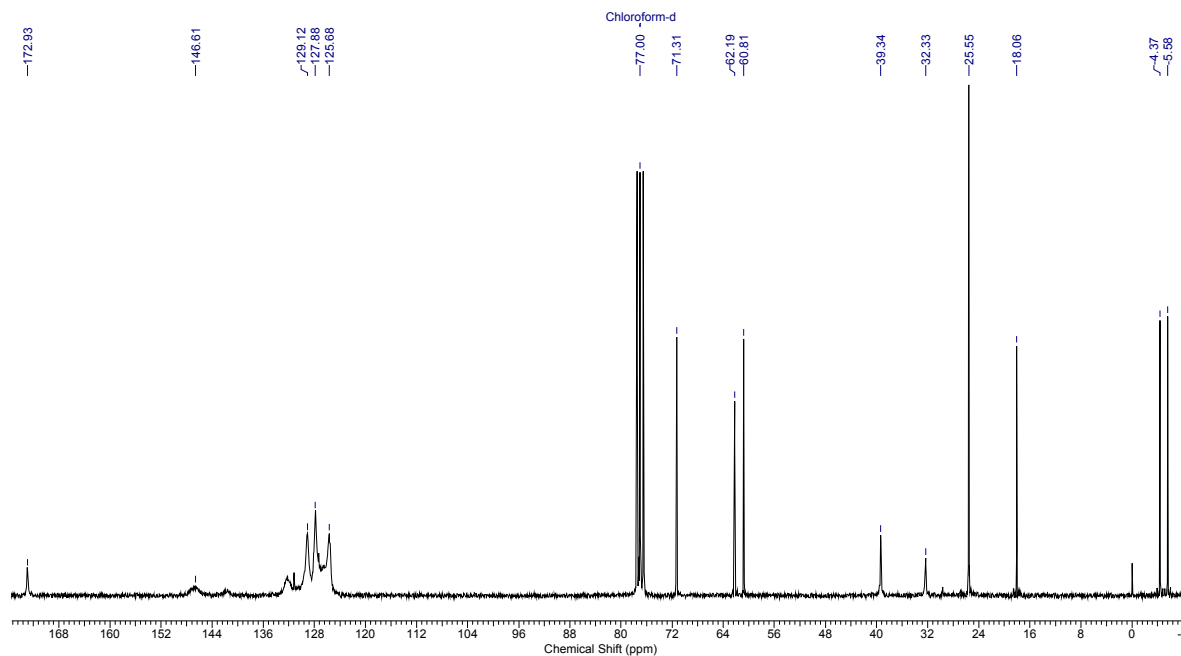
TOF MS ES+
7.56e12**Anexo 41:** Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **118**.

Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment Emilio EJR093P cdc13 jul12ejrH2			
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\jul02ejrH2_002001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Points Count	32768
Temperature (degree C)	25.760			Sweep Width (Hz)	8223.68

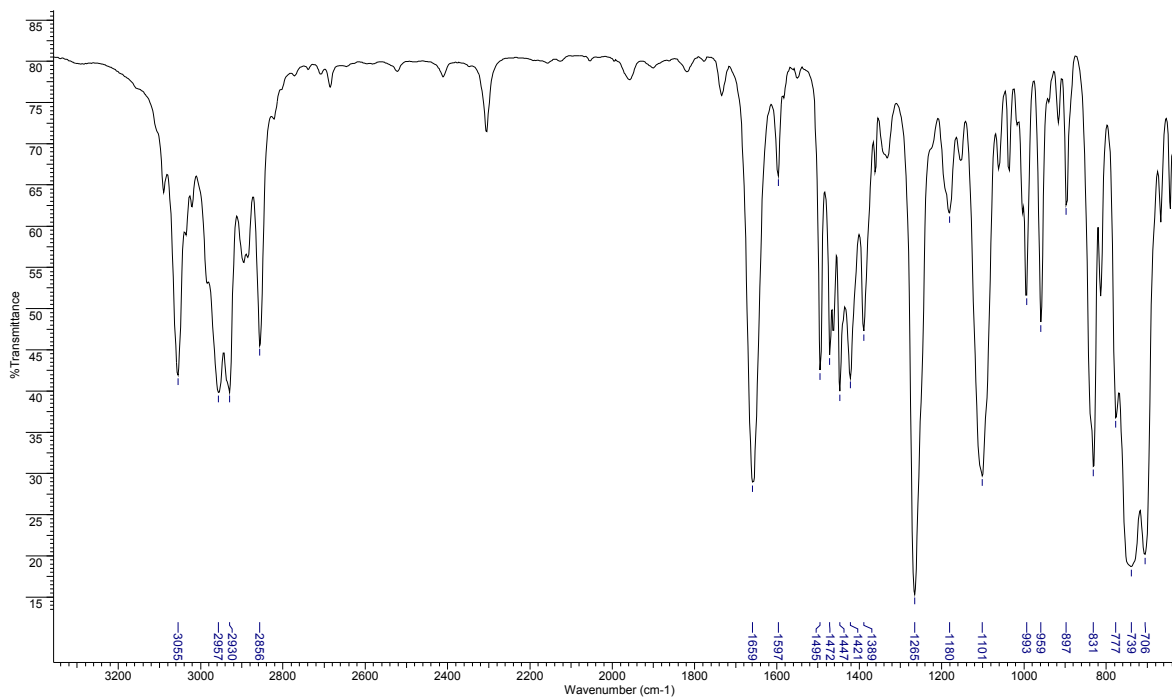


Anexo 42: Espectro de RMN de ¹H do composto **120** (400 MHz, CDCl₃).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	EJR-093P_jul10ejrC3 CDCI3	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\jul10ejrC3_002001r	Number of Transients	14000	Original Points Count	8192
Nucleus	13C	Solvent	CHLOROFORM-D	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30			Sweep Width (Hz)	15060.24
Temperature (degree C)	25.260				

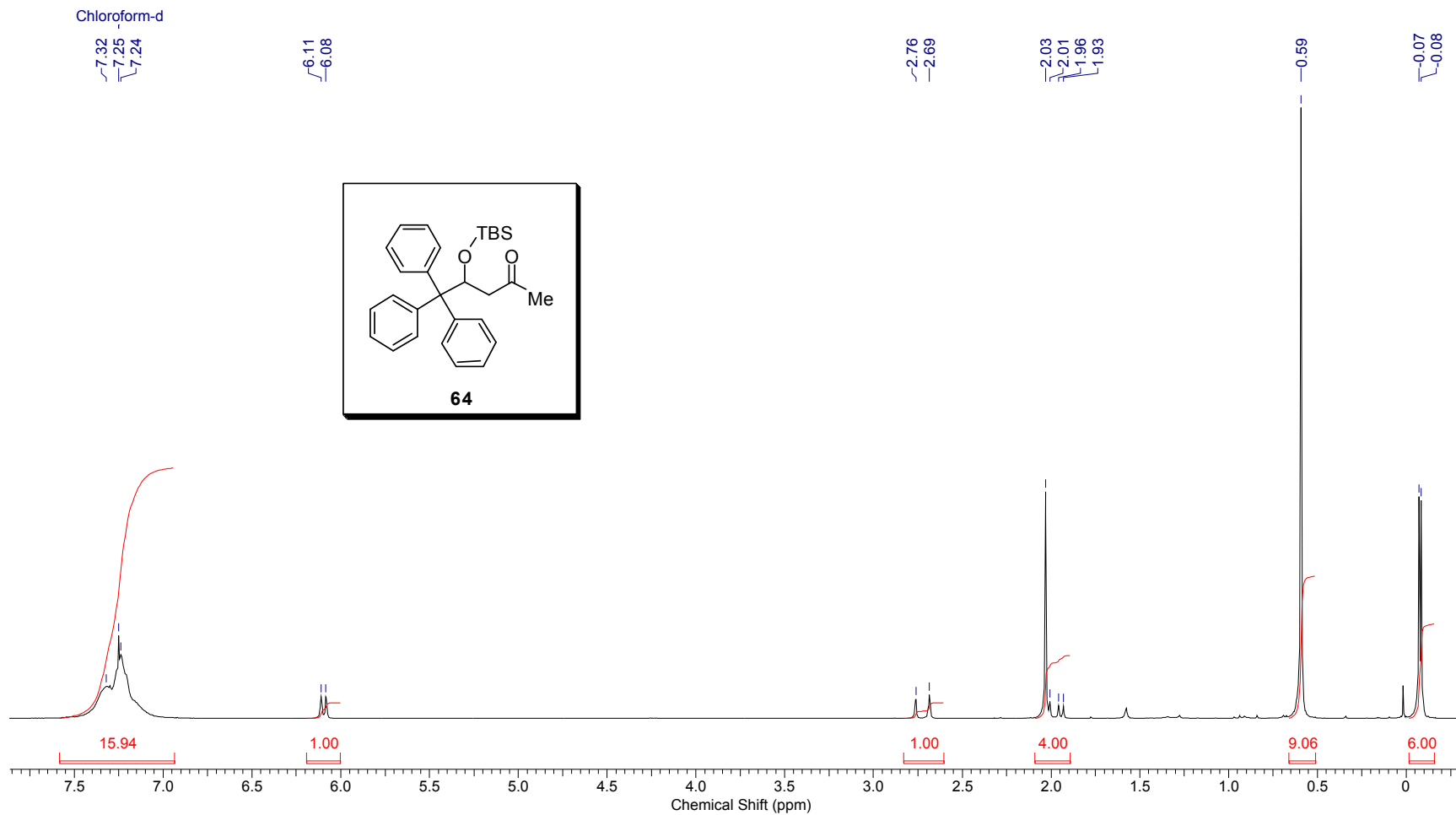


Anexo 43: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **120** (62,5 MHz, CDCl_3).



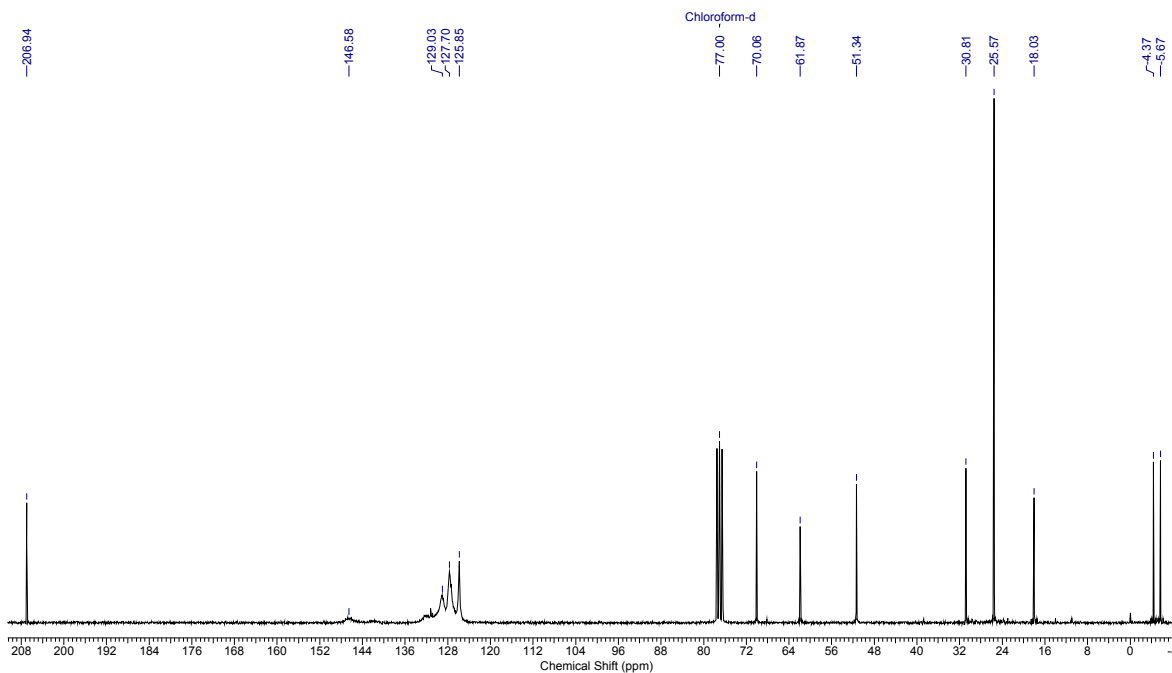
Anexo 44: Espectros de IV do composto **120**.

Acquisition Time (sec)	3.1654				
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\ago08ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
				Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	5175.98
Temperature (degree C)	25.160				

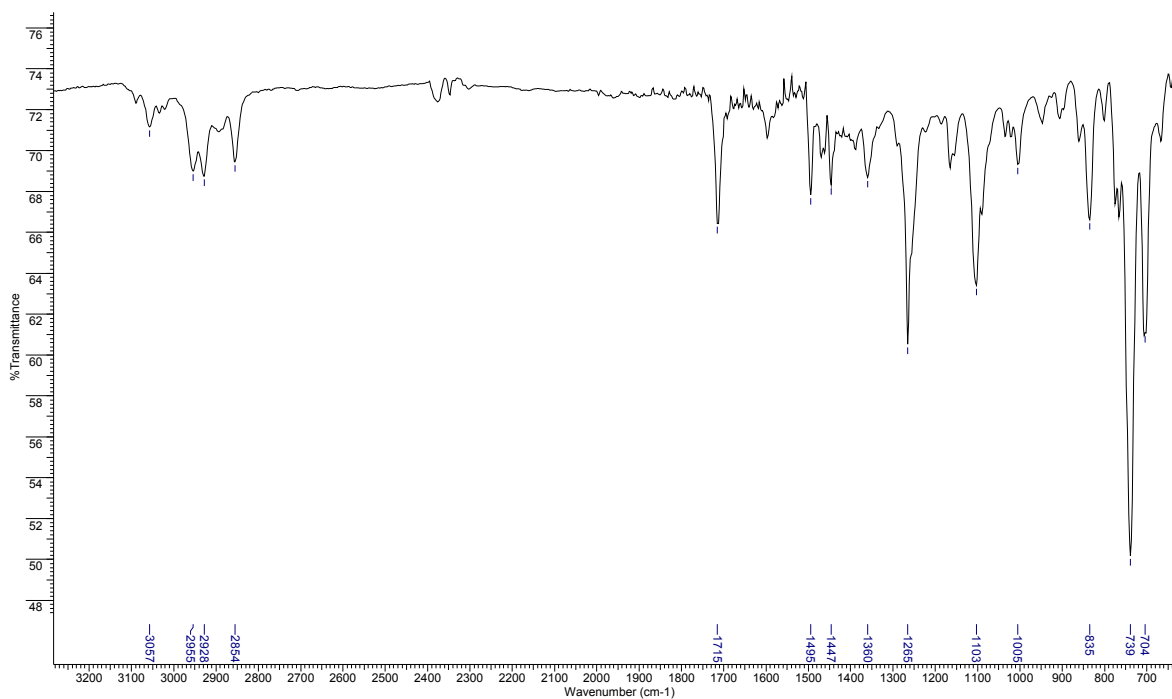


Anexo 45: Espectro de RMN de ¹H do composto **64** (250 MHz, CDCl₃).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-103P CDCl ₃ 250 MHz ago08ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\ago08ejrC1_002001r	Number of Transients	10384	Original Points Count	8192
Nucleus	¹³ C	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	zgpg30			Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160



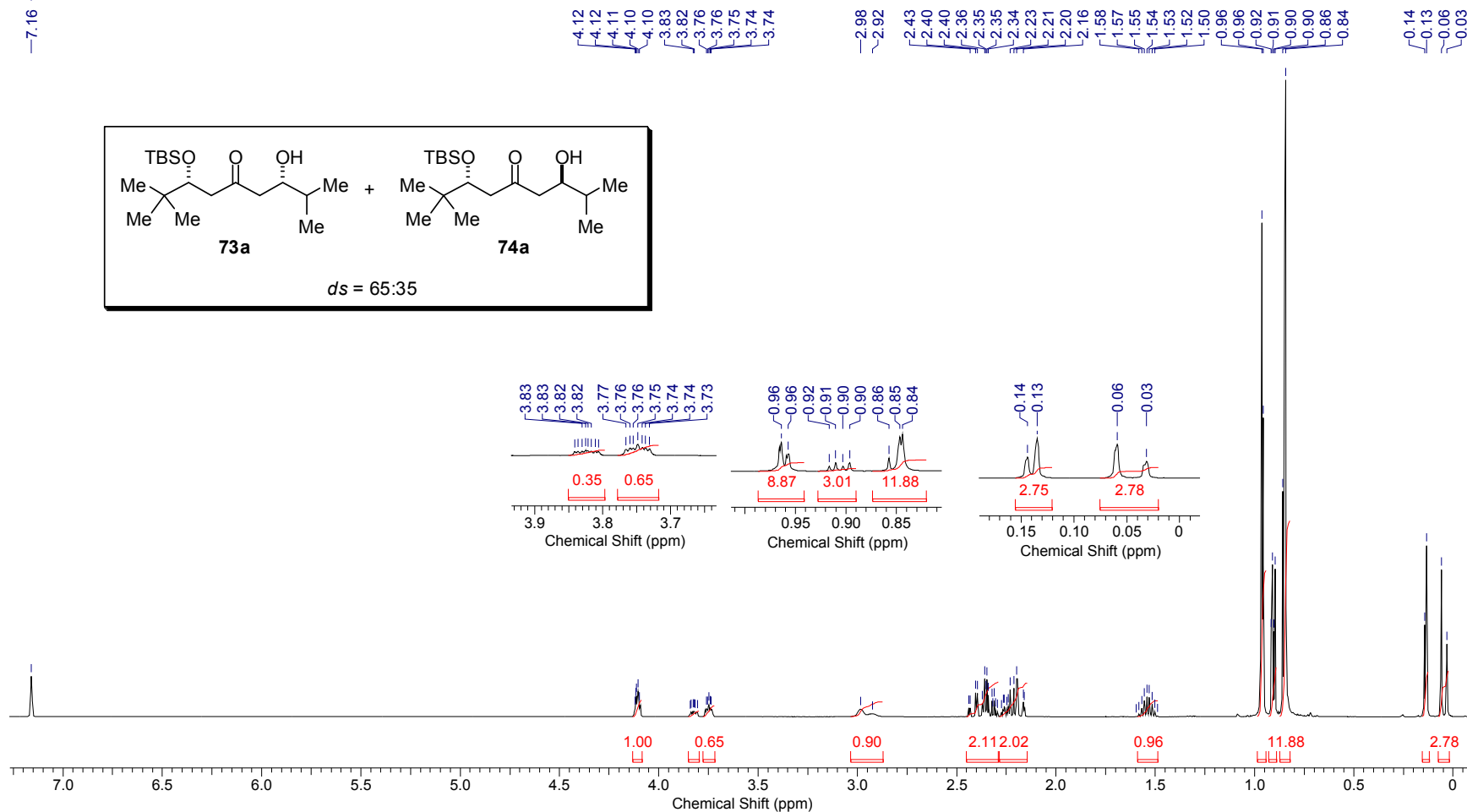
Anexo 46: Espectro de RMN de ¹³C do composto **64** (62,5 MHz, CDCl₃).

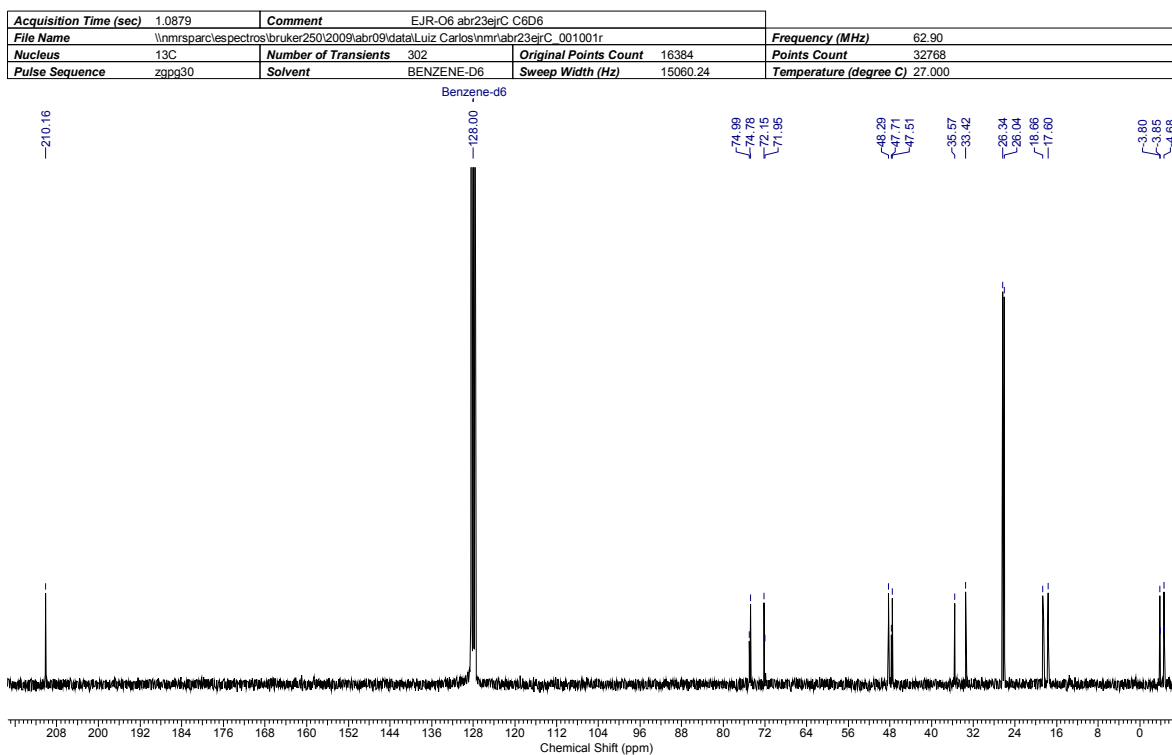


Anexo 47: Espectros de IV do composto **64**.

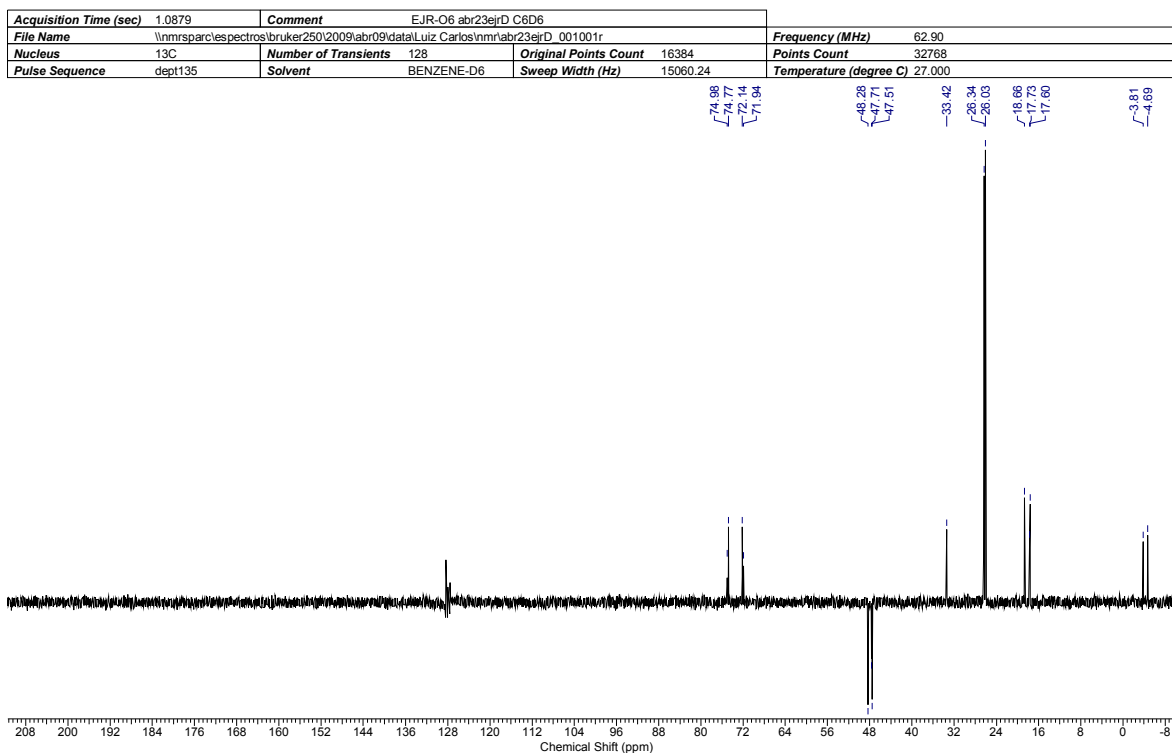
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-06P" C6D6/Tri-Res jan21ejrH1		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\jan10\jan21ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Pulse Sequence	s2pul
		Temperature (degree C)	25.000		

Benzene-d6

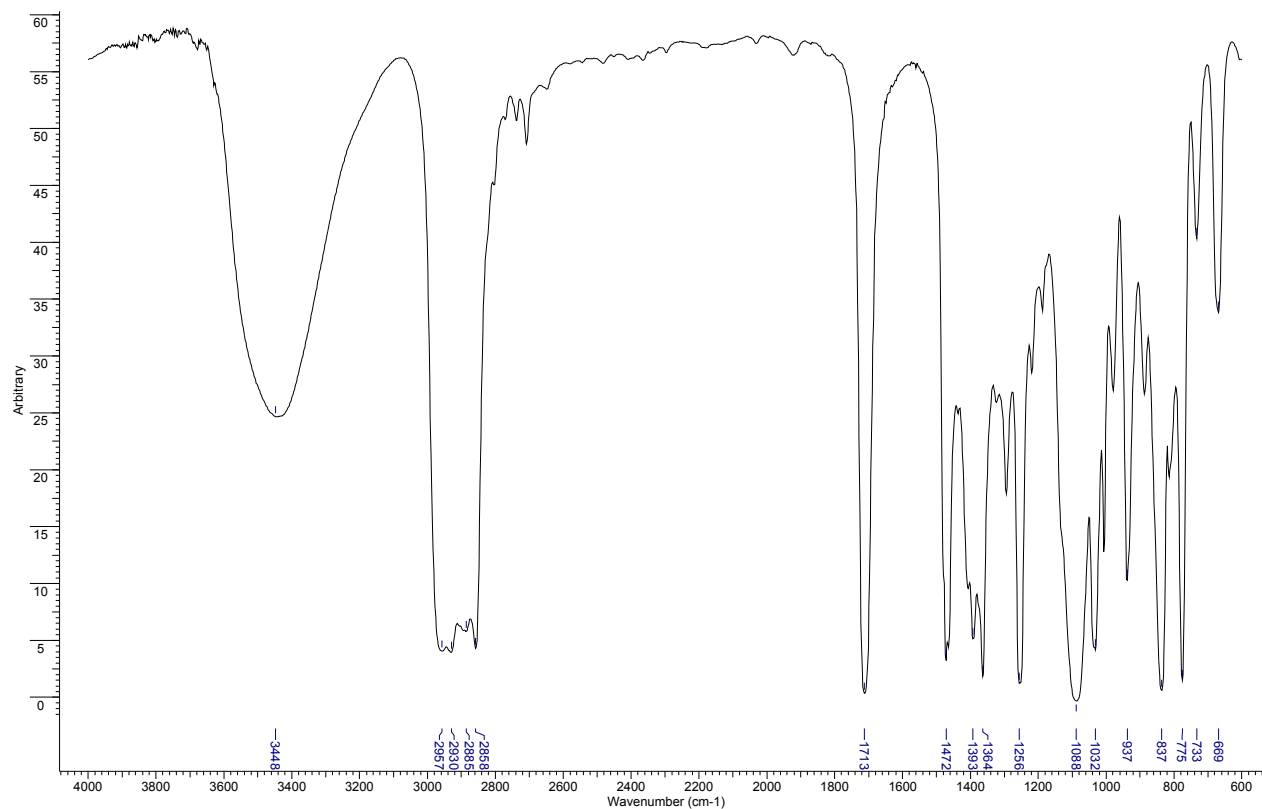
Anexo 48: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **73a** e **74a** (500 MHz, C_6D_6).



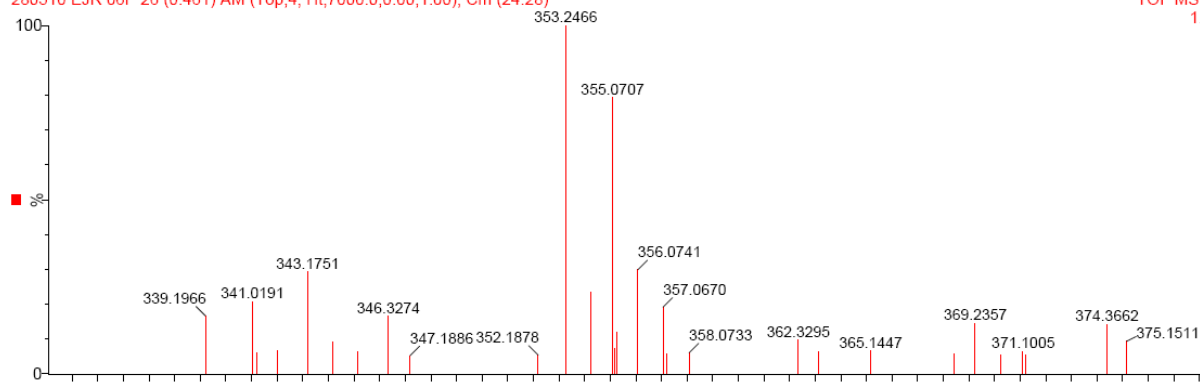
Anexo 49: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **73a** e **74a** (62,5 MHz, C_6D_6).



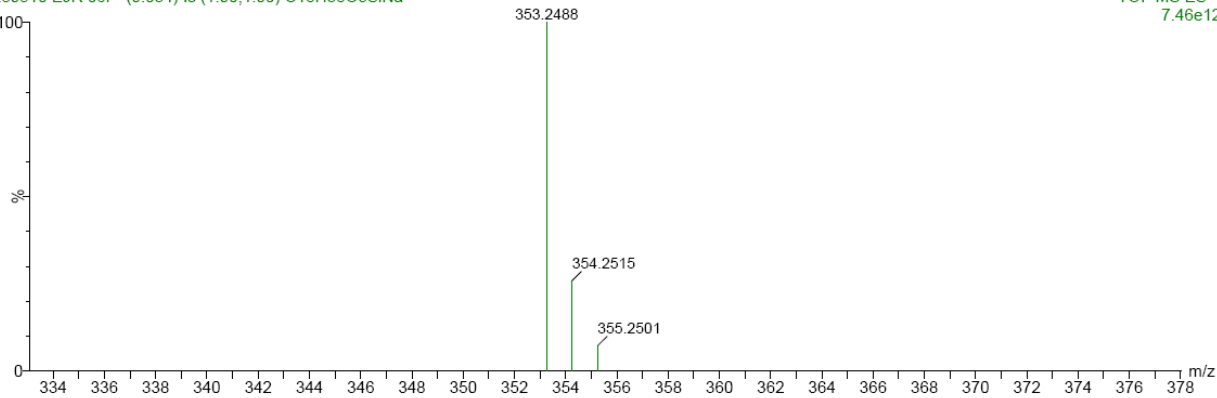
Anexo 50: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **73a** e **74a** (62,5 MHz, C_6D_6).



CAB078 **28-May-2010**
 280510 EJR 06P 26 (0.461) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (24:28) TOF MS ES+ 1.08e3



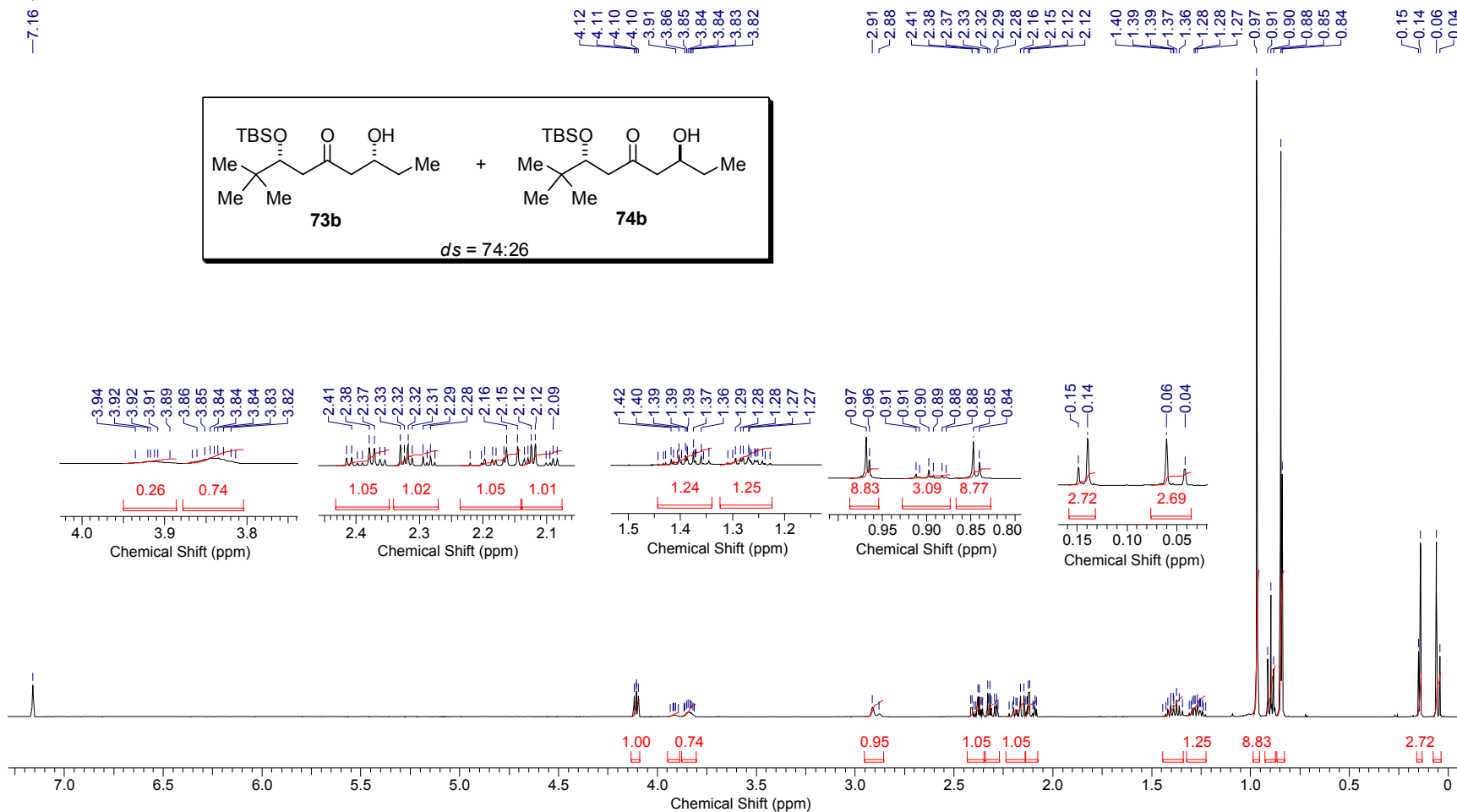
280510 EJR 06P (0.034) Is (1.00,1.00) C₁₈H₃₈O₃SiNa TOF MS ES+ 7.46e12



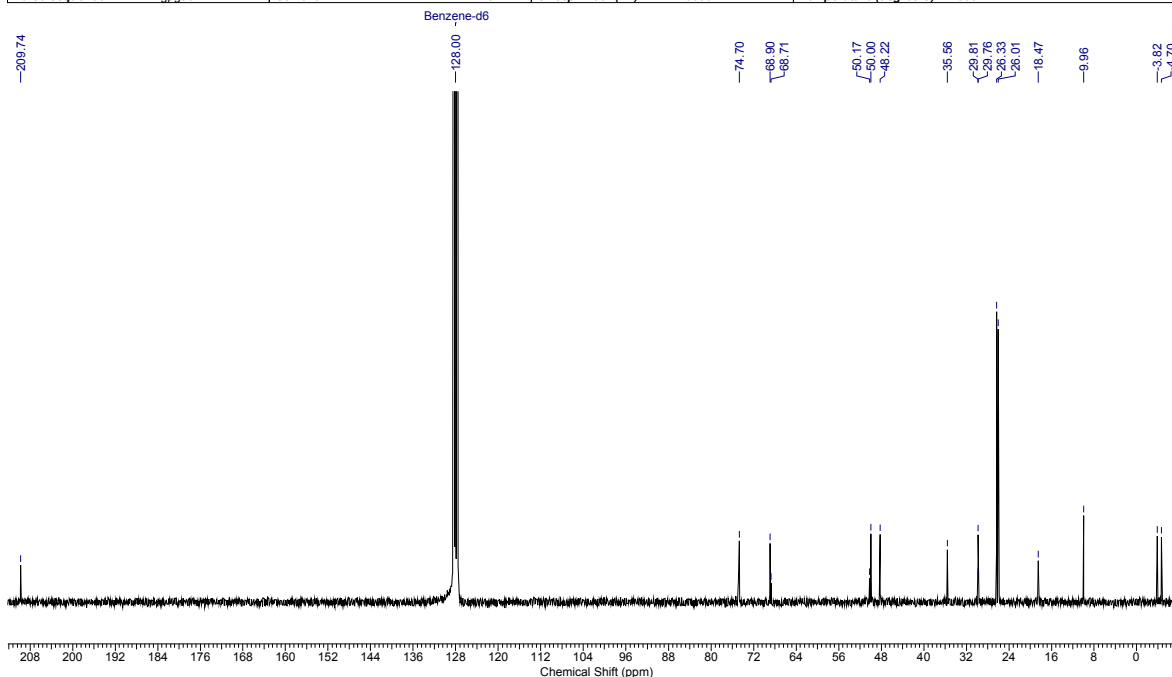
Anexo 51: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **73a** e **74a**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-08P" C6D6/Tri-Res jan21ejrH2		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\jan10\jan21ejrH2	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
				Pulse Sequence	s2pul

Benzene-d6

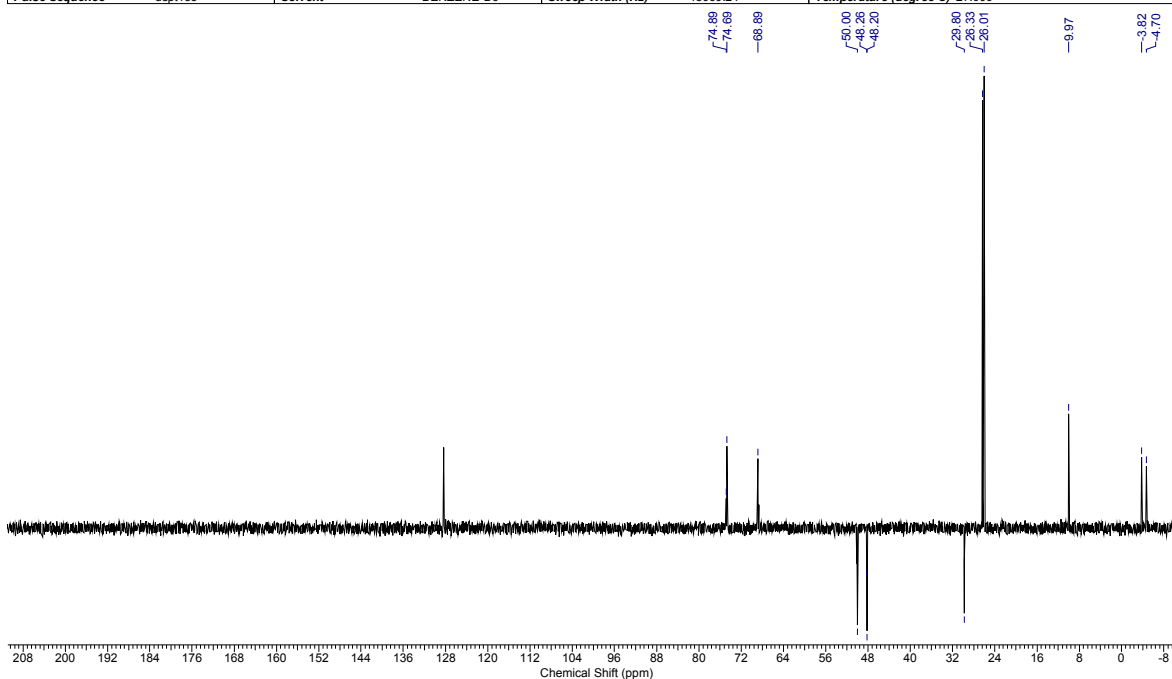
Anexo 52: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **73b** e **74b** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio - "EJR-08 P". C6D6 - mai08ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nnmrspac\spectros\bruker250\2009\mai09\data\Luiz Carlos\nmr\mai08ejrC1_001001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	1094	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000

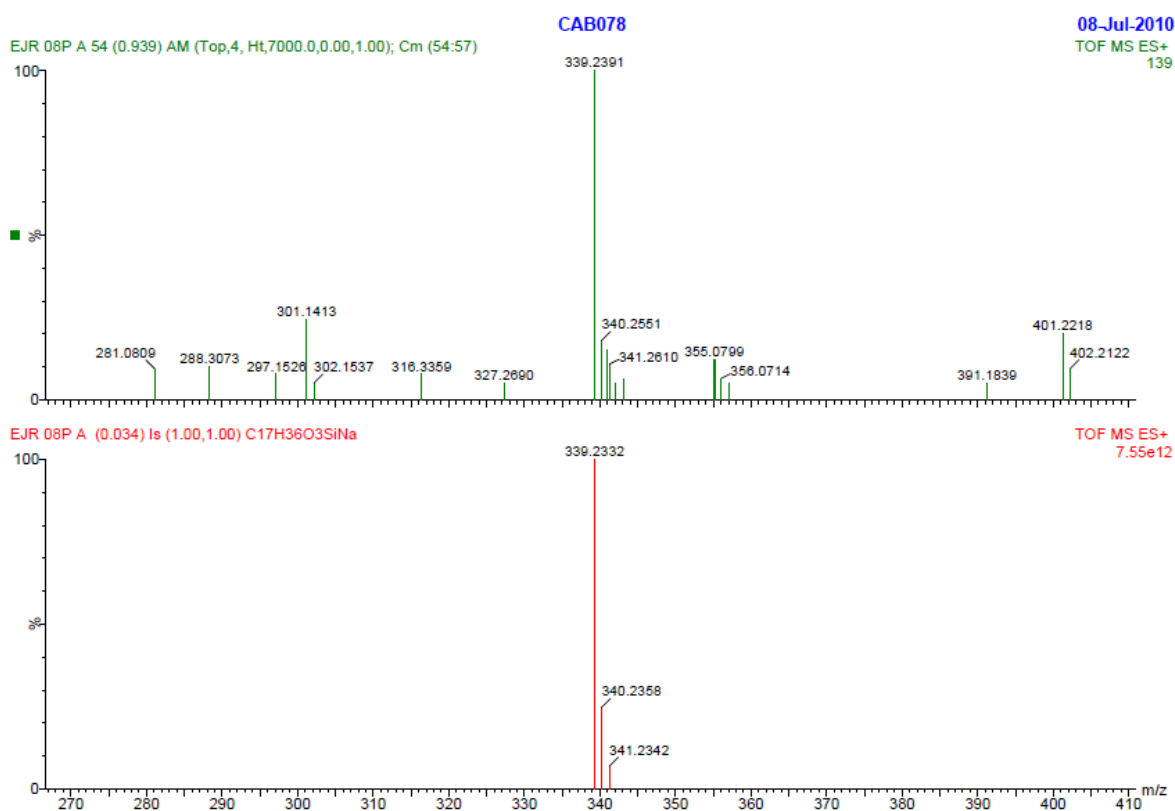
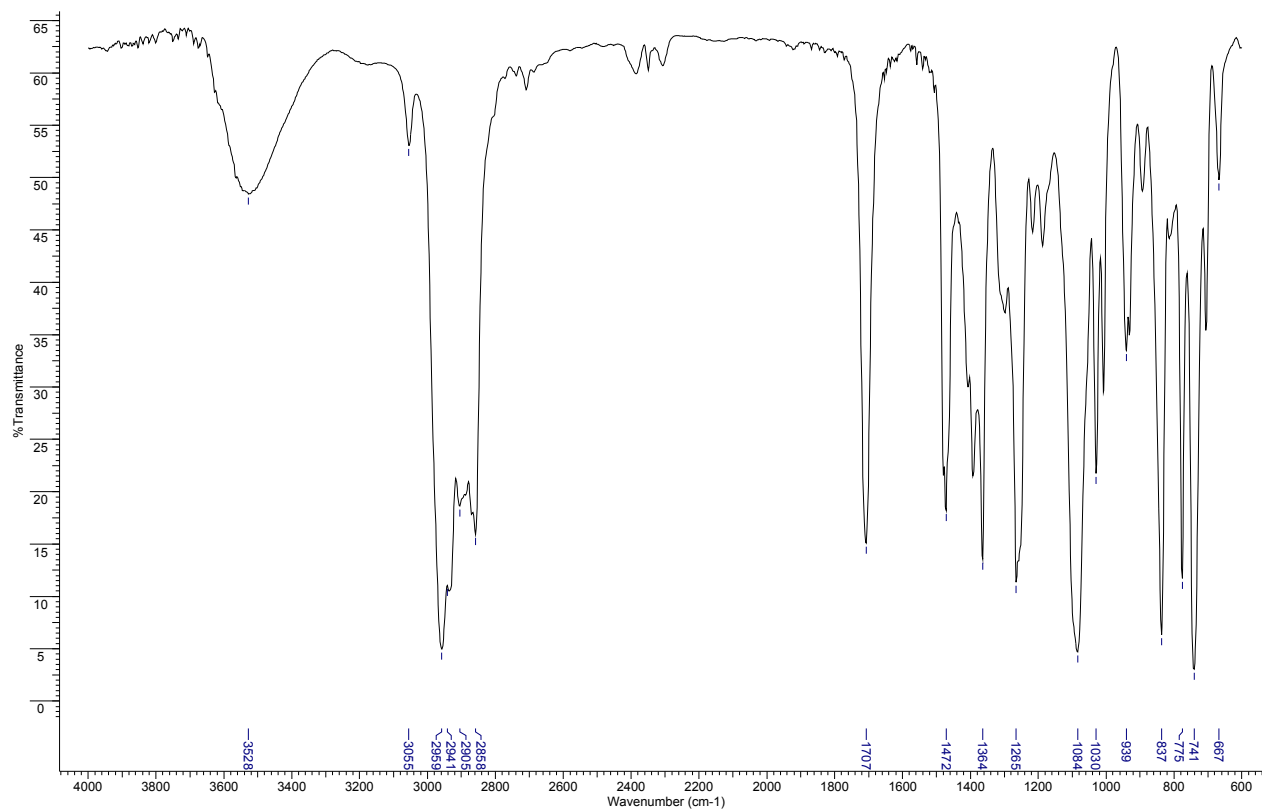


Anexo 53: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **73b** e **74b** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio - "EJR-08 P". C6D6 - mai08ejrD1 - Dept 135	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nnmrspac\spectros\bruker250\2009\mai09\data\Luiz Carlos\nmr\mai08ejrD1_001001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	387	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000



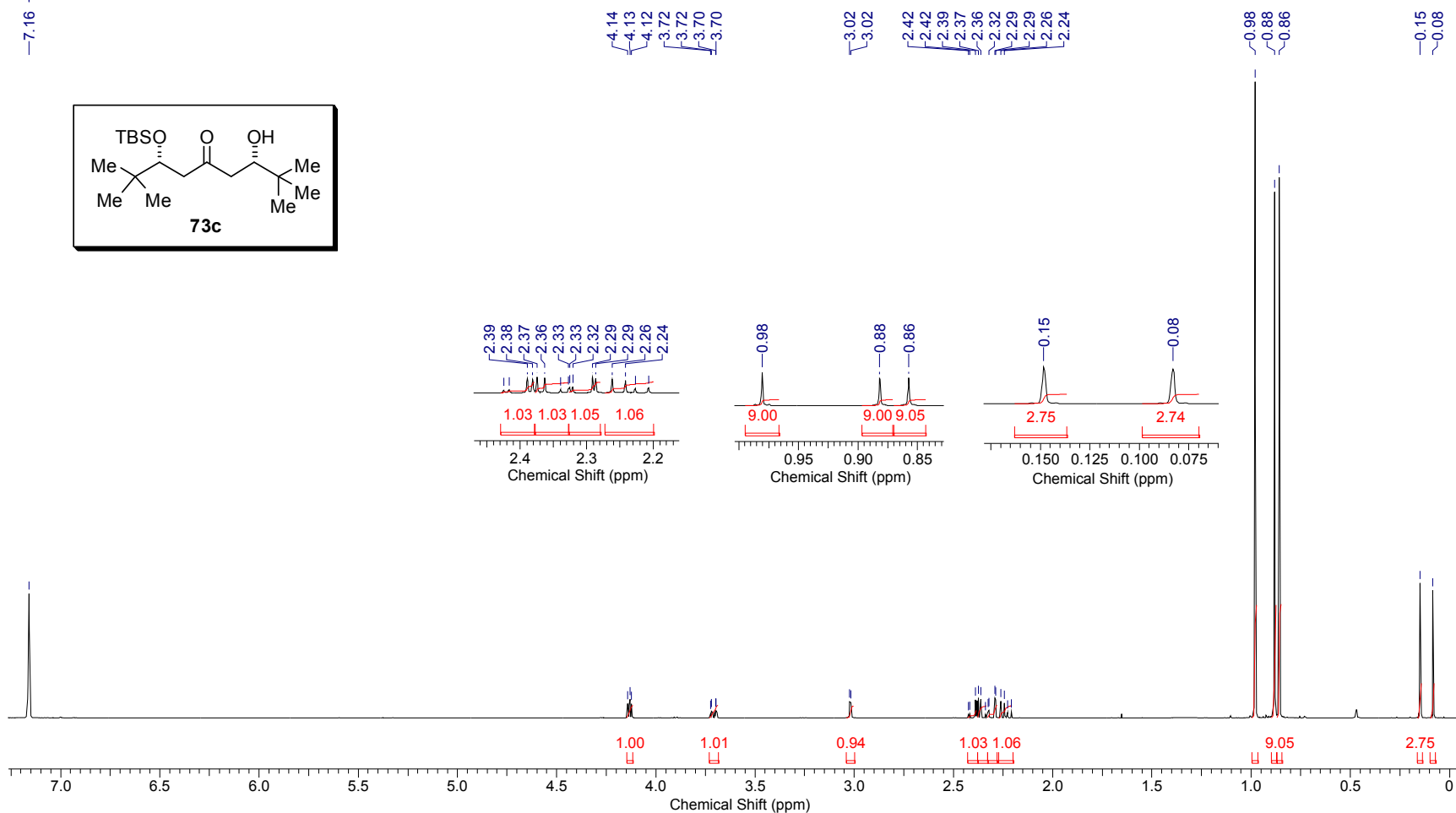
Anexo 54: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **73b** e **74b** (62,5 MHz, C_6D_6).



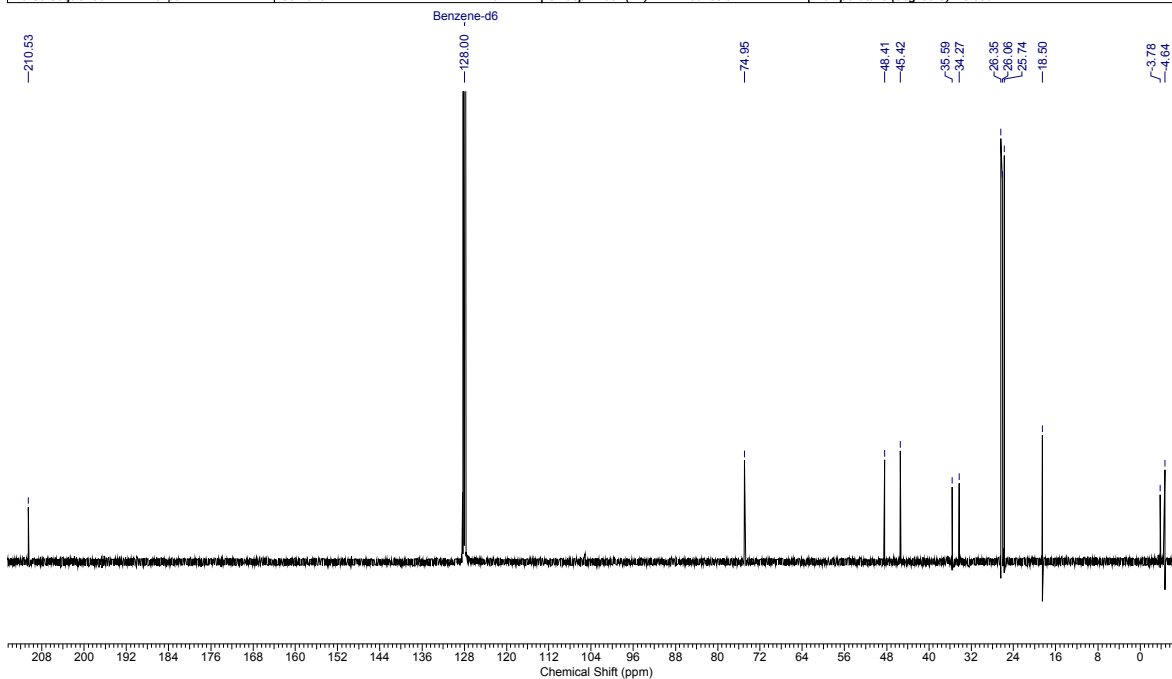
Anexo 55: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **73b** e **74b**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-09 PA" C6D6/BBSW jul17ejrH1		
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17ejrH1			Frequency (MHz)	499.89
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	31993
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.000

Benzene-d6

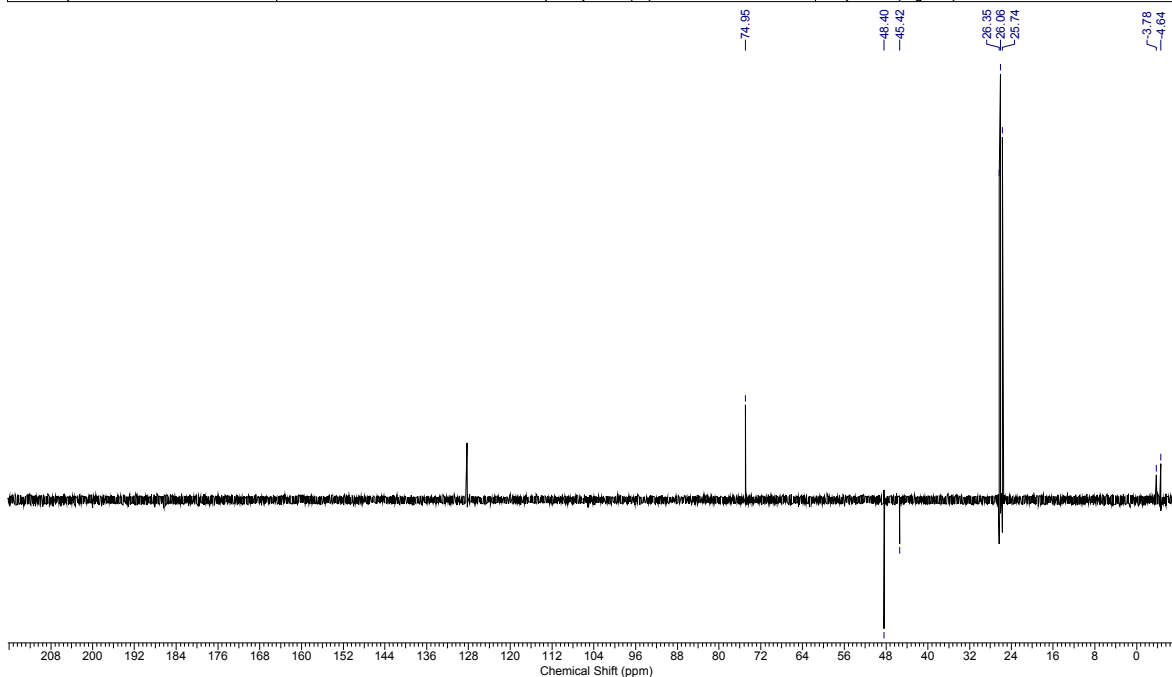
Anexo 56: Espectro de RMN de ¹H do composto **73c** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment Emilio "EJR-09 PA" C6D6/BBSW jul17ejrC1					
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17ejrC1				Frequency (MHz)	125.71	
Nucleus	13C	Number of Transients	5120	Original Points Count	39230	Points Count	65536
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000

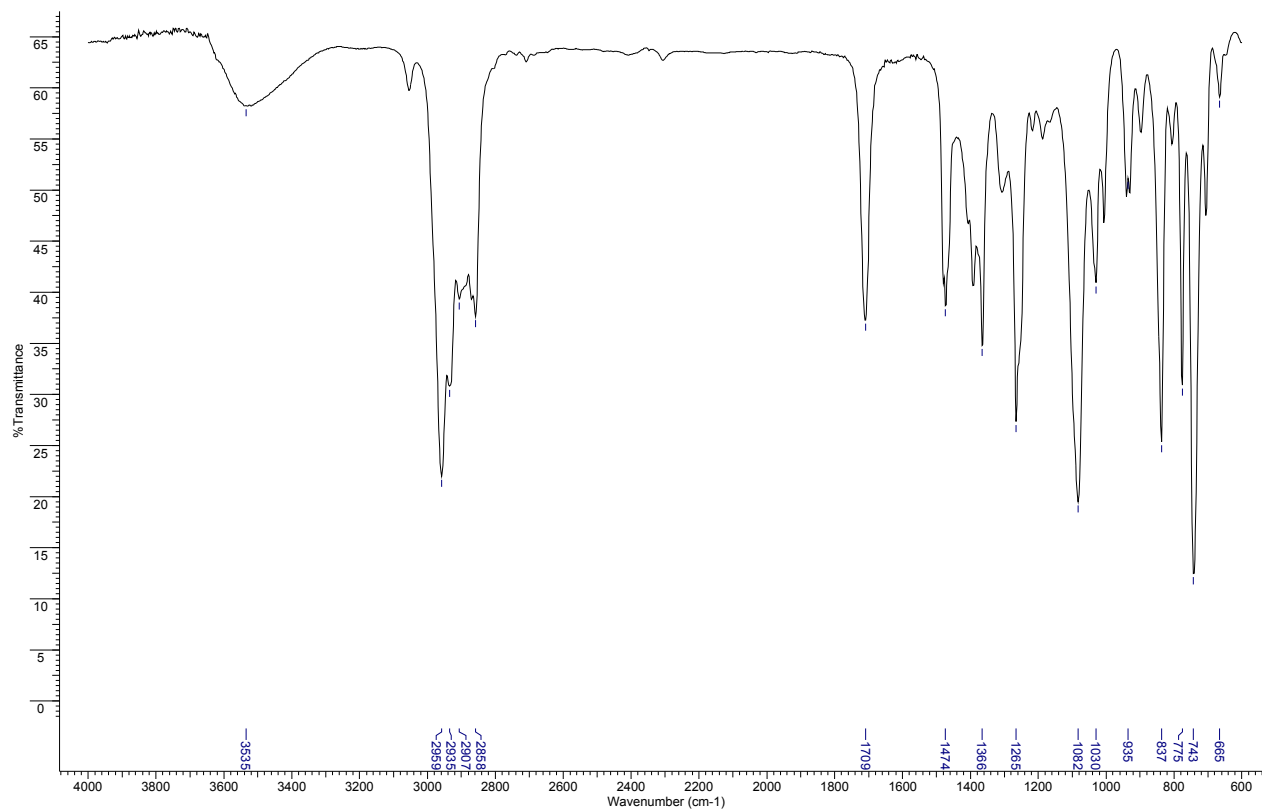


Anexo 57: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **73c** (125 MHz, C_6D_6).

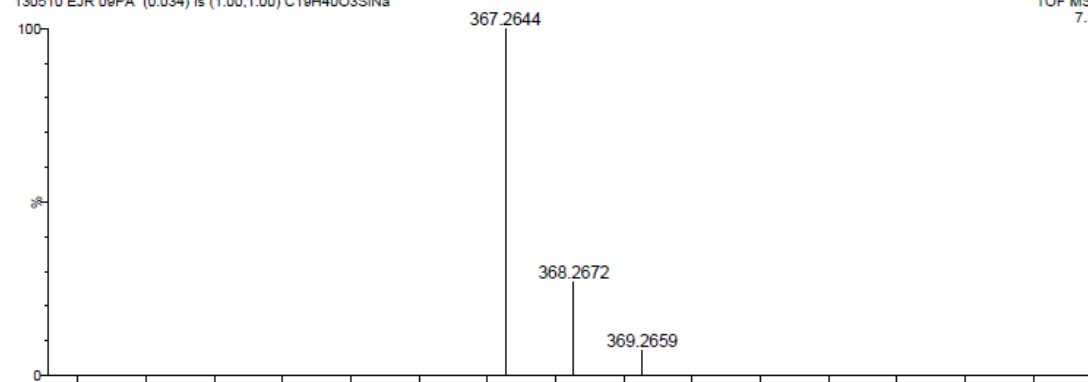
Acquisition Time (sec)	1.0000	Comment Emilio "EJR-09 PA" C6D6/BBSW jul17ejrD1					
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17ejrD1				Frequency (MHz)	125.71	
Nucleus	13C	Number of Transients	1024	Original Points Count	30166	Points Count	32768
Pulse Sequence	DEPT135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000



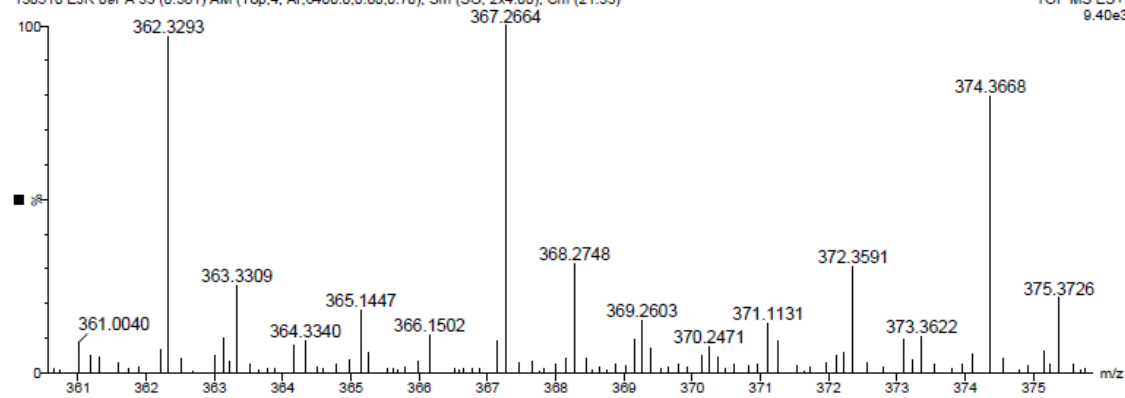
Anexo 58: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **73c** (125 MHz, C_6D_6).



PUSHER FREQ 38095 CONE = 40 COLLISION ENERGY = 6 10:02:32 13-May-2010
130510 EJR 09PA (0.034) Is (1.00,1.00) C₁₉H₄₀O₃SiNa TOF MS ES+
7.38e12



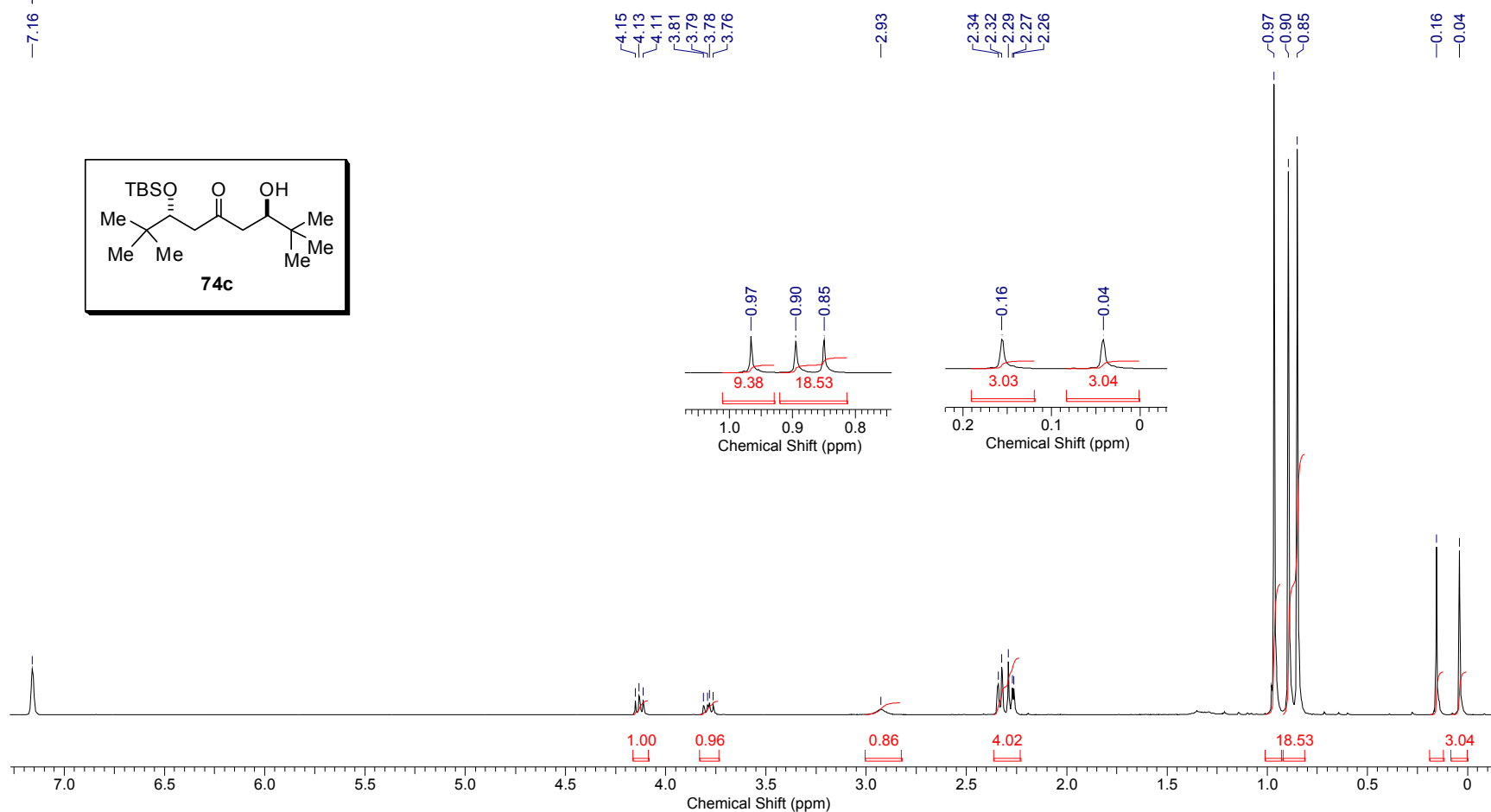
130510 EJR 09PA 33 (0.581) AM (Top.4, Ar,6400.0,0.00,0.70); Sm (SG, 2x4.00); Cm (21:33) TOF MS ES+
9.40e3



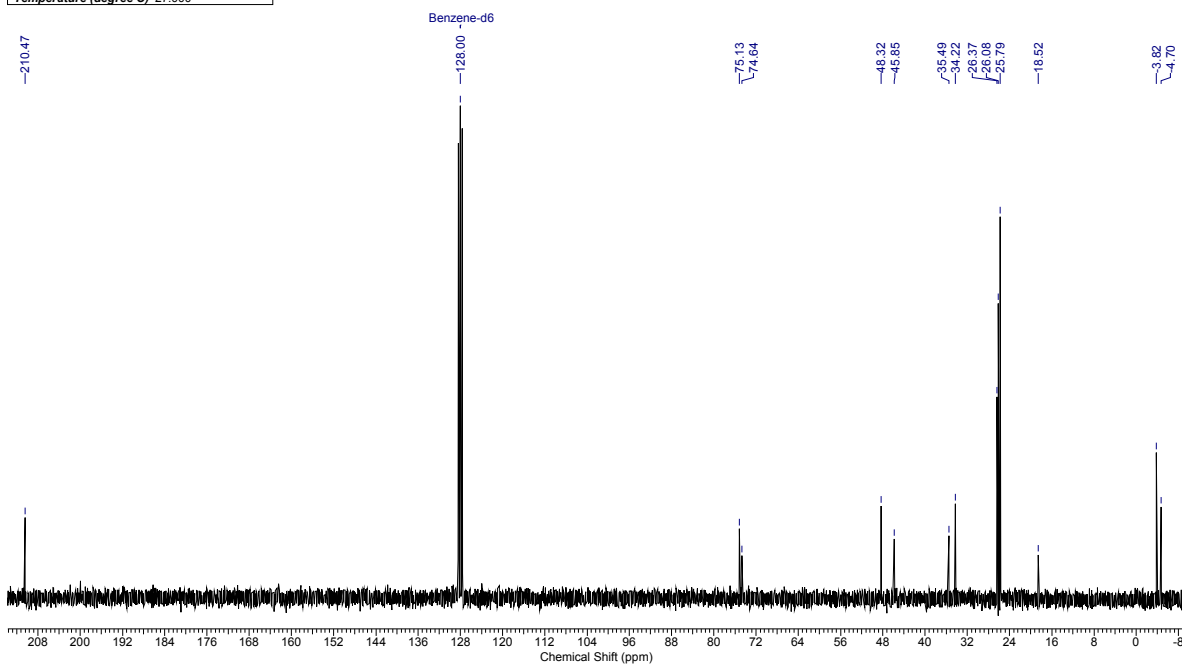
Anexo 59: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto 73c.

Acquisition Time (sec)	3.1654				
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17\ejrH2\jul17\ejrH2_001000.fid				
Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H	Number of Transients	4
Points Count	16384	Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6
Temperature (degree C)	27.000			Original Points Count	16384
				Sweep Width (Hz)	5175.98

Benzene-d6

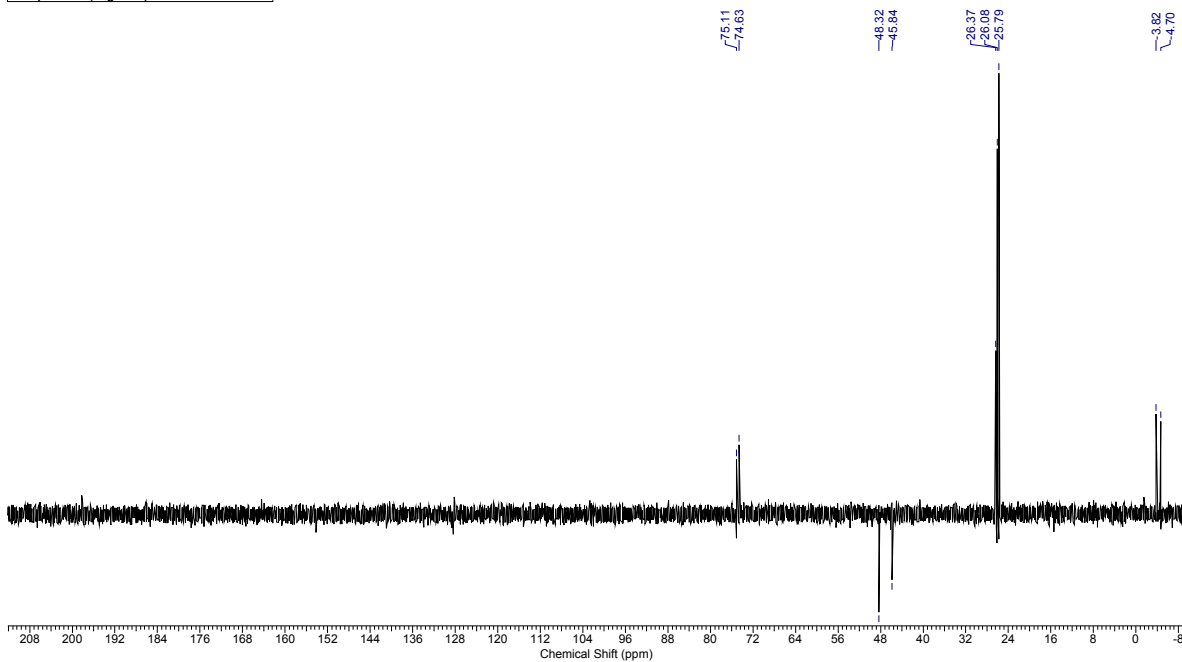
Anexo 60: Espectro de RMN de ¹H do composto **74c** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	EJR-09PB
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17\ejrH2\jul17ejrH2_002000fid		
Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Points Count	16384	Pulse Sequence	zgpg30
Temperature (degree C)	27.000	Solvent	BENZENE-D6
		Sweep Width (Hz)	15060.24

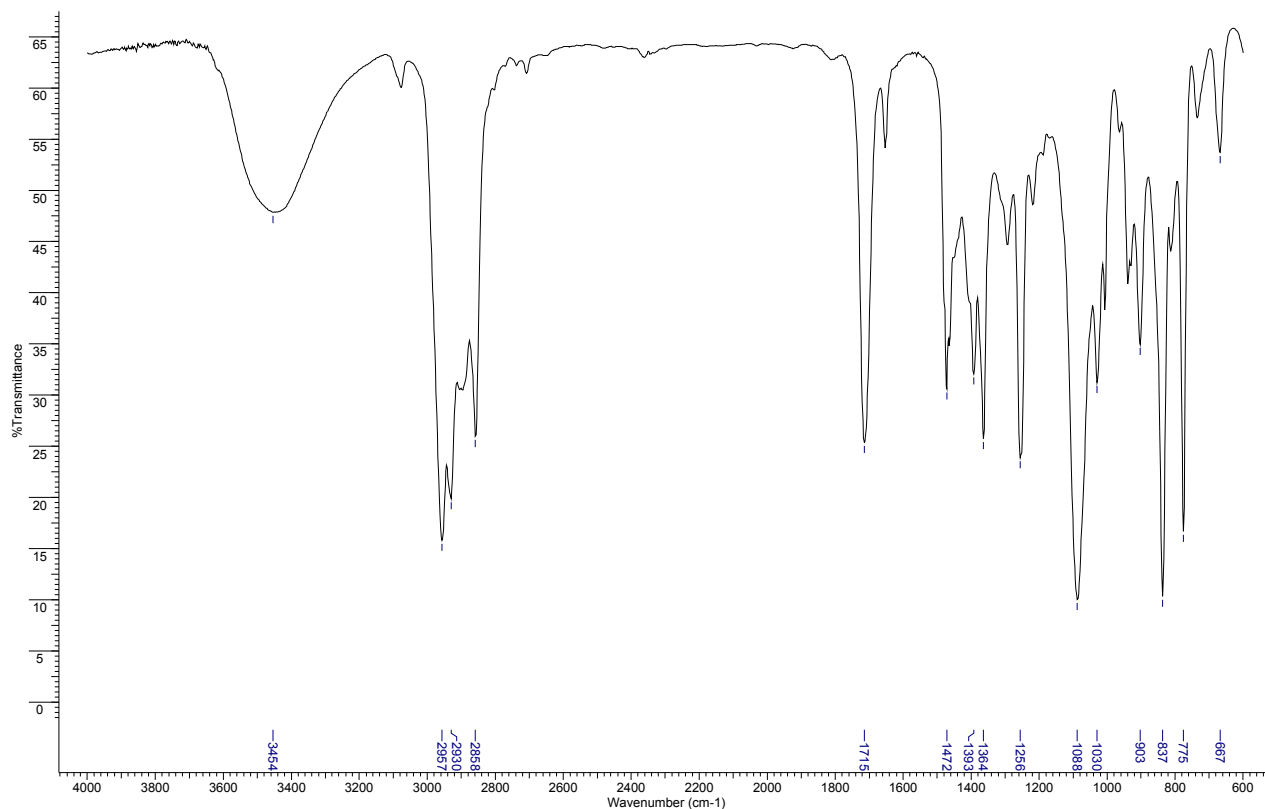


Anexo 61: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **74c** (62,5 MHz, C_6D_6).

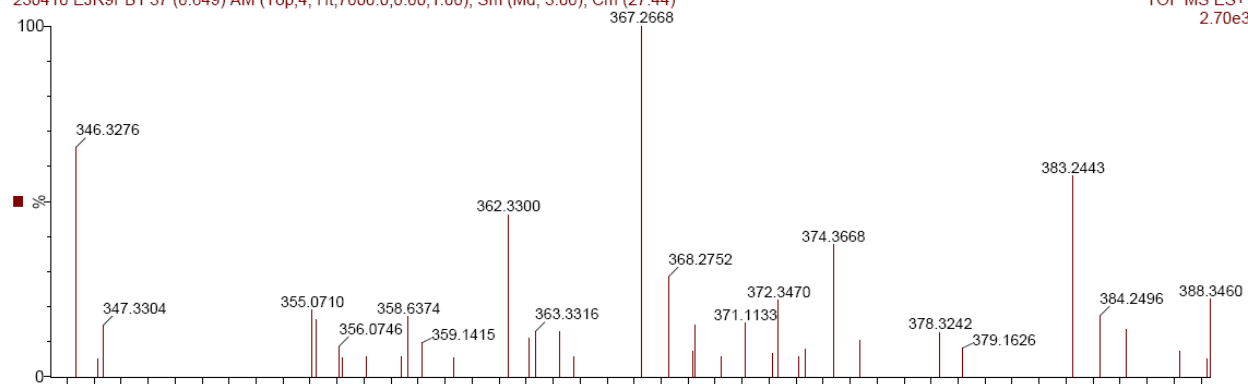
Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	EJR-09PB
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\jul17\ejrH2\jul17ejrH2_003000fid		
Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Points Count	16384	Pulse Sequence	dept135
Temperature (degree C)	27.000	Solvent	BENZENE-D6
		Sweep Width (Hz)	15060.24



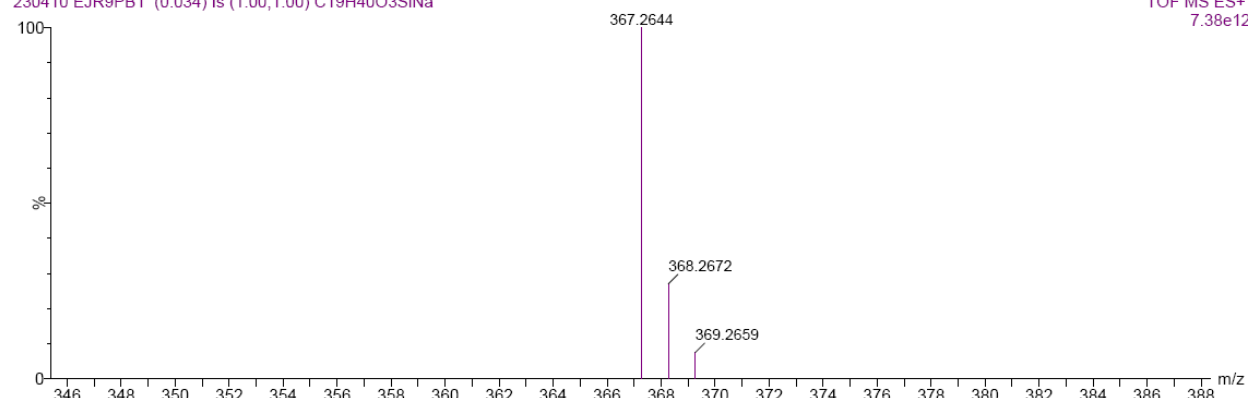
Anexo 62: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **74c** (62,5 MHz, C_6D_6).



CAB078
230410 EJR9PB1 37 (0.649) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 3.00); Cm (27.44)
23-Apr-2010
TOF MS ES+
2.70e3



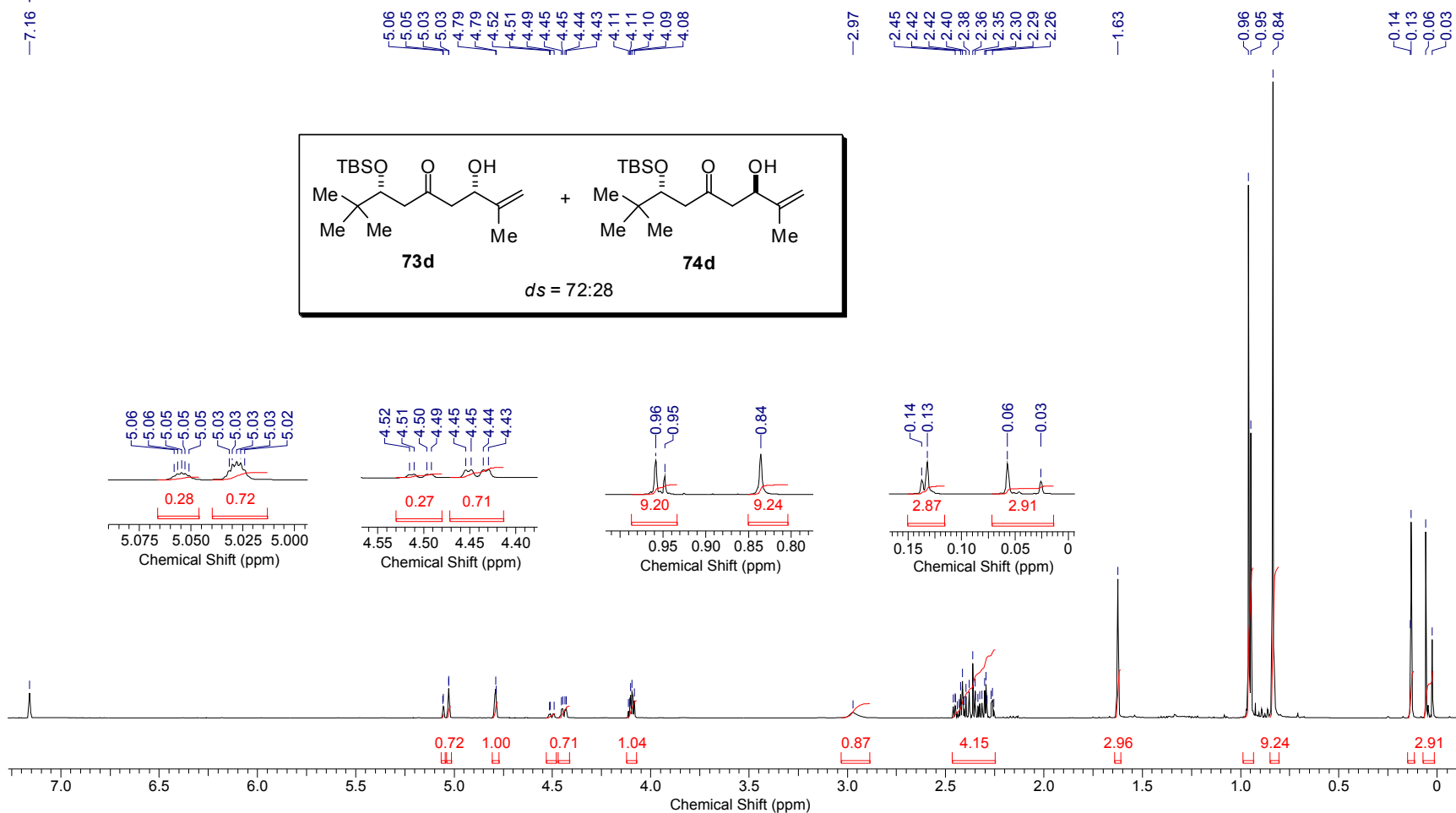
230410 EJR9PB1 (0.034) Is (1.00,1.00) C₁₉H₄₀O₃SiNa



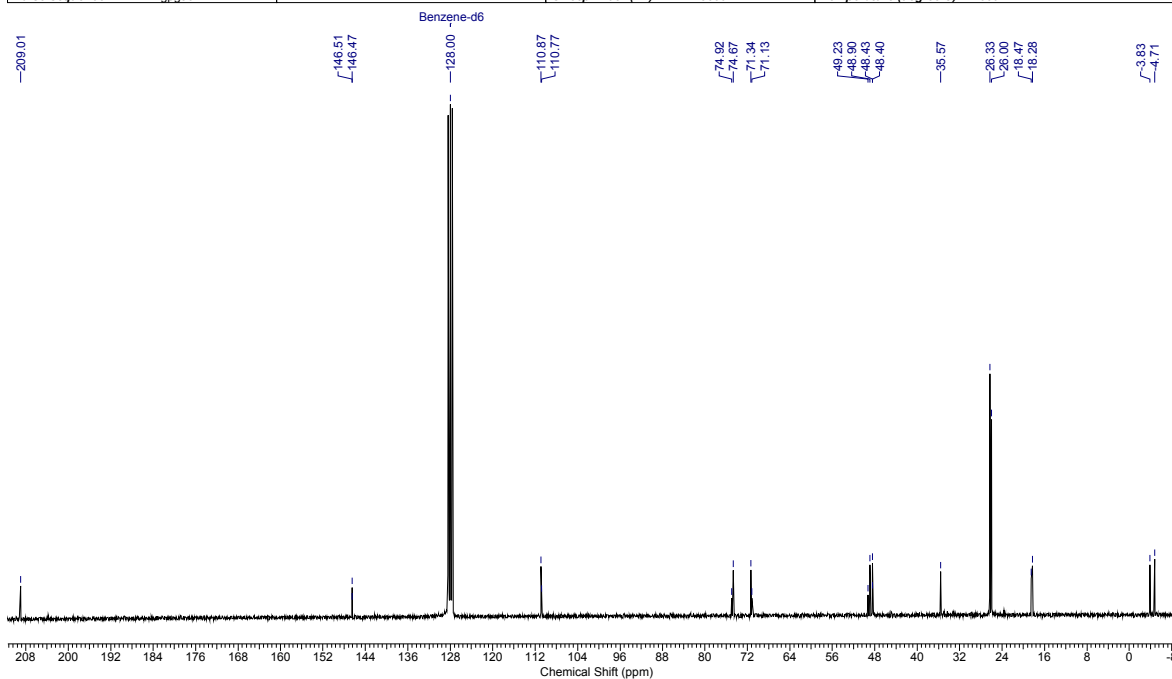
Anexo 63: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **74c**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-11P" C6D6/Tri-Res jan21ejrH3		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\jan10\jan21ejrH3	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
				Pulse Sequence	s2pul

Benzene-d6

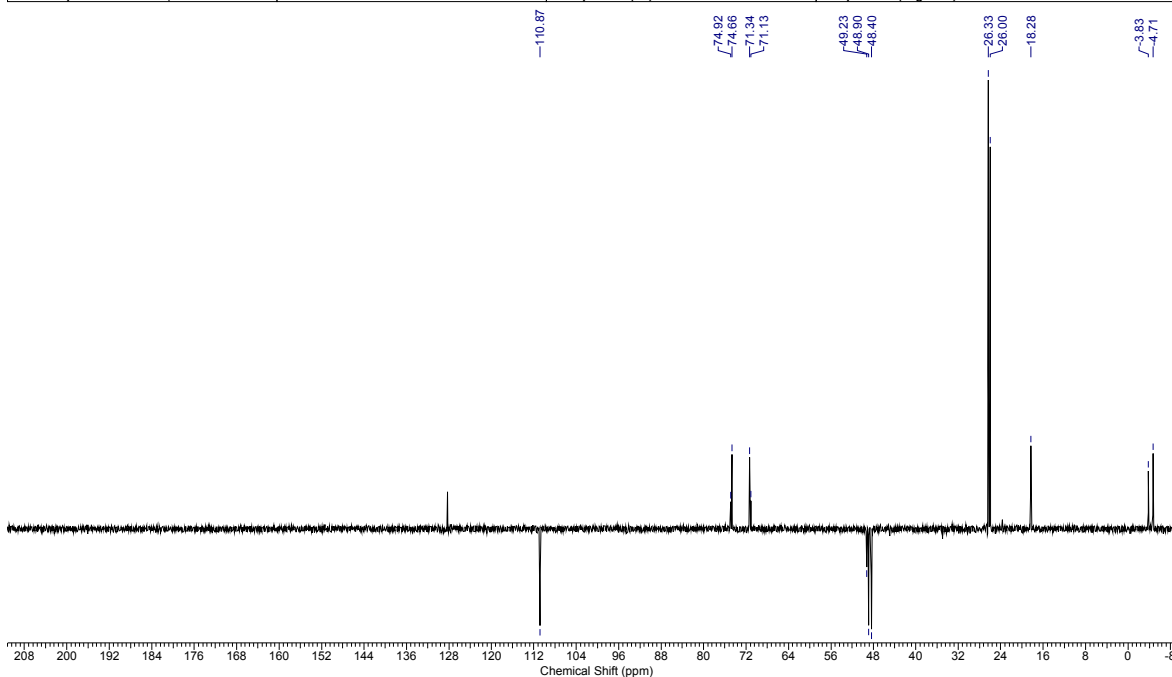
Anexo 64: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **73d** e **74d** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio - "EJR-011P" - C6D6 - 250MHz - mai25ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\\nnr\spac\espectros\bruker250\2009\mai09\data\Luiz Carlos\nmr\mai25ejrC1_001001r	Number of Transients	604	Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Original Points Count	16384	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	zgpg30	Temperature (degree C)	27.000		

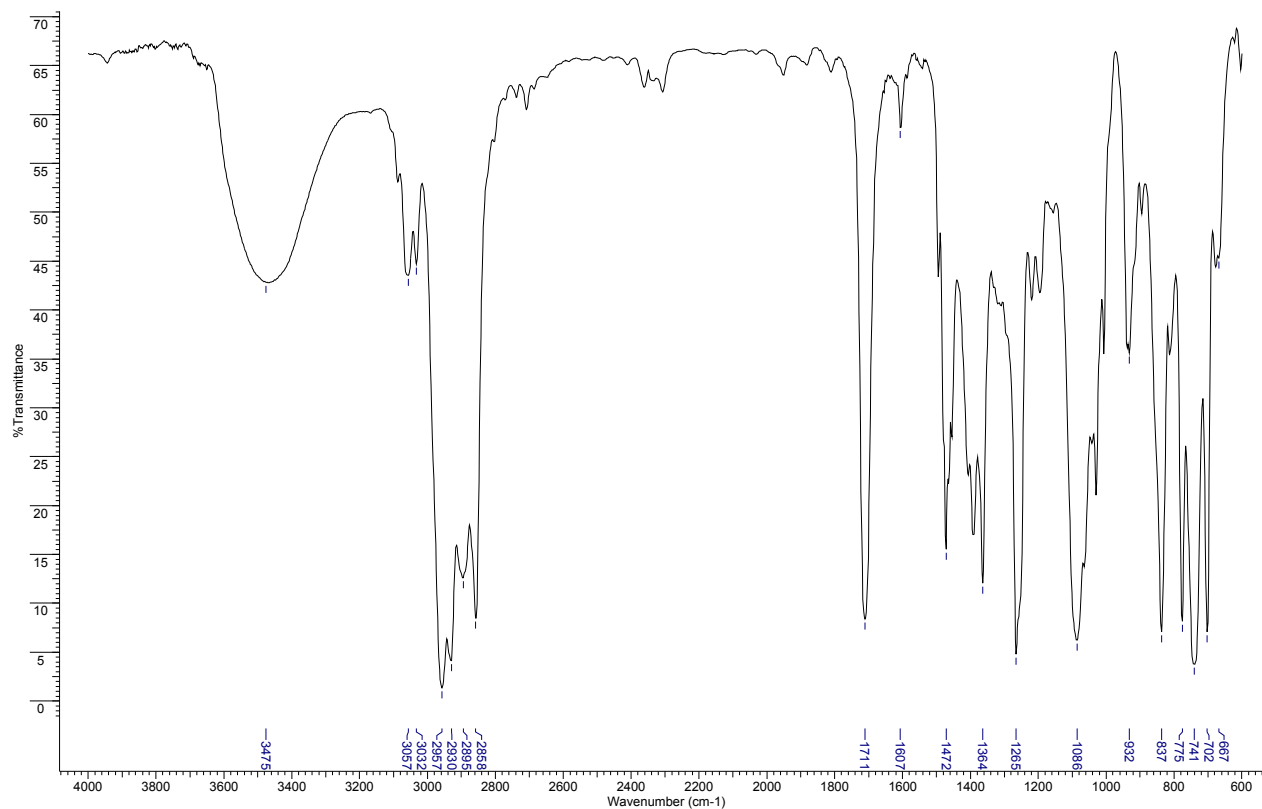


Anexo 65: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **73d** e **74d** (62,5 MHz, C₆D₆).

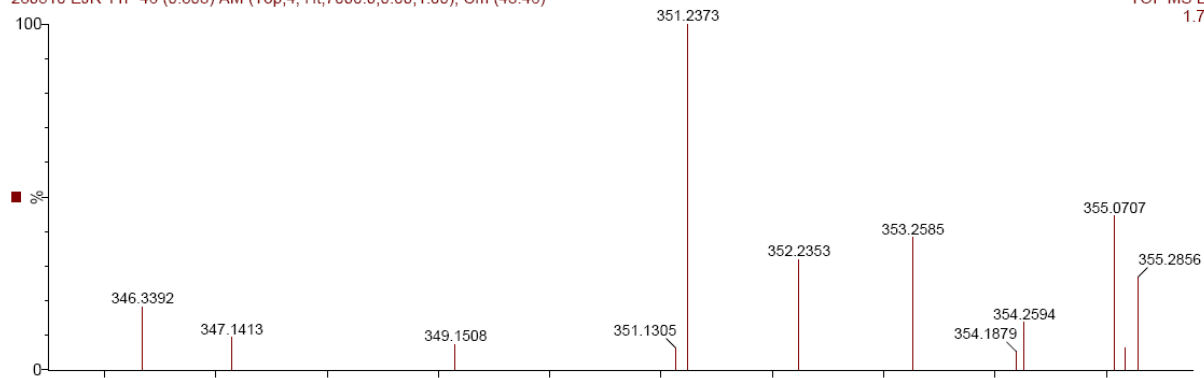
Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio - "EJR-011P" - C6D6 - 250MHz - mai25ejrD1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\\nnr\spac\espectros\bruker250\2009\mai09\data\Luiz Carlos\nmr\mai25ejrD1_001001r	Number of Transients	320	Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Original Points Count	16384	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	dept135	Temperature (degree C)	27.000		



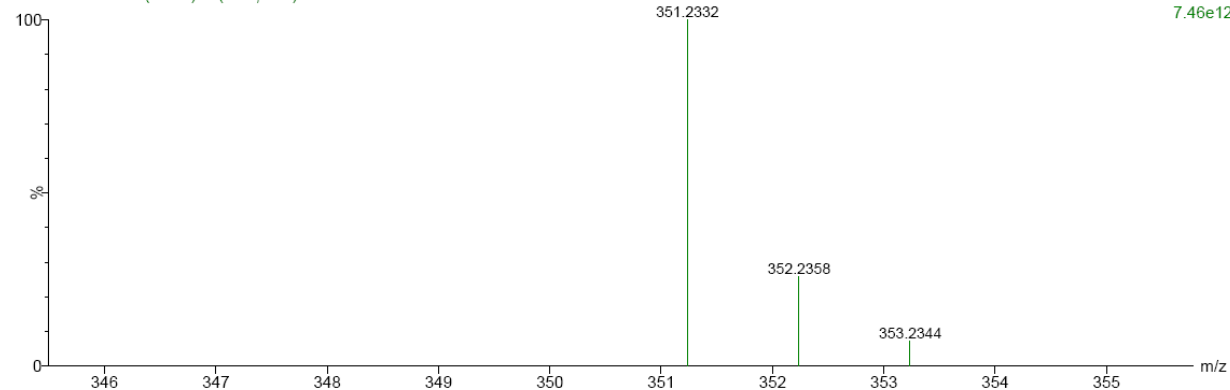
Anexo 66: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **73d** e **74d** (62,5 MHz, C₆D₆).



280510 EJR 11P 46 (0.803) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (43:46) **CAB078** 28-May-2010
TOF MS ES+ 1.75e3



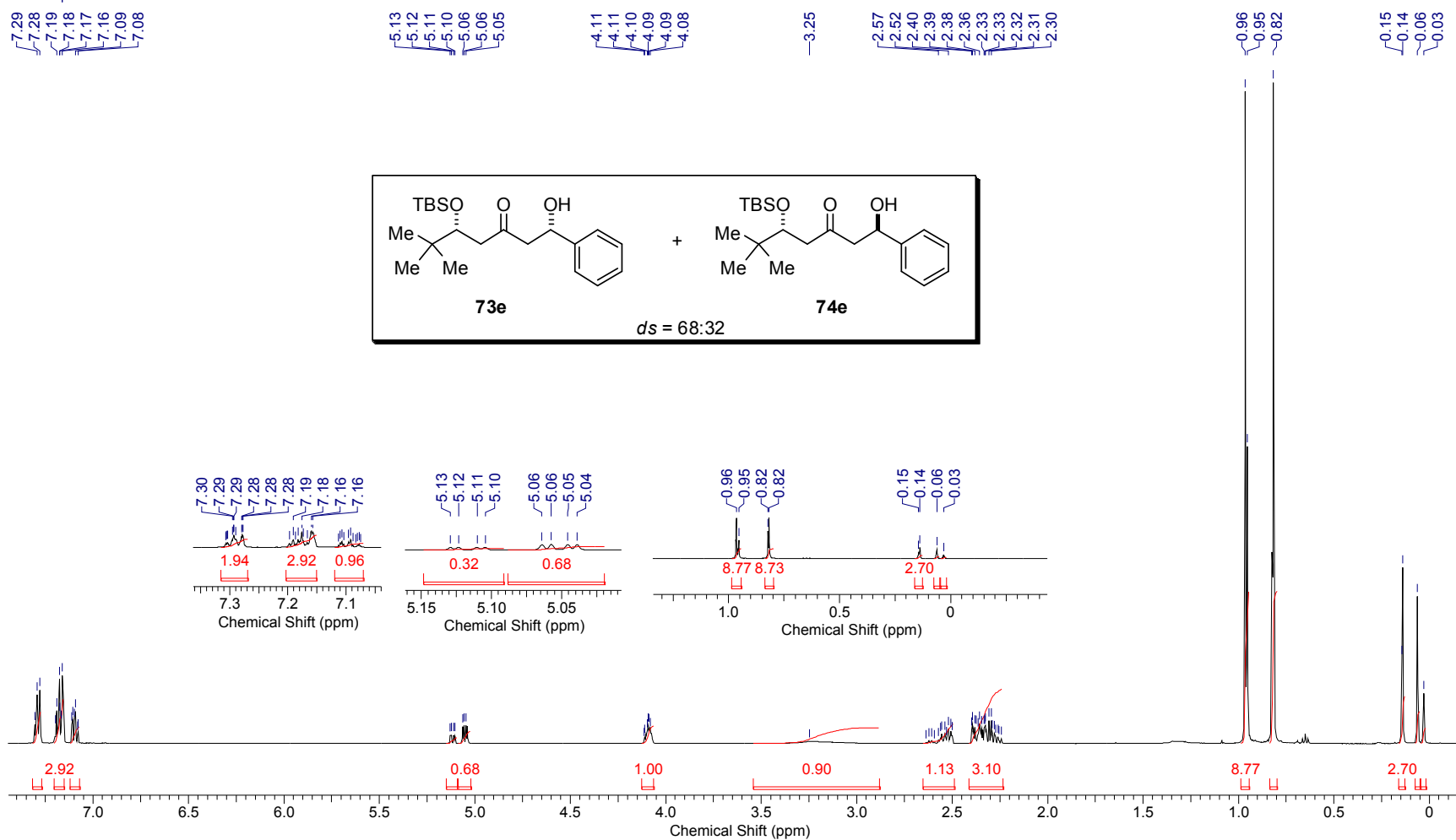
280510 EJR 11P (0.034) Is (1.00,1.00) C₁₈H₃₆O₃SiNa TOF MS ES+ 7.46e12



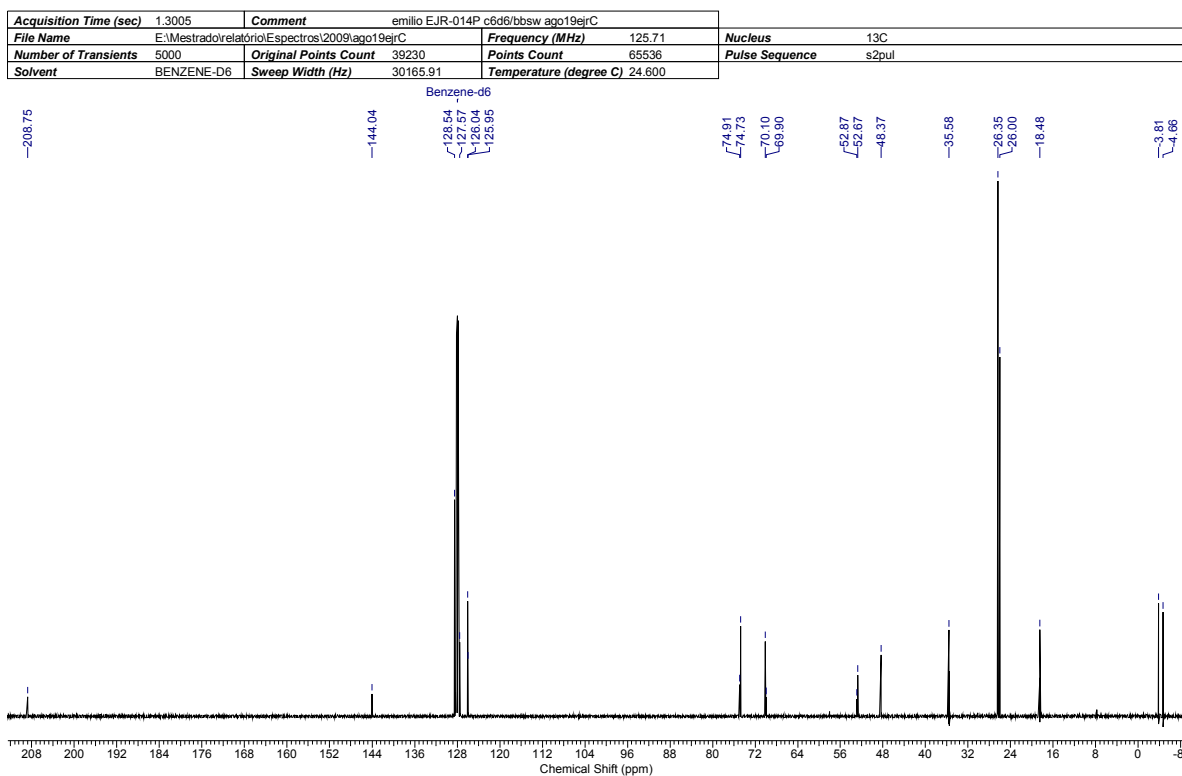
Anexo 67: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **73d** e **74d**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment		emilio EJR-014P c6d6/bbsw ago19ejrH			
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\ago19ejrH	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6
Temperature (degree C)	24.600					Sweep Width (Hz)	7998.40

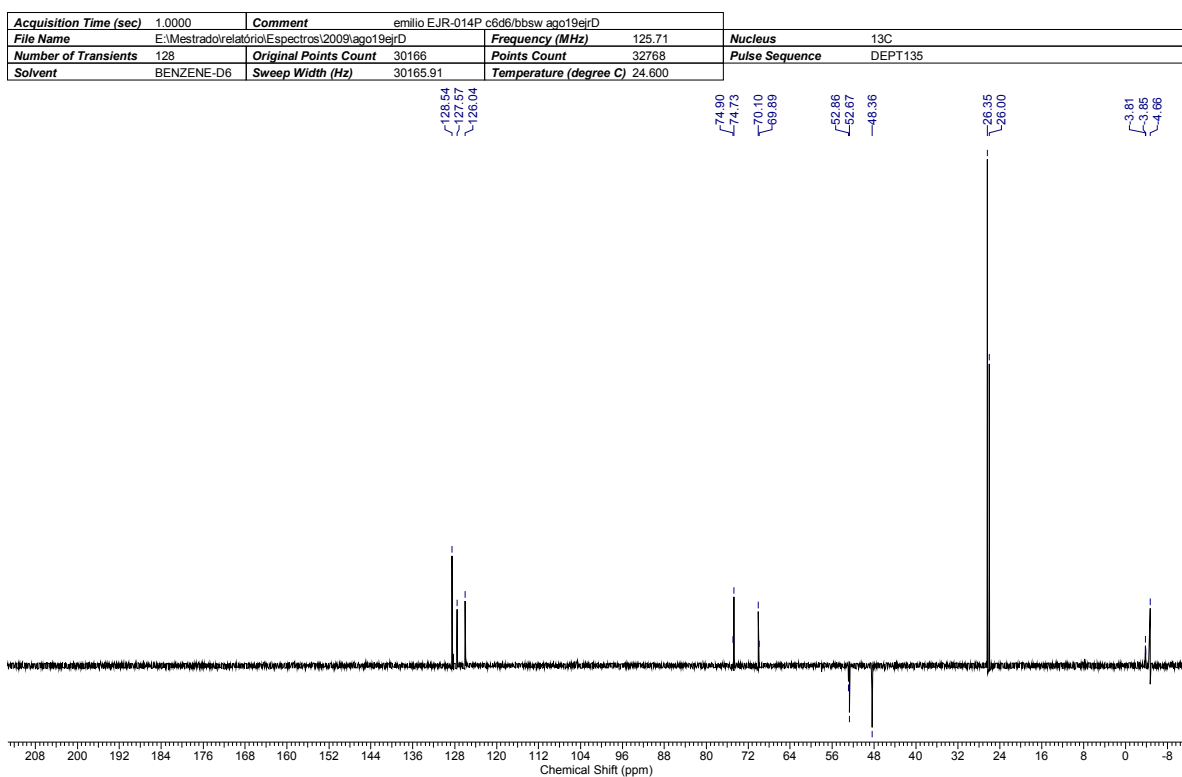
Benzene-d6



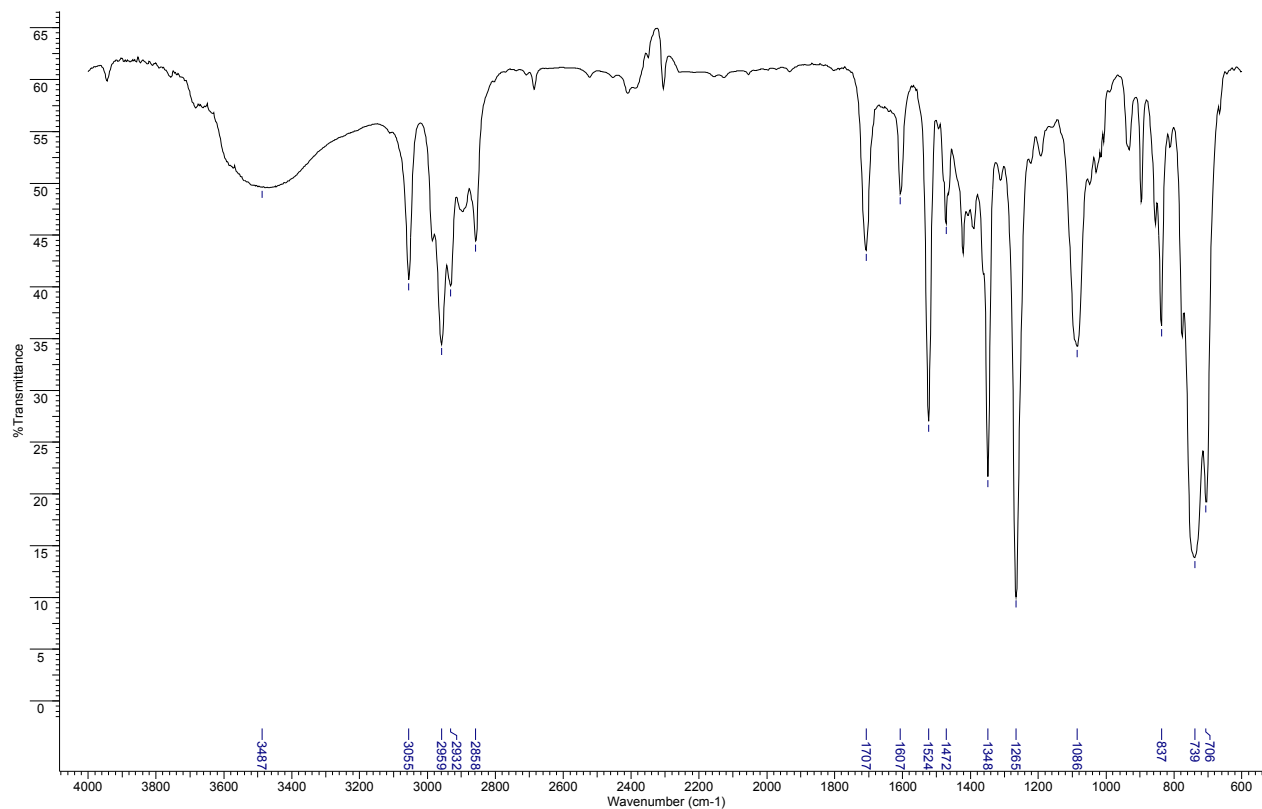
Anexo 68: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **73e** e **74e** (500 MHz, C_6D_6).



Anexo 69: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **73e** e **74e** (125 MHz, C_6D_6).



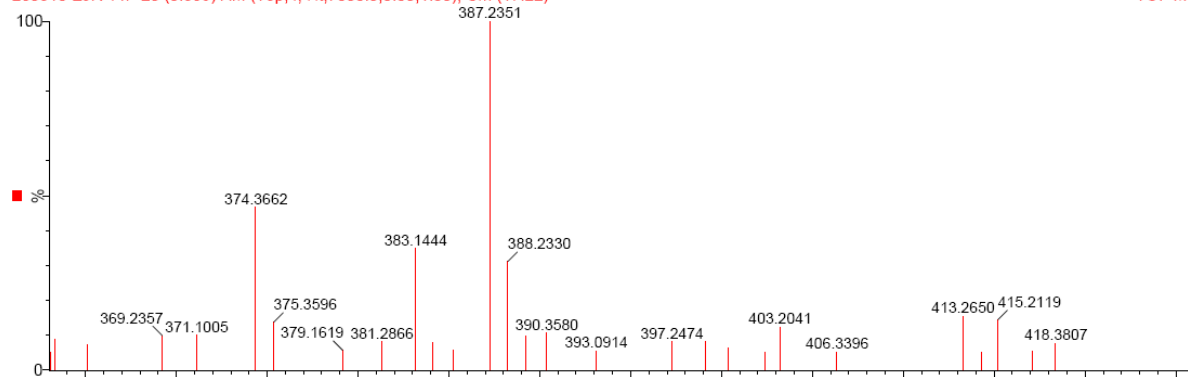
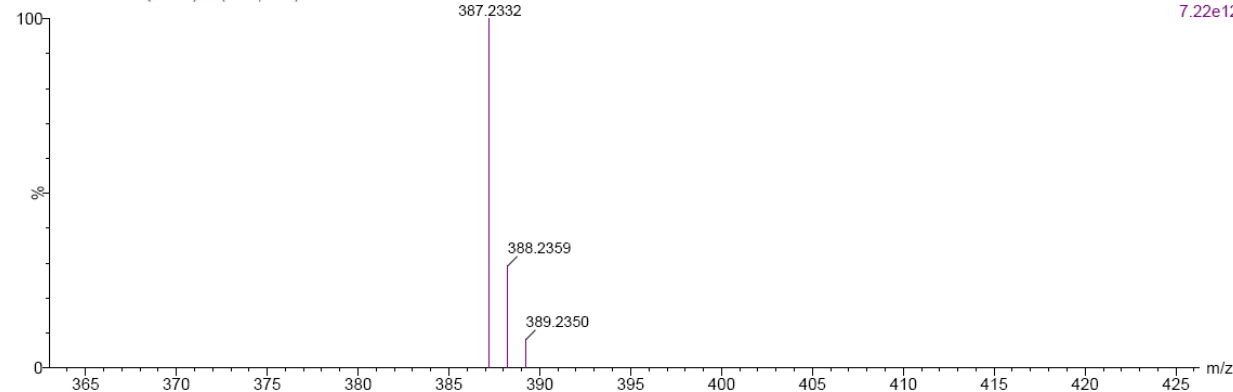
Anexo 70: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **73e** e **74e** (125 MHz, C_6D_6).



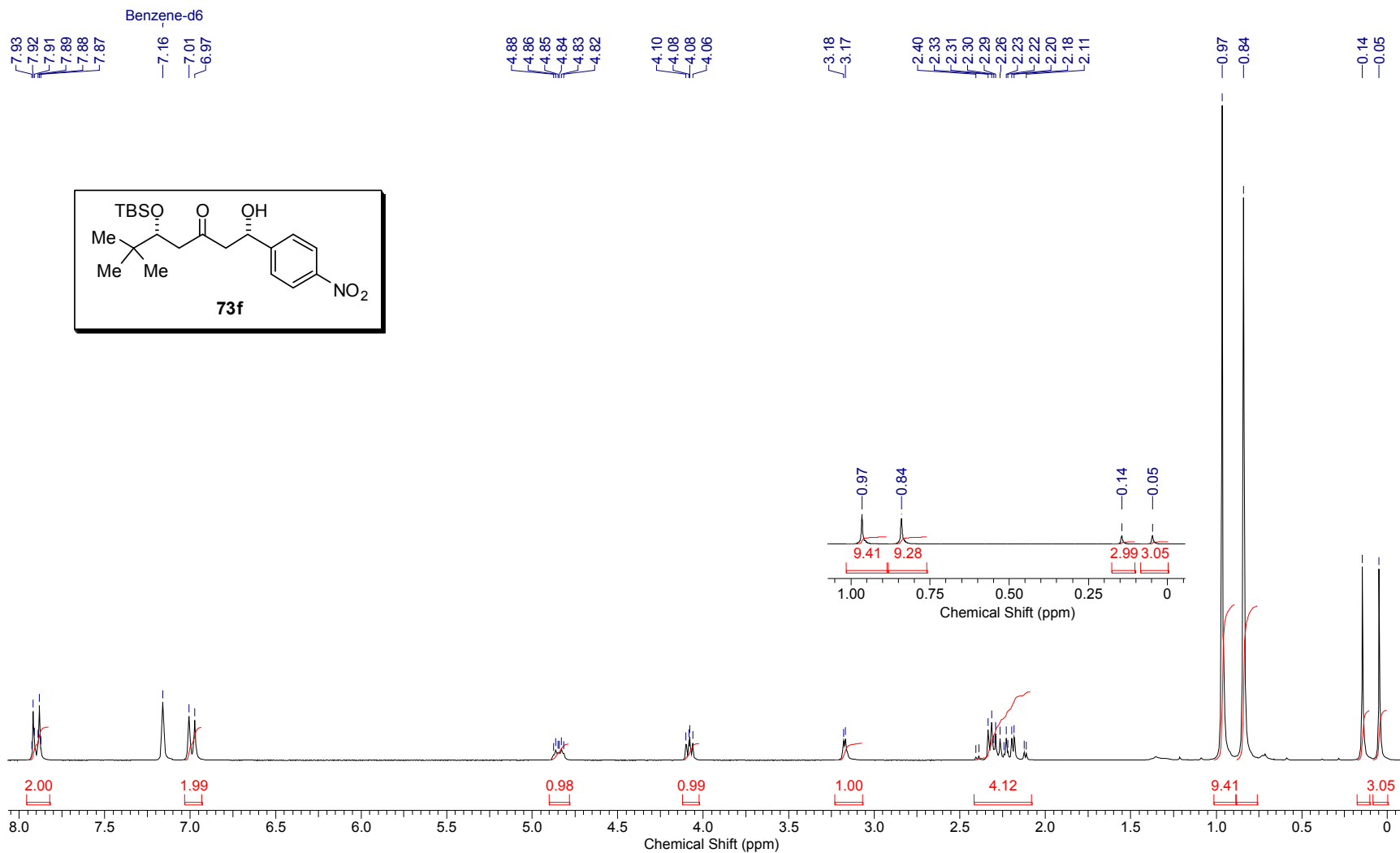
CAB078

28-May-2010

280510 EJR 14P 20 (0.359) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (17:22)

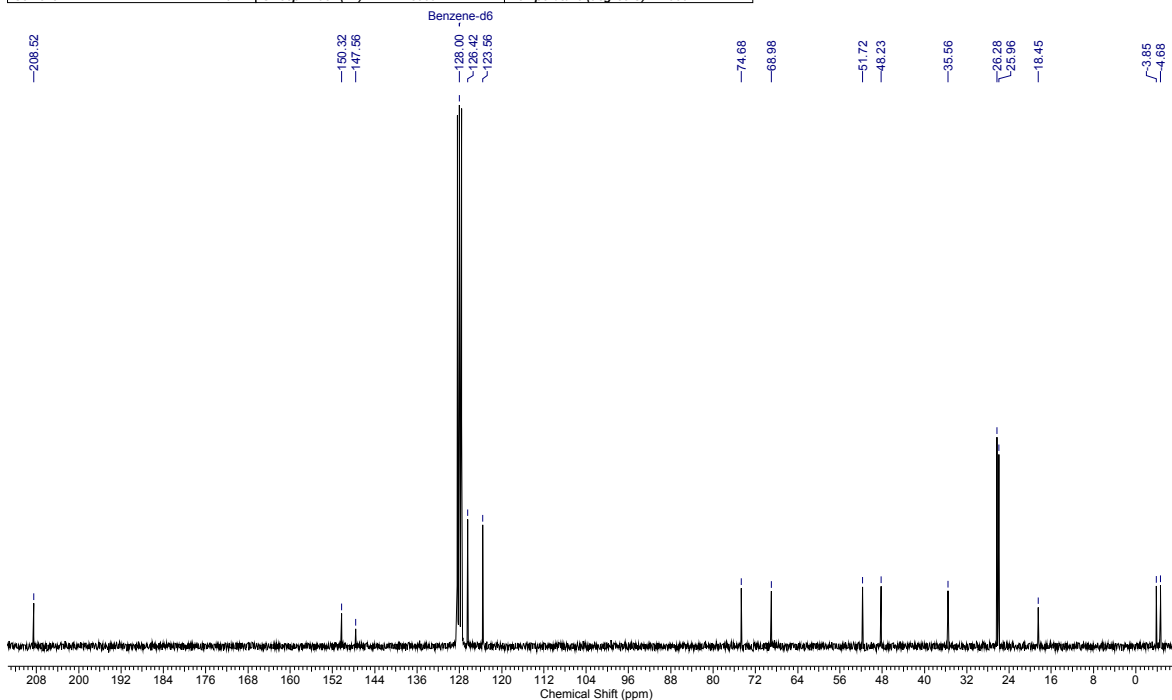
TOF MS ES+
1.56e3280510 EJR 14P (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₁H₃₆O₃SiNaTOF MS ES+
7.22e12Anexo 71: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **73e** e **74e**.

Acquisition Time (sec)	5.4657				File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\nov08ejrH_001001r			
Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6		Sweep Width (Hz)	2997.60	Temperature (degree C)		27.000



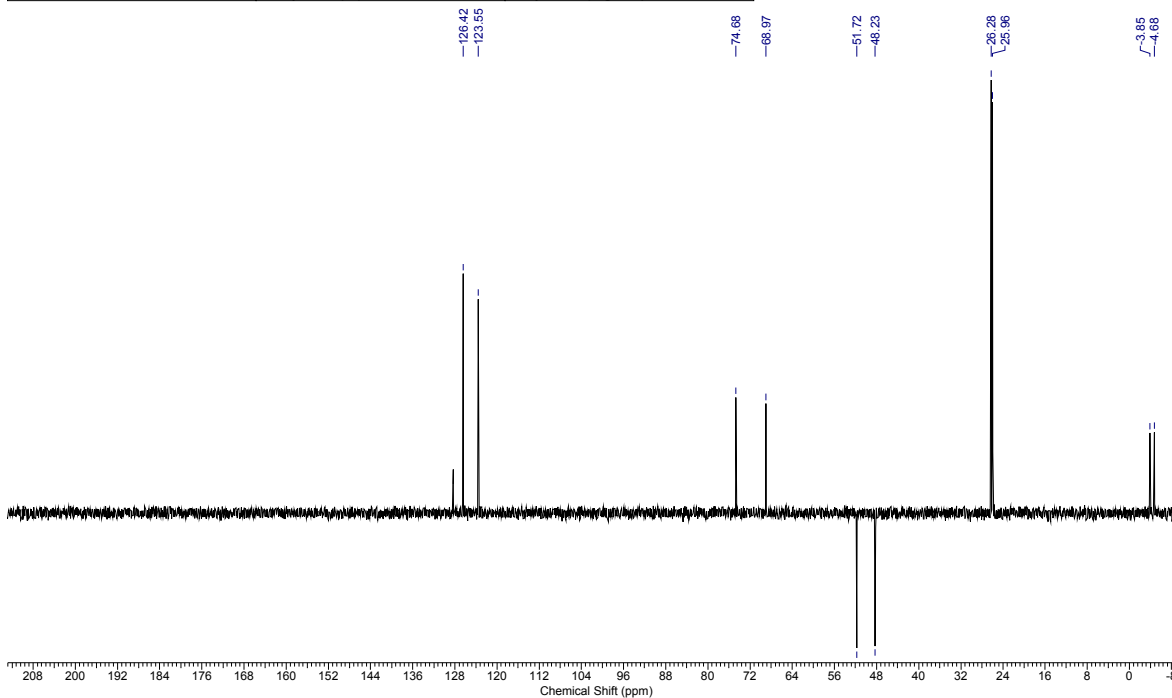
Anexo 72: Espectro de RMN de ¹H do composto **73f** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment		Emilio EJR-010PA C6D6 250MHz nov08jrC	
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\nov08jrC_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	257	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

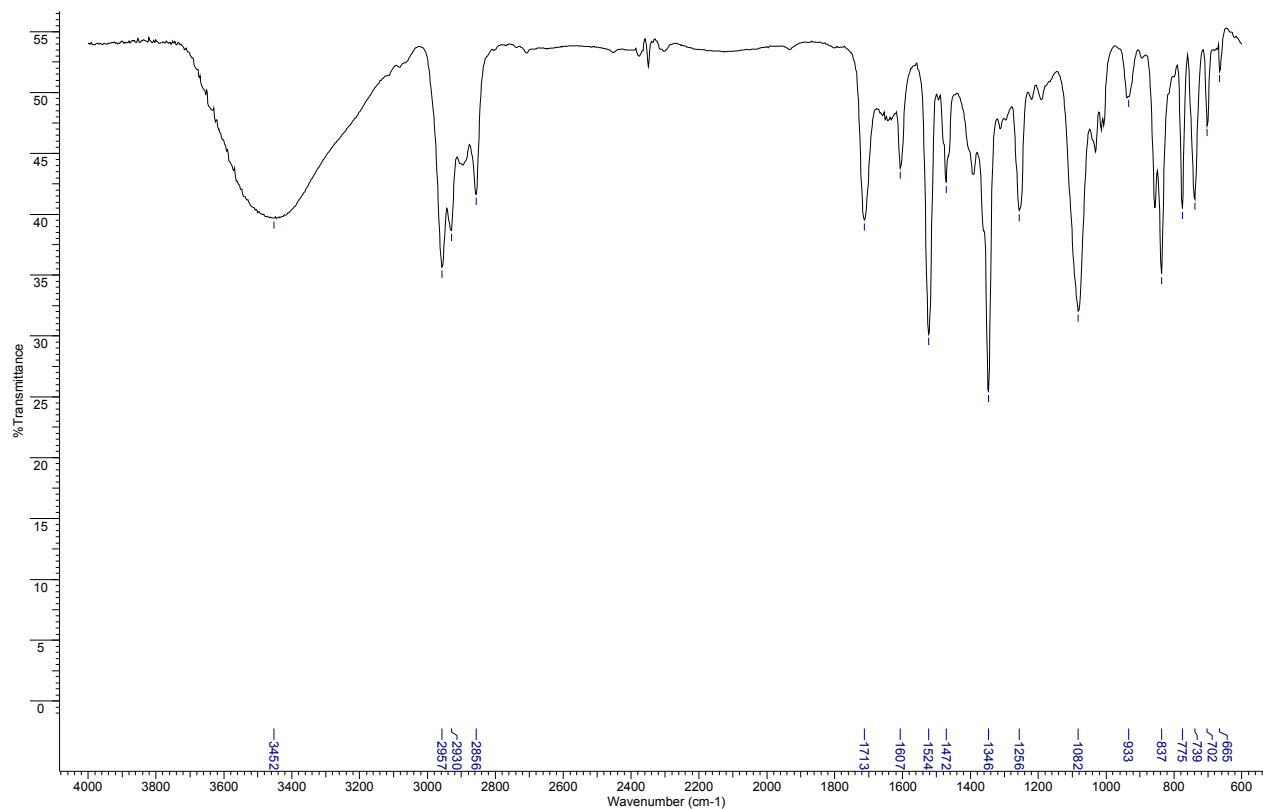


Anexo 73: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **73f** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-010PA C6D6 250MHz nov08jrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\nov08jrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	141	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	dept135



Anexo 74: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **73f** (62,5 MHz, C_6D_6).

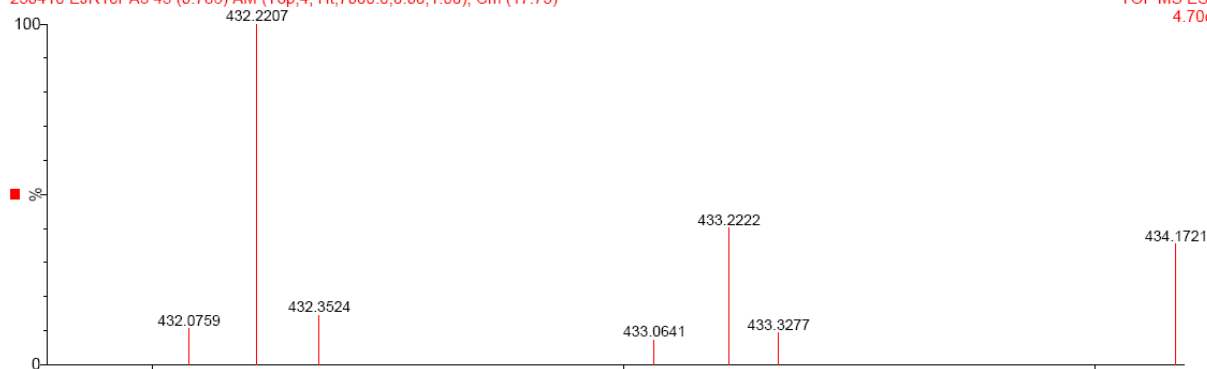


CAB078

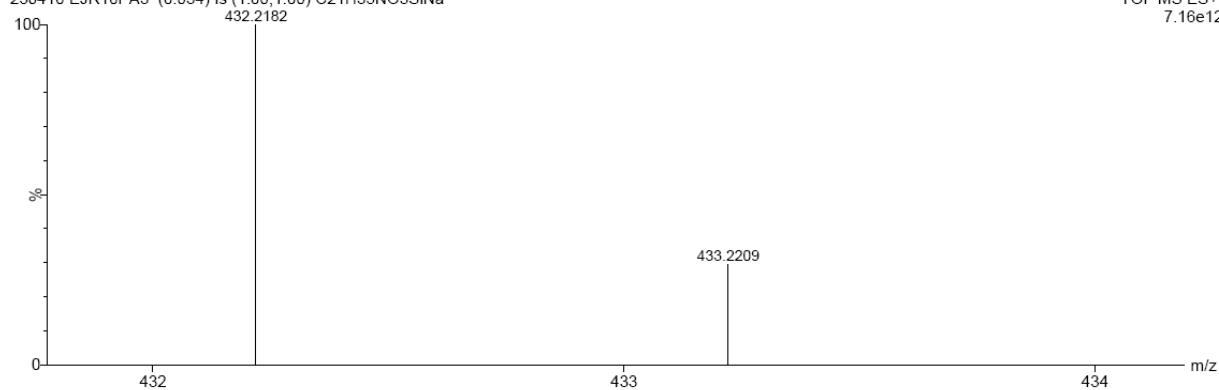
23-Apr-2010

TOF MS ES+
4.70e3

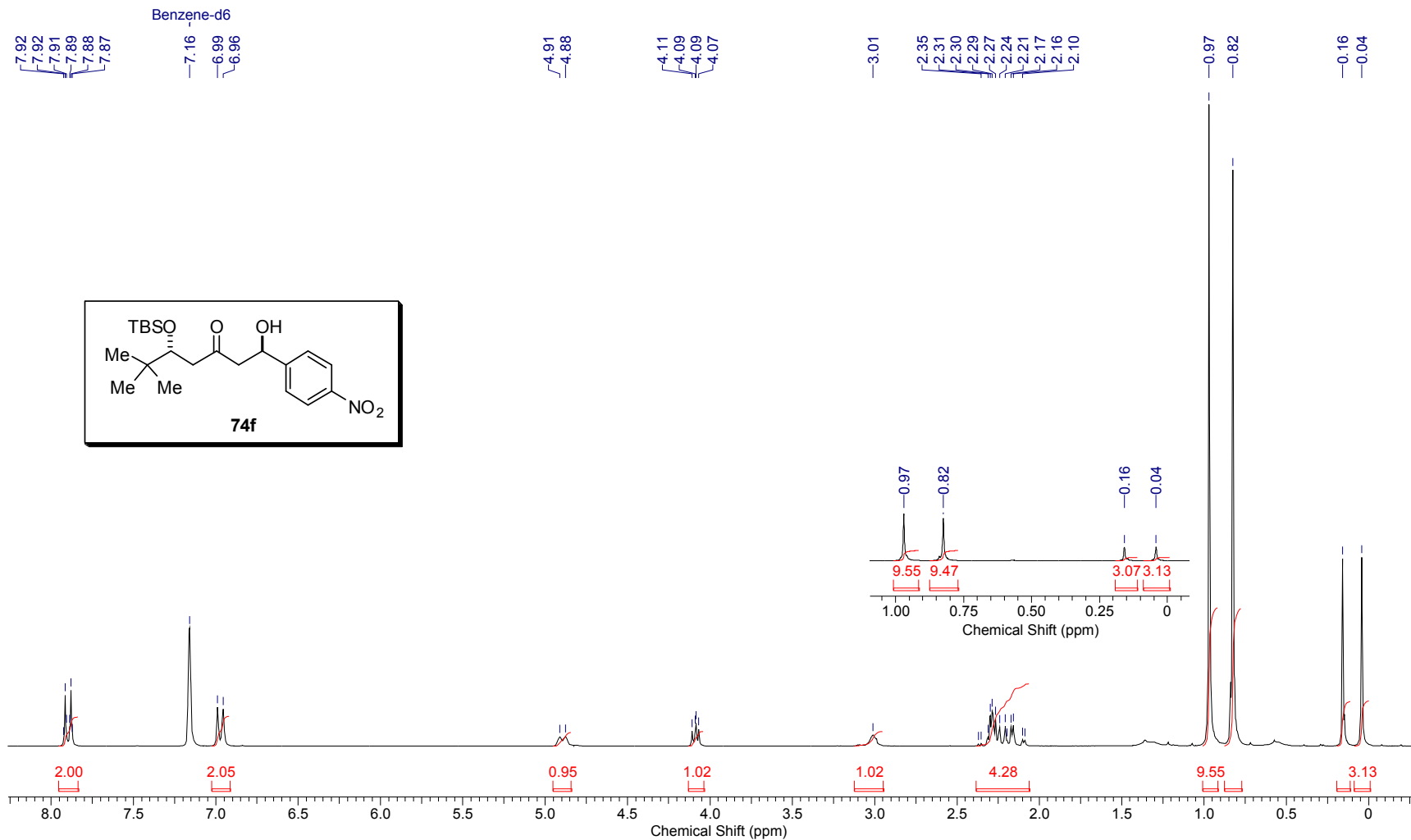
230410 EJR10PA3 45 (0.786) AM (Top, 4, Ht, 7000.0, 0.00, 1.00); Cm (17:73)



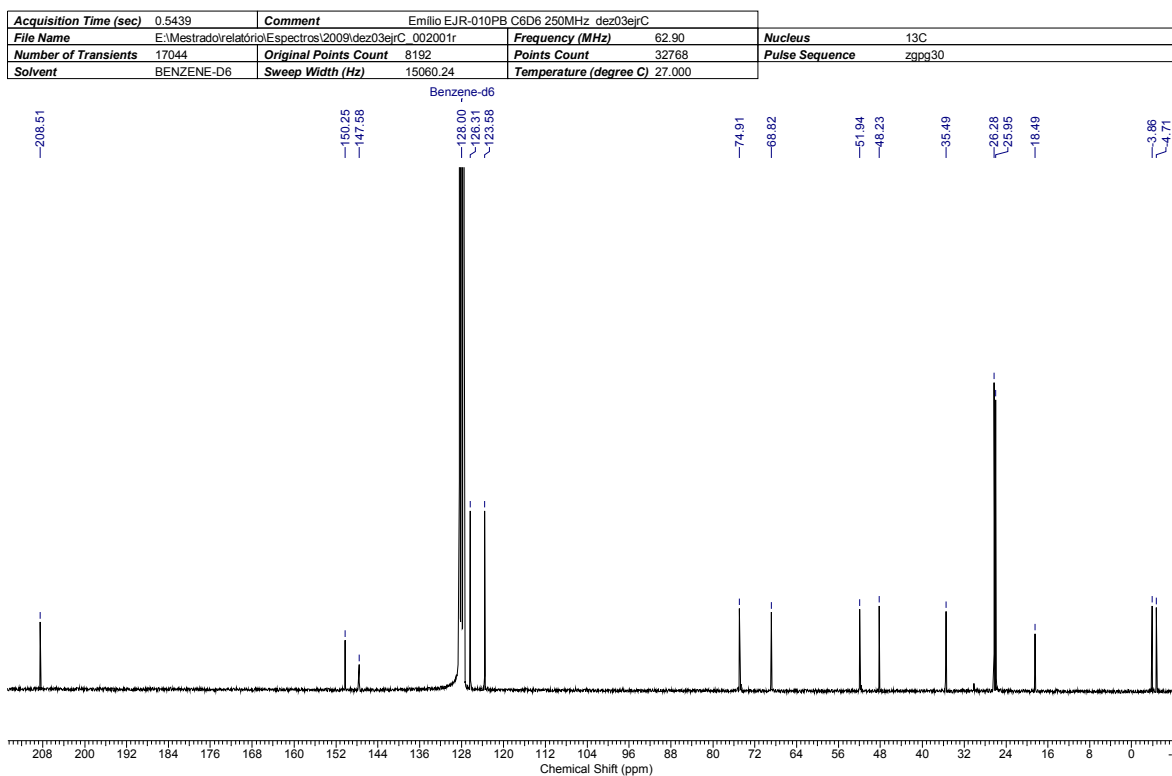
230410 EJR10PA3 (0.034) Is (1.00, 1.00) C21H35NO5SiNa

TOF MS ES+
7.16e12Anexo 75: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **73f**.

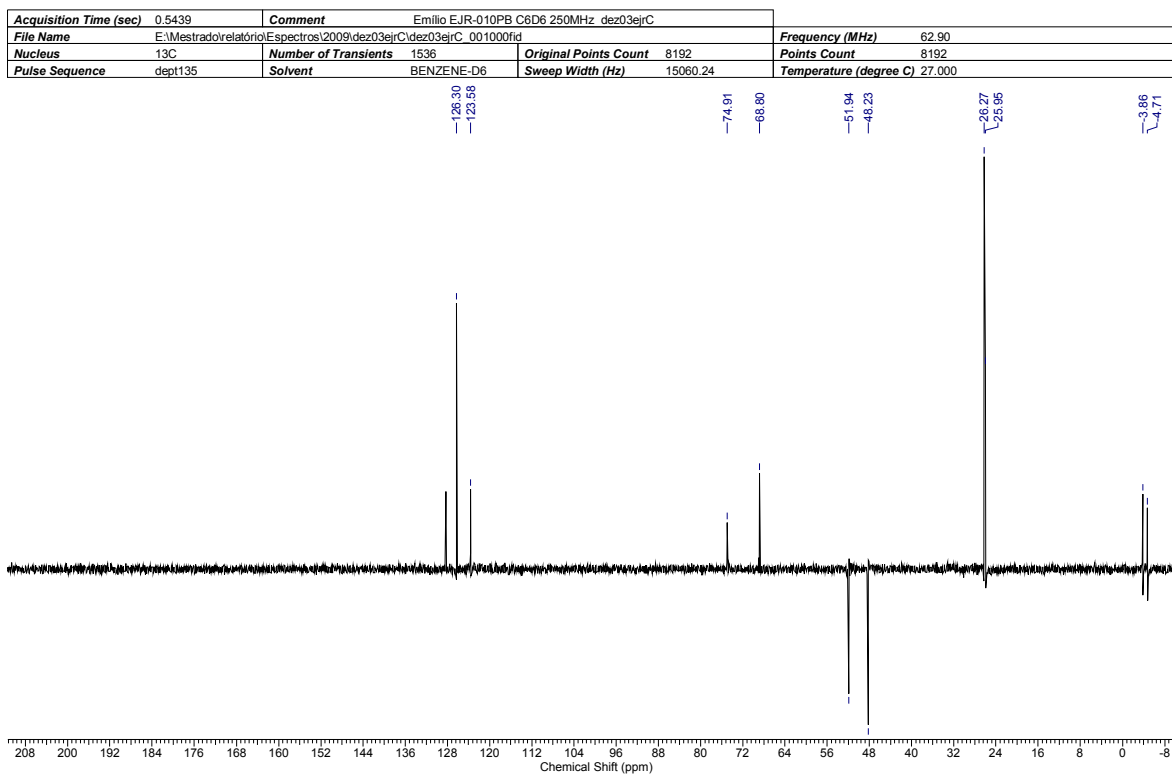
Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emílio EJR-010PB C6D6 250MHz dez03ejrH1		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\dez03ejrH1_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	¹ H
Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zg30



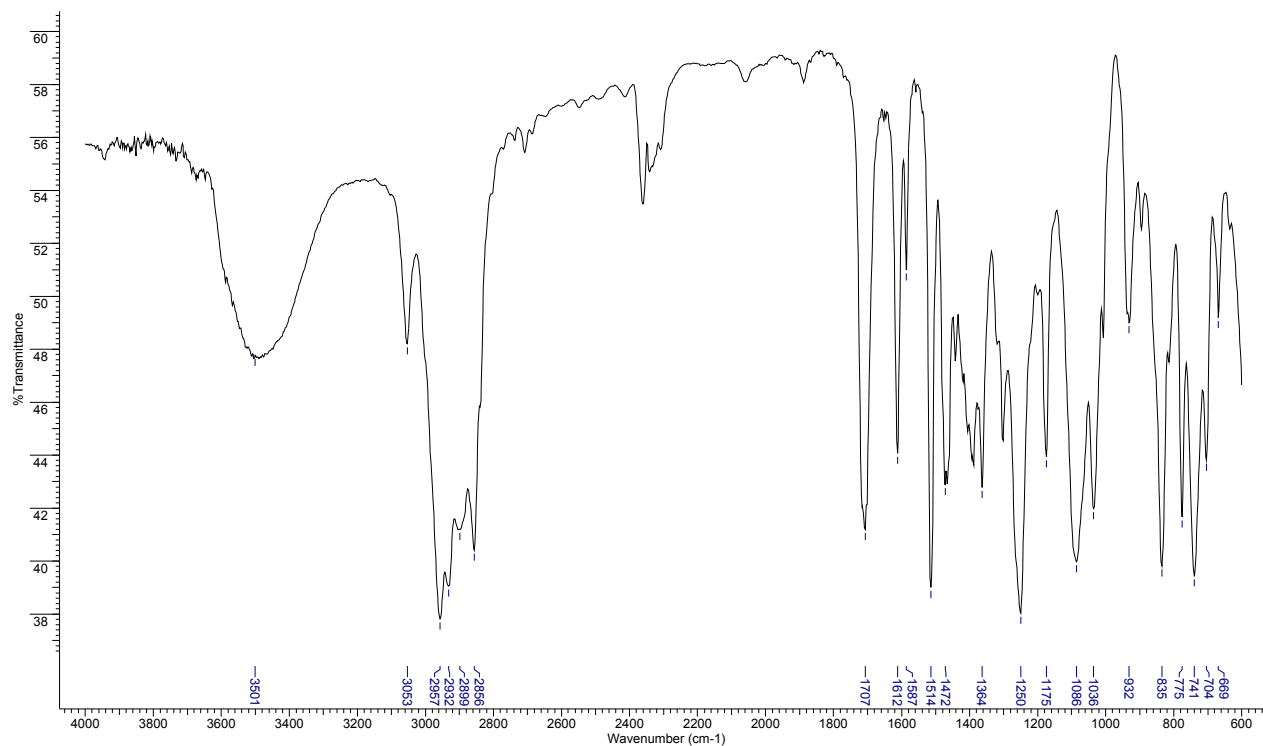
Anexo 76: Espectro de RMN de ¹H do composto **74f** (250 MHz, C₆D₆).



Anexo 77: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **74f** (62,5 MHz, C_6D_6).

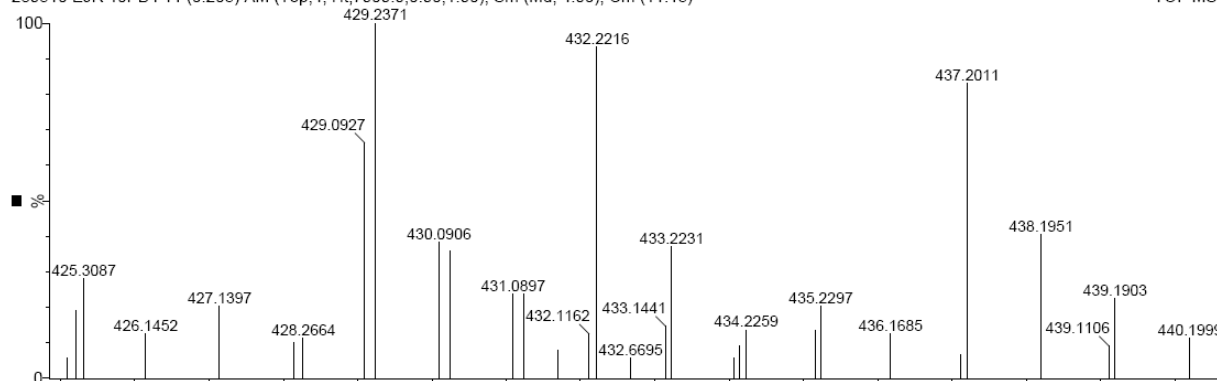


Anexo 78: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **74f** (62,5 MHz, C_6D_6).



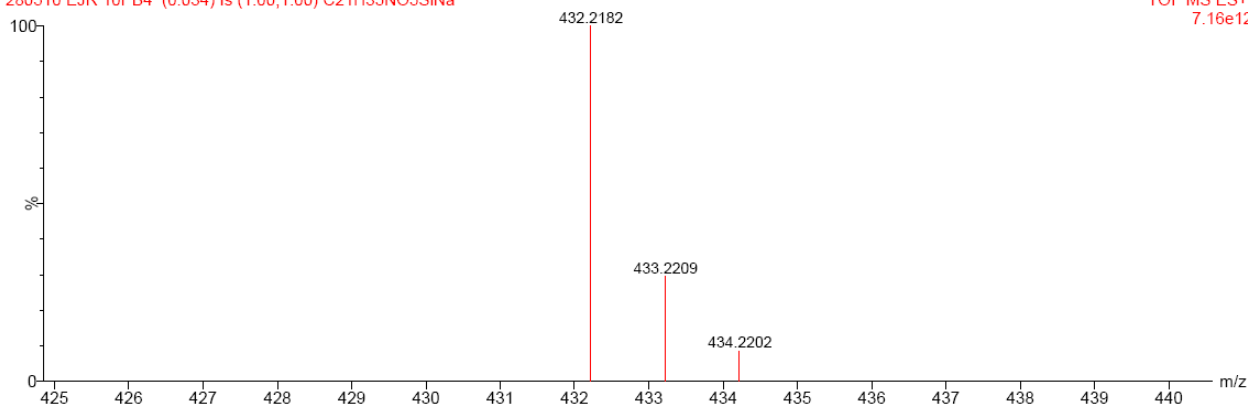
CAB078
280510 EJR 10PB4 11 (0.205) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 4.00); Cm (11:15)

28-May-2010
TOF MS ES+
89



280510 EJR 10PB4 (0.034) Is (1.00,1.00) C21H35NO5SiNa

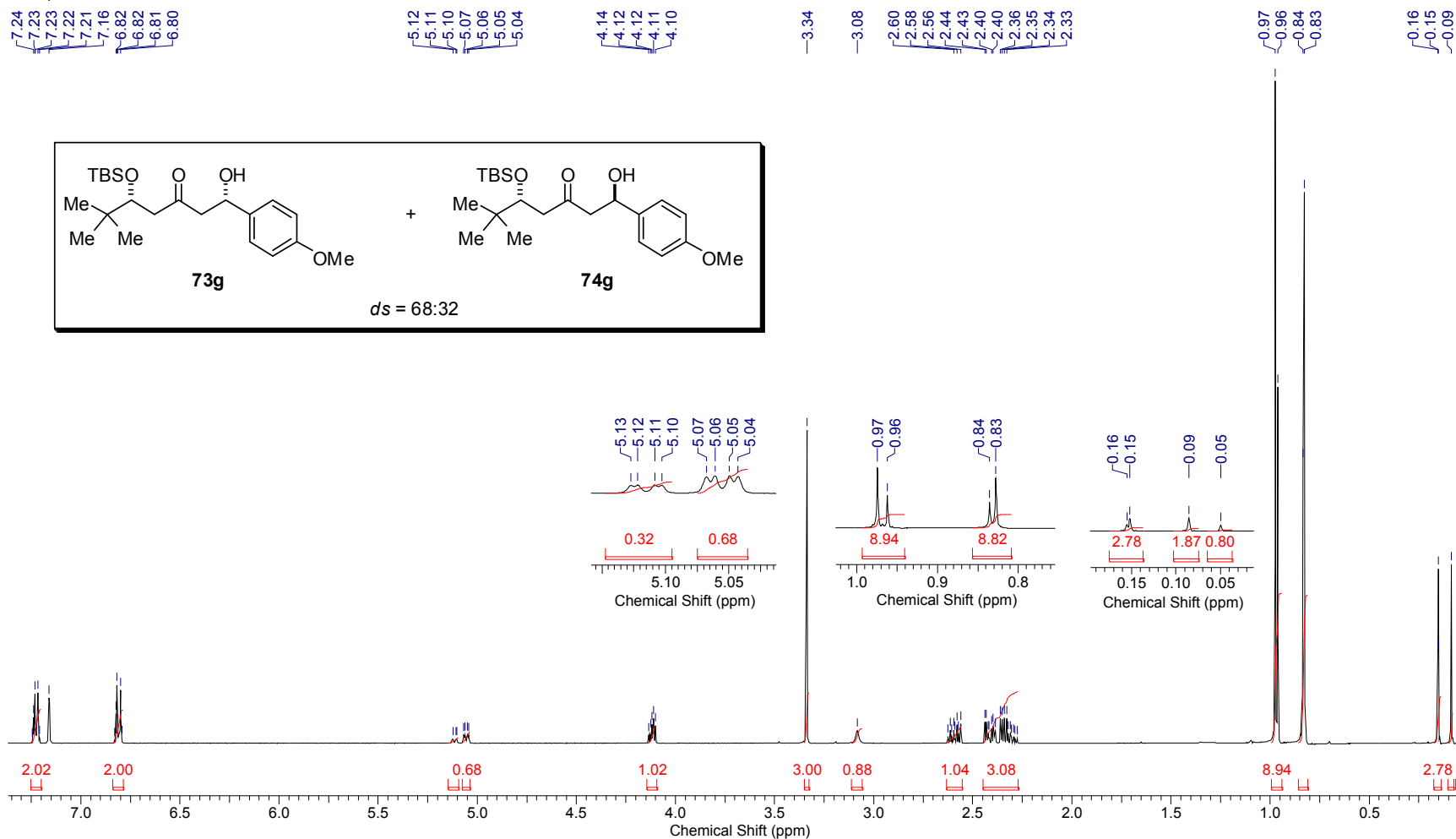
TOF MS ES+
7.16e12



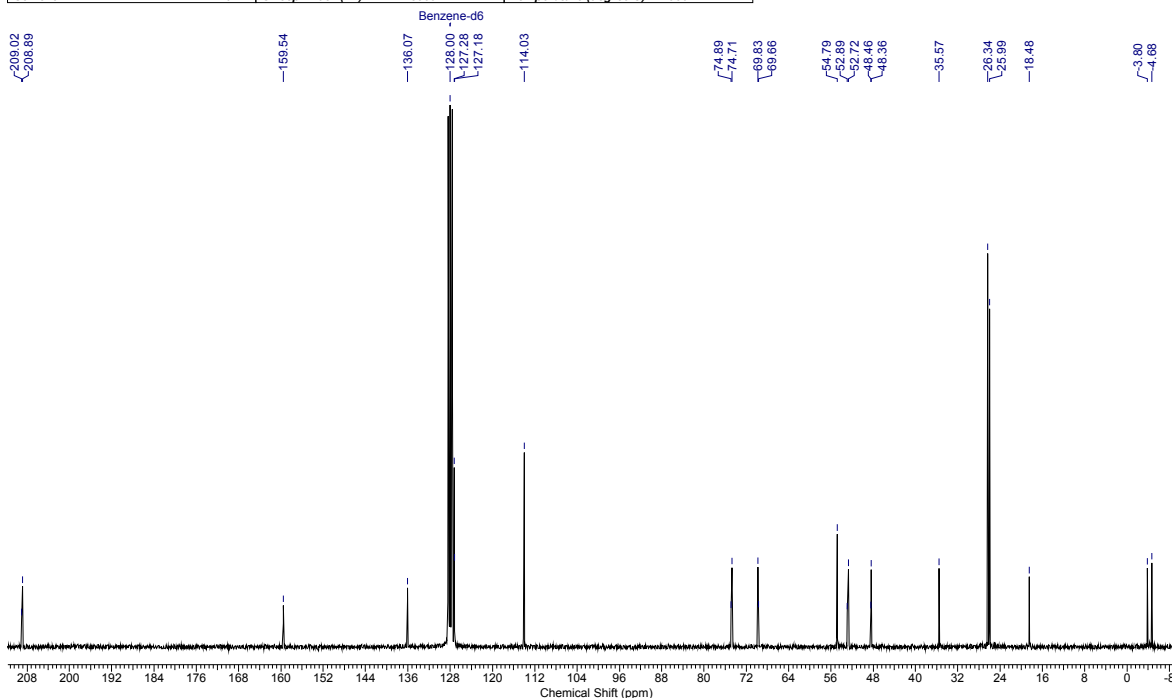
Anexo 79: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **74f**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment		Emilio EJR-015P c6d6/bbsw set28ejrH1			
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set28ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6
Temperature (degree C)	24.600	Sweep Width (Hz) 7998.40					

Benzene-d6

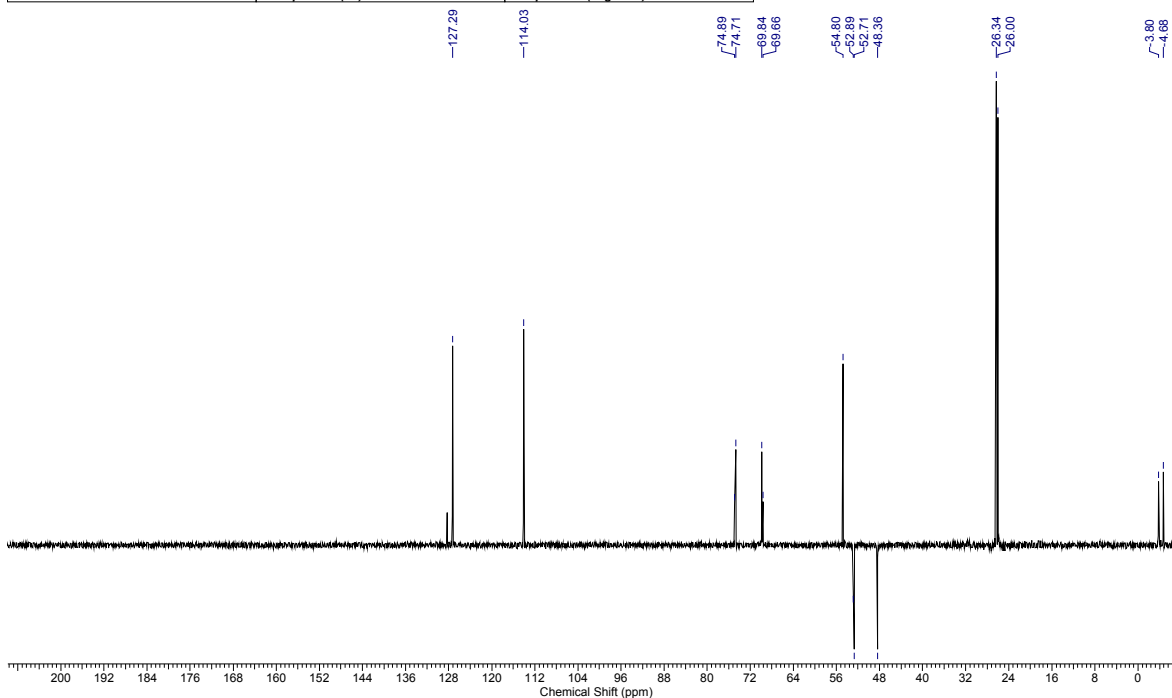
Anexo 80: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **73g** e **74g** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio "EJR-015P" C6D6/250MHz set23ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set23ejrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	770	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

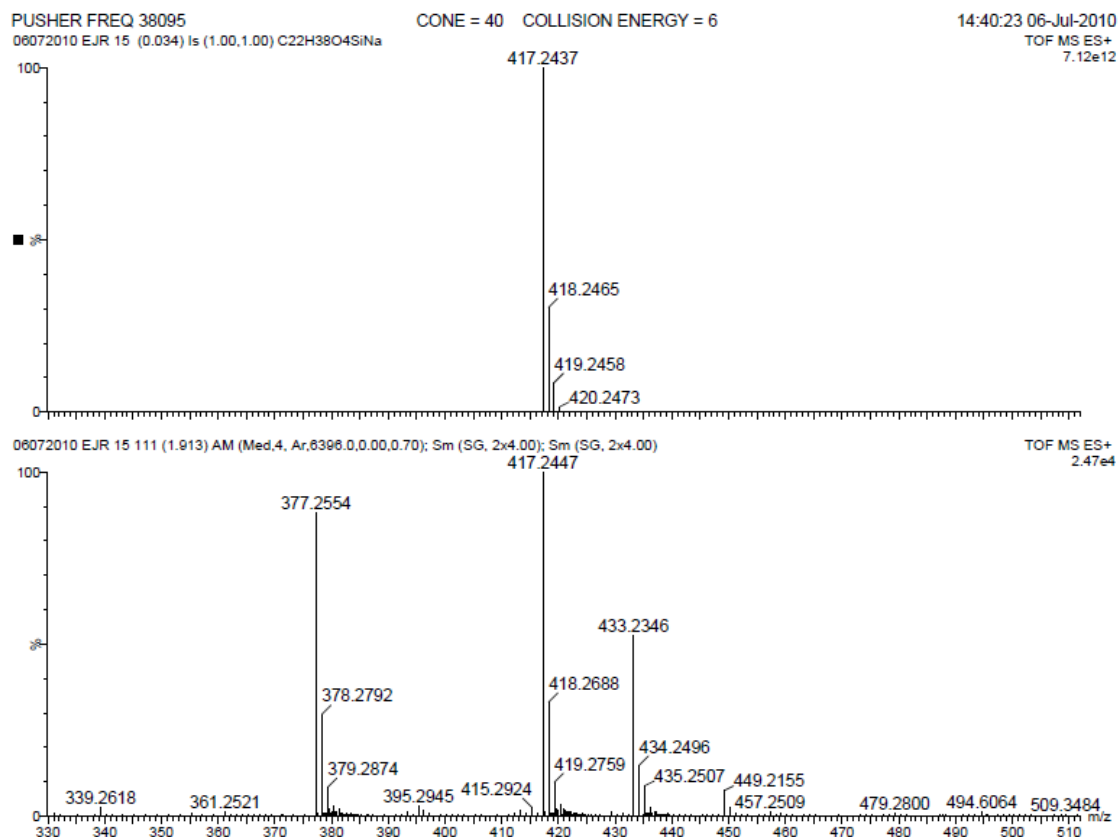
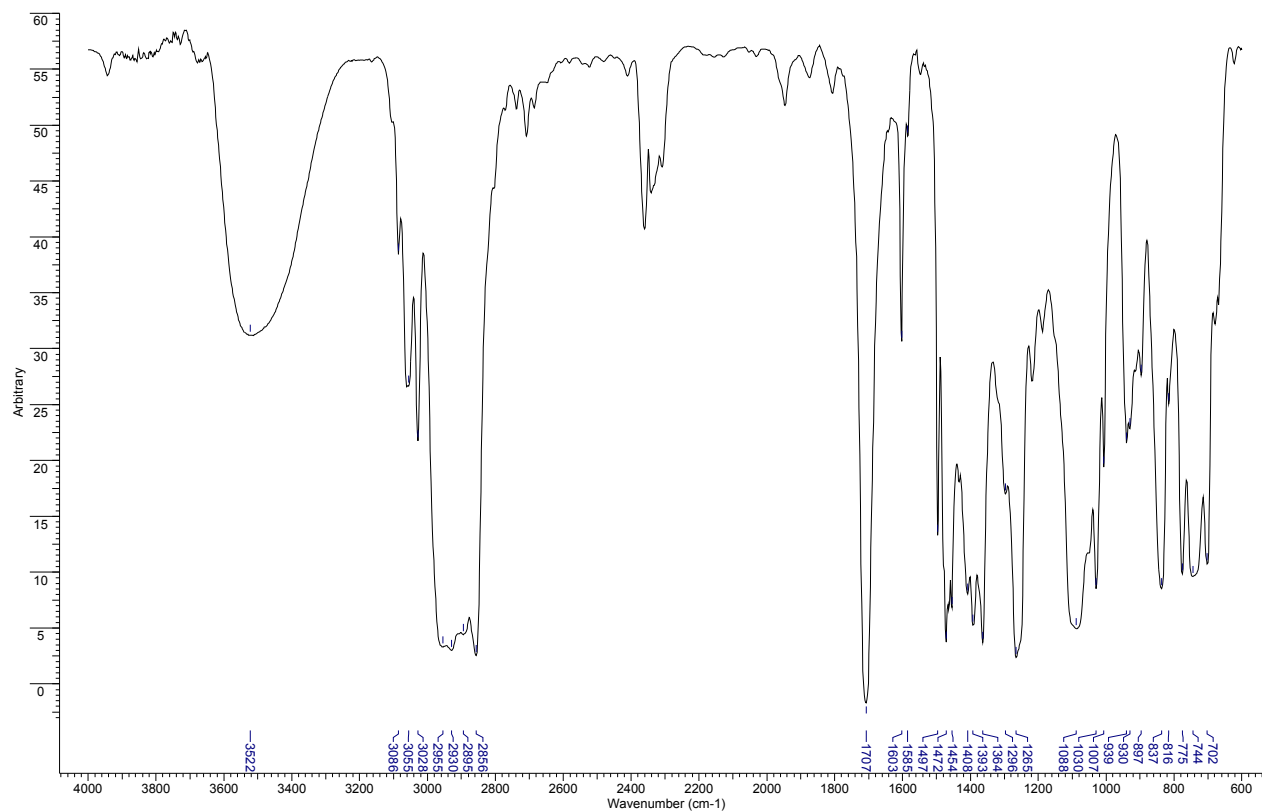


Anexo 81: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **73g** e **74g** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			Emilio "EJR-015P" C6D6/250MHz set23ejrD
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set23ejrD_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	256	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	dept135

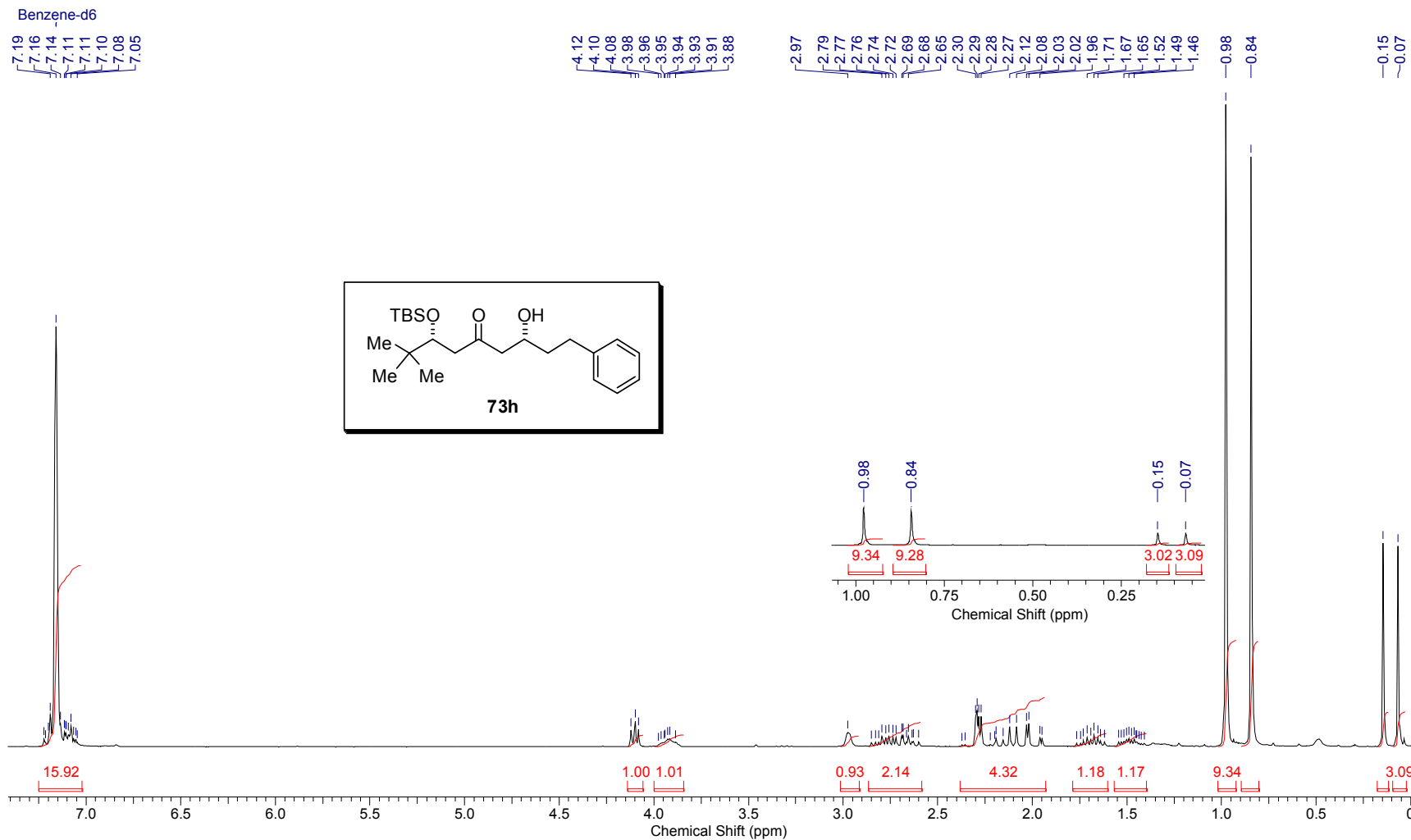


Anexo 82: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **73g** e **74g** (62,5 MHz, C_6D_6).



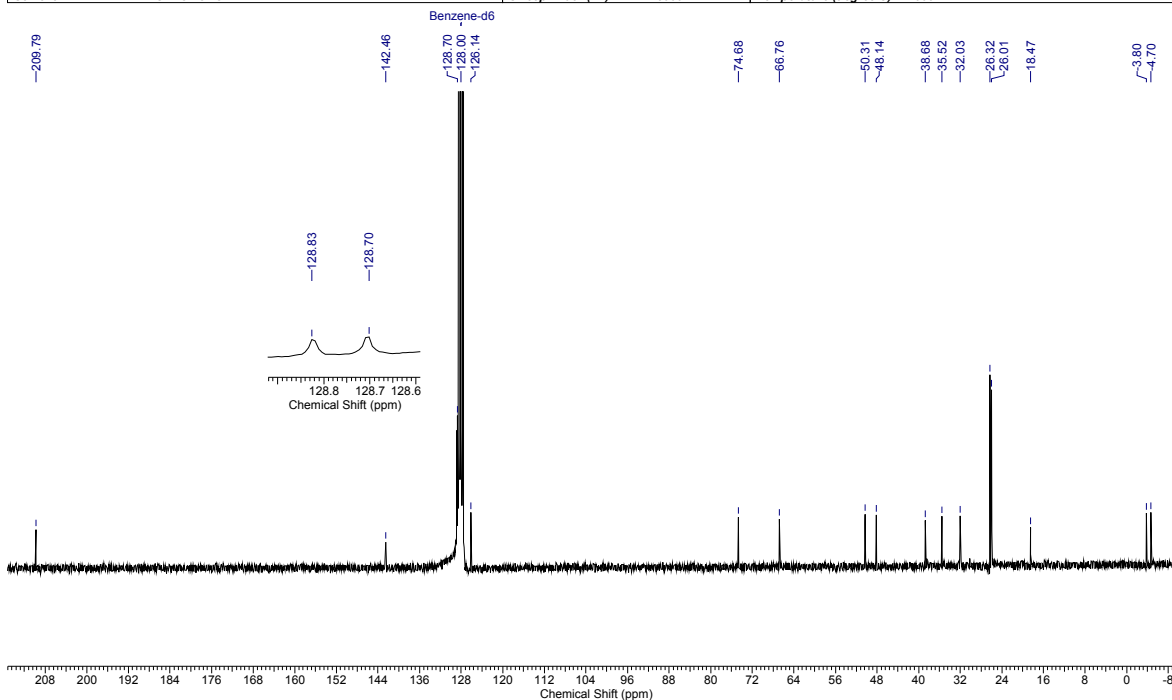
Anexo 83: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **73g** e **74g**.

Acquisition Time (sec)	5.9376	Comment	emilio ejr-027PA C6D6 ago13ejrH		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\ago13ejrH_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	2759.38	Pulse Sequence	zg30
		Temperature (degree C)	27.000		



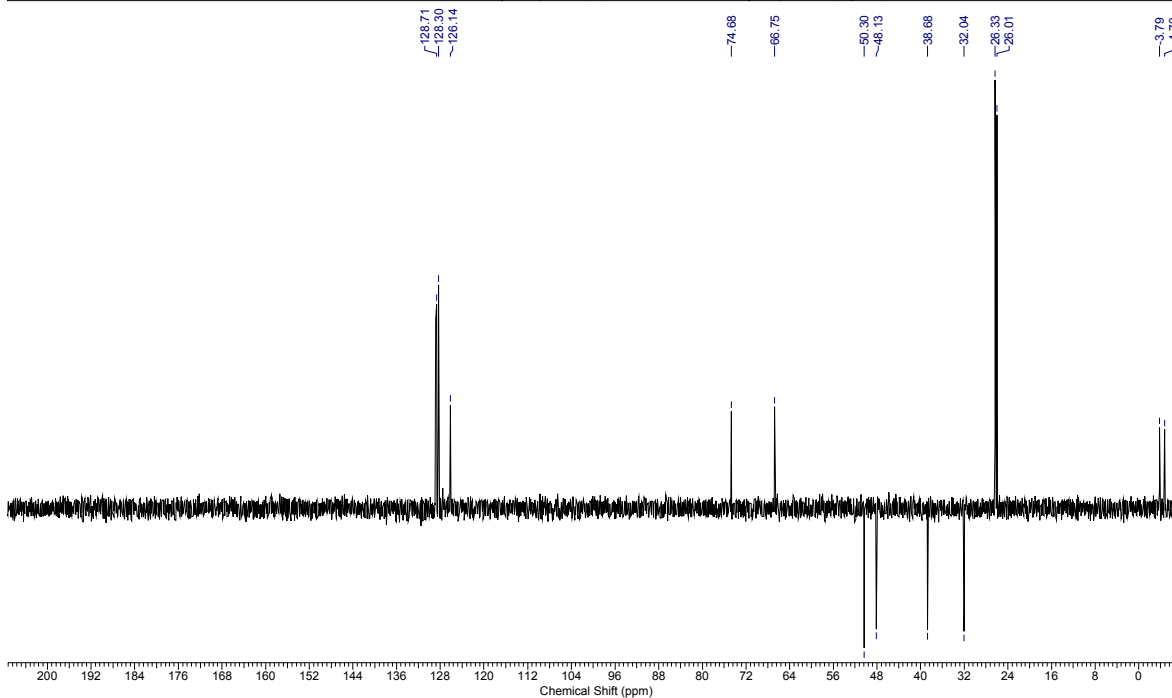
Anexo 84: Espectro de RMN de ¹H do composto **73h** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio EJR-027PA C6D6 ago14ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\ago14ejrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	2378	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24	Pulse Sequence	zgpg30
				Temperature (degree C)	27.000

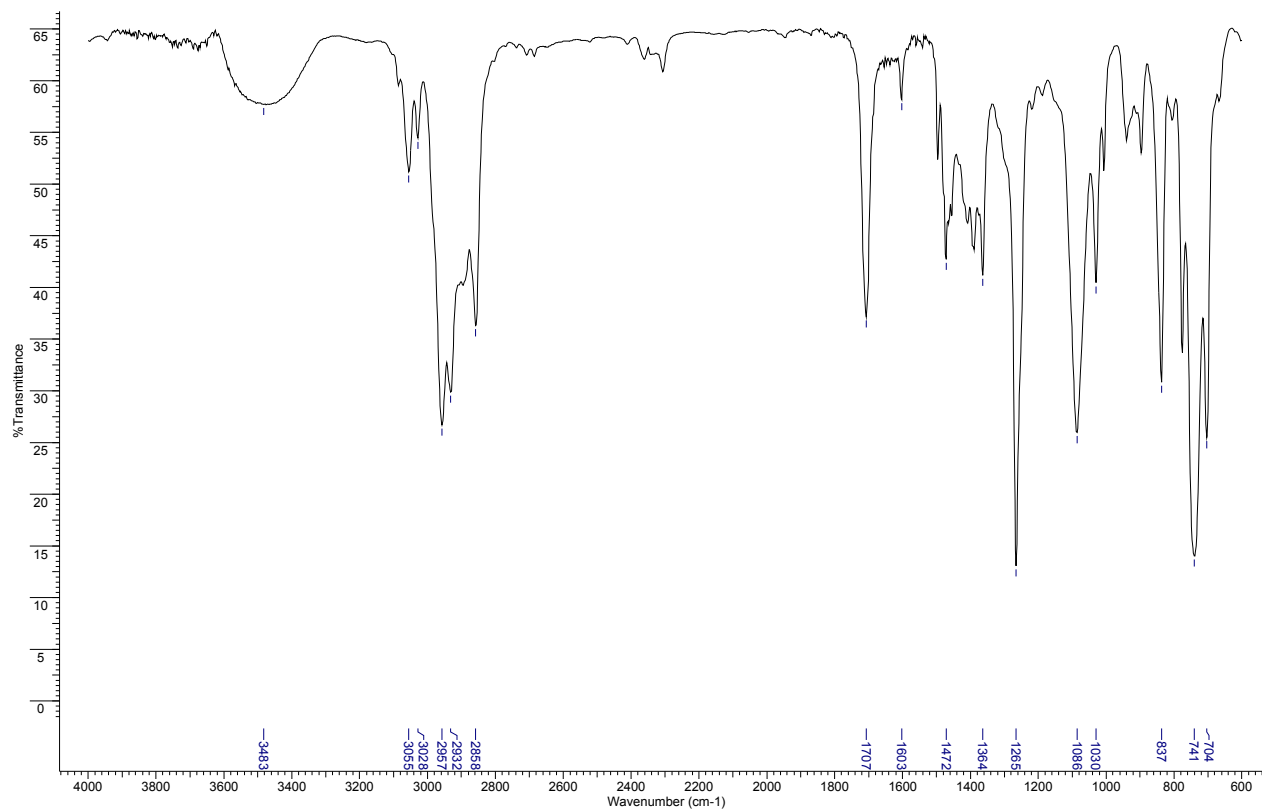


Anexo 85: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **73h** (62,5 MHz, C_6D_6).

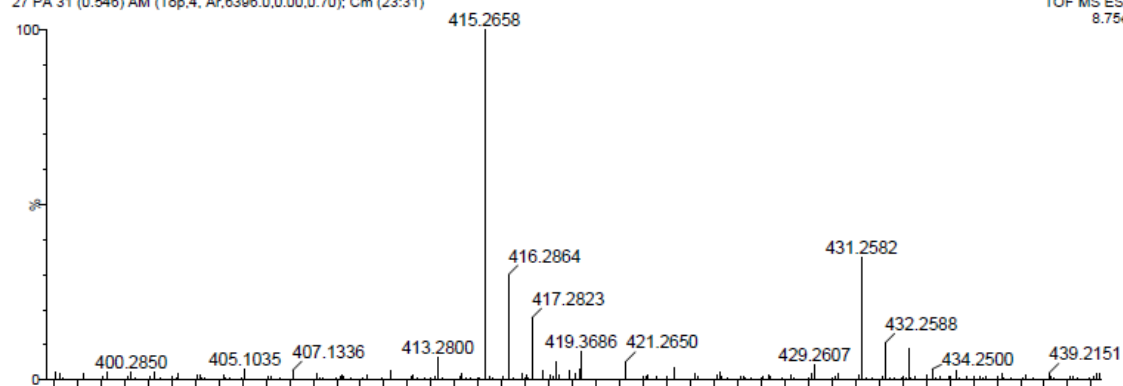
Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	Emilio EJR-027PA C6D6 ago14ejrD		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\ago14ejrD_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	640	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	15060.24	Pulse Sequence	dept135
				Temperature (degree C)	27.000



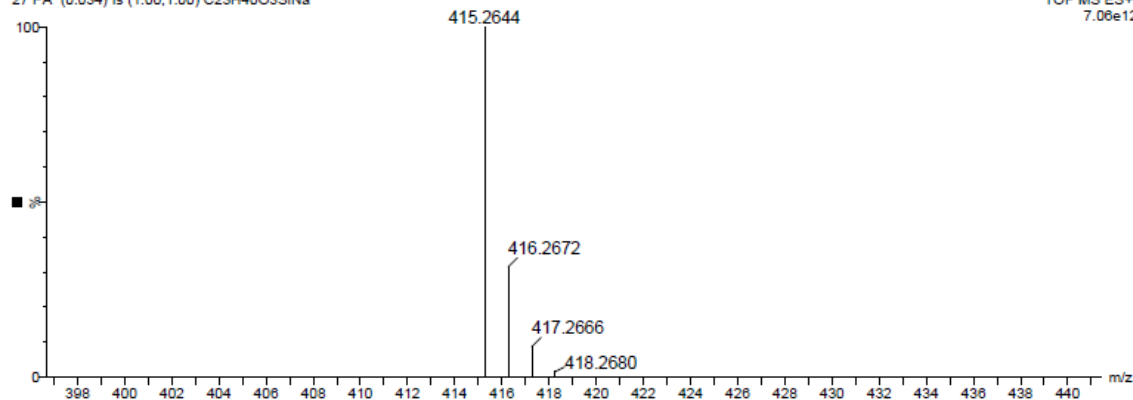
Anexo 86: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **73h** (62,5 MHz, C_6D_6).



PUSHER FREQ 38095 CONE = 40 COLLISION ENERGY = 6 10:43:57 08-Jul-2010
27 PA 31 (0.546) AM (Top.4, Ar,6396.0,0.00,0.70); Cm (23:31) TOF MS ES+ 8.75e4



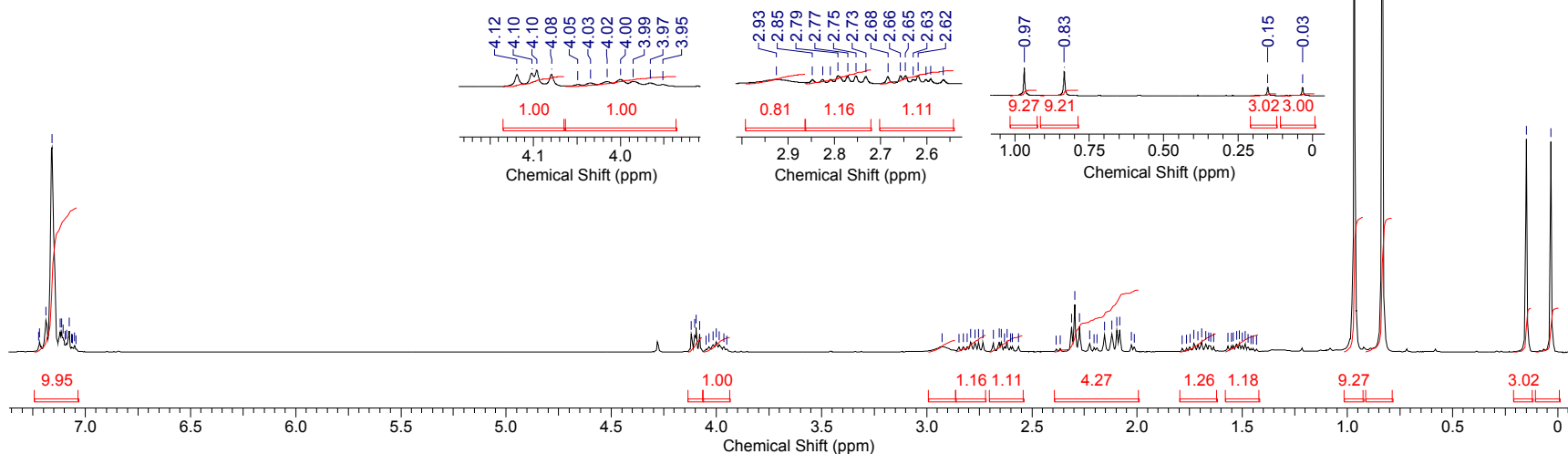
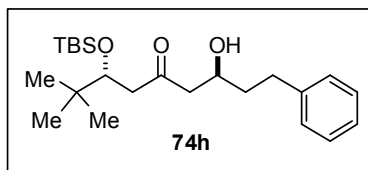
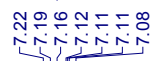
27 PA (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₃H₄₀O₃SiNa TOF MS ES+ 7.06e12

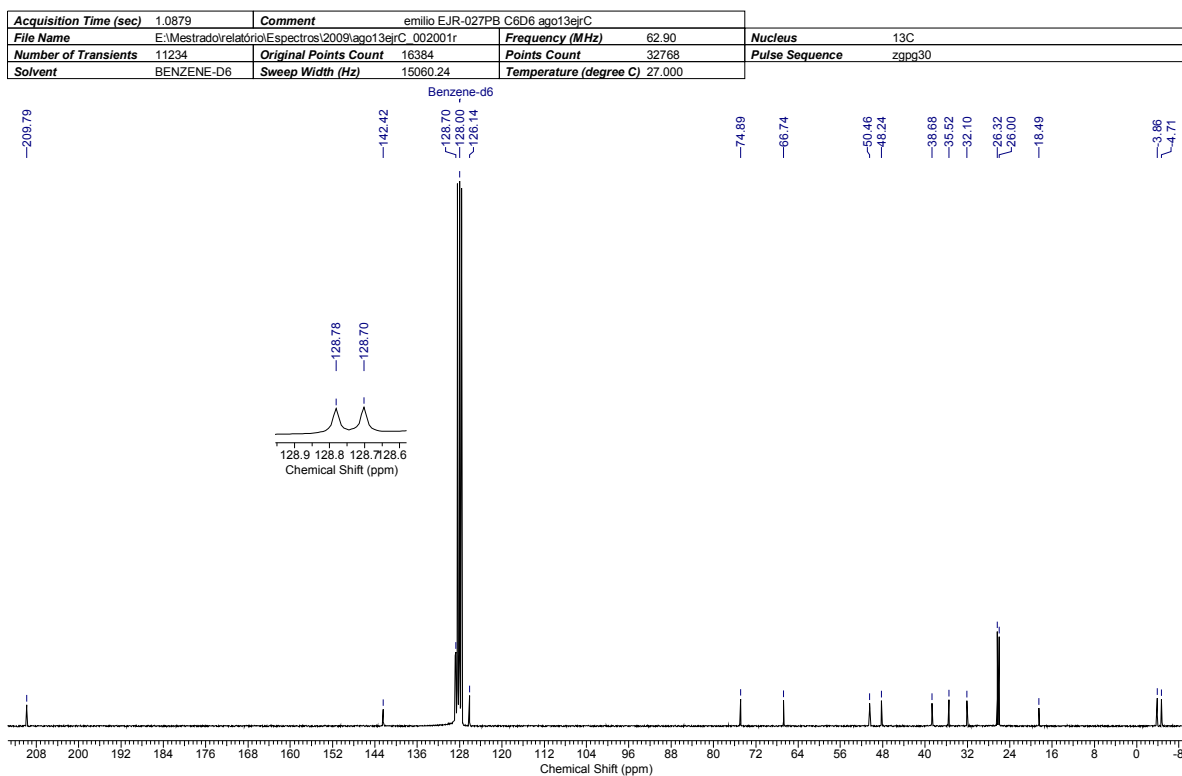


Anexo 87: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto 73h.

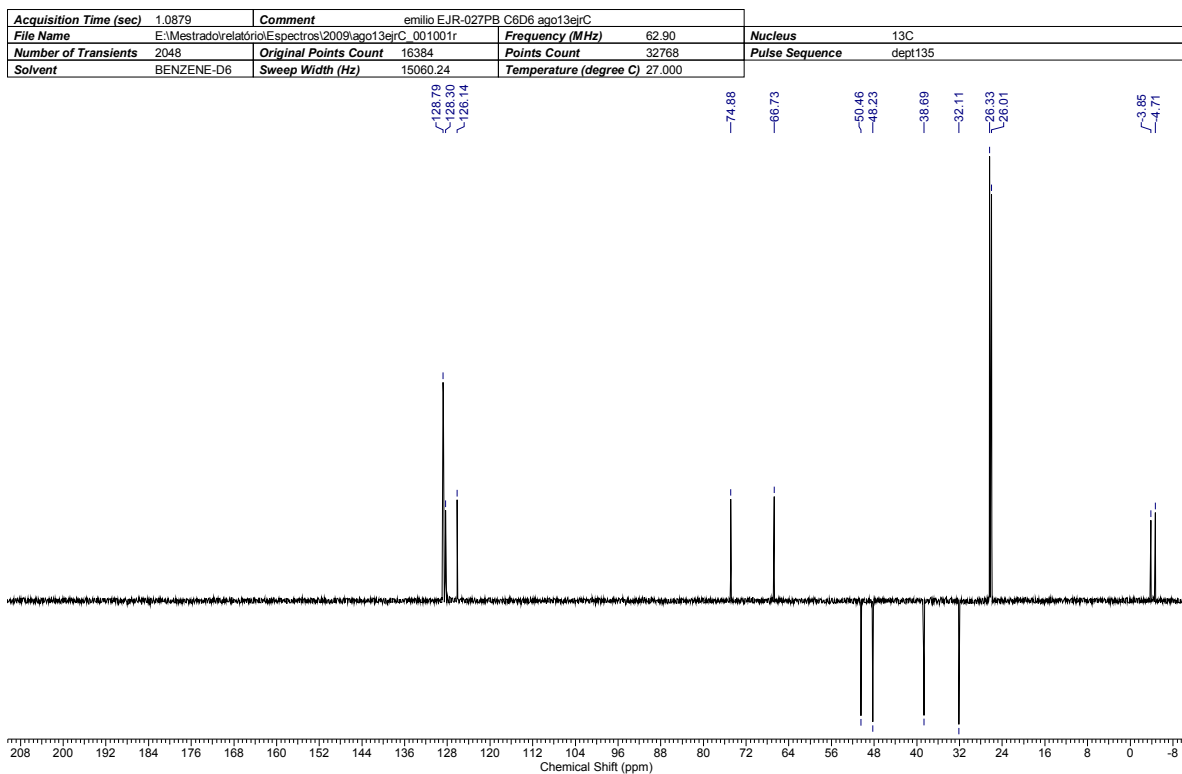
Acquisition Time (sec)	5.9376	Comment	emilio ejr-027PB C6D6 ago13ejrH1		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\ago13ejrH1_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H
Number of Transients	32	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	2759.38	Pulse Sequence	zg30
		Temperature (degree C)	27.000		

Benzene-d6

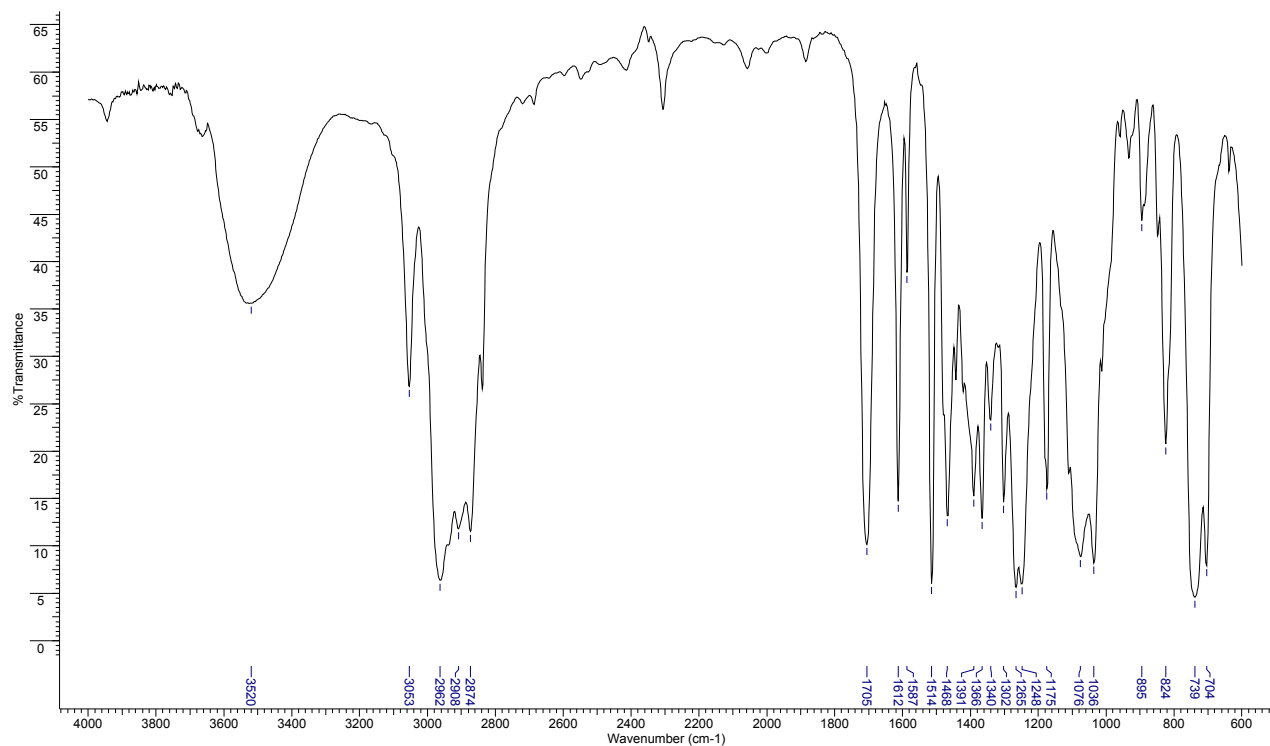
Anexo 88: Espectro de RMN de ^1H do composto **74h** (250 MHz, C_6D_6).



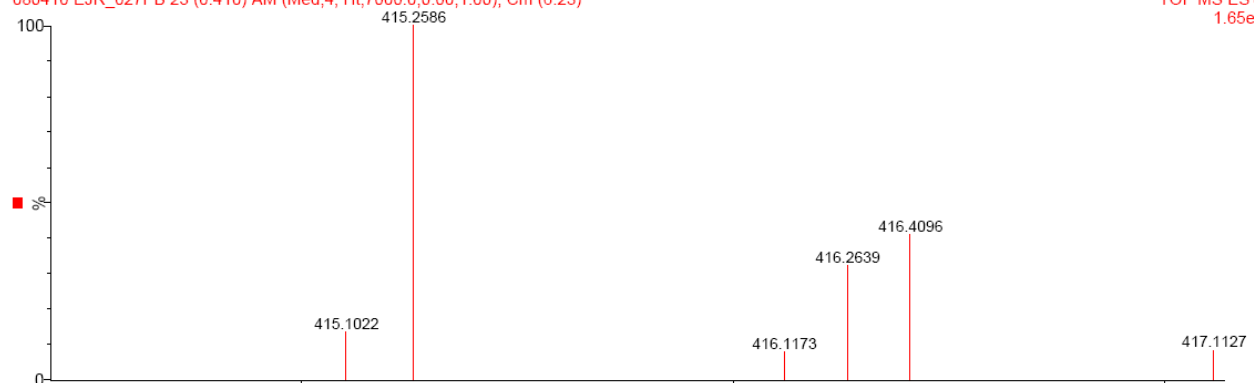
Anexo 89: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **74h** (62,5 MHz, C_6D_6).



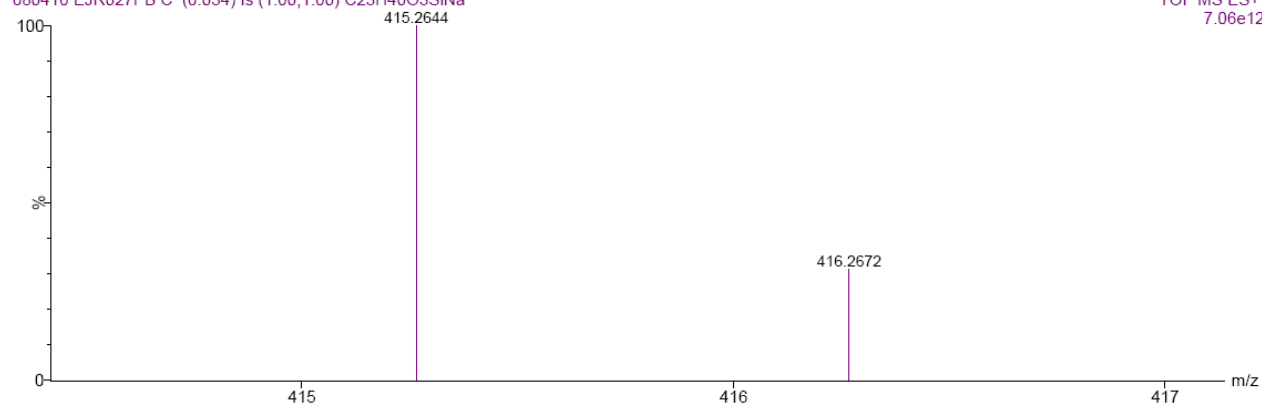
Anexo 90: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **74h** (62,5 MHz, C_6D_6).



ms CAB078 08-Apr-2010
080410 EJR_027PB 23 (0.410) AM (Med,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (6:23) TOF MS ES+ 1.65e3



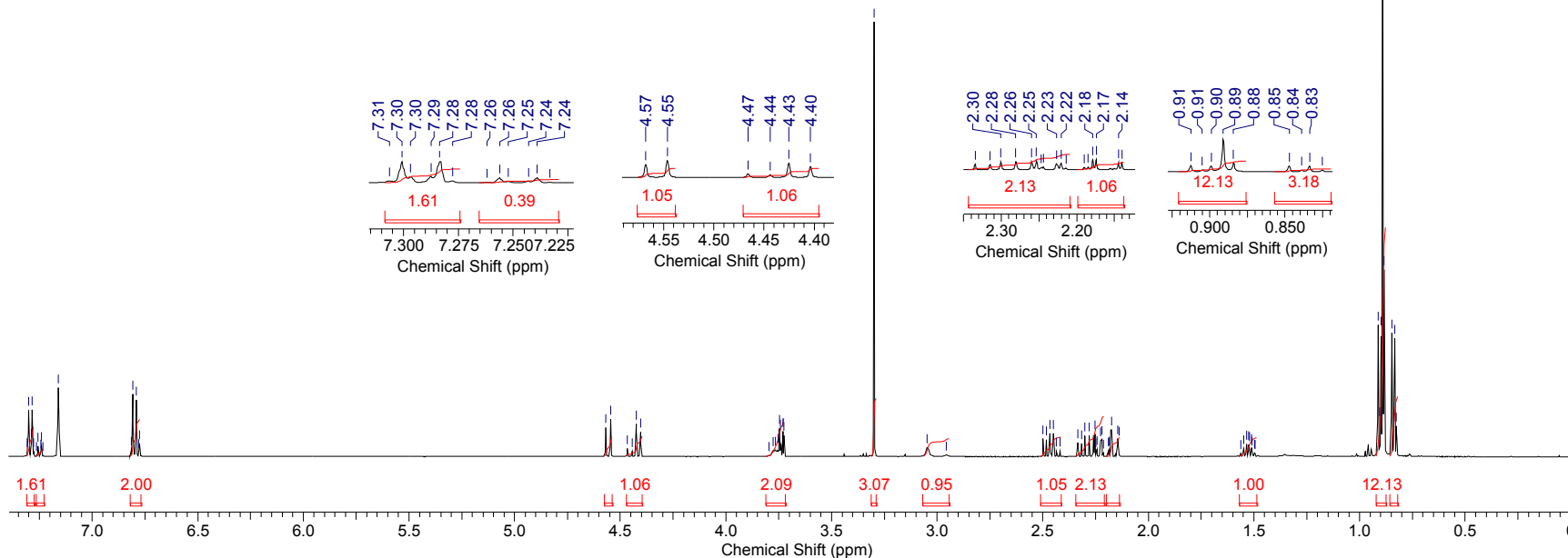
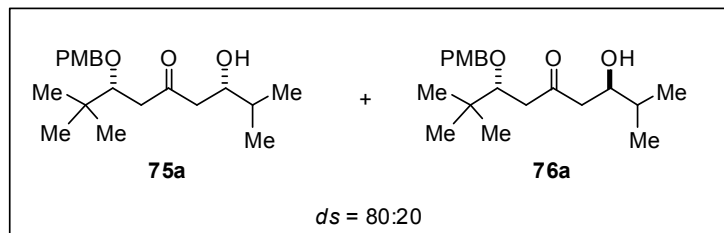
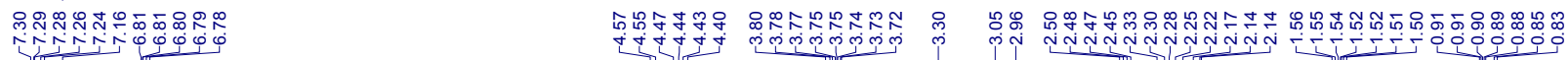
080410 EJR027PB C (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₃H₄₀O₃SiNa TOF MS ES+ 7.06e12



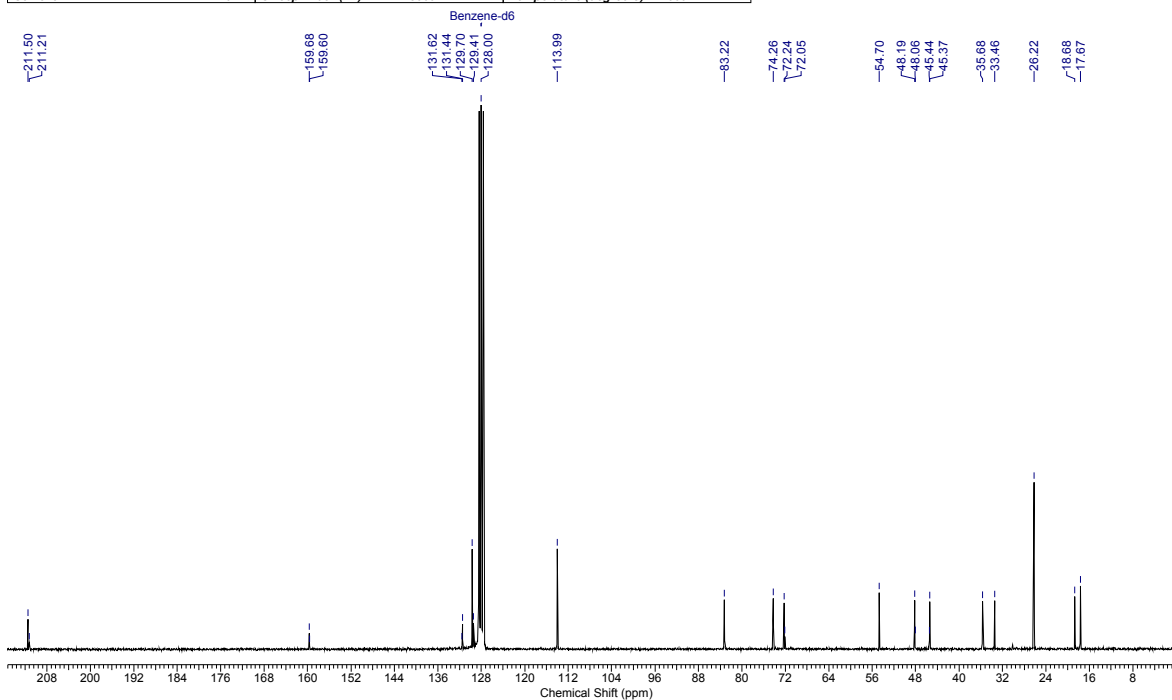
Anexo 91: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **74h**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio EJR-036P c6d6/bbsw set28ejrH3		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set28ejrH3	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Temperature (degree C)	24.600	Solvent	BENZENE-D6	Number of Transients	8
				Sweep Width (Hz)	7998.40

Benzene-d6

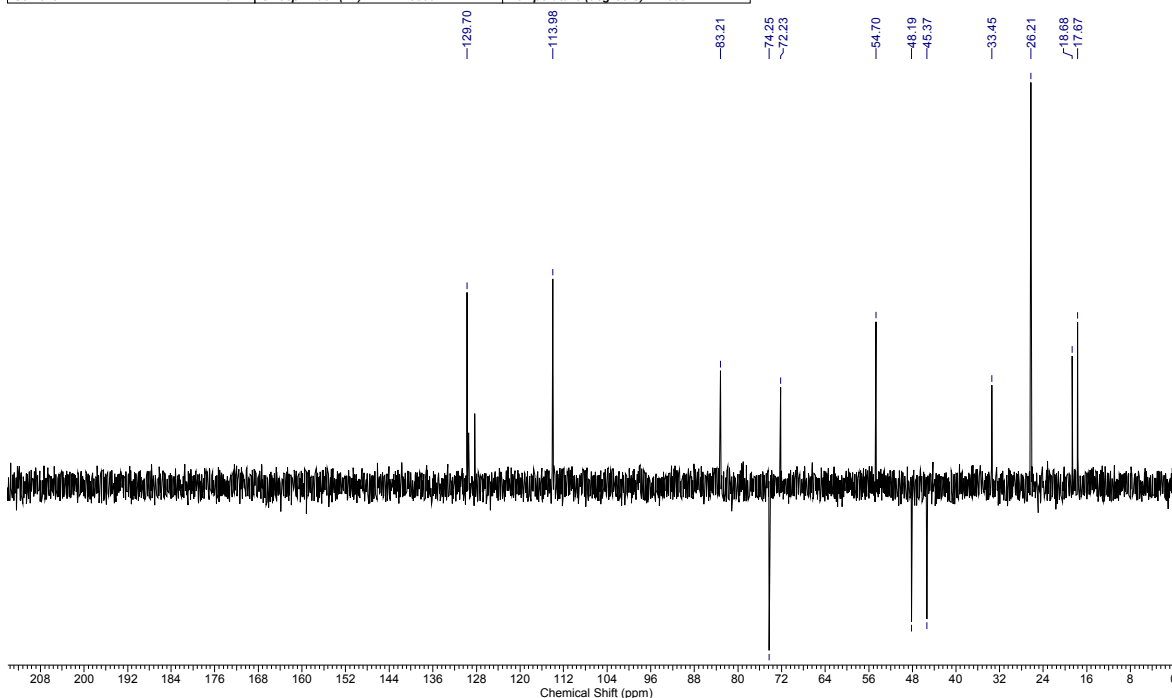
Anexo 92: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **75a** e **76a** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-036P C6D6 250MHz set19ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set19ejrC_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	3053	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

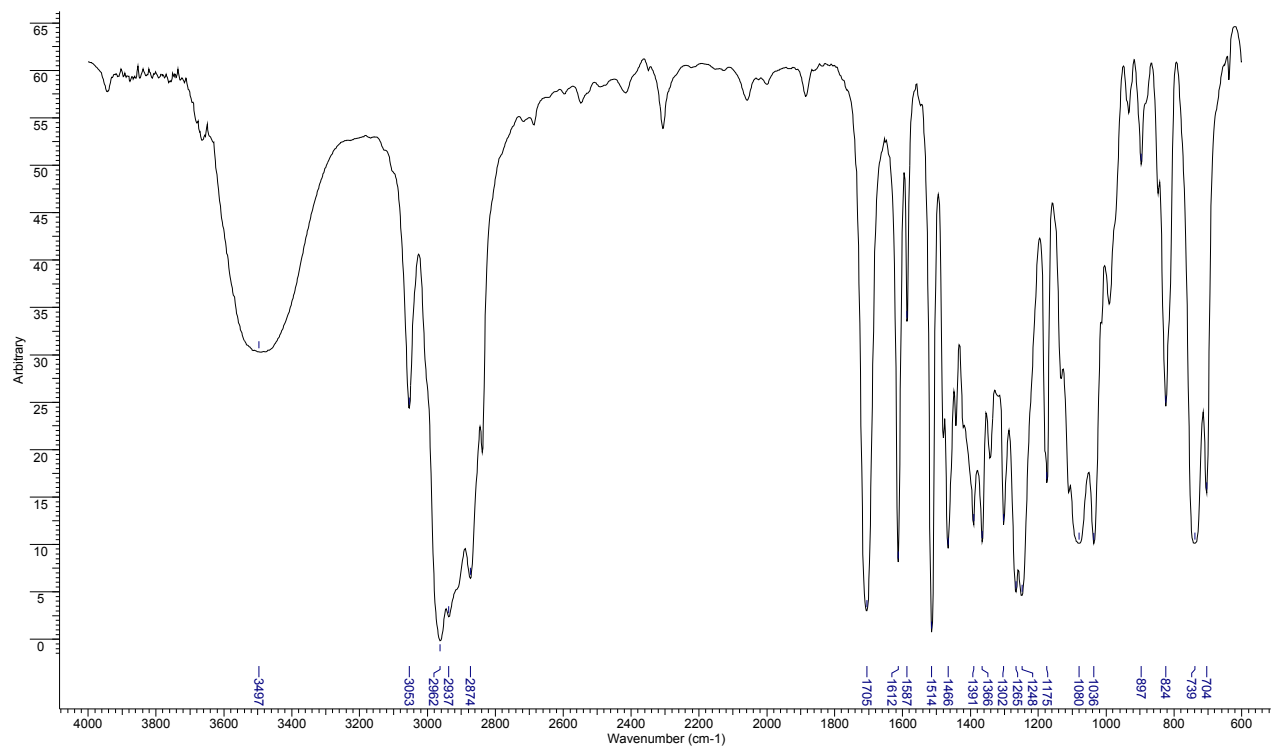


Anexo 93: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **75a** e **76a** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-036P C6D6 250MHz set19ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set19ejrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	300	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	dept135



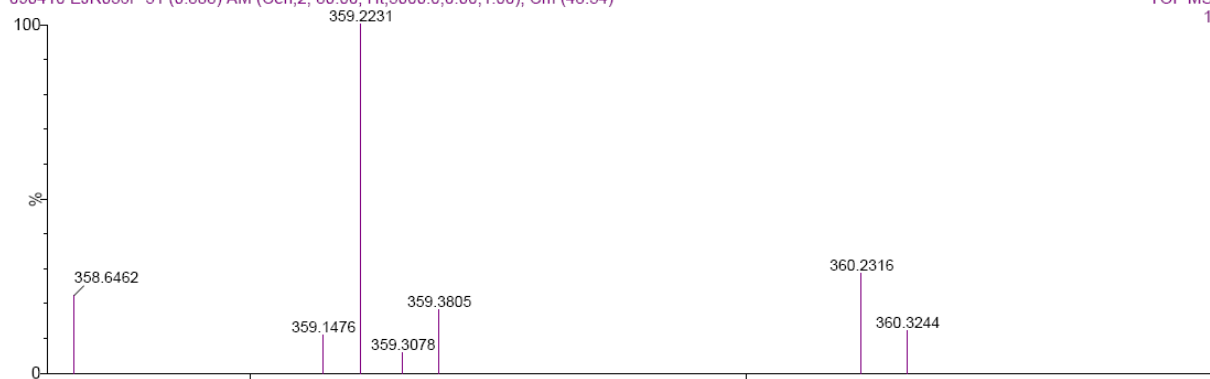
Anexo 94: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **75a** e **76a** (62,5 MHz, C_6D_6).



090410 EJ036P 51 (0.888) AM (Cen,2, 80.00, Ht,5000.0,0.00,1.00); Cm (48:54)

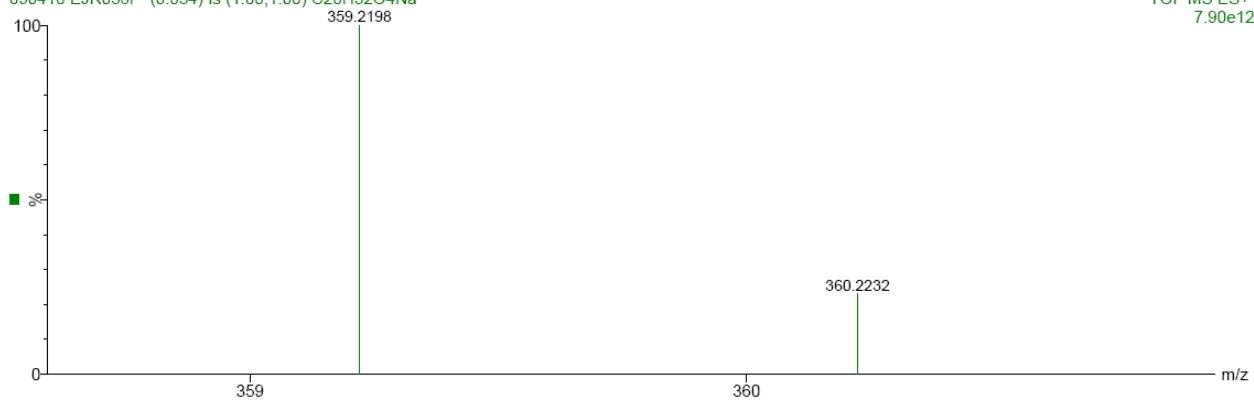
CAB078

09-Apr-2010
TOF MS ES+
1.48e3



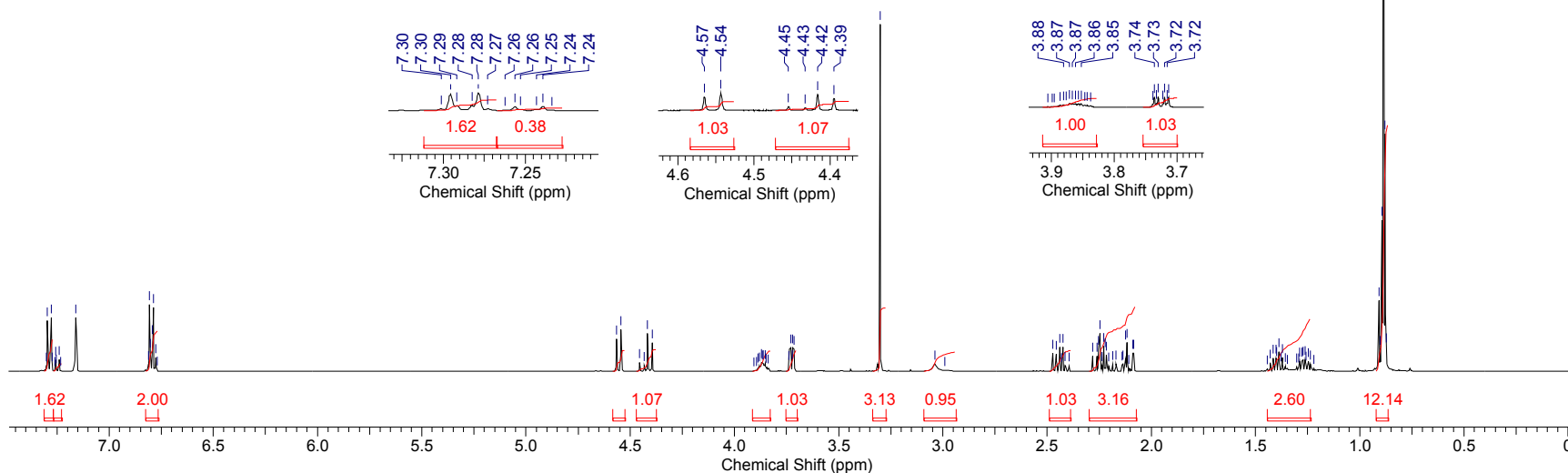
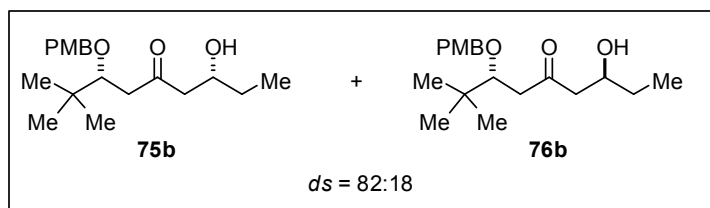
090410 EJ036P (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₀H₃₂O₄Na

TOF MS ES+
7.90e12



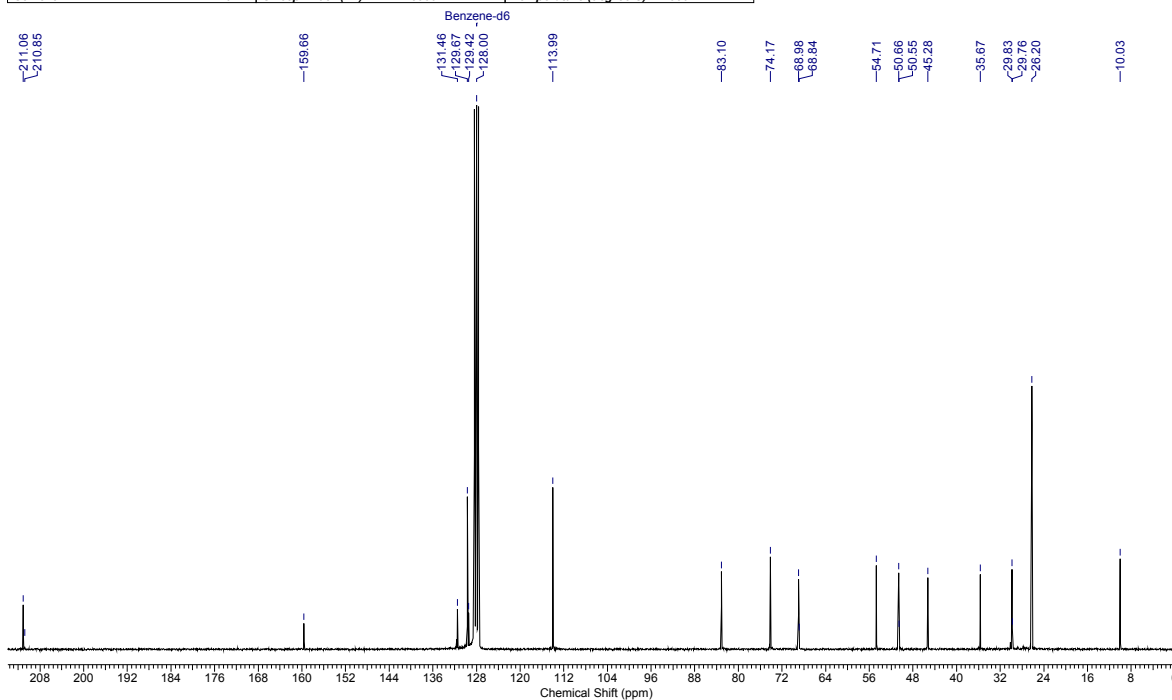
Anexo 95: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos 75a e 76a.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio EJR-040P c6d6/bbsw set28ejrH4		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set28ejrH4	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Temperature (degree C)	24.600	Solvent	BENZENE-D6	Number of Transients	8
		Sweep Width (Hz)	7998.40		



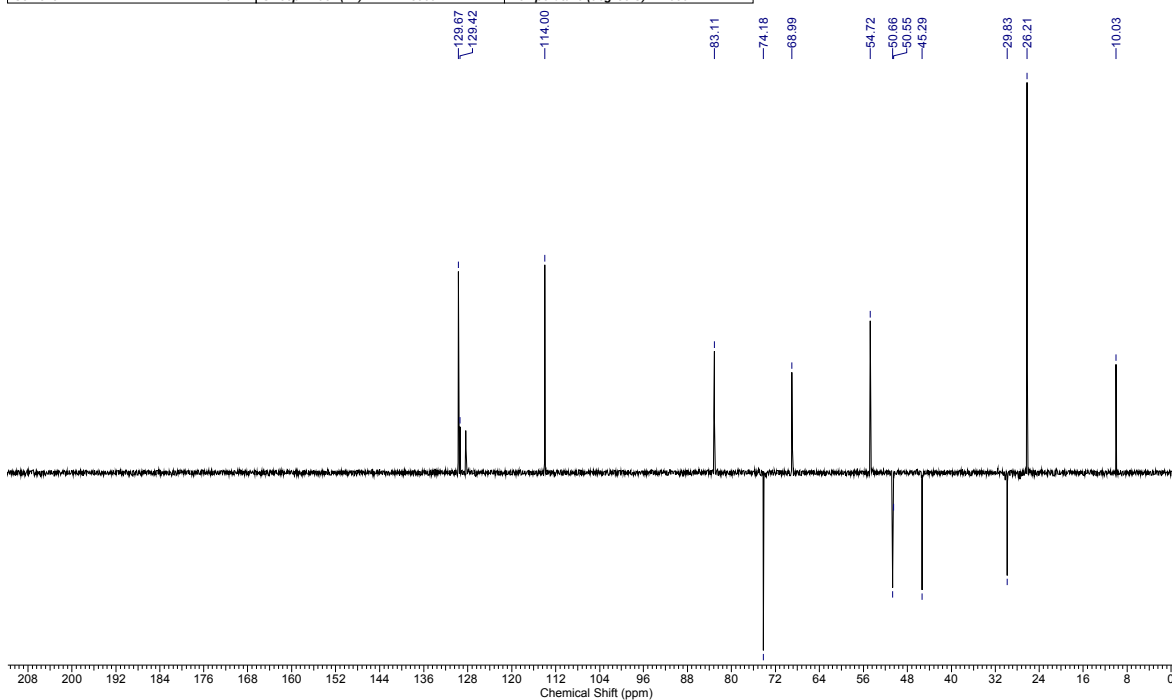
Anexo 96: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **75b** e **76b** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-037P C6D6/ 250MHz - set22ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set22ejrC_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	4910	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

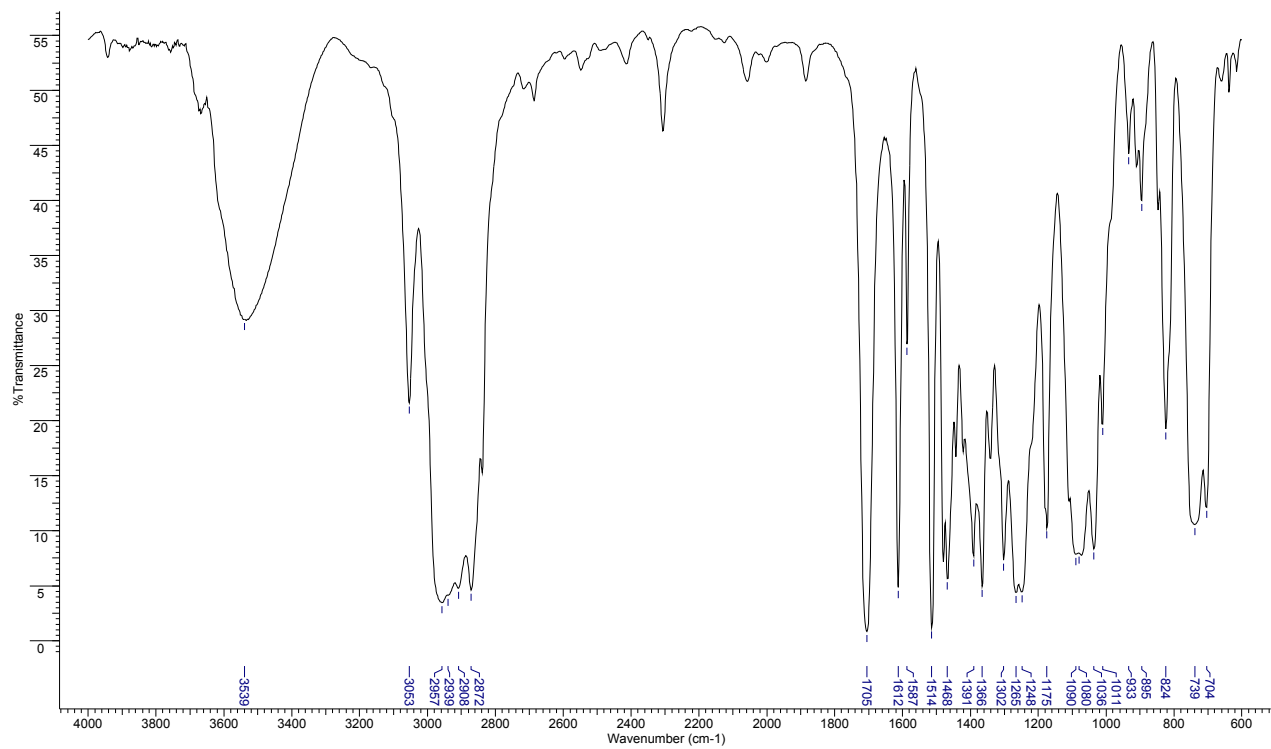


Anexo 97: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **75b** e **76b** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-037P C6D6/ 250MHz - set22ejrC		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set22ejrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	512	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	dept135



Anexo 98: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **75b** e **76b** (62,5 MHz, C_6D_6).



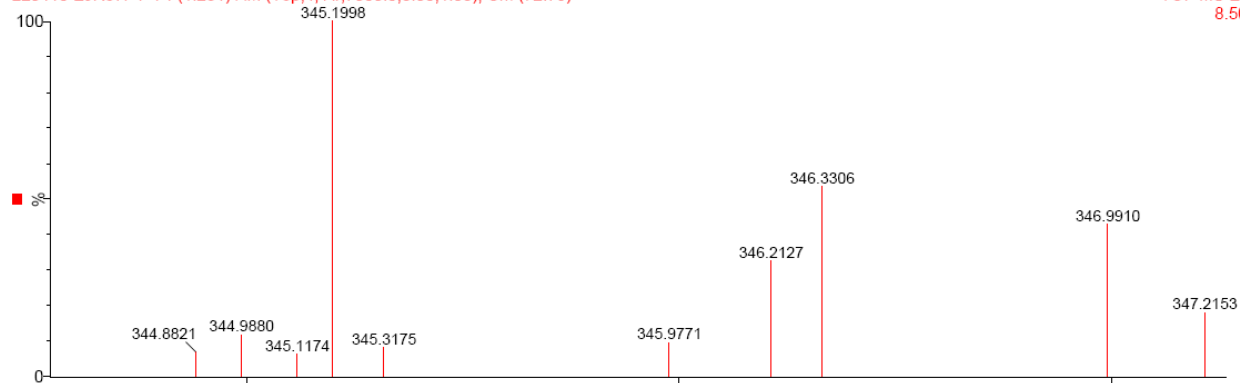
CAB078

22-Apr-2010

220410 EJR37P1 74 (1.281) AM (Top,4, Ar,7000.0,0.00,1.00); Cm (72:75)

TOF MS ES+

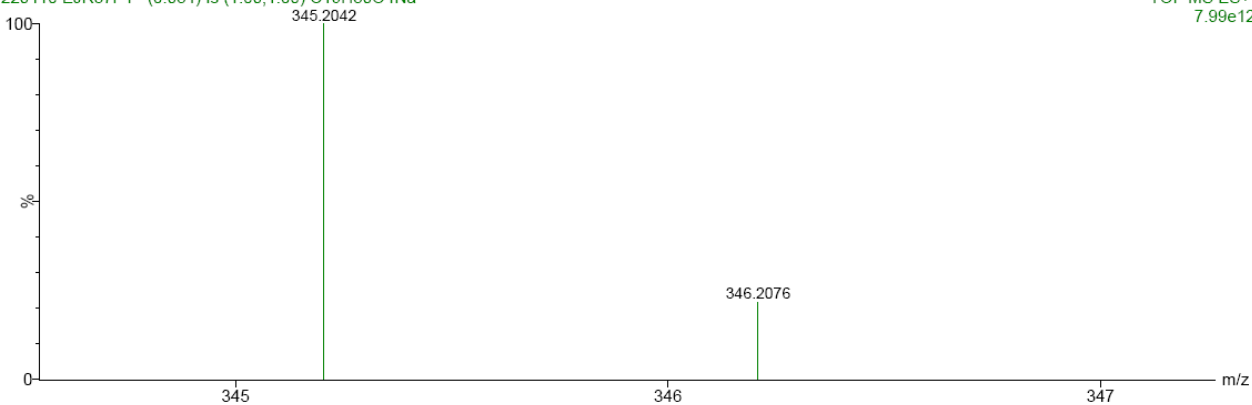
8.50e3



220410 EJR37P1 (0.034) Is (1.00,1.00) C19H30O4Na

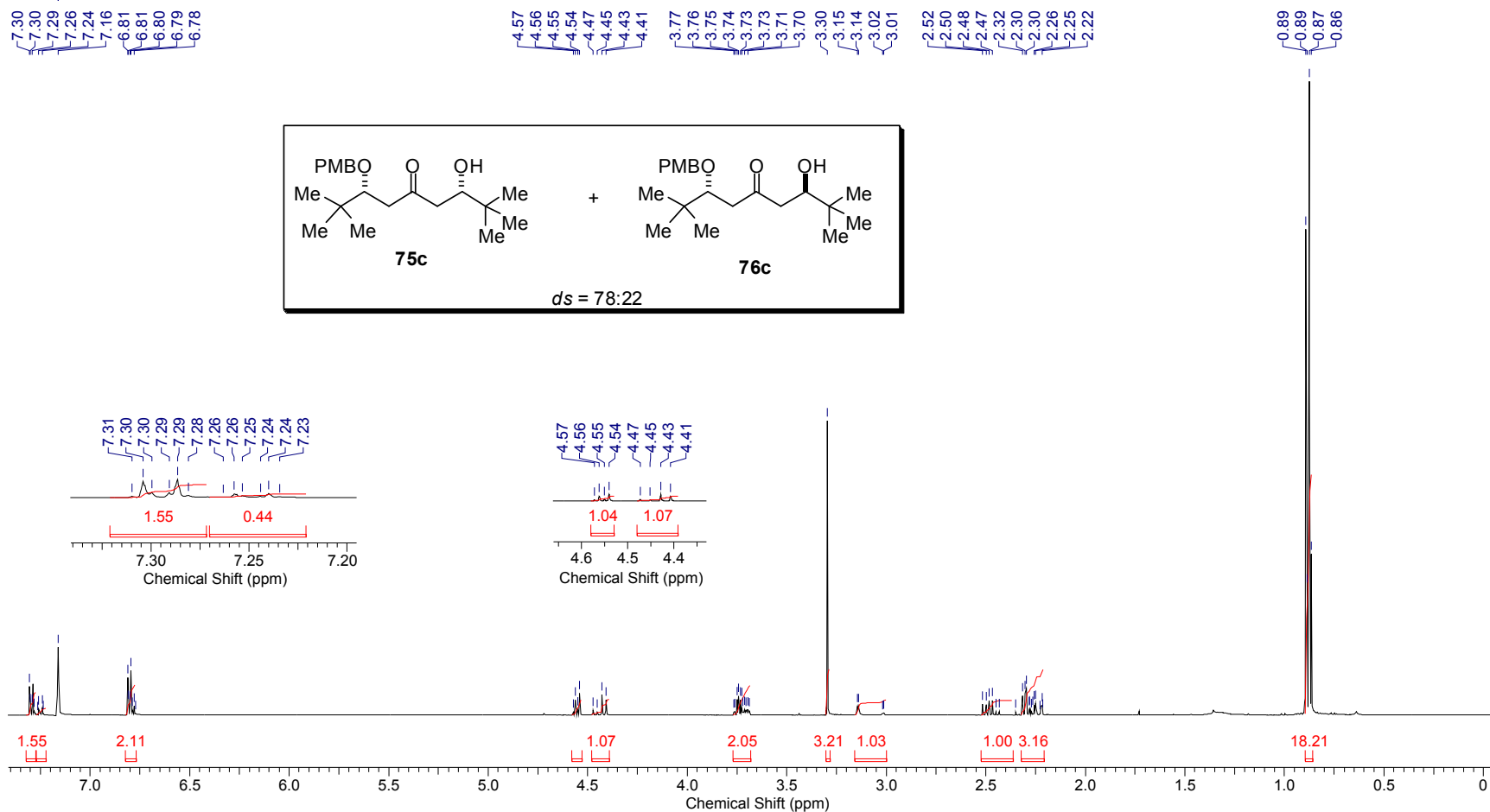
TOF MS ES+

7.99e12

**Anexo 99:** Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **75b** e **76b**.

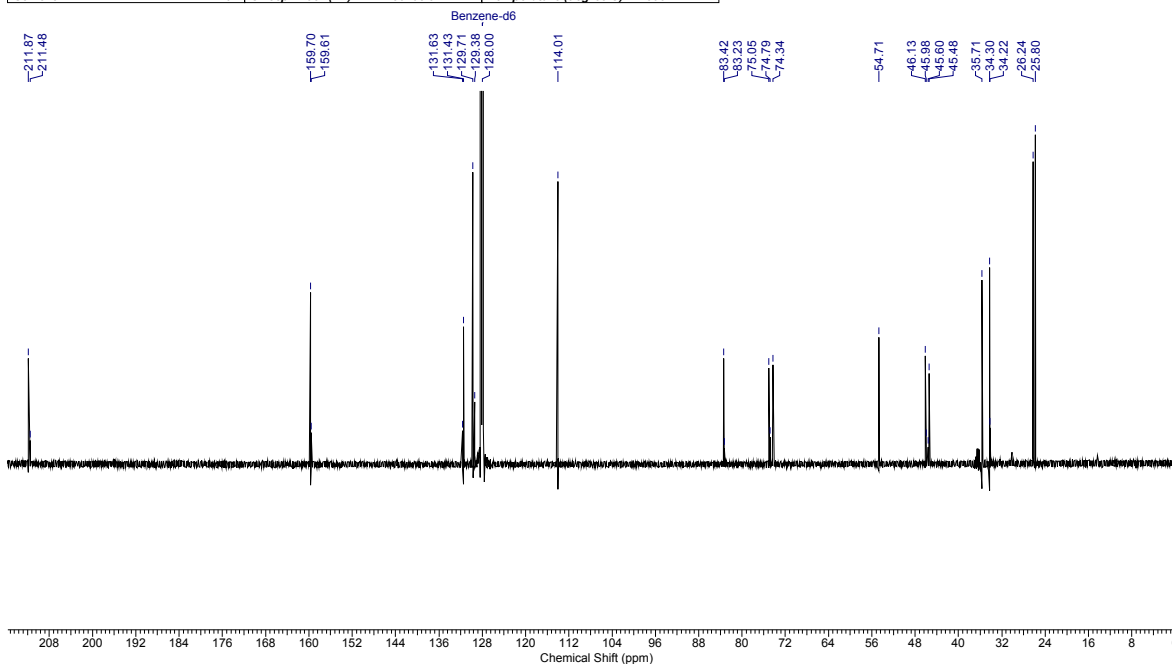
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio EJR-039P c6d6/bbsw jan27ejrH						
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\jan10\jan27ejrH		Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H	Number of Transients	16	
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40
Temperature (degree C)	24.600								

Benzene-d6



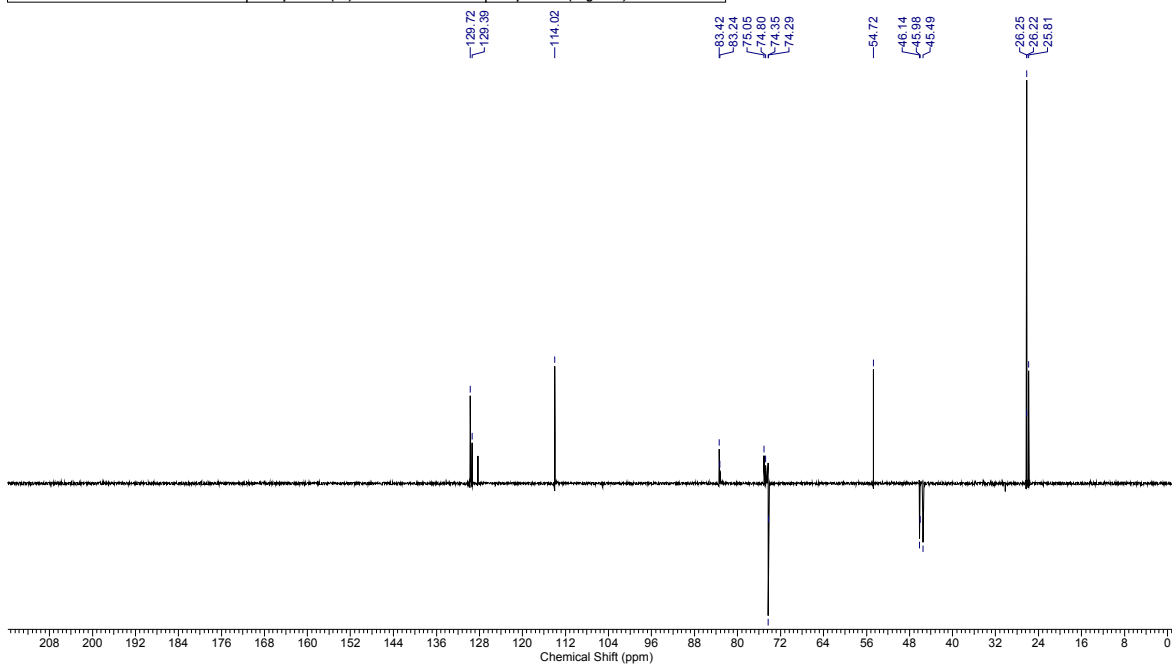
Anexo 100: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **75c** e **76c** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment			Emilio EJR-039P c6d6/bbsw jan27ejrC
File Name	\nmr\sparciespectros\inova\2010\jan10\jan27ejrC			Frequency (MHz)	125.71
Number of Transients	2560	Original Points Count	39230	Points Count	65536
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	24.600
Pulse Sequence					s2pul

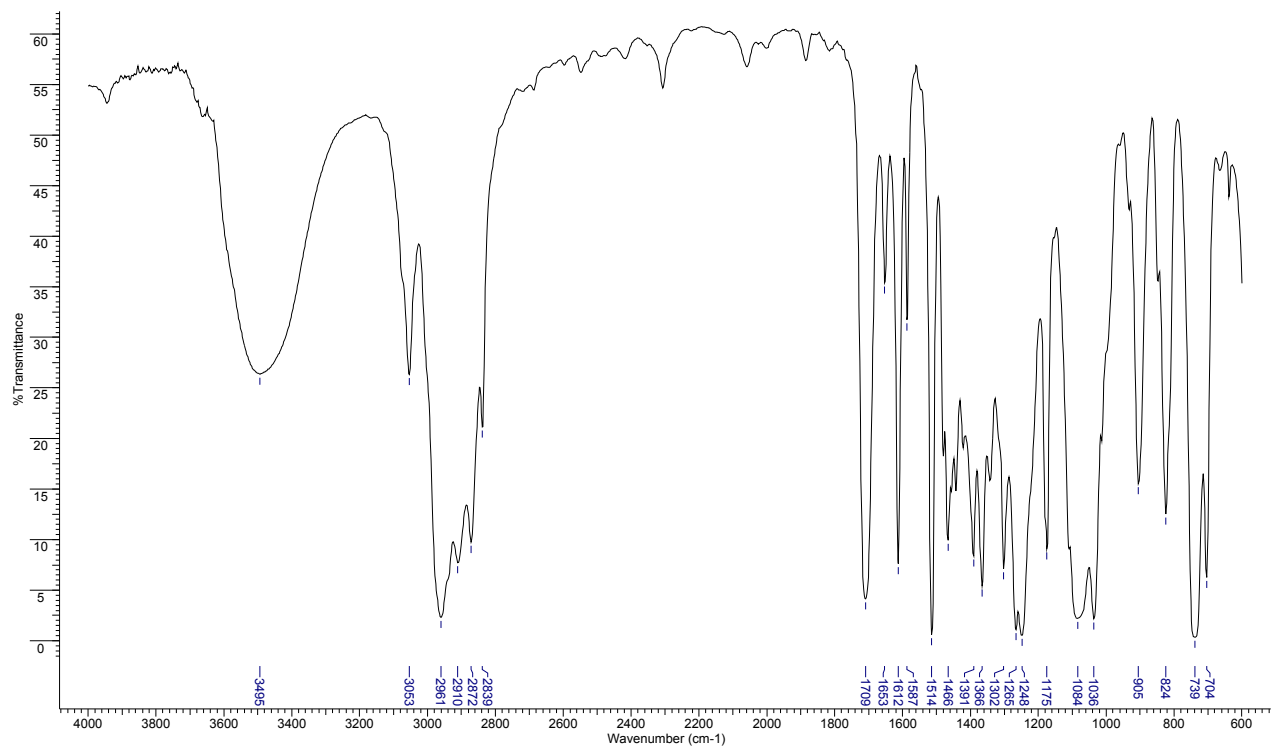


Anexo 101: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **75c** e **76c** (125 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0000	Comment		Emilio EJR-039P c6d6/bbsw jan27ejrD			
File Name	\\nmr\sparciespectros\inova\2010\jan10\jan27ejrD		Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	¹³ C	
Number of Transients	3000	Original Points Count	30166	Points Count	32768	Pulse Sequence	DEPT135
Solvent	BENZENE-D6		Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	24.600	



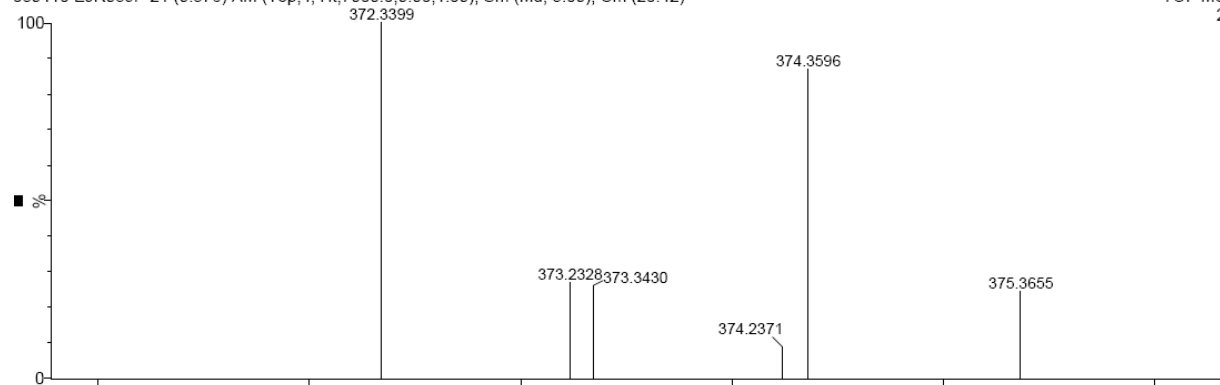
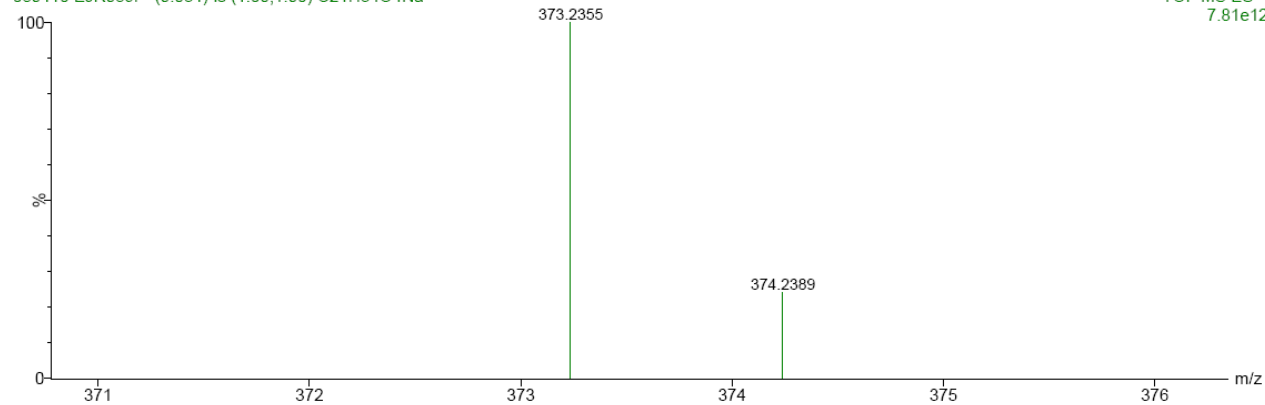
Anexo 102: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **75c** e **76c** (125 MHz, C₆D₆).



CAB078

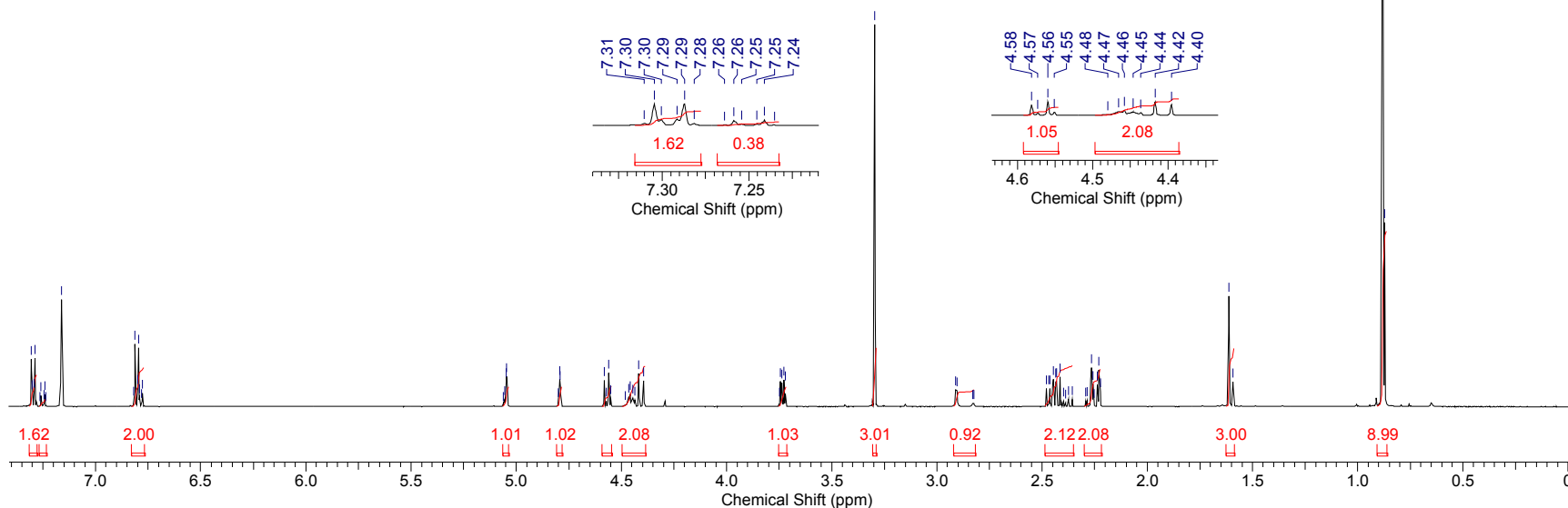
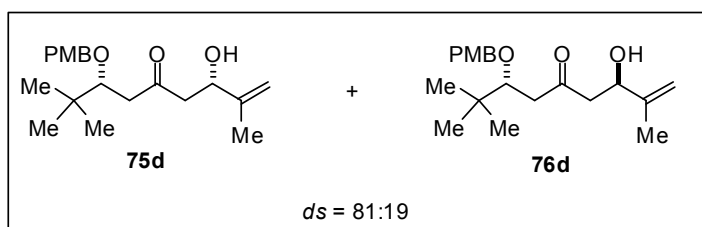
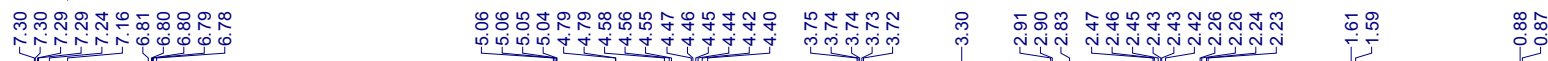
08-Apr-2010

080410 EJR039P 21 (0.376) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 3.00); Cm (20:42)

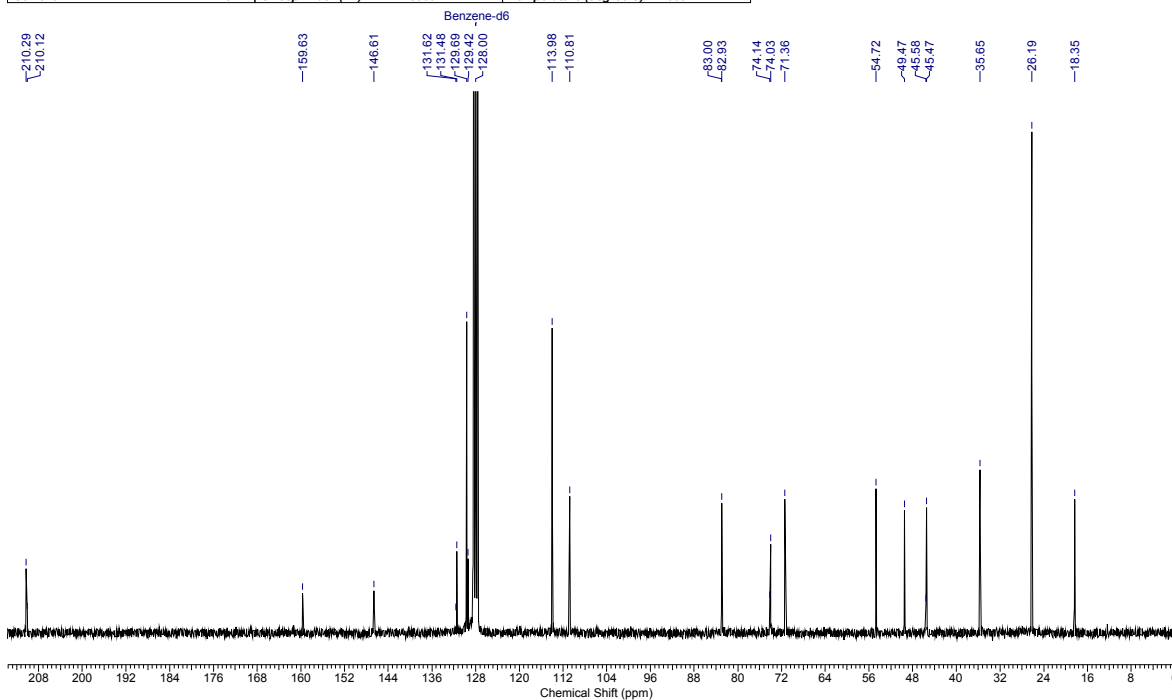
TOF MS ES+
2.68e3080410 EJR039P (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₁H₃₄O₄NaTOF MS ES+
7.81e12Anexo 103: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **75c** e **76c**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment		Emilio EJ9-037P c6d6/bbsw set28ejrH2			
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set28ejrH2	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-D6
Temperature (degree C)	24.600					Sweep Width (Hz)	7998.40

Benzene-d6

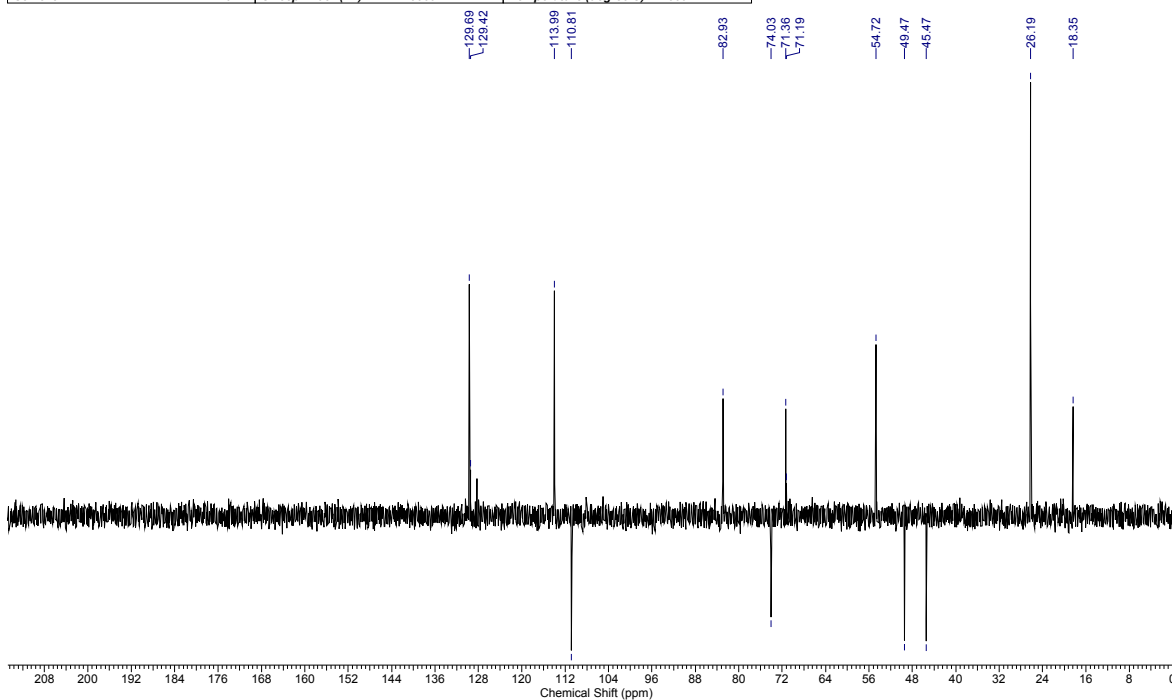
Anexo 104: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **75d** e **76d** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			emilio EJR-040P CDCl3/250 MHz out15ejrC	
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\out15ejrC_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C	
Number of Transients	501	Original Points Count	8192	Points Count	32768	
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000	
				Pulse Sequence	zgpg30	

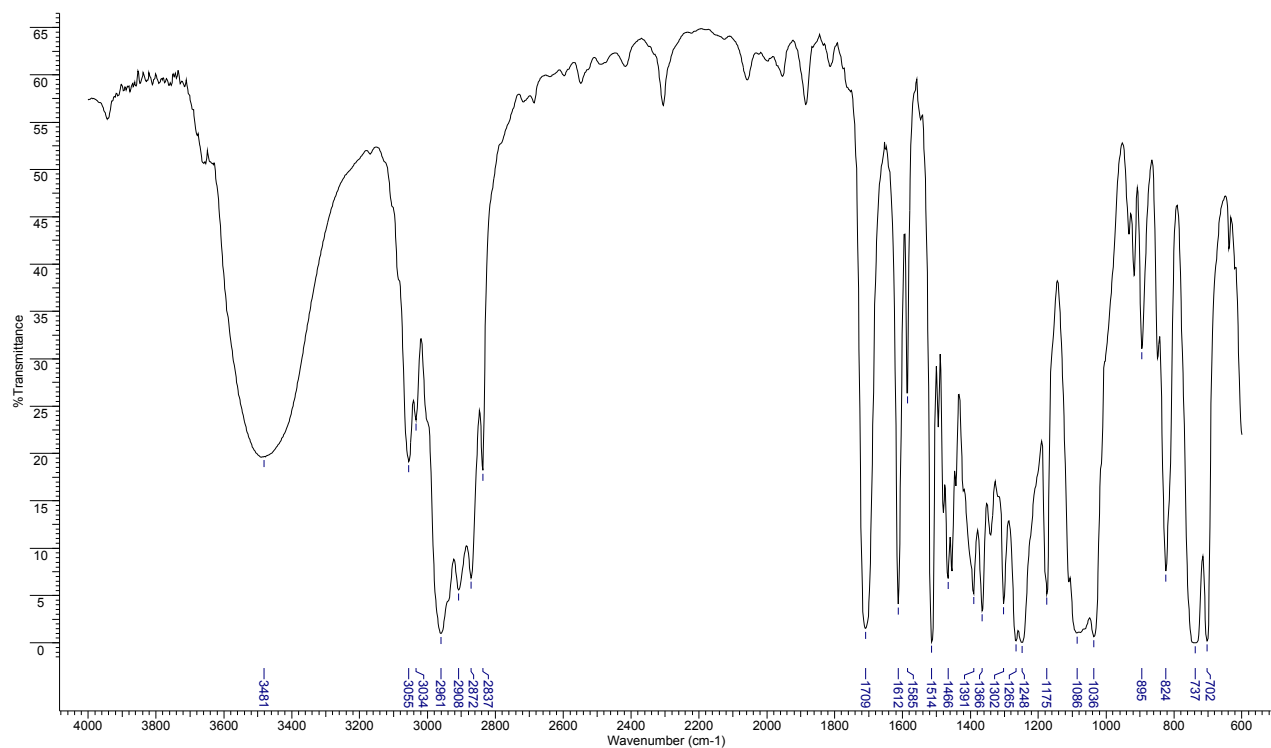


Anexo 105: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **75d** e **76d** (62,5 MHz, C₆D₆).

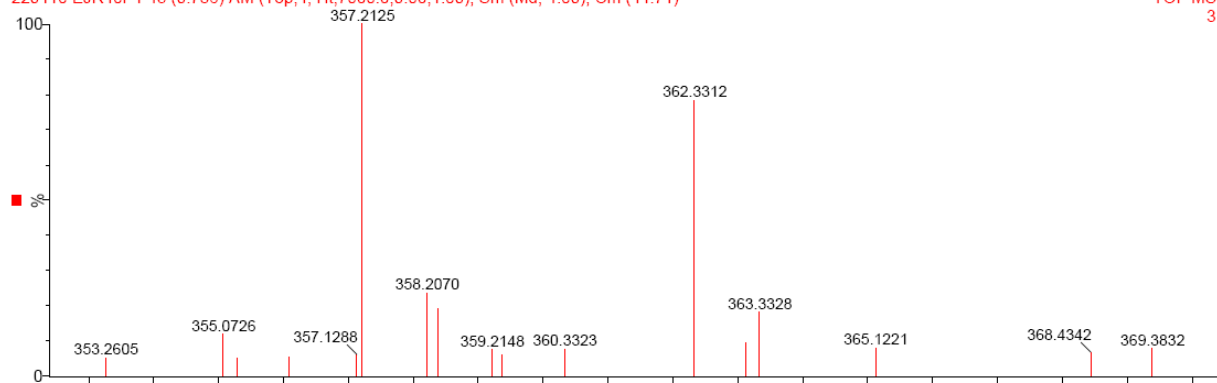
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			emilio EJR-040P CDCl3/250 MHz out15ejrD		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\out15ejrC_001001r			Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	256	Original Points Count	8192	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000		



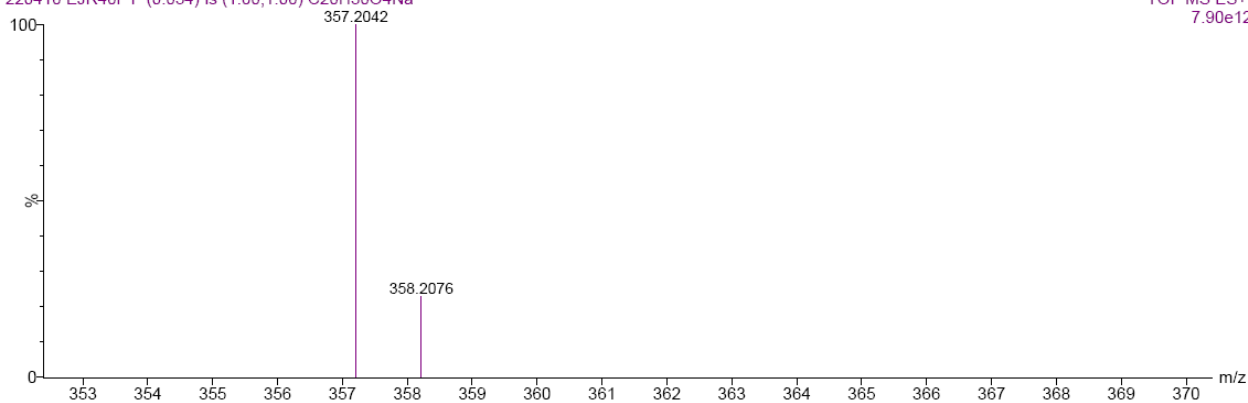
Anexo 106: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **75d** e **76d** (62,5 MHz, C₆D₆).



CAB078 22-Apr-2010
 220410 EJR40P1 45 (0.786) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 4.00); Cm (44:71)
 TOF MS ES+ 3.80e3



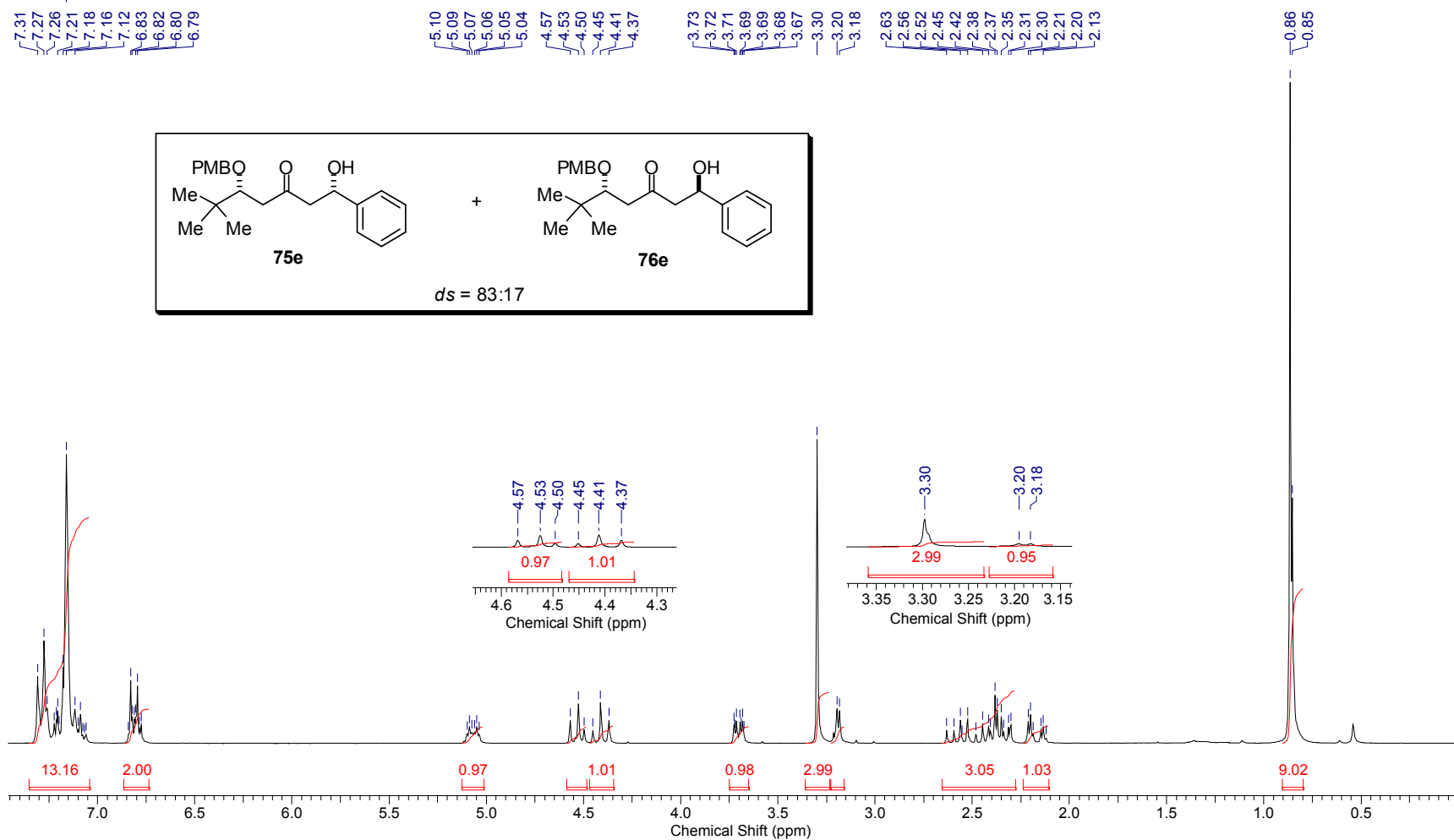
220410 EJR40P1 (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₀H₃₀O₄Na TOF MS ES+ 7.90e12



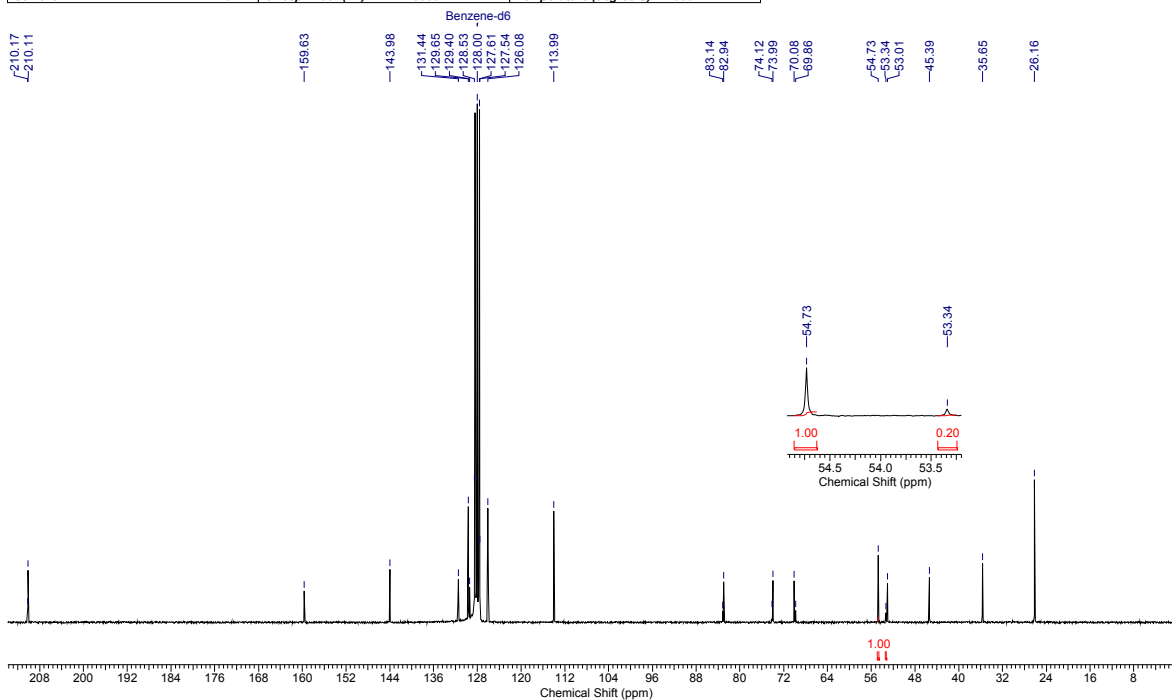
Anexo 107: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **75d** e **76d**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-038P C6D6 250MHz set17ejrH2		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set17ejrH2_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H
Number of Transients	32	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zg30

Benzene-d6

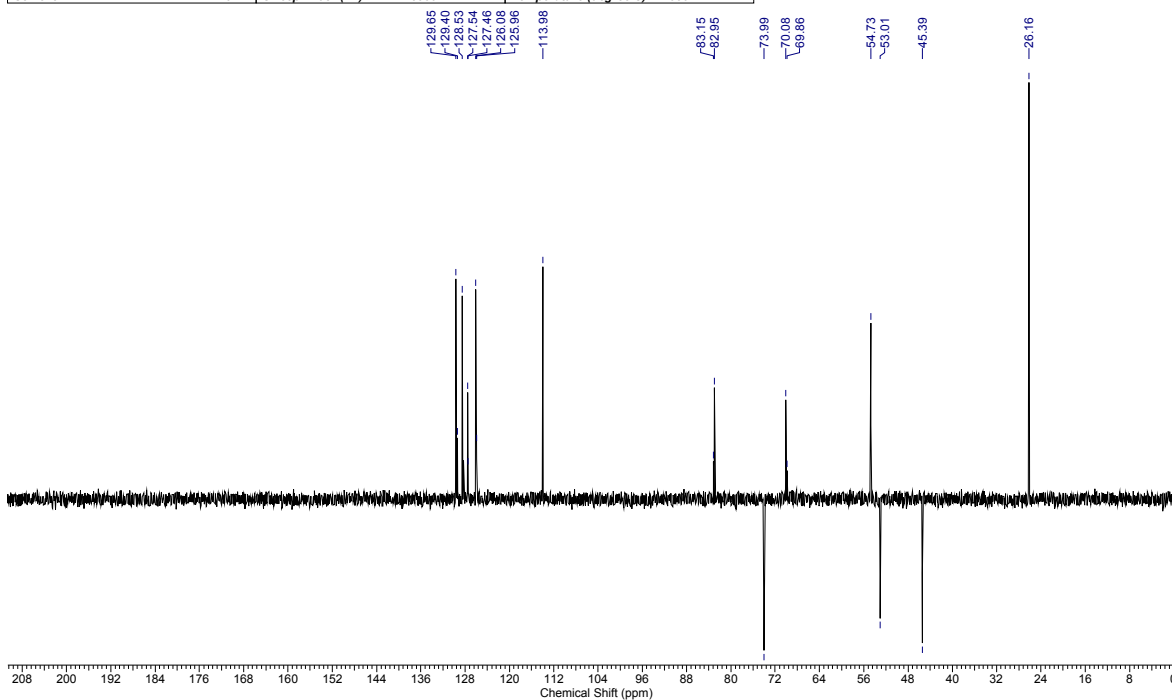
Anexo 108: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **75e** e **76e** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	2.1758	Comment			Emilio EJR-038P C6D6 250MHz set27smpCs/noe		
File Name	E:\Mestrado\relatório\Espectros\2009\set27ejrC1_001001r			Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	2325	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000		

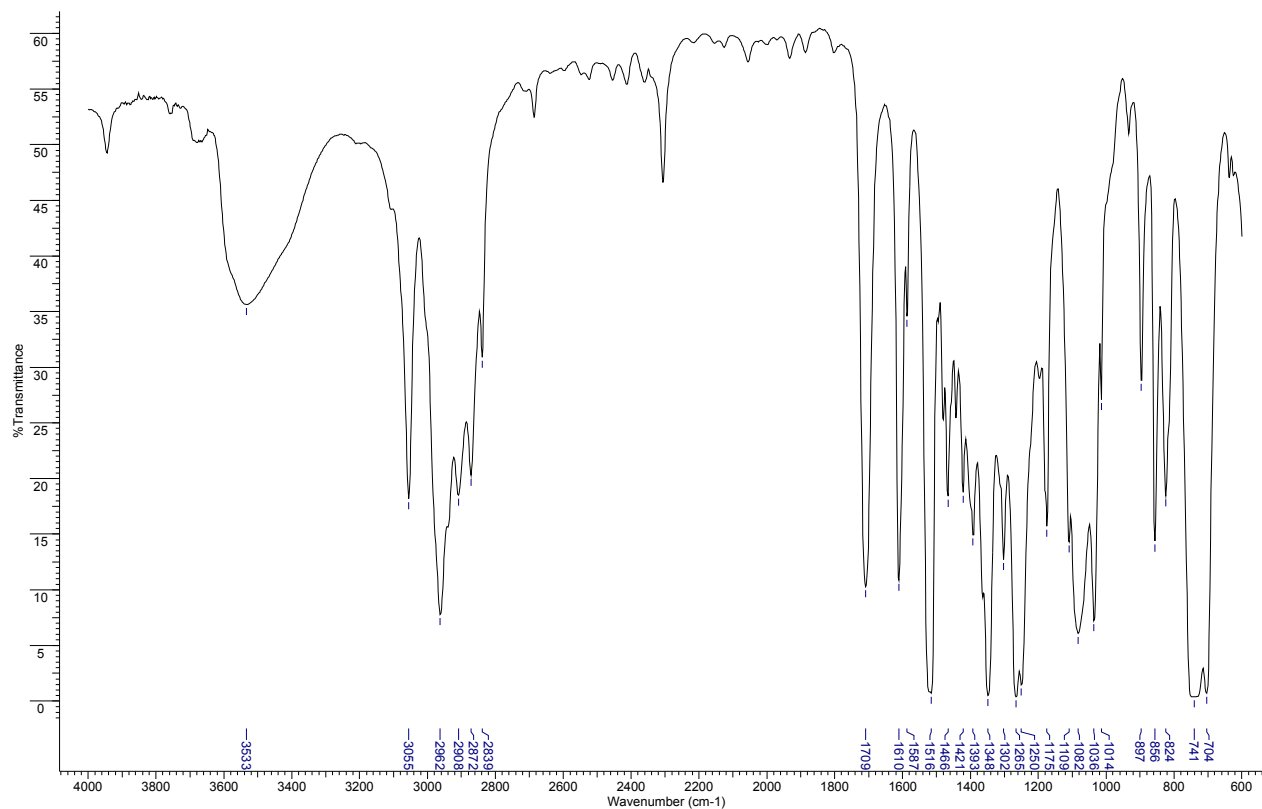


Anexo 109: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **75e** e **76e** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			Emilio EJR-038P C6D6 250MHz set19ejrC1		
File Name	E:\Mestrado\relatorio\Espectros\2009\set19ejrC1_001001r			Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	300	Original Points Count	8192	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000		

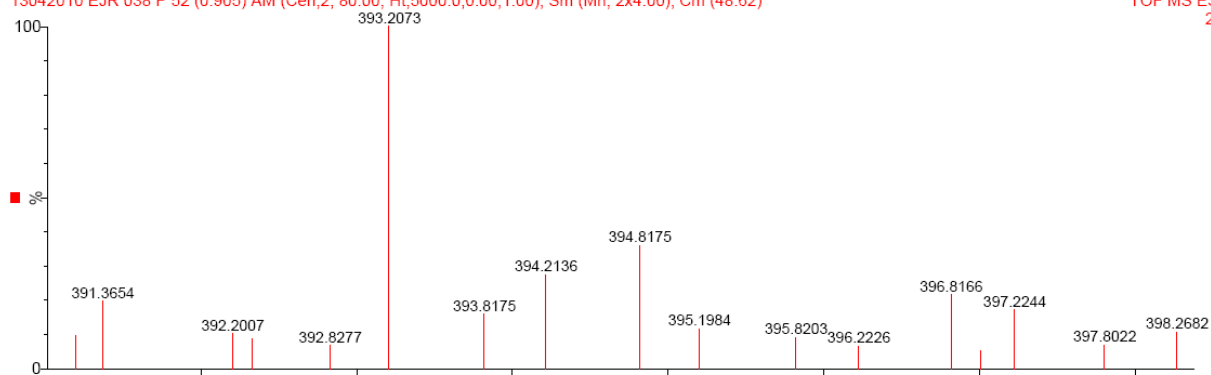


Anexo 110: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **75e** e **76e** (62,5 MHz, C_6D_6).



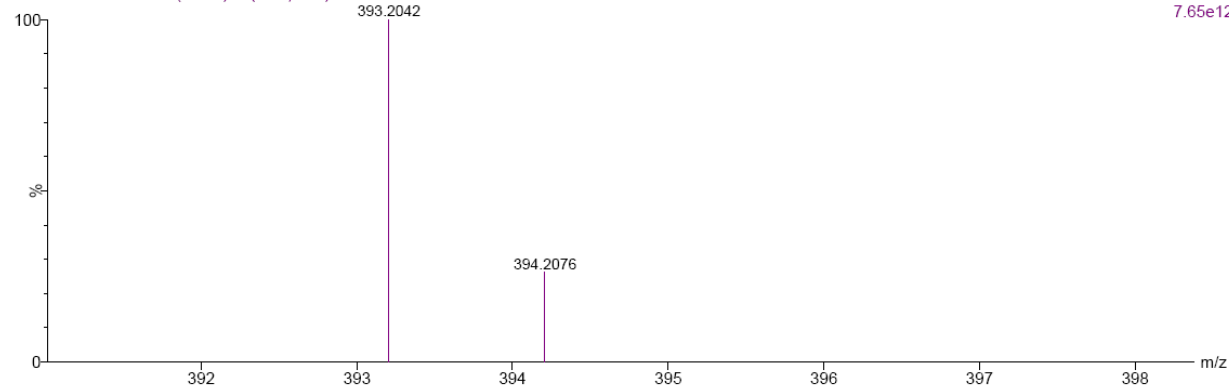
CAB078
13042010 EJR 038 P 52 (0.905) AM (Cen,2, 80.00, Ht.5000.0,0.00,1.00); Sm (Mn, 2x4.00); Cm (48:62)

13-Apr-2010
TOF MS ES+
248



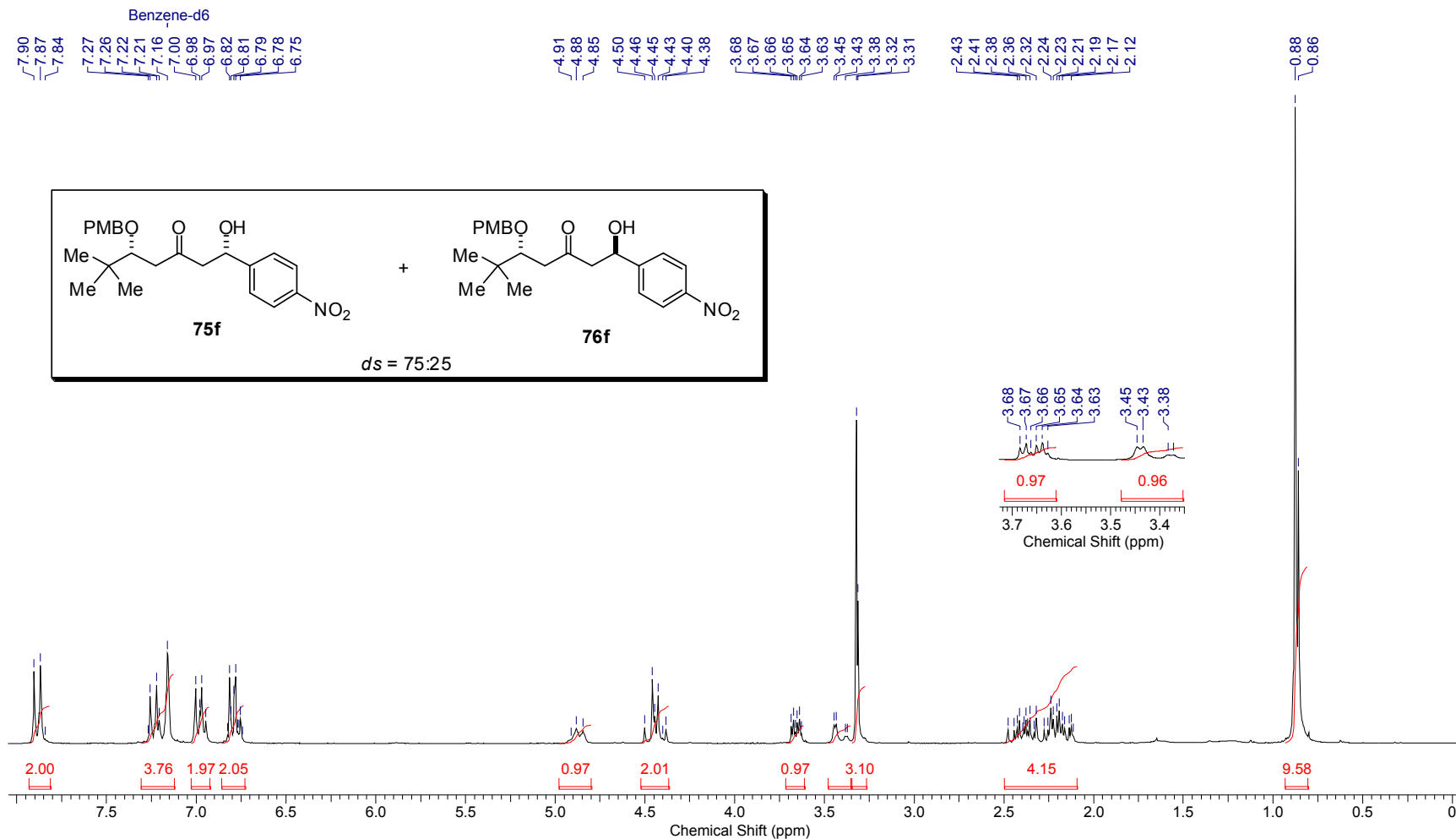
13042010 EJR 038 P (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₃H₃₀O₄Na

TOF MS ES+
7.65e12

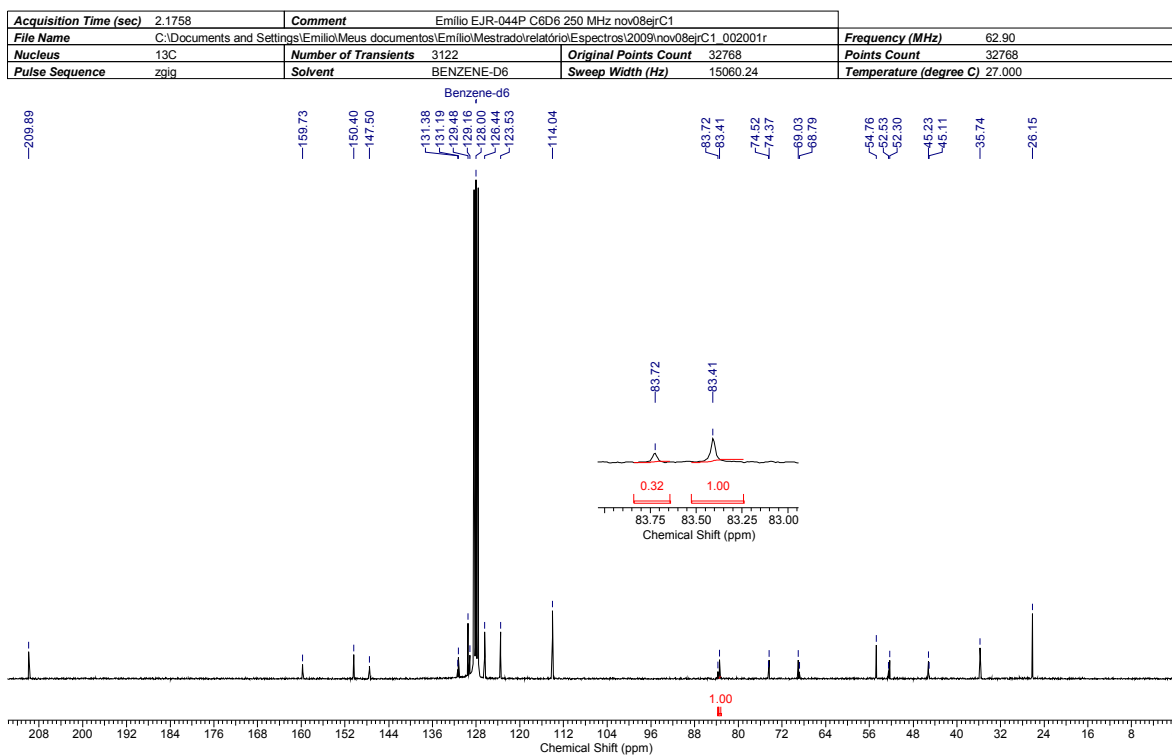


Anexo 111: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos 75e e 76e.

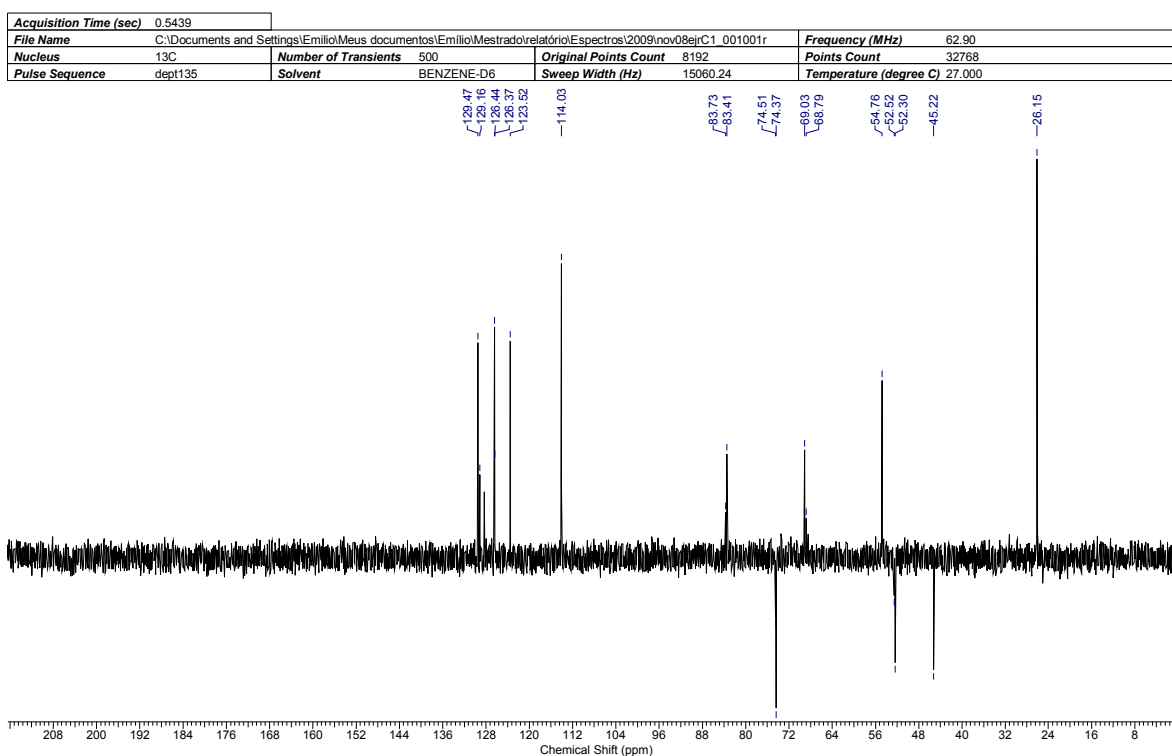
Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	EJR-044P nov05ejrH C6D6		
File Name	C:\Documents and Settings\Emilio\Meus documentos\Emilio\Mestrado\relatório\Espectros\2009\nov05ejrH_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	27.000



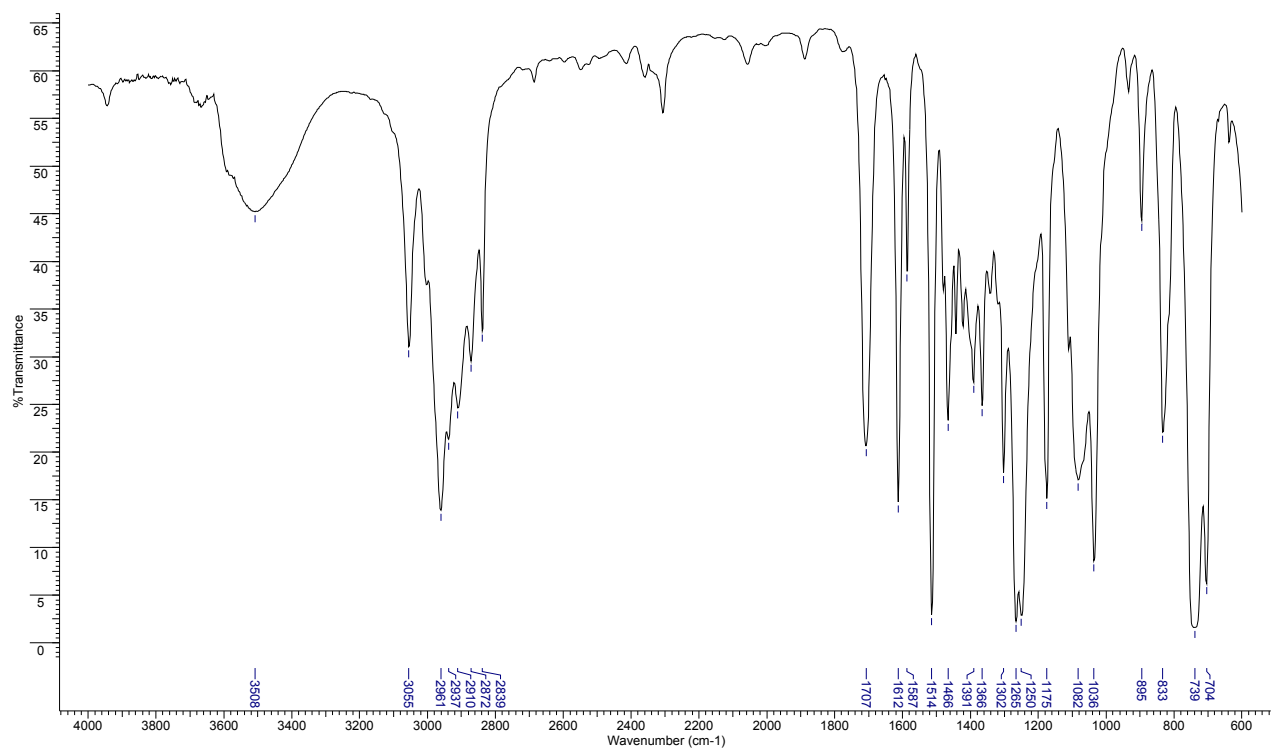
Anexo 112: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **75f** e **76f** (250 MHz, C₆D₆).



Anexo 113: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **75f** e **76f** (62,5 MHz, C_6D_6).



Anexo 114: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **75f** e **76f** (62,5 MHz, C_6D_6).



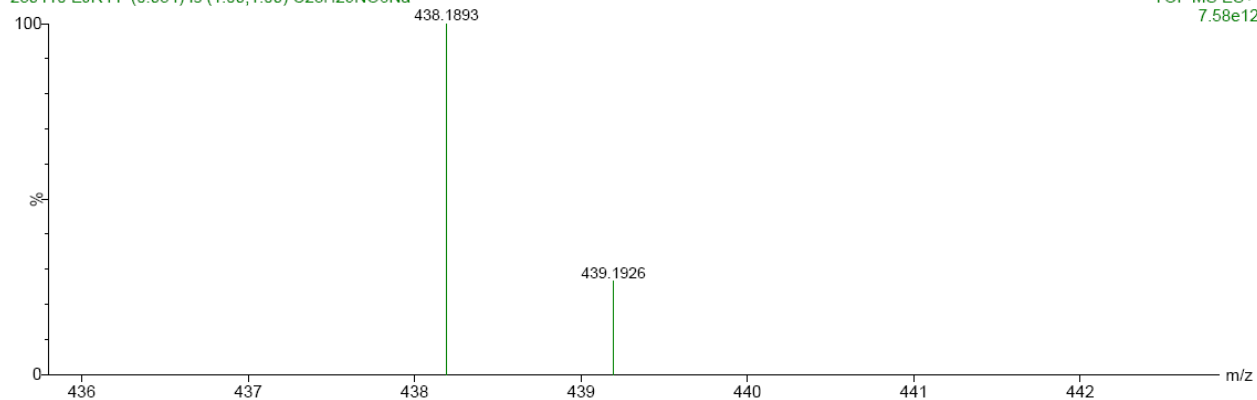
CAB078

230410 EJR44 3 (0.068) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 3.00); Cm (2:41)

23-Apr-2010

TOF MS ES+
3.76e3

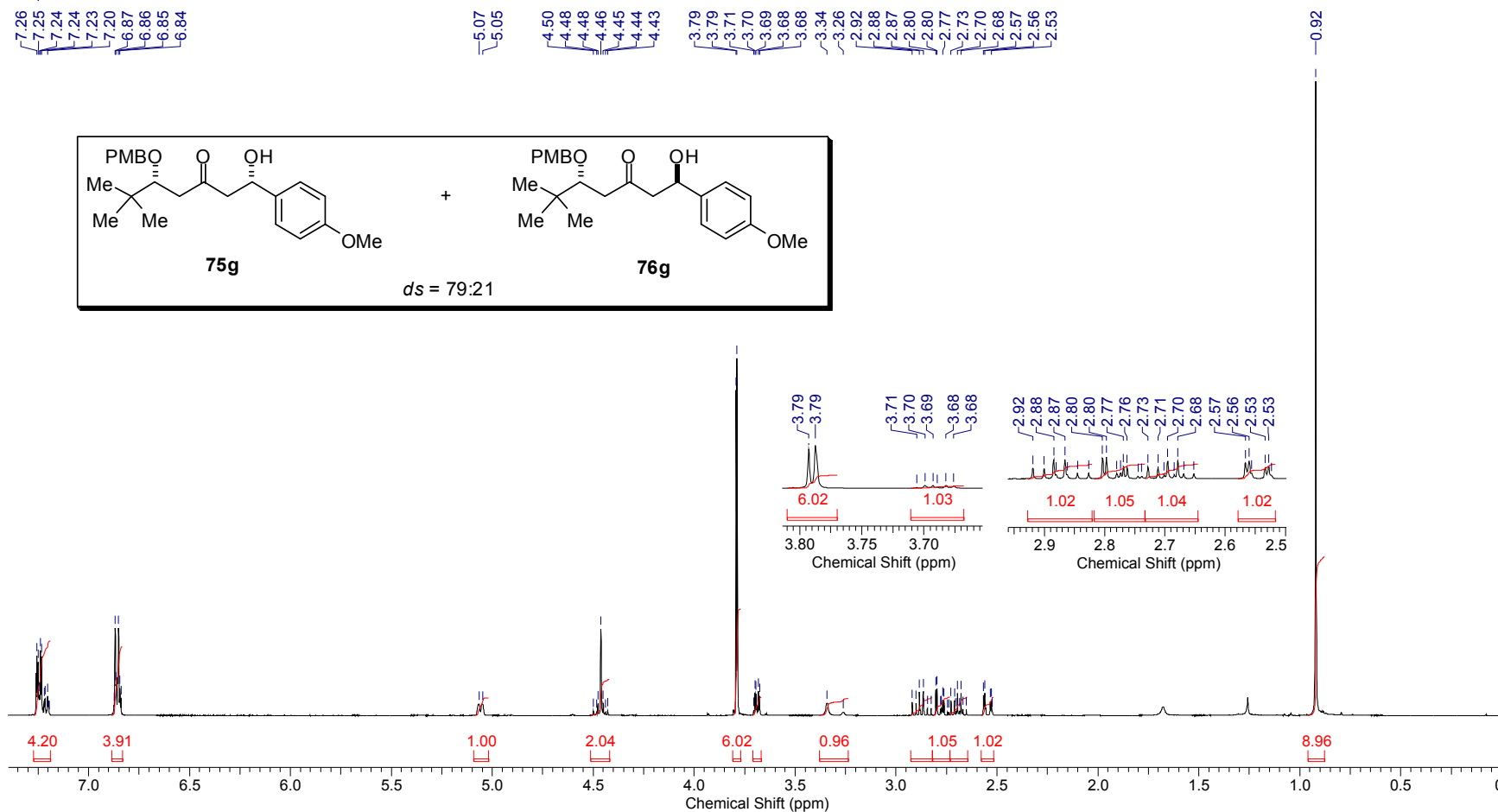
230410 EJR44 (0.034) Is (1.00,1.00) C23H29NO6Na

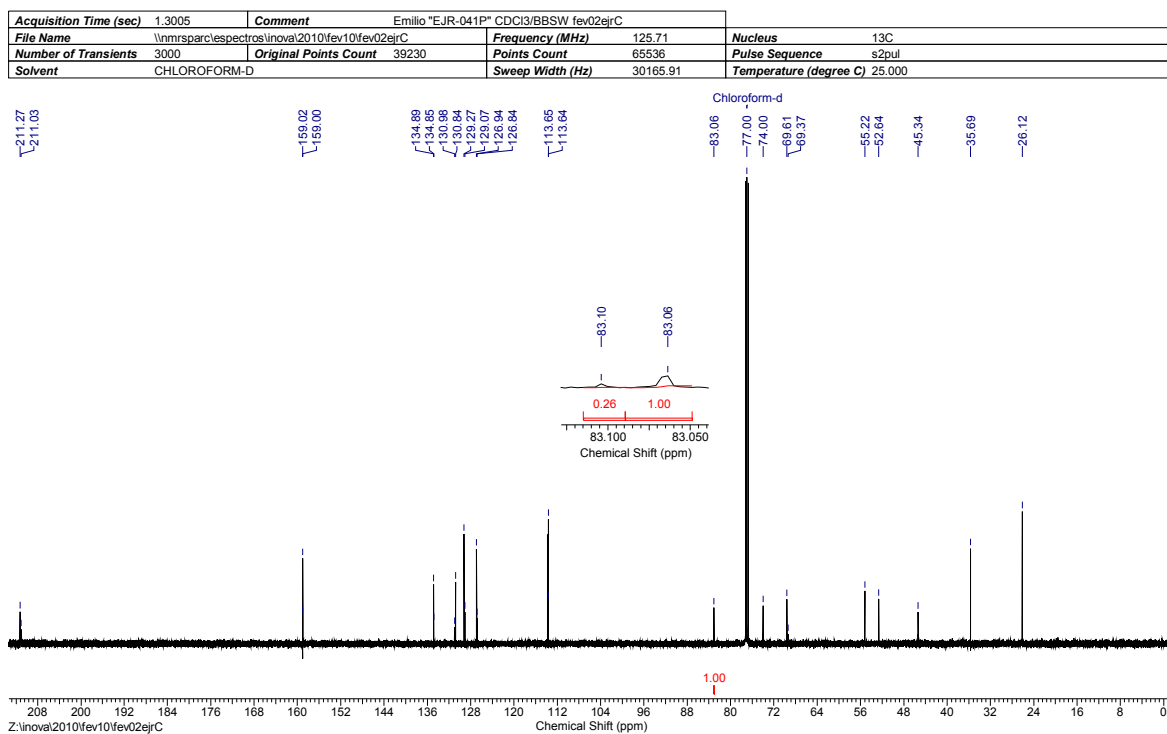
TOF MS ES+
7.58e12

Anexo 115: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos 75f e 76f.

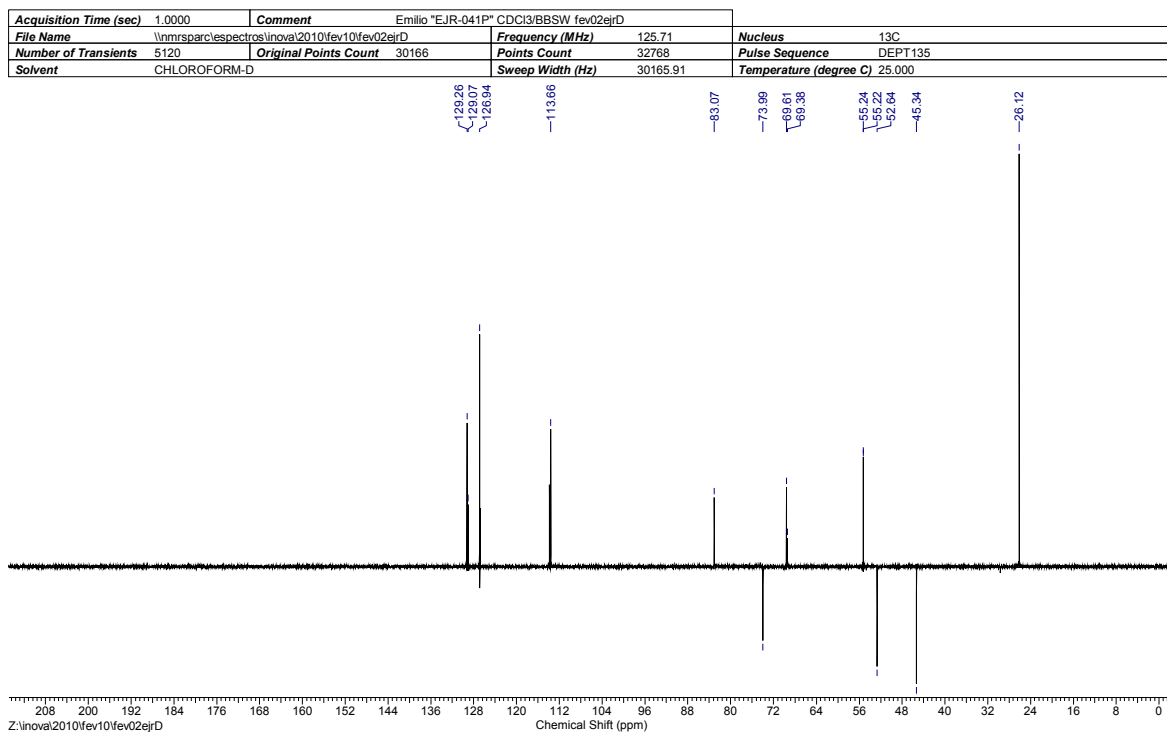
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-041P" CDCl ₃ /BBSW fev02ejrH		
File Name	\\nmrparc\spectros\inova\2010\fev10\fev02ejrH	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	7998.40	Pulse Sequence	s2pul
				Temperature (degree C)	25.000

Chloroform-d

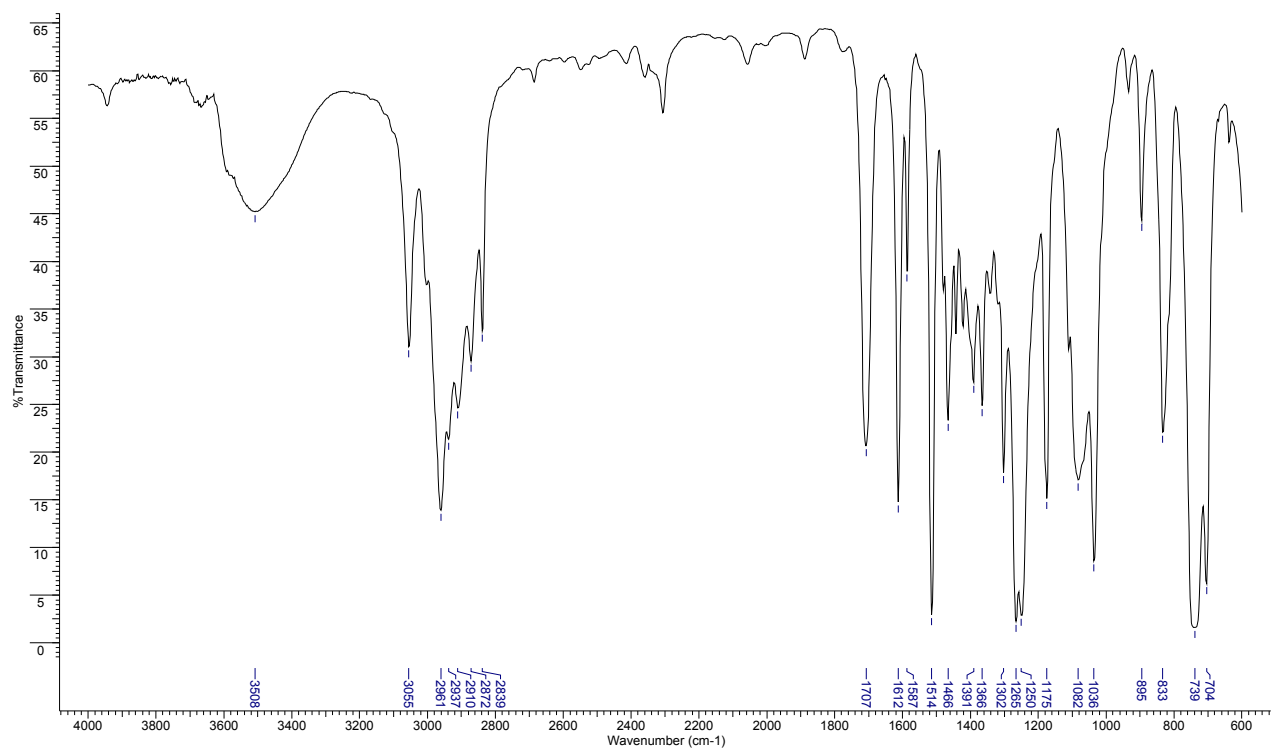
Anexo 116: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **75g** e **76g** (500 MHz, CDCl₃).



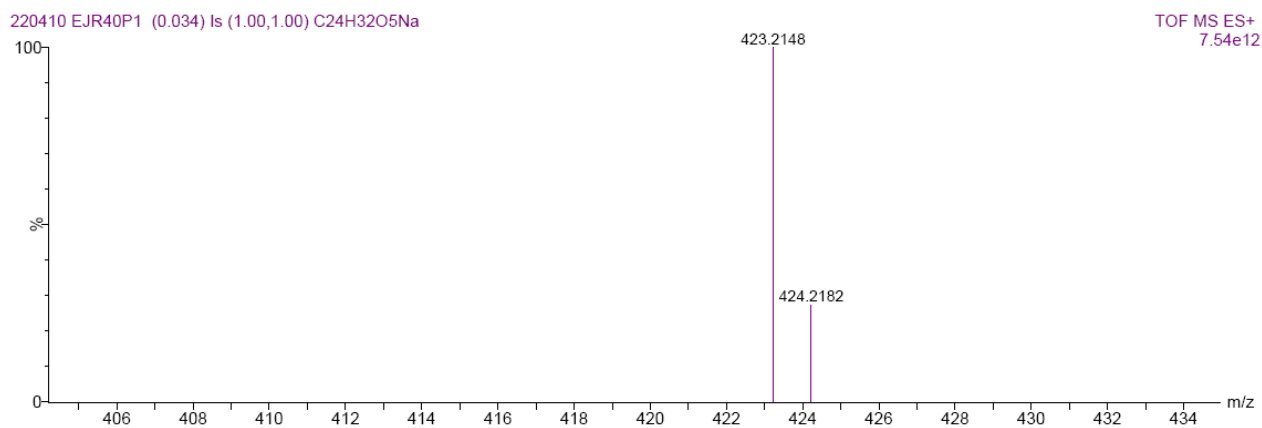
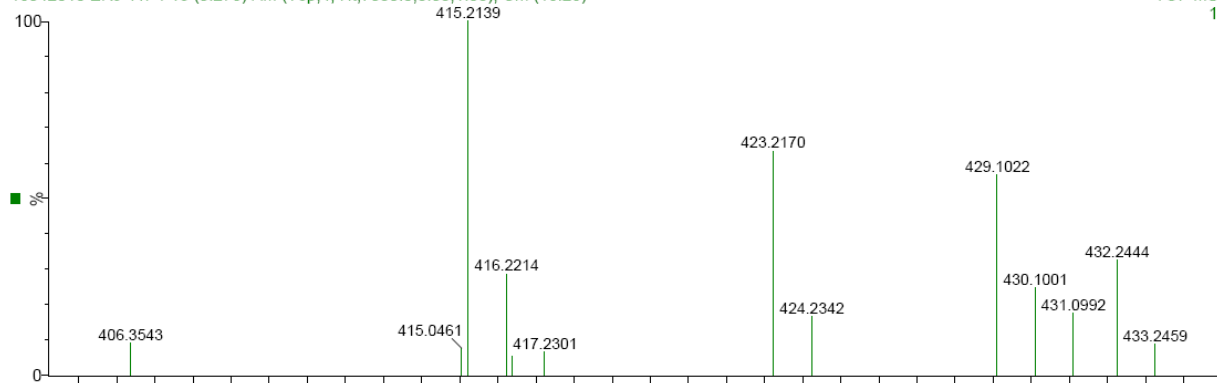
Anexo 117: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **75g** e **76g** (125 MHz, CDCl_3).



Anexo 118: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **75g** e **76g** (125 MHz, CDCl_3).



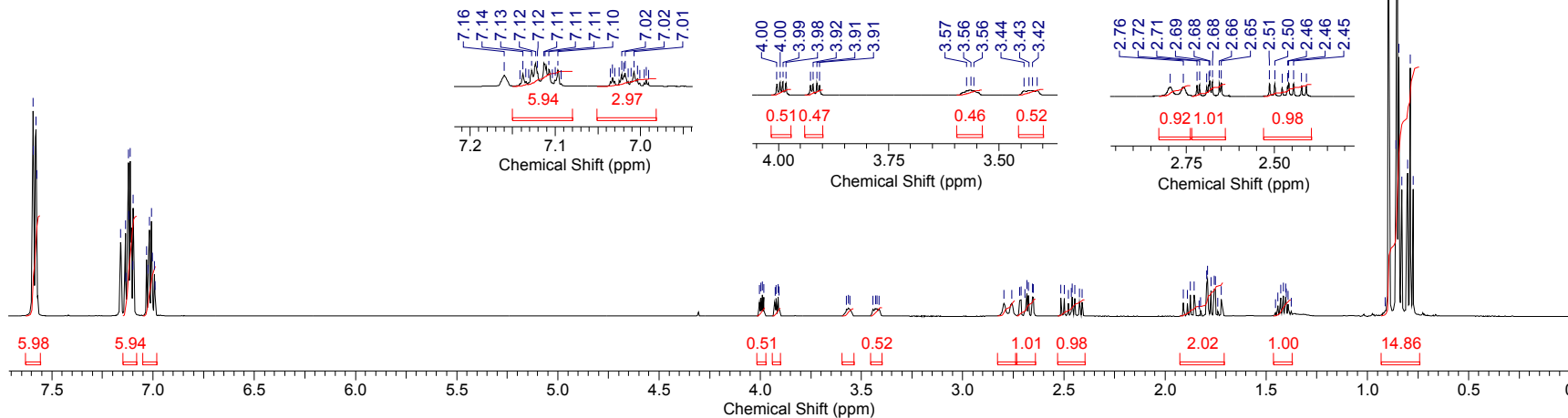
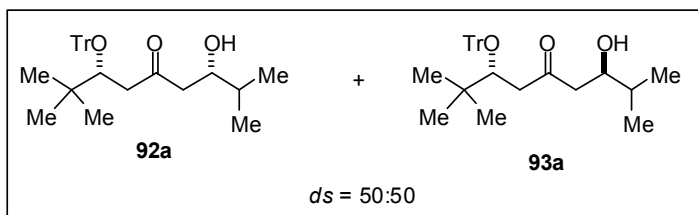
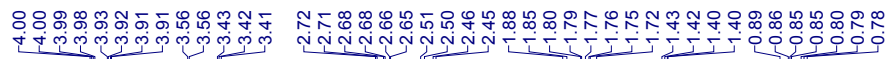
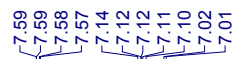
13042010 ERJ 41P1 15 (0.273) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (15:25) CAB078 13-Apr-2010 TOF MS ES+ 1.92e3



Anexo 119: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos 75g e 76g.

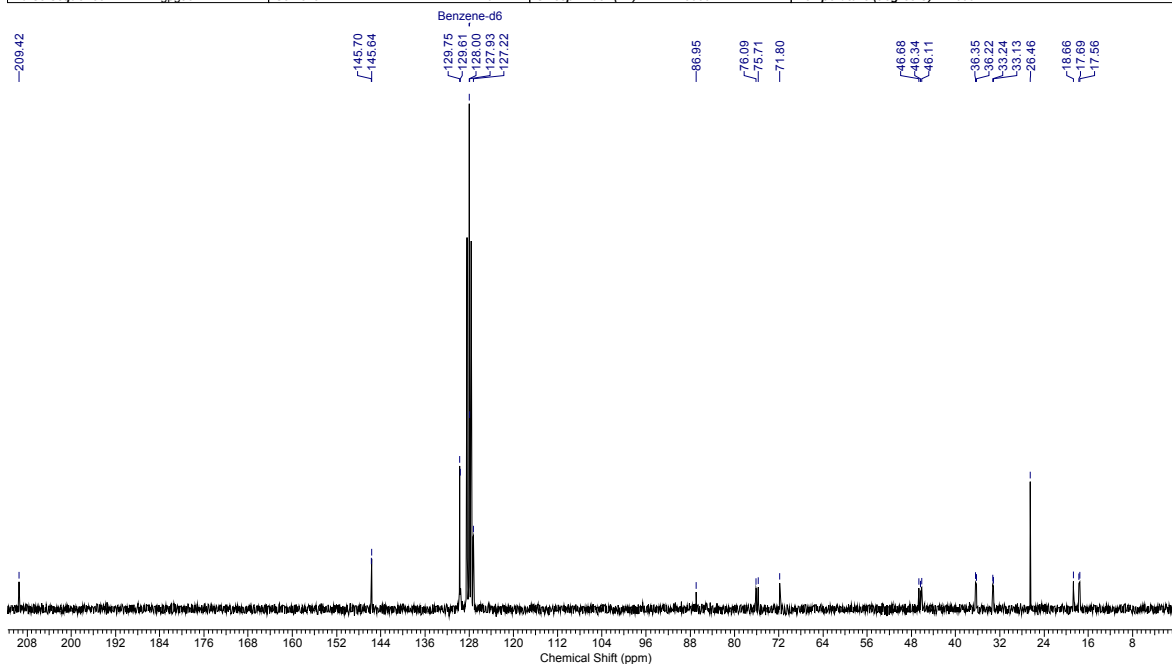
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-048P" C6D6/BBSW nov30ejrH1		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2009\nov09\nov30ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Pulse Sequence	s2pul
		Temperature (degree C)	25.000		

Benzene-d6



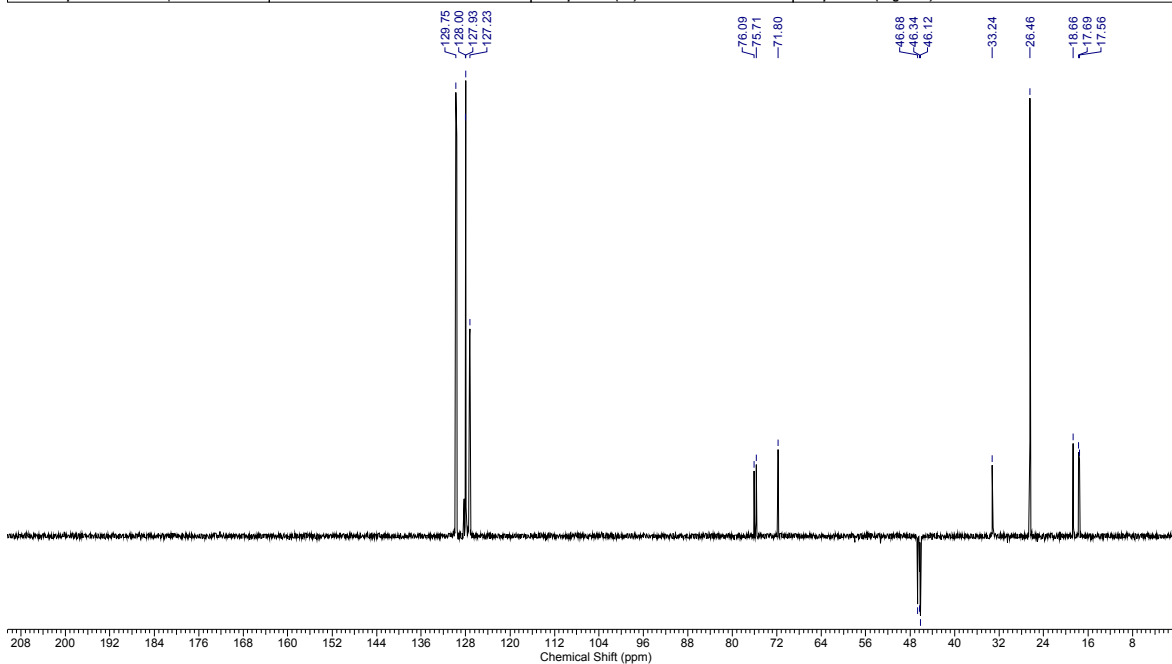
Anexo 120: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **92a** e **93a** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-048P C6D6/250Hz nov29ejrC	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nmr\spc\espectros\bruker250\2009\nov09\data\Luiz Carlos\nmr\nov29ejrC_001001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	4908	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000

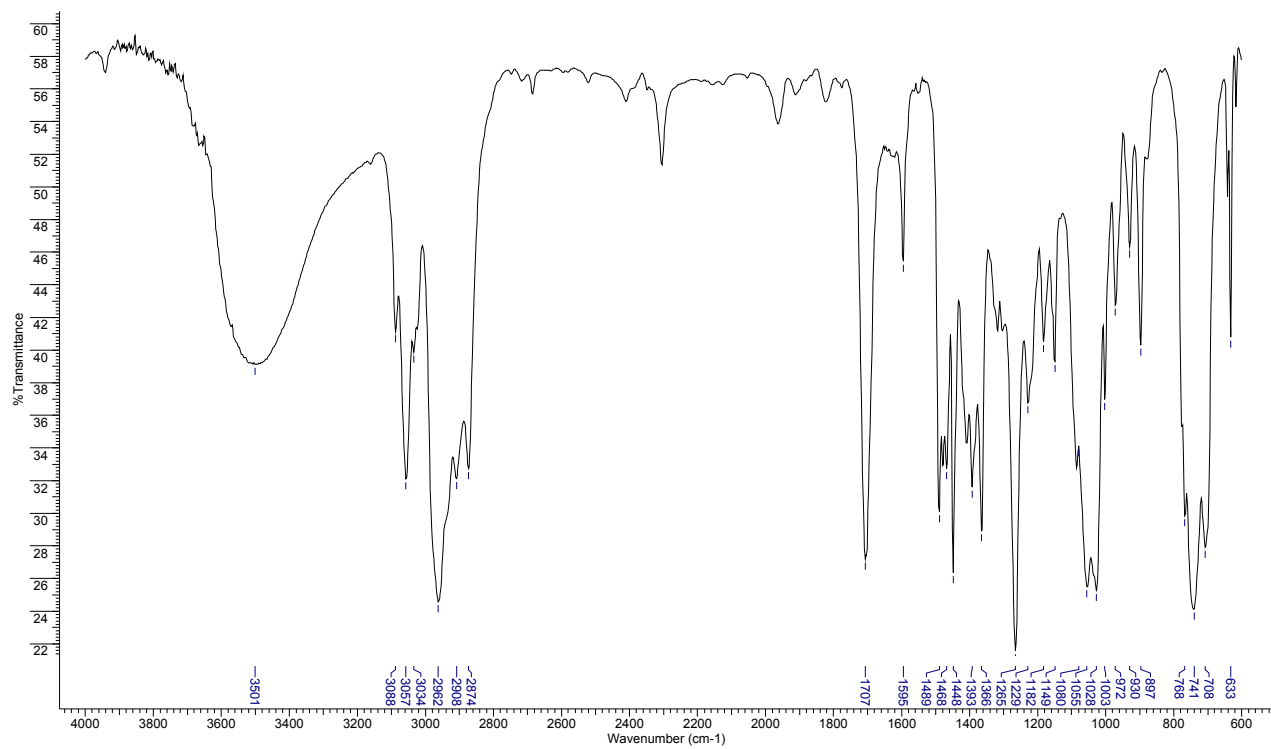


Anexo 121: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **92a** e **93a** (62,5 MHz, C₆D₆).

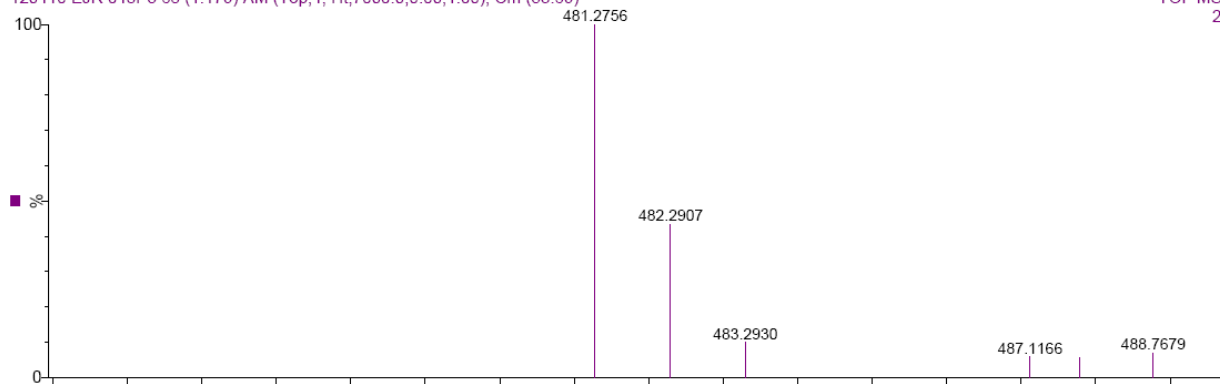
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-048P C6D6 250MHz nov28ejrD	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nmr\spc\espectros\bruker250\2009\nov09\data\Luiz Carlos\nmr\nov28ejrD_001001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	500	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000



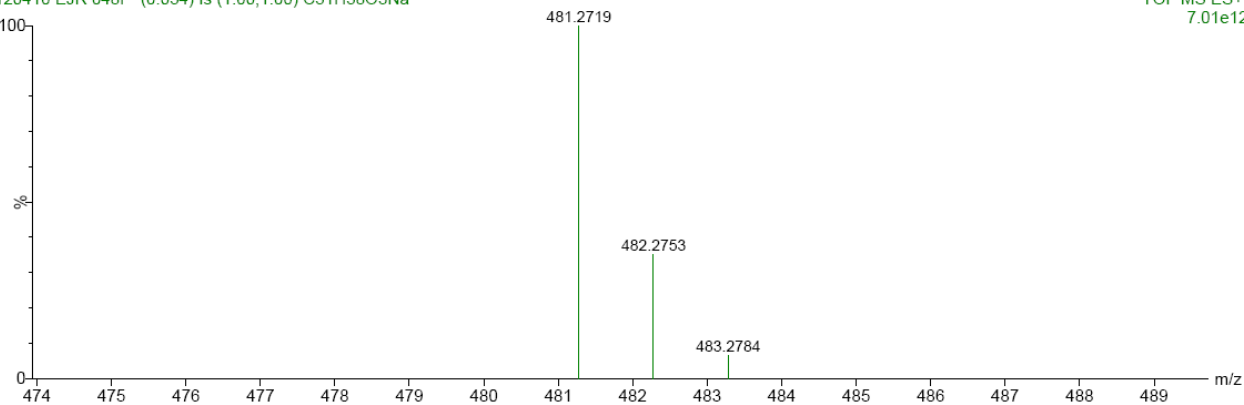
Anexo 122: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **92a** e **93a** (62,5 MHz, C₆D₆).



120410 EJR 048P3 68 (1.179) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (53:69) CAB078 12-Apr-2010 TOF MS ES+ 2.54e4



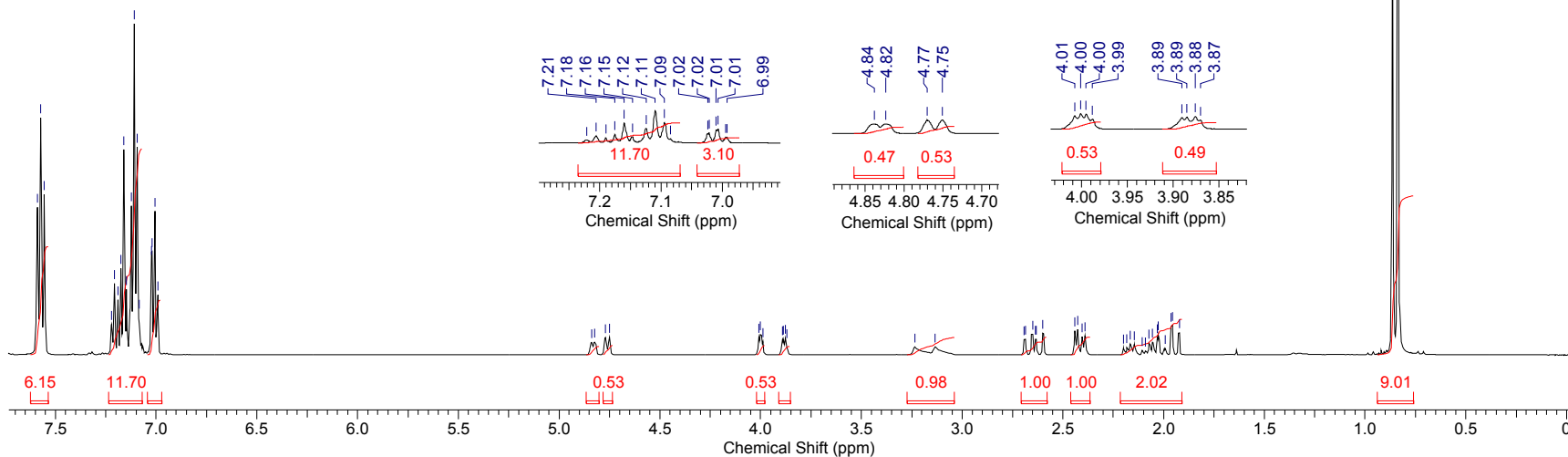
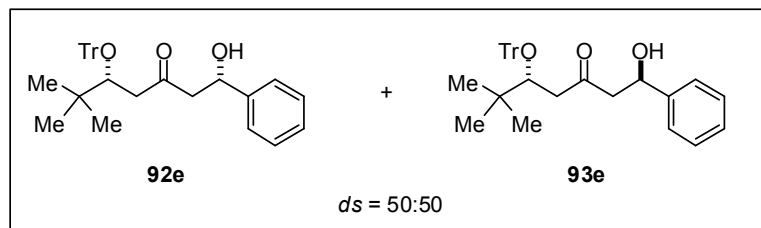
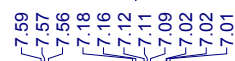
120410 EJR 048P (0.034) Is (1.00,1.00) C₃₁H₃₈O₃Na TOF MS ES+ 7.01e12



Anexo 123: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **92a** e **93a**.

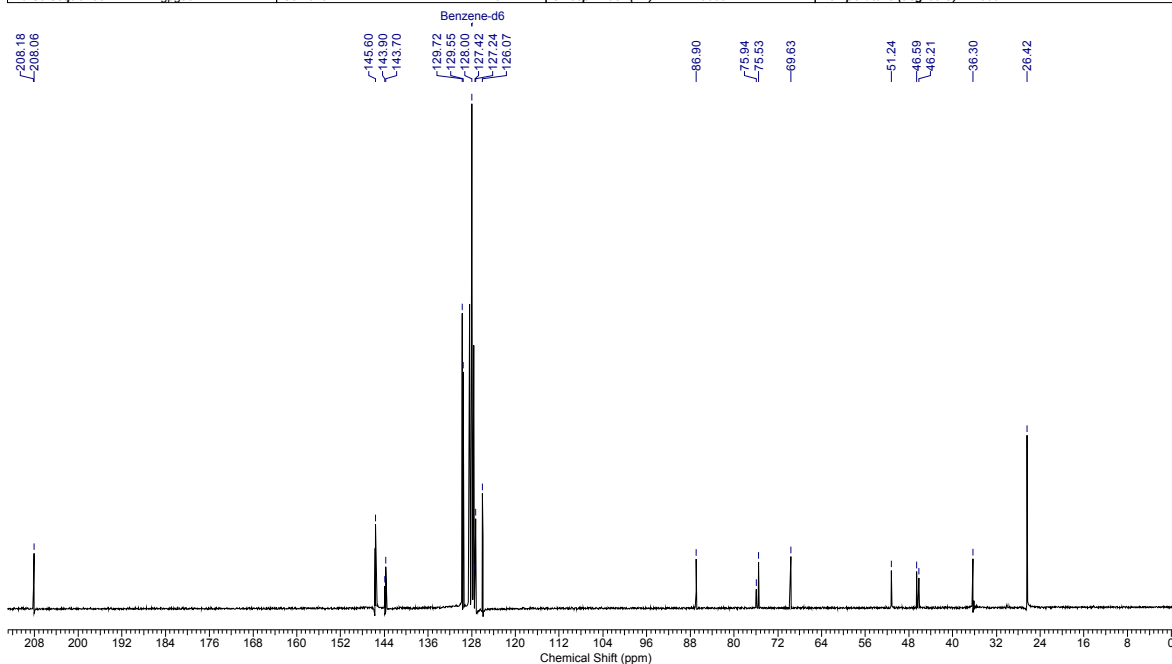
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-048P" C6D6/BBSW nov30ejrH2		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2009\nov09\nov30ejrH2	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
		Pulse Sequence	s2pul		

Benzene-d6



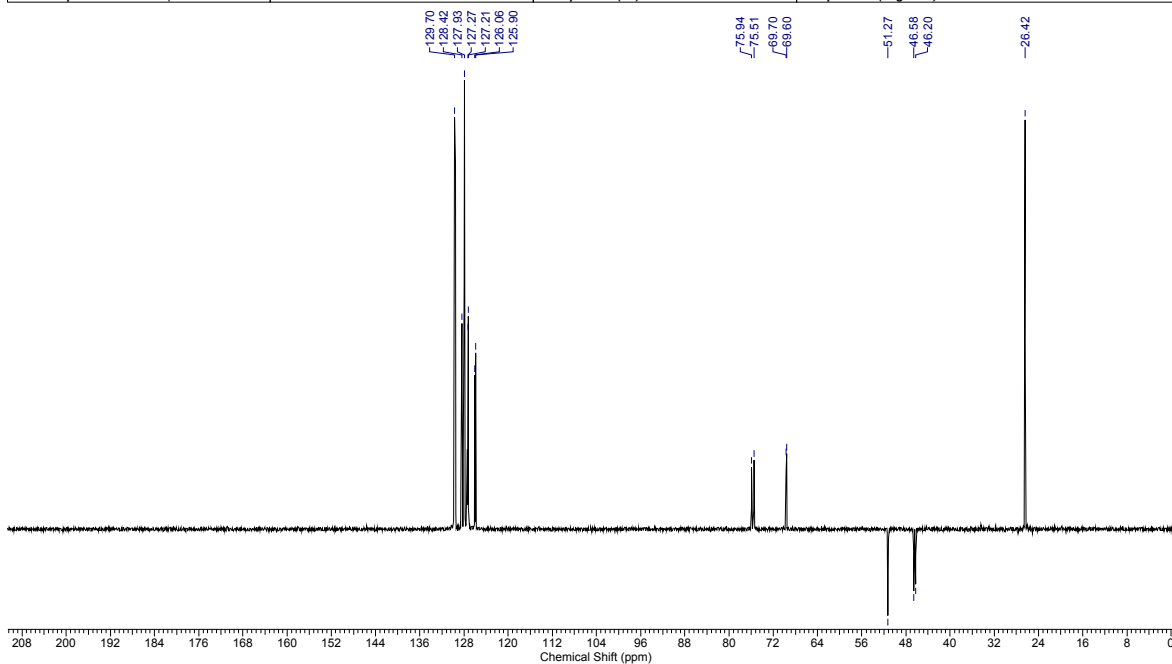
Anexo 124: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **92e** e **93e** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			Emilio EJR-049P C6D6 250MHz nov29ejrC1		
File Name	\nmrsparc\espectros\bruker250\2009\nov09\data\Luiz Carlos\nmr\nov29ejrC1_002000fid				Frequency (MHz)	62.90	
Nucleus	13C	Number of Transients	1740	Original Points Count	8192	Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000

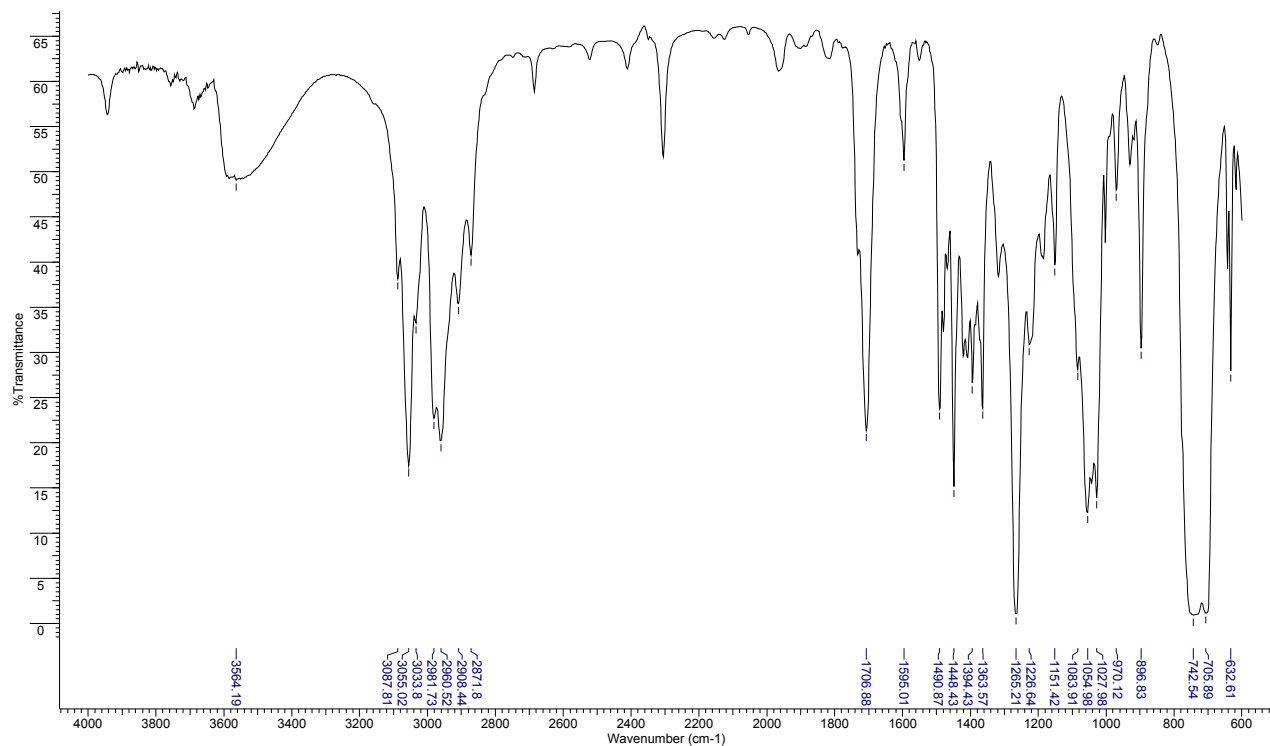


Anexo 125: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **92e** e **93e** (62,5 MHz, C_6D_6).

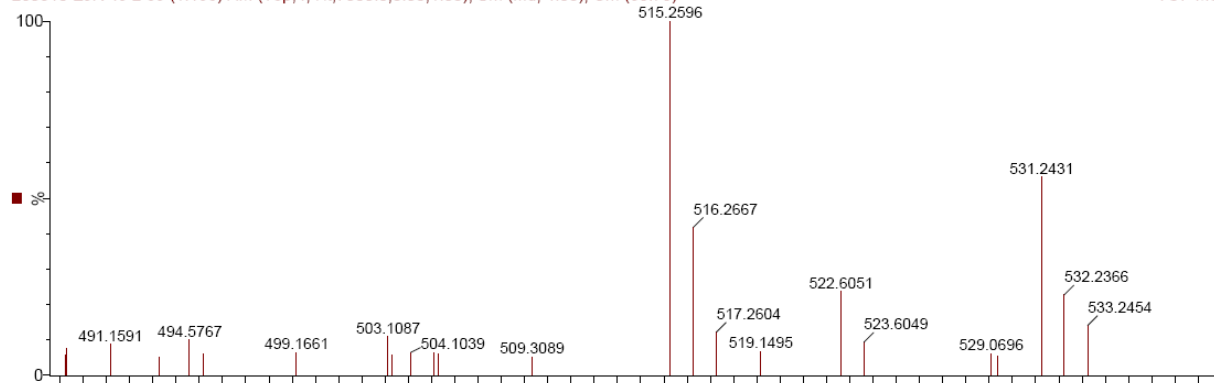
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			Emilio EJR-049P C6D6 250MHz nov29ejrC1		
File Name	\nmrsparc\espectros\bruker250\2009\nov09\data\Luiz Carlos\nmr\nov29ejrC1_001001r				Frequency (MHz)	62.90	
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	222	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000



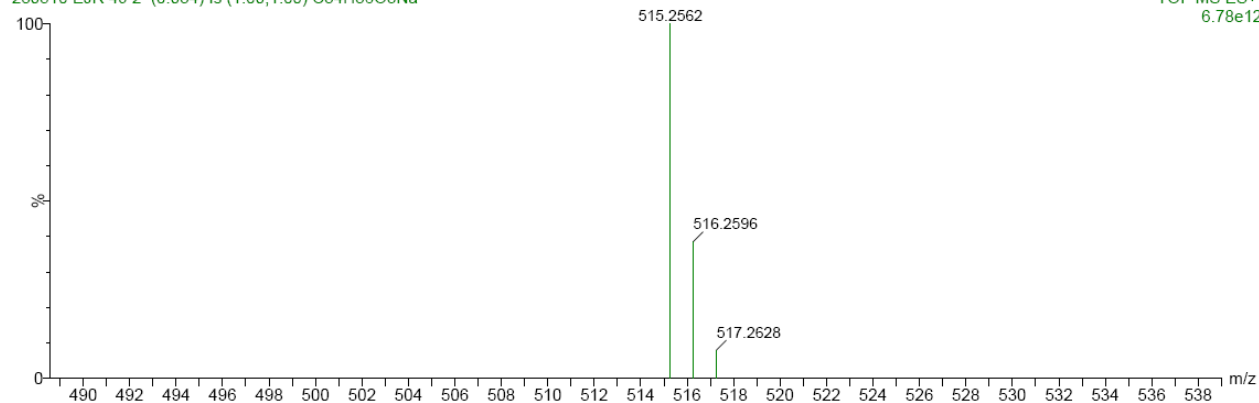
Anexo 126: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **92e** e **93e** (62,5 MHz, C_6D_6).



CAB078
280510 EJR 49 2 69 (1.196) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Sm (Md, 4.00); Cm (68.75)
28-May-2010
TOF MS ES+
314

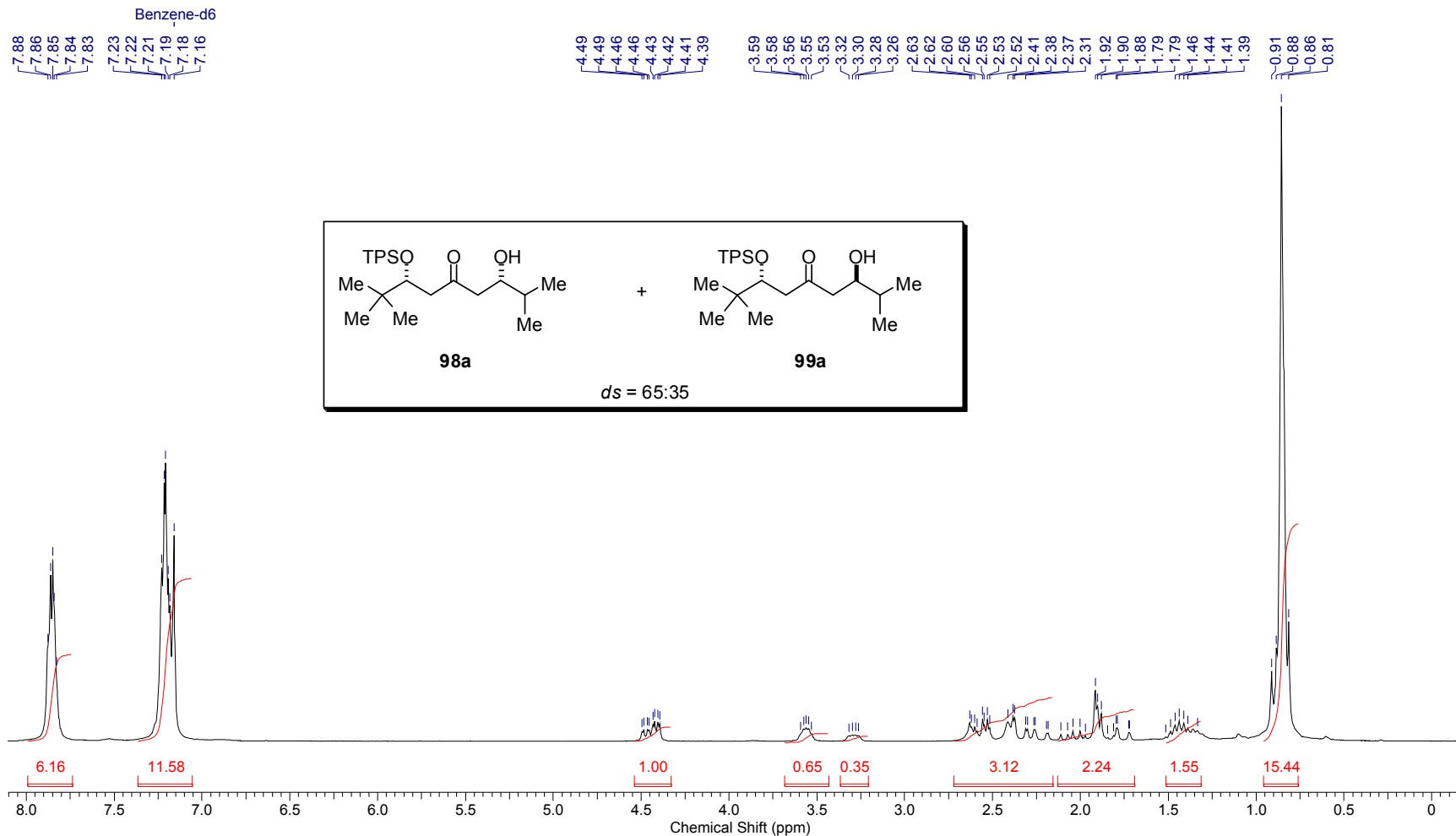


280510 EJR 49 2 (0.034) Is (1.00,1.00) C₃₄H₃₆O₃Na
TOF MS ES+
6.78e12



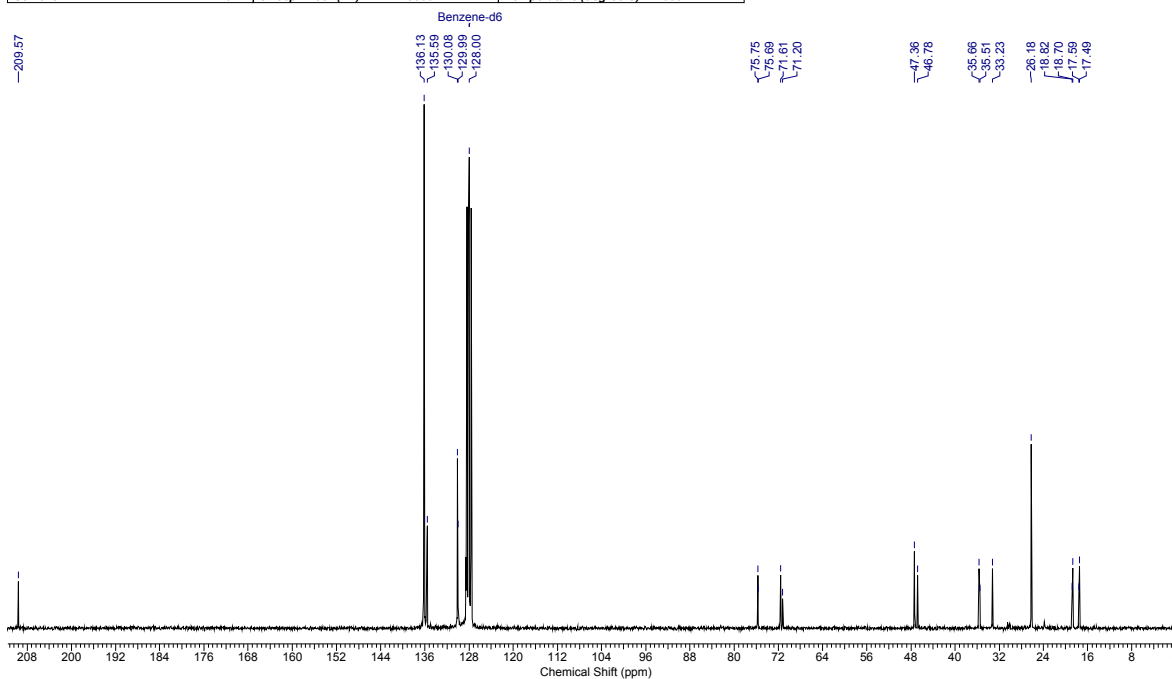
Anexo 127: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **92e** e **93e**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-069P C6D6 250 MHz abr20ejrH1		
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\abr20ejrH1_001001r	Frequency (MHz)	250.13	Nucleus	1H
Number of Transients	8	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zg30



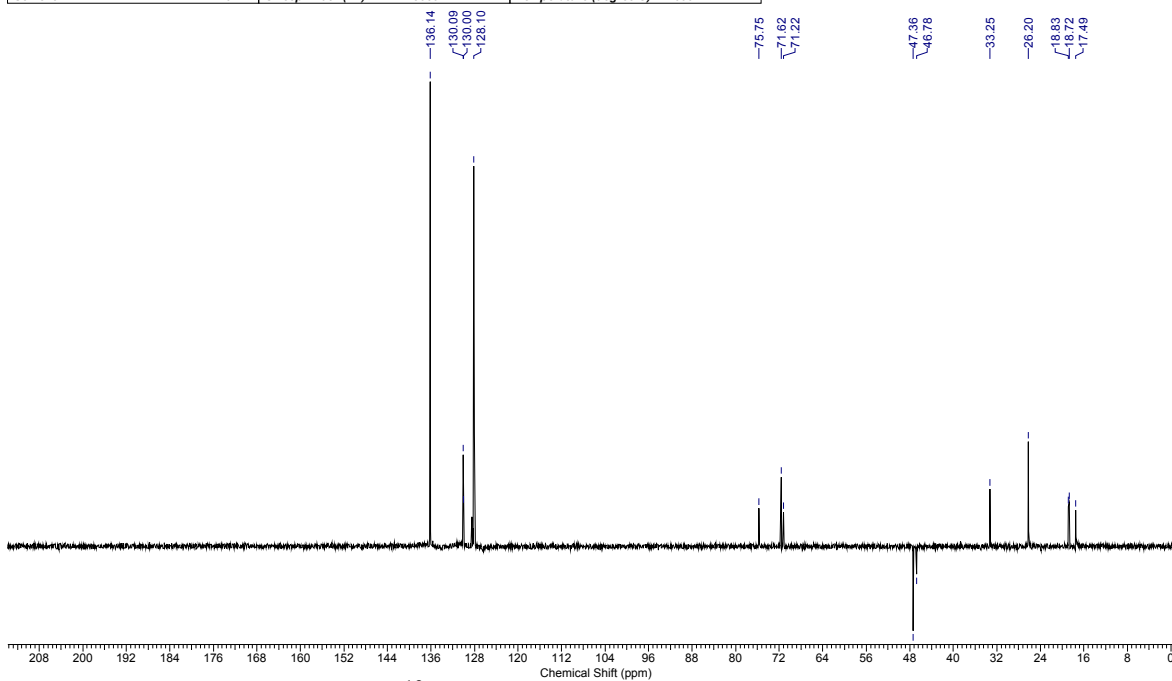
Anexo 128: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **98a** e **99a** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-069P C6D6 250 MHz abr20ejrH1		
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\abr20ejrC1_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	1024	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

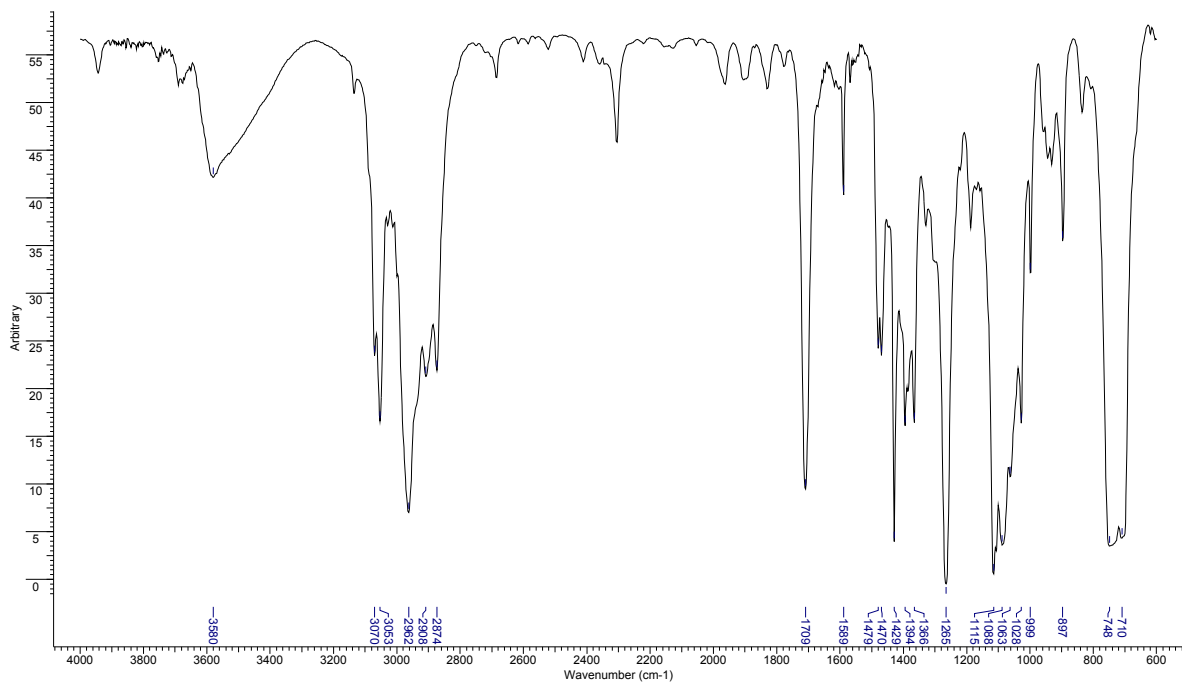


Anexo 129: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **98a** e **99a** (62,5 MHz, C_6D_6).

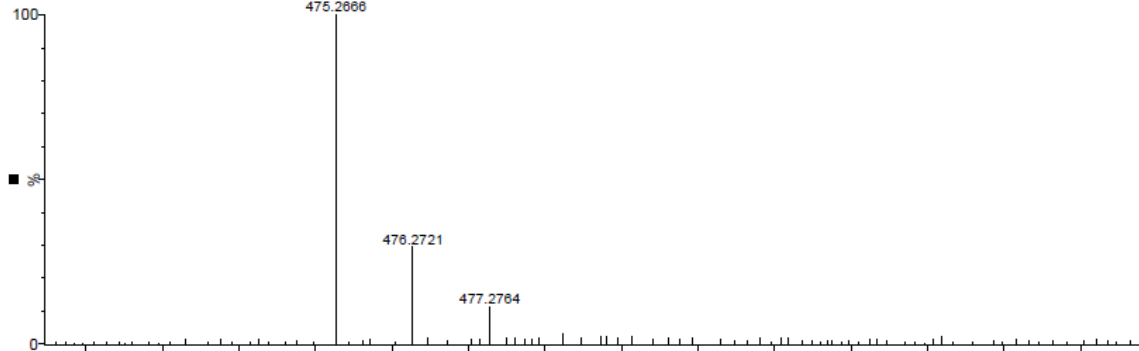
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment			Emilio EJR-069P C6D6 250 MHz abr20ejrH1			
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\abr20ejrC1\abr20ejrC1_001000fid			Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C	
Number of Transients	256	Original Points Count		8192	Points Count	8192	Pulse Sequence	dept135
Solvent	BENZENE-D6		Sweep Width (Hz)		15060.24	Temperature (degree C)		27.000



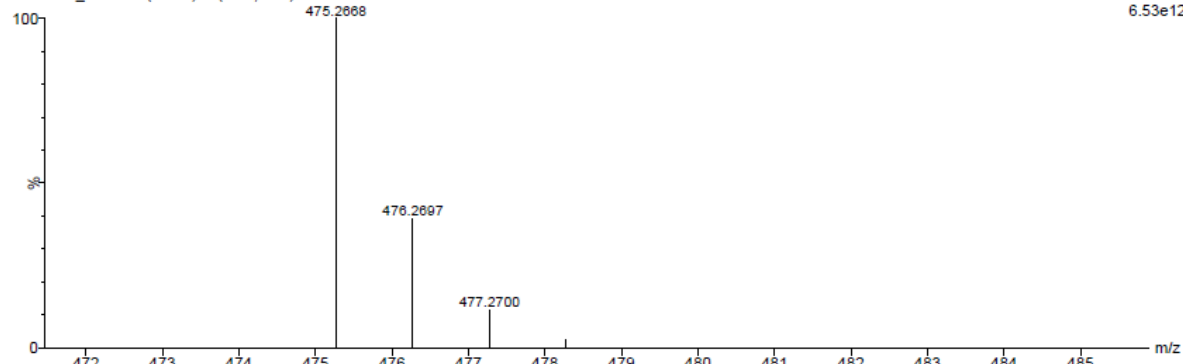
Anexo 130: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **98a** e **99a** (62,5 MHz, C_6D_6).



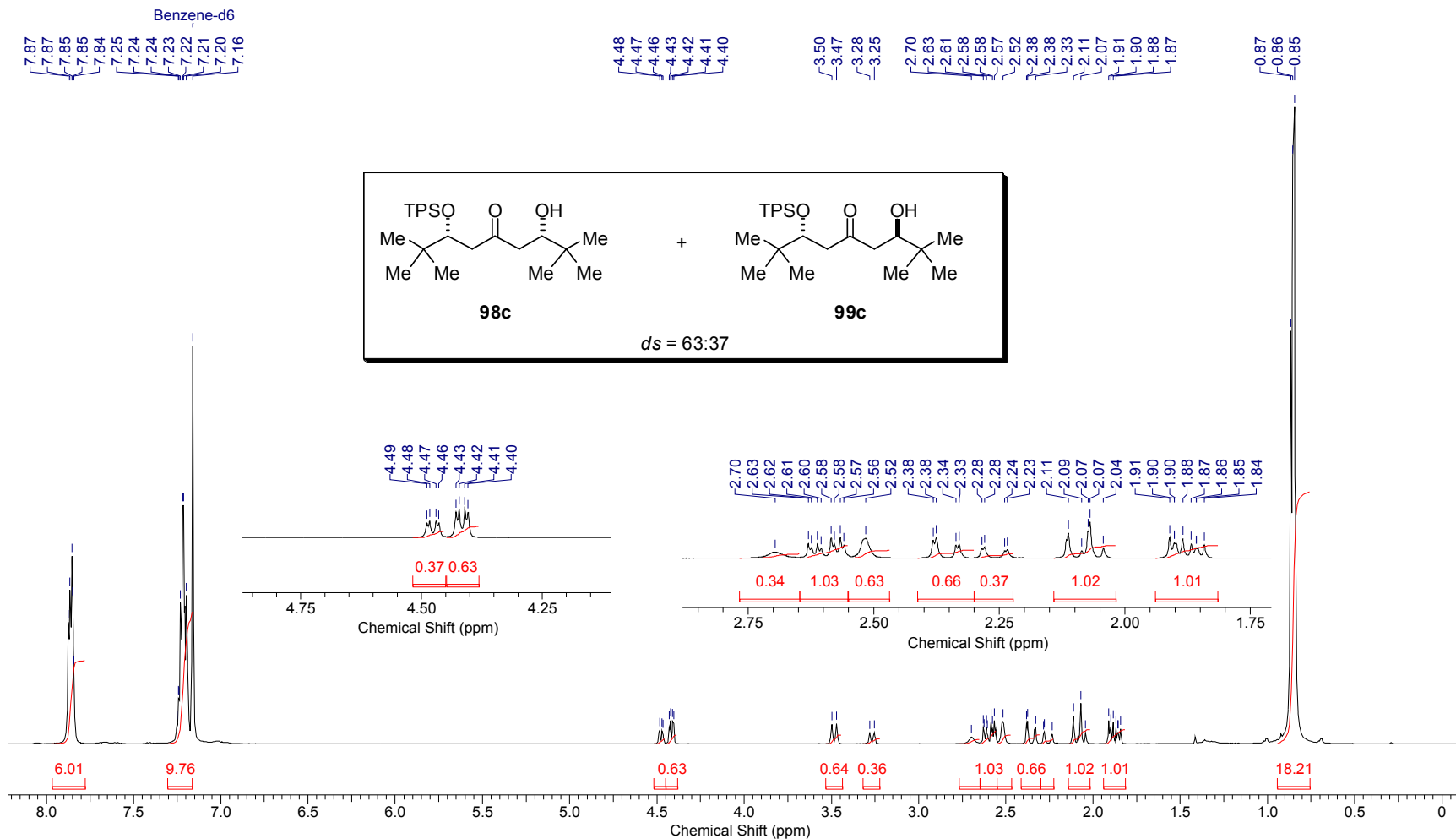
EJR069P_250111 27 (0.478) AM (Cen,5, 80.00, Ht,5000.0,0.00,1.00); Sm (Mn, 2x2.00); Cm (27:29)

TOF MS ES+
171

EJR069P_250111 (0.034) Is (1.00,1.00) C30H39O3Si

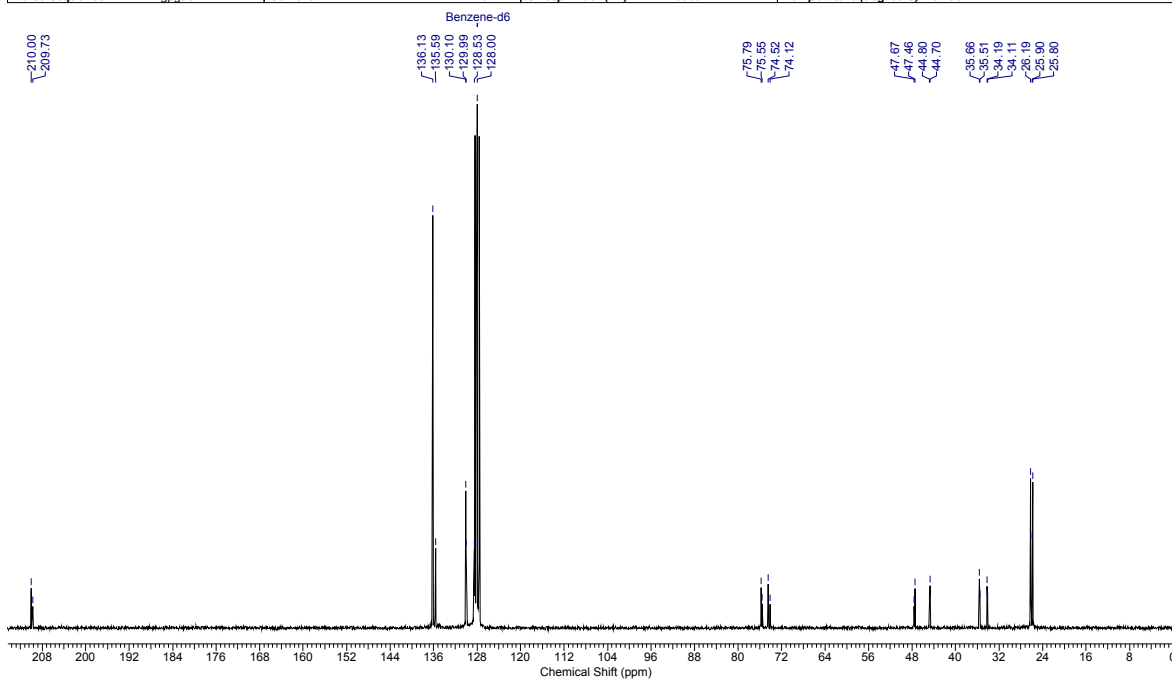
TOF MS ES+
6.53e12**Anexo 131: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos 98a e 99a.**

Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment	Emilio EJ077P - c6d6 - Avance 400 MHz - mai25ejrH4		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai25ejrH4_001001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	8223.68
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.860



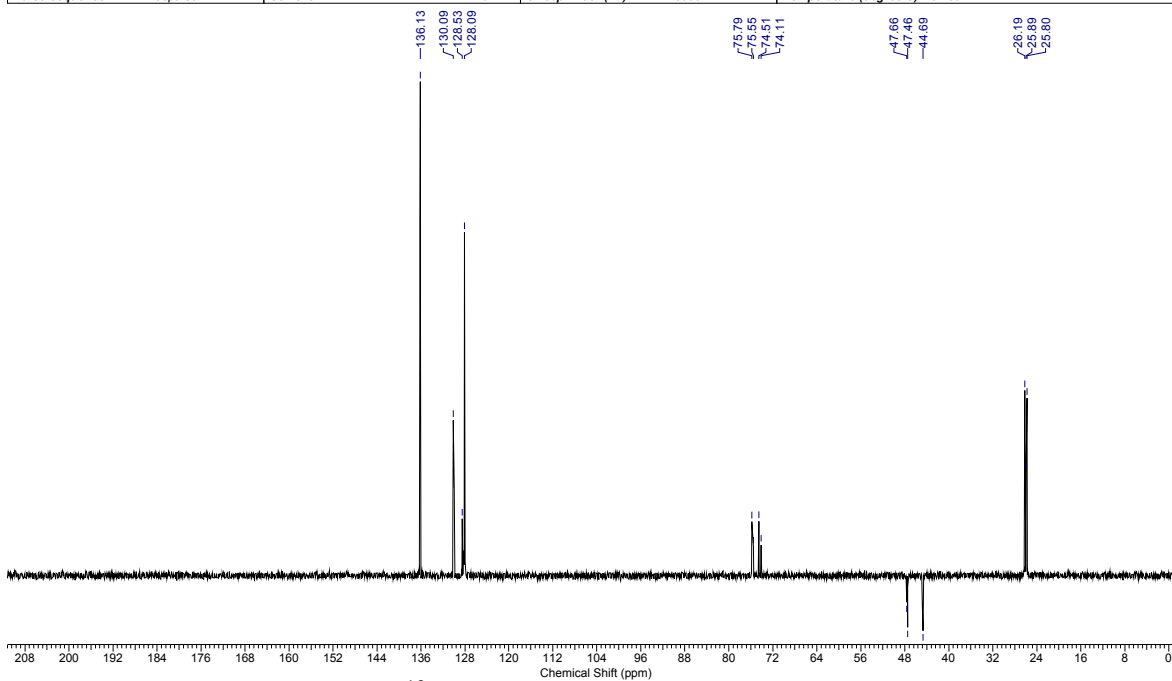
Anexo 132: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **98c** e **99c** (400 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-077P C6D6 250 MHz mai22ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai22ejrC1_002001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	1209	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160

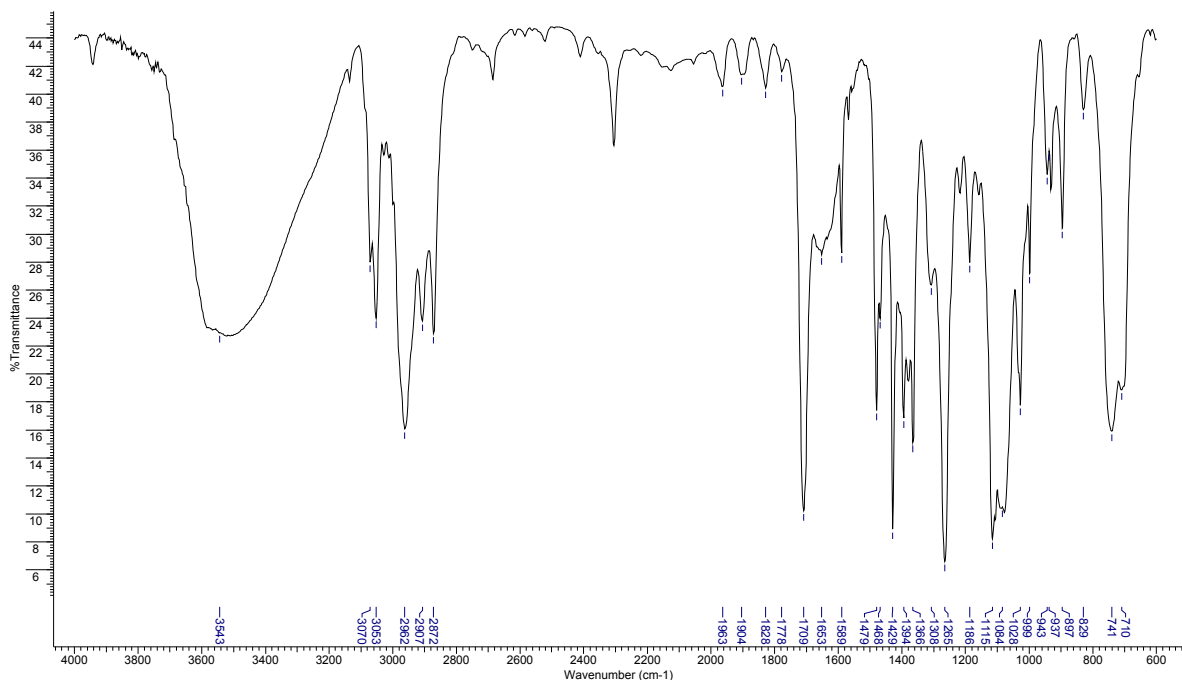


Anexo 133: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **98c** e **99c** (62,5 MHz, C₆D₆).

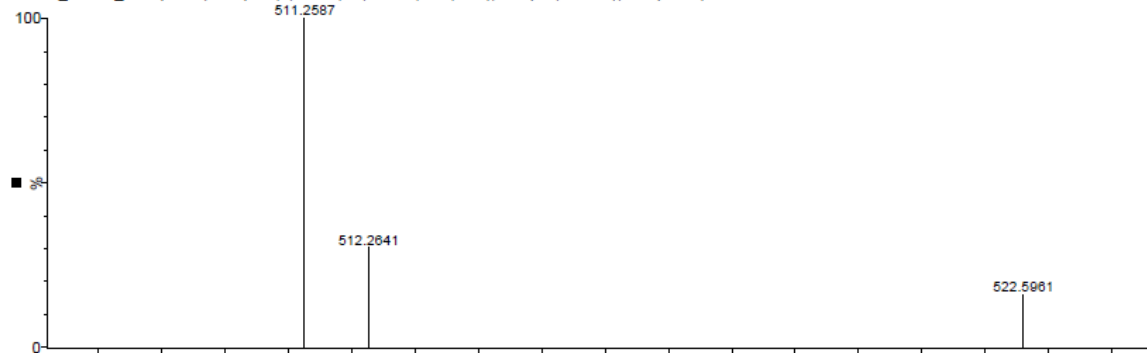
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-077P C6D6 250 MHz mai22ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai22ejrC1_001001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	120	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



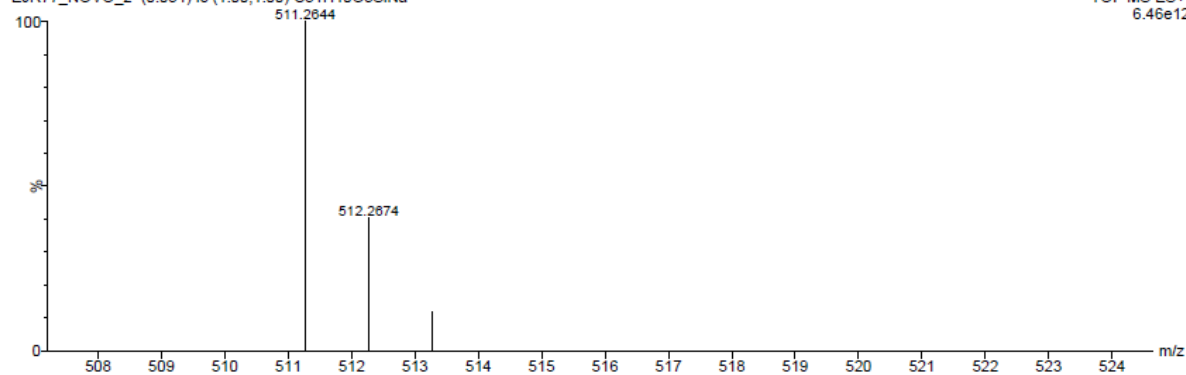
Anexo 134: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **98c** e **99c** (62,5 MHz, C₆D₆).



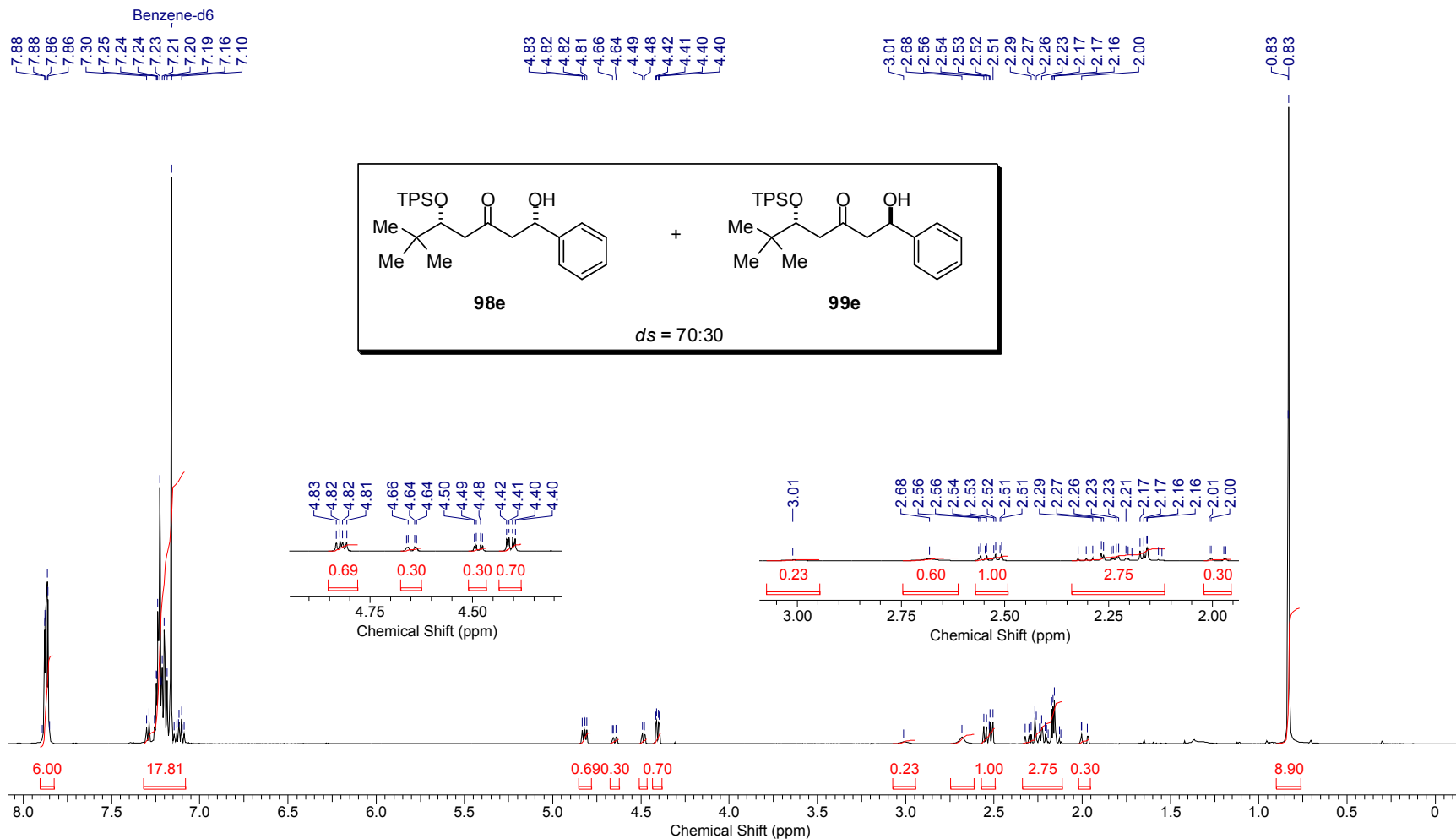
EJR77_NOVO_2 28 (0.495) AM (Cen,5, 80.00, Ht,5000.0,0.00,1.00); Sm (Mn, 3x2.00); Cm (19:28)

TOF MS ES+
911

EJR77_NOVO_2 (0.034) Is (1.00,1.00) C31H40O3SiNa

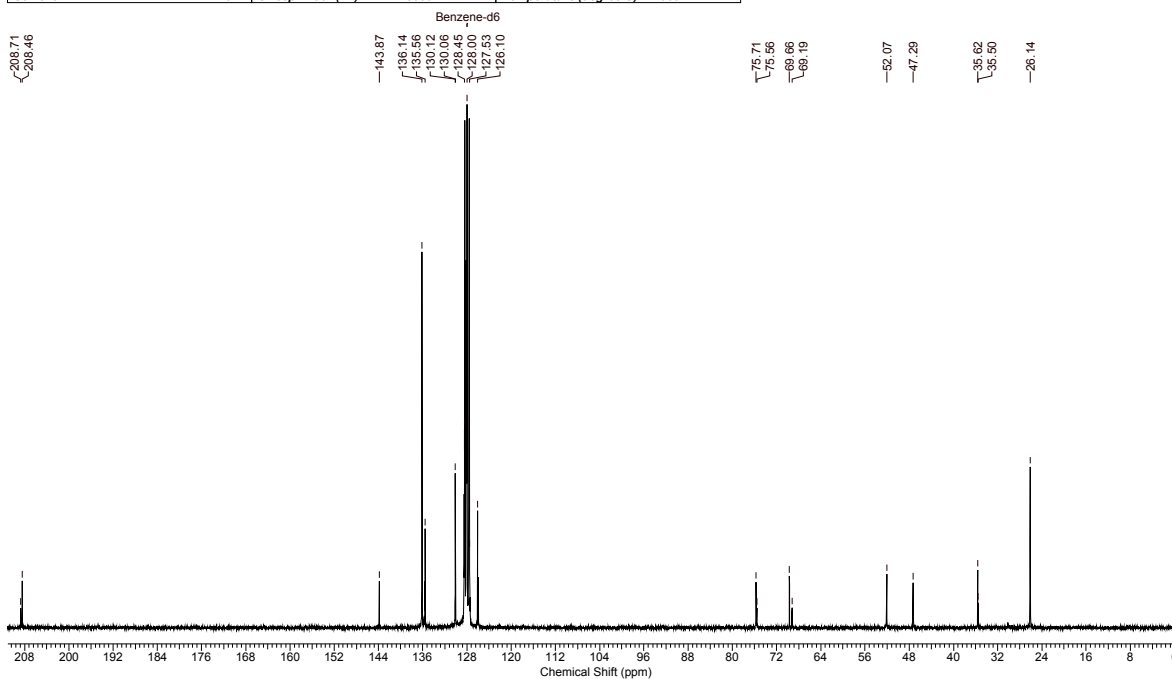
TOF MS ES+
6.46e12**Anexo 135:** Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **98c** e **99c**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-071P" c6d6/bbsw abr22ejrH	Date	Apr 22 2010
File Name	E:\Mestrado\Espectros\2010\abr22ejrH	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Temperature (degree C)	25.000	Solvent	BENZENE-D6	Number of Transients	16
				Sweep Width (Hz)	7998.40



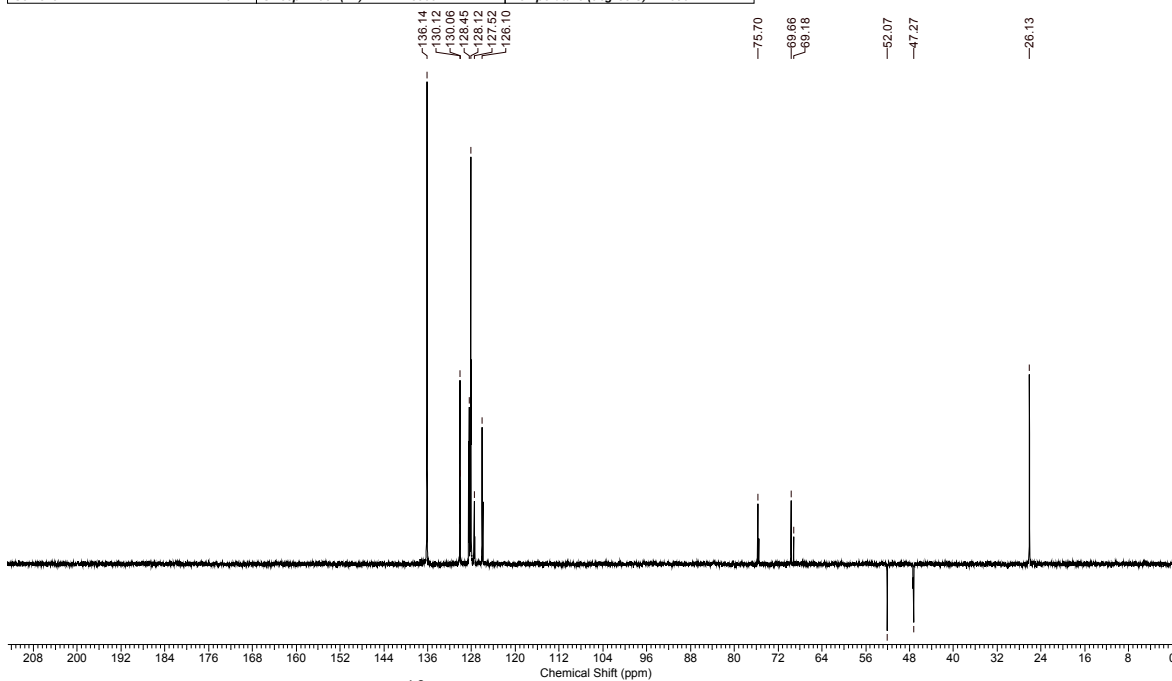
Anexo 136: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **98e** e **99e** (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-071P C6D6 abr21ejrC 13C		
File Name	F:\Mestrado\Espectros\2010\abr21ejrC_002001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	1285	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zgpg30

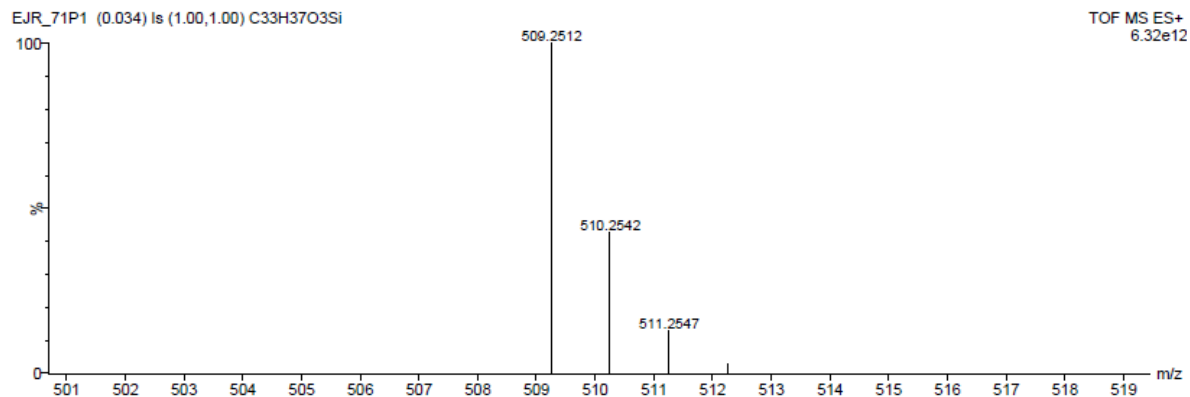
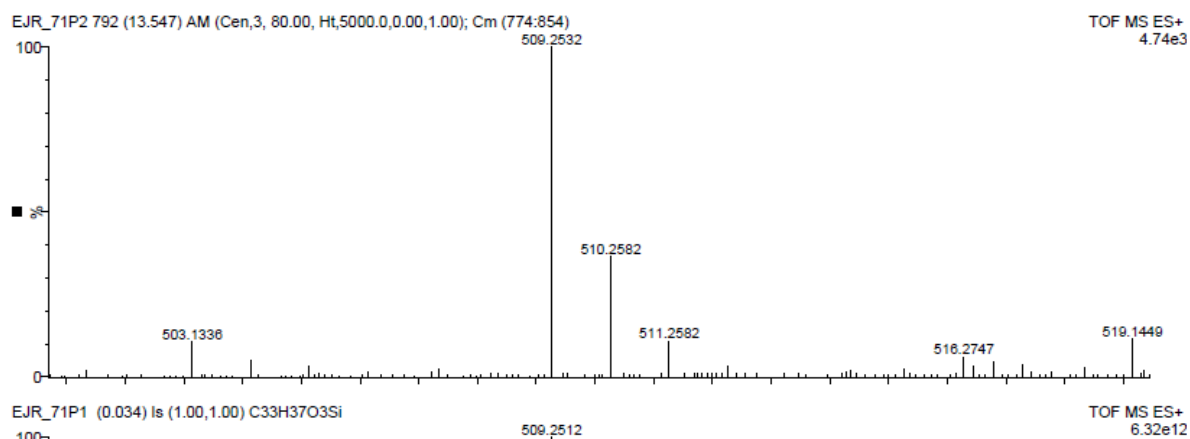
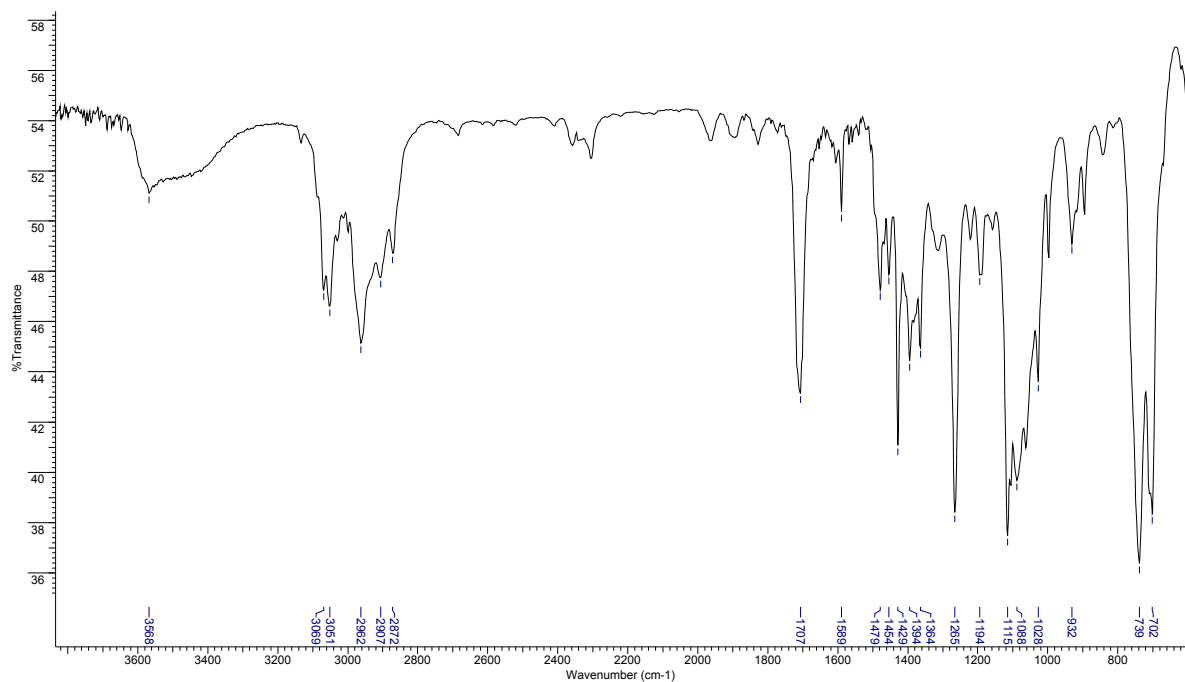


Anexo 137: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **98e** e **99e** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-071P C6D6 abr21ejrC C13DEPT135		
File Name	F:\Mestrado\Espectros\2010\abr21ejrC_001001r	Frequency (MHz)	62.90	Nucleus	13C
Number of Transients	256	Original Points Count	8192	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	dept135

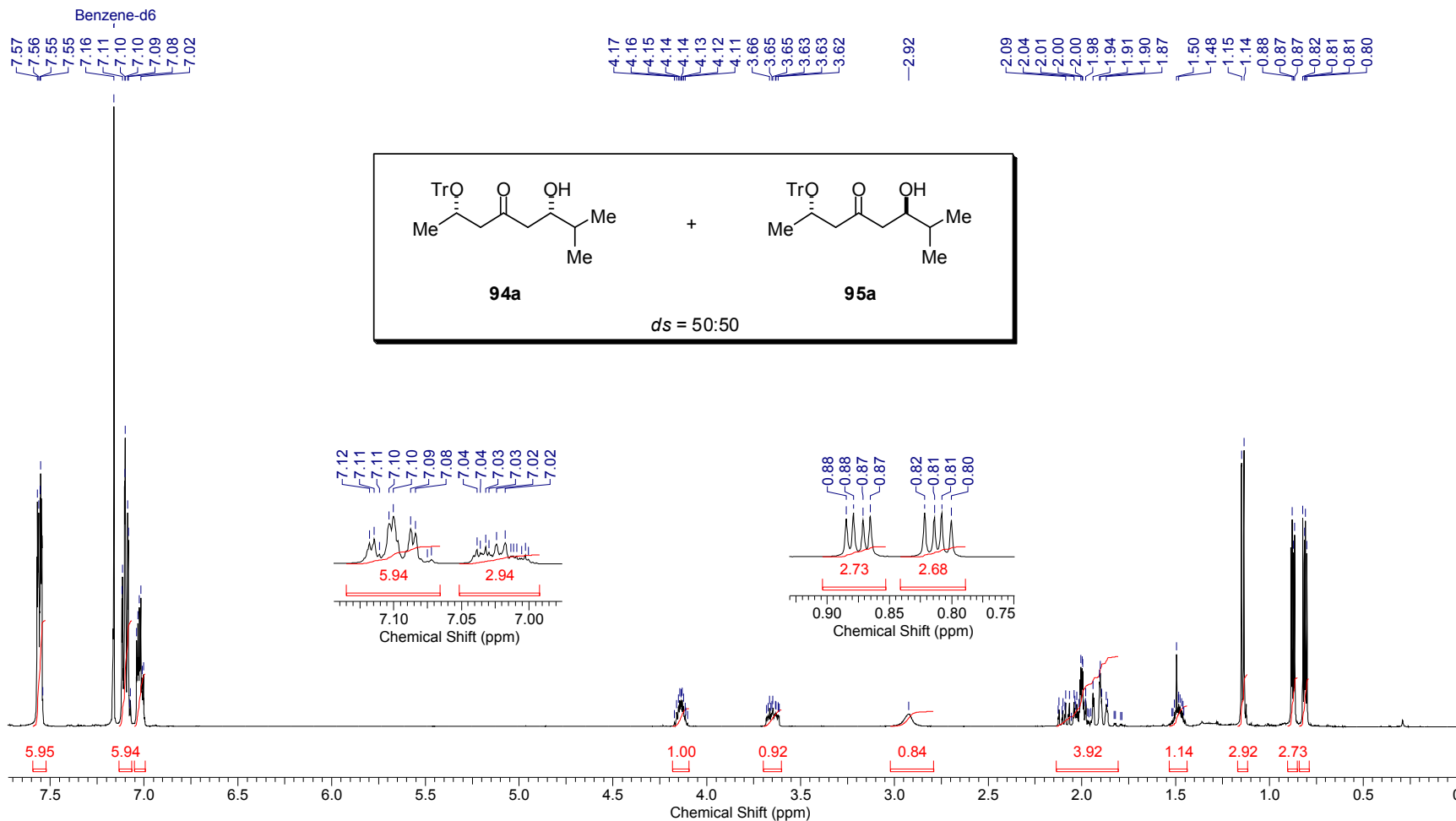


Anexo 138: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **98e** e **99e** (62,5 MHz, C_6D_6).



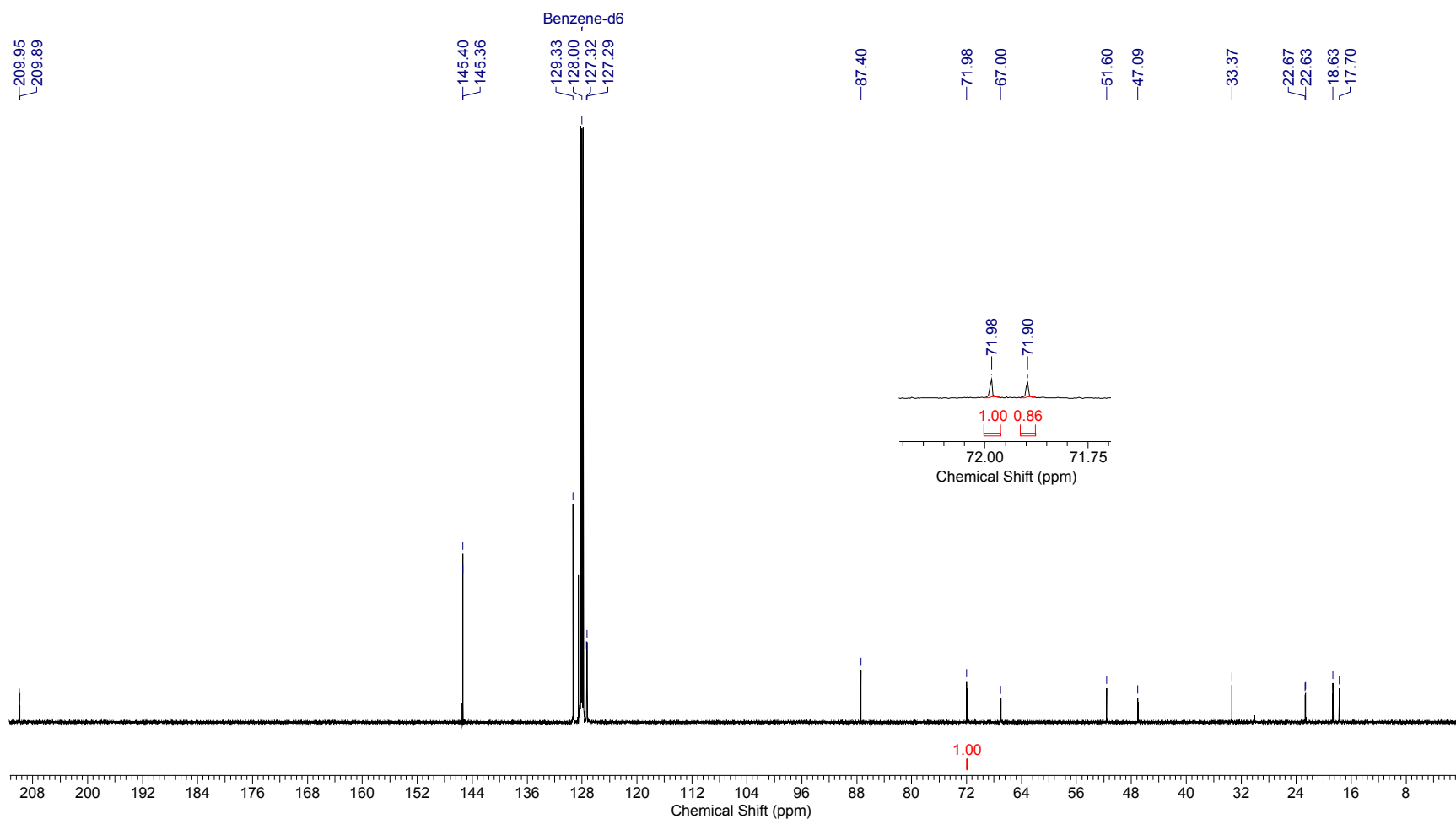
Anexo 139: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **98e** e **99e**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	emilio EJR-053P c6d6/bbsw fev15ejrH		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\fev10\fev15ejrH	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Original Points Count	31993	Points Count	32768	Solvent	BENZENE-D6
Temperature (degree C)	24.600			Number of Transients	16
				Sweep Width (Hz)	7998.40

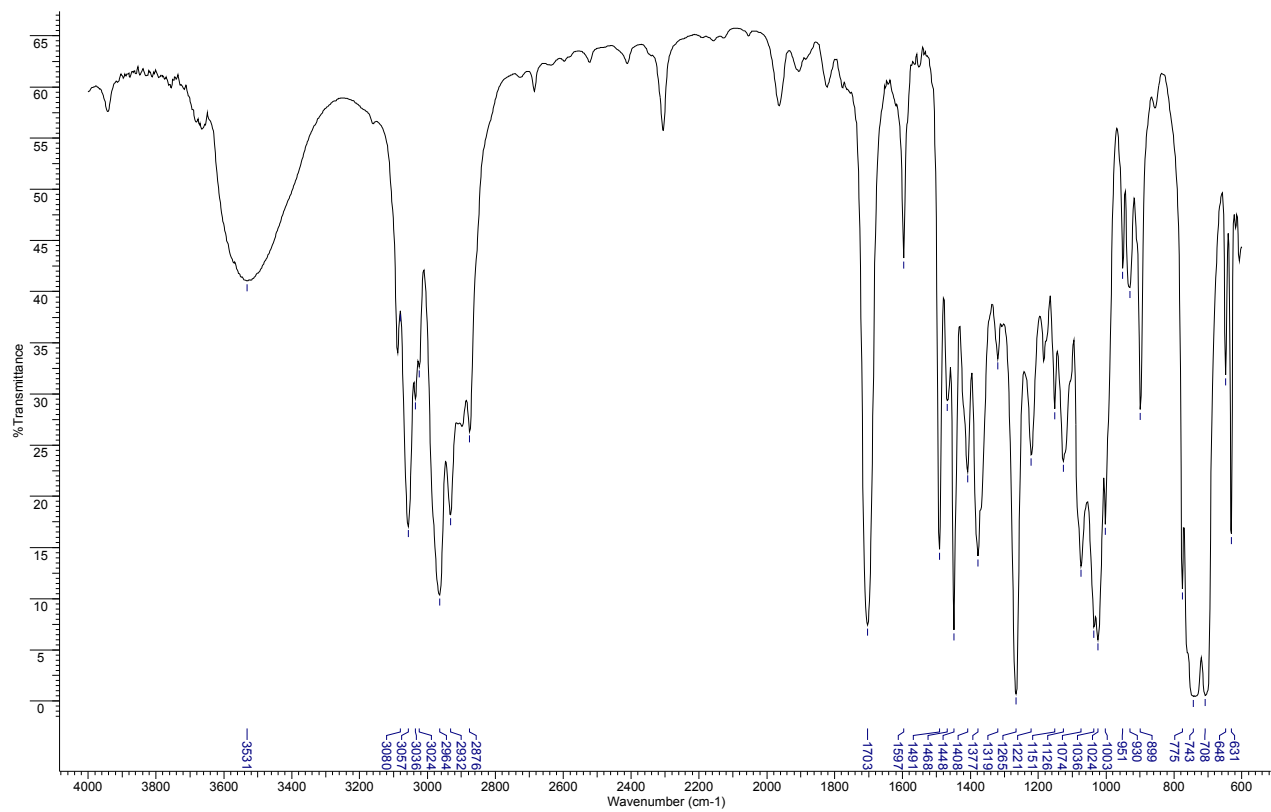


Anexo 140: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **94a** e **95a** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	emilio EJR-053P c6d6/bbsw fev15ejrC		
File Name	\\nmr\sparc\spectros\inova\2010\fev10\fev15ejrC	Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	30000	Original Points Count	39230	Points Count	65536
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	24.600
				Pulse Sequence	s2pul



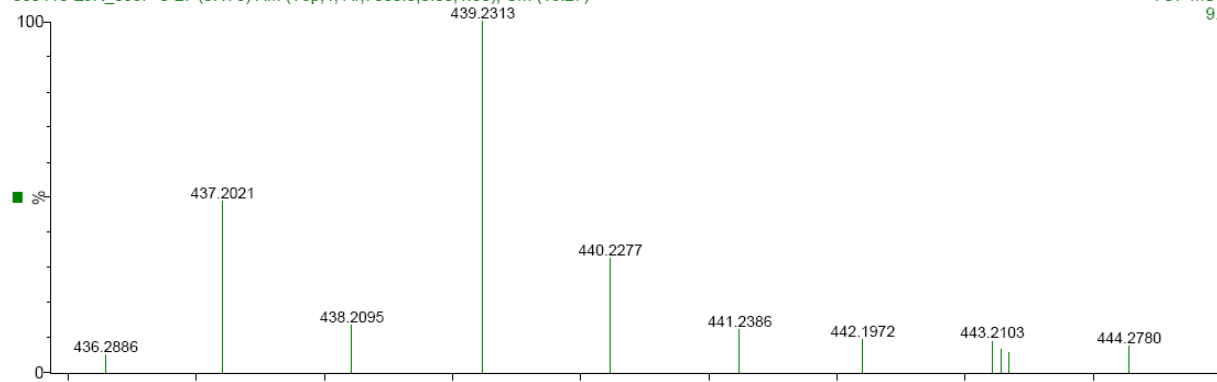
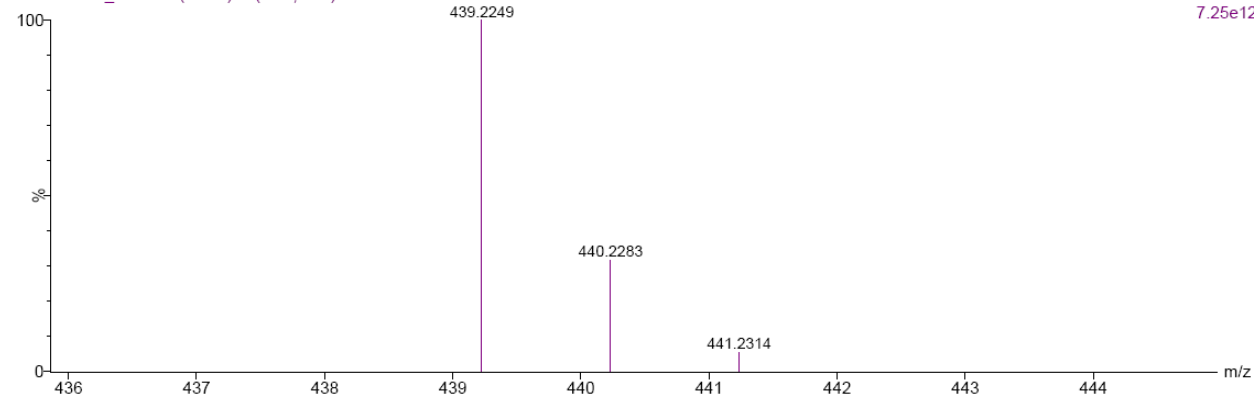
Anexo 141: Espectro de RMN de ¹³C (sem NOE) da mistura de compostos **94a** e **95a** (125 MHz, C₆D₆).



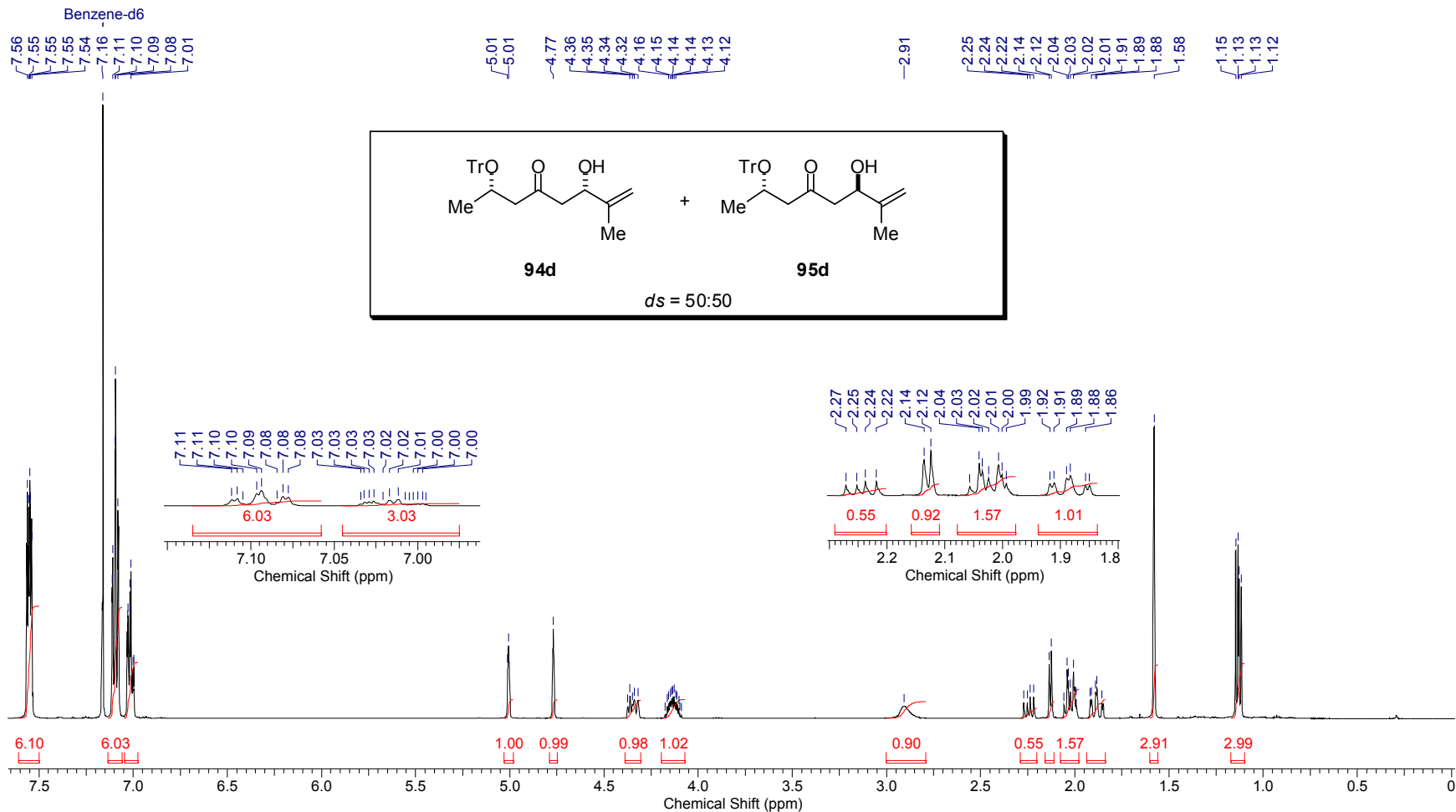
CAB078

08-Apr-2010

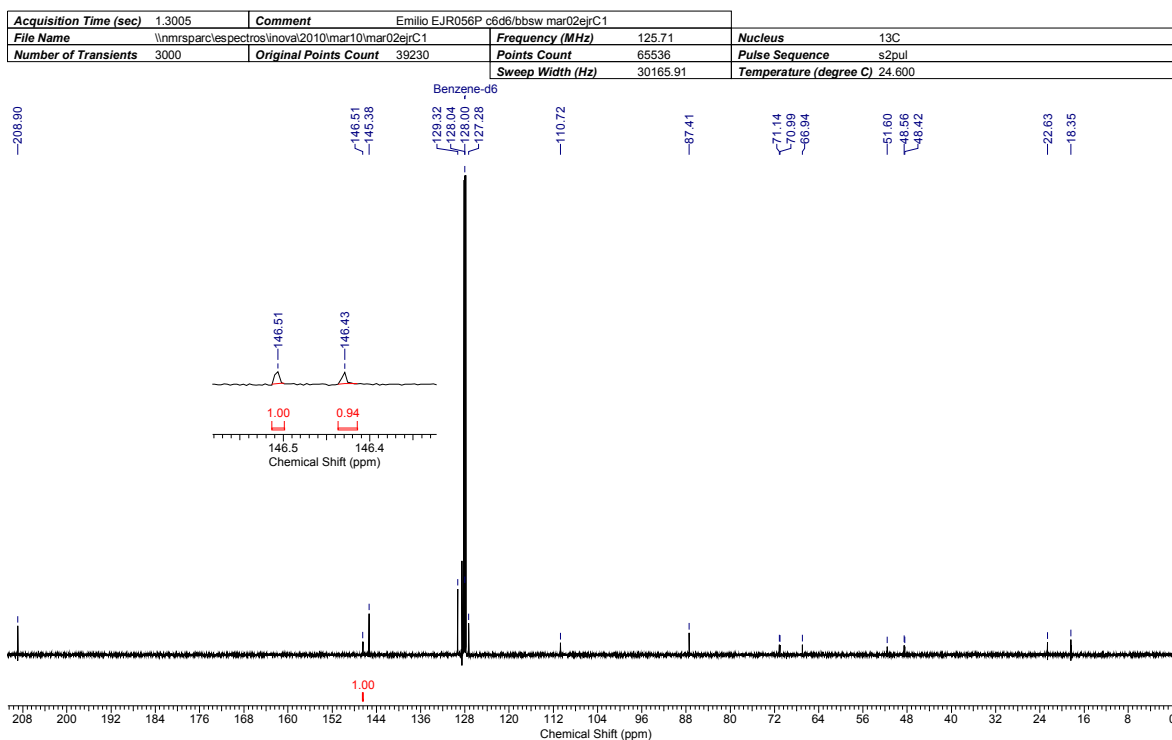
080410 EJR_053P C 27 (0.478) AM (Top,4, Ar,7000.0,0.00,1.00); Cm (15:27)

TOF MS ES+
9.93e3080410 EJR_053P C (0.034) Is (1.00,1.00) C₂₈H₃₂O₃NaTOF MS ES+
7.25e12Anexo 142: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **94a** e **95a**.

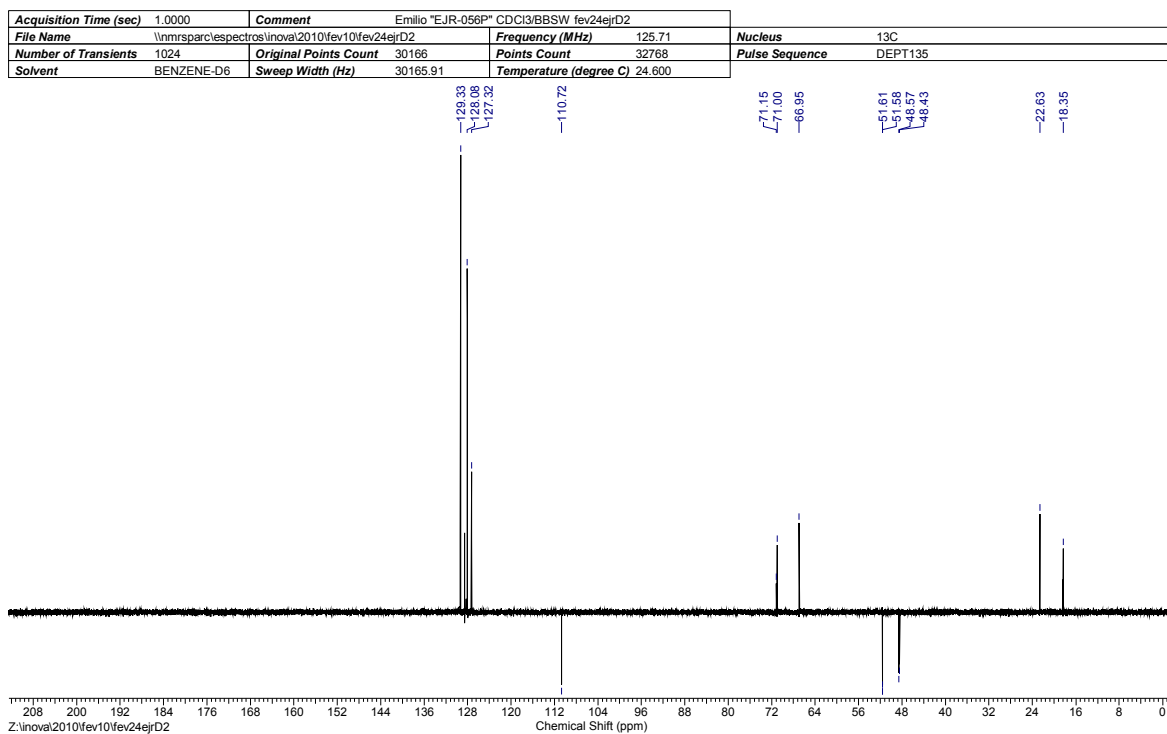
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-056P" CDCl ₃ /BBSW fev24ejrH2		
File Name	\\nmrparc\spectros\inova\2010\fev10\fev24ejrH2	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	8	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	24.600
				Pulse Sequence	s2pul



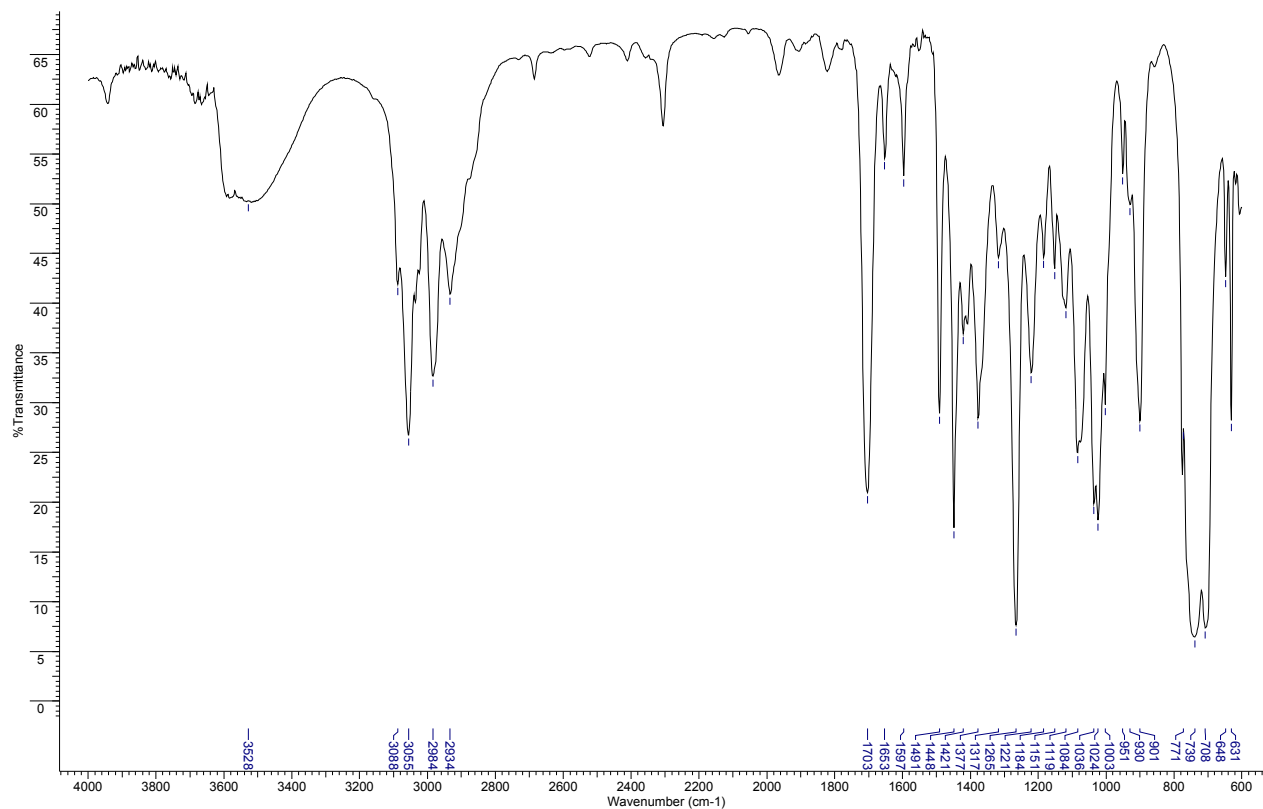
Anexo 143: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **94d** e **95d** (500 MHz, C₆D₆).



Anexo 144: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **94d** e **95d** (125 MHz, C_6D_6).



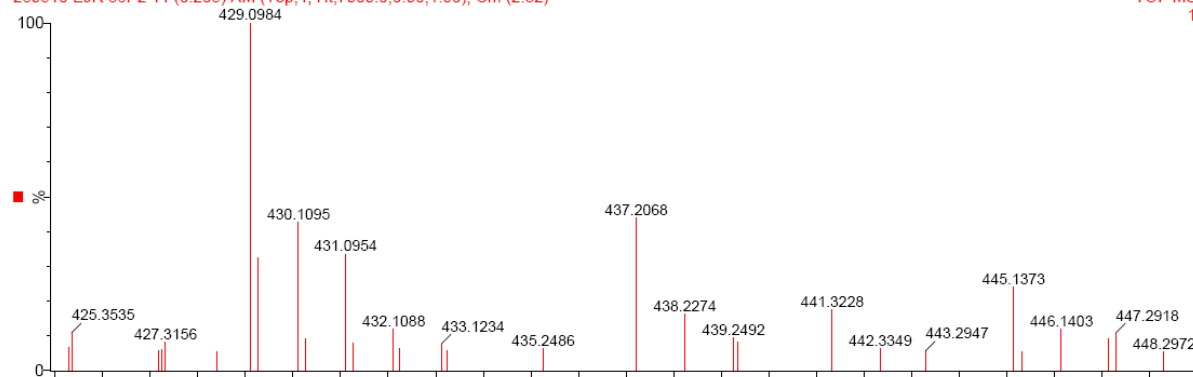
Anexo 145: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **94d** e **95d** (125 MHz, C_6D_6).



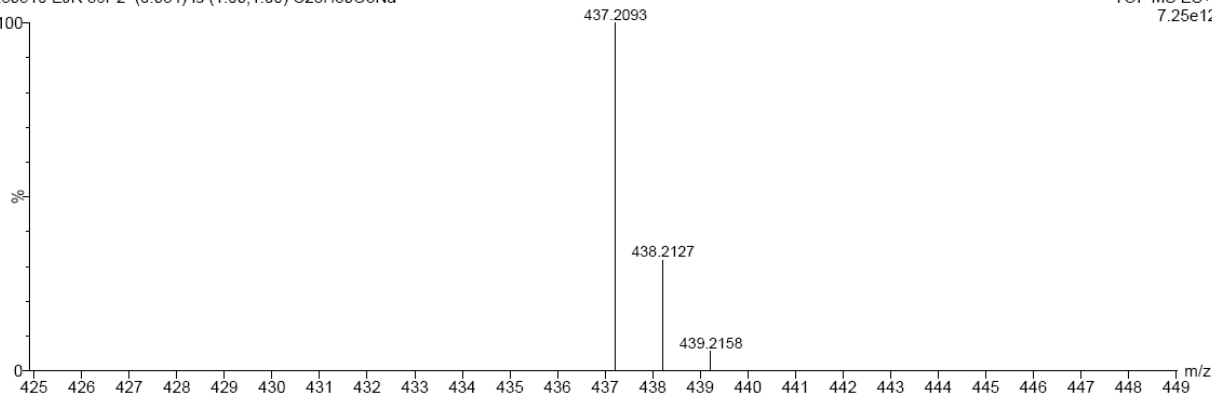
CAB078

28-May-2010

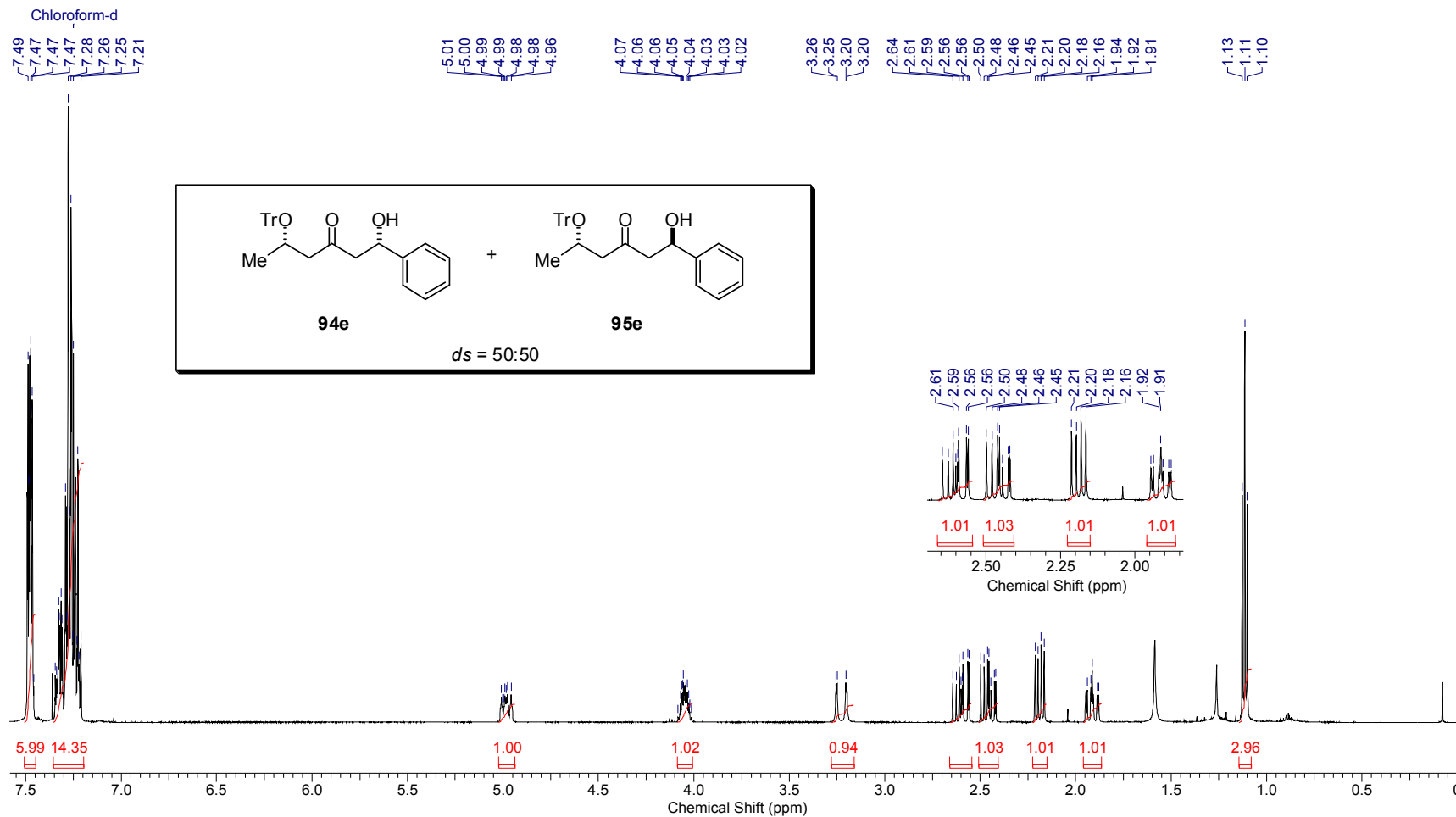
280510 EJR 56P2 11 (0.205) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (2:32)

TOF MS ES+
1.65e3

280510 EJR 56P2 (0.034) Is (1.00,1.00) C28H30O3Na

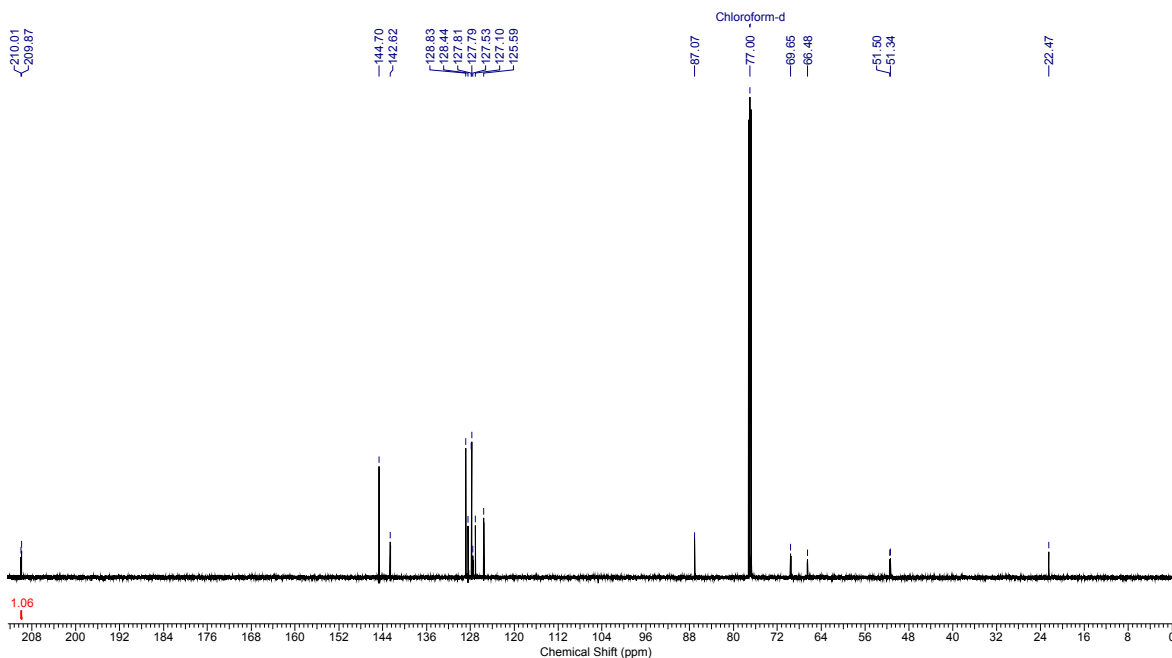
TOF MS ES+
7.25e12Anexo 146: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **94d** e **95d**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-054P" CDCl ₃ /BBSW fev24ejrH1		
File Name	\\nmrparc\espectros\inova\2010\fev10\fev24ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	7998.40	Pulse Sequence	s2pul
				Temperature (degree C)	24.600



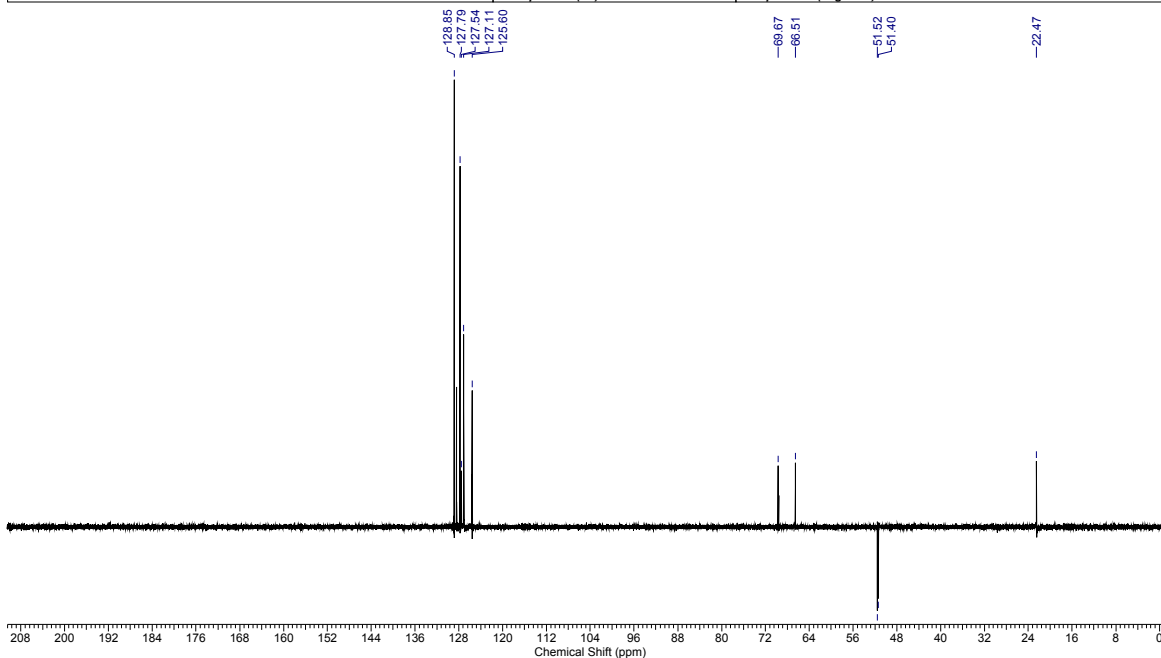
Anexo 147: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **94e** e **95e** (500 MHz, CDCl₃).

Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	Emilio EJR-054P C13 s/ NOE cdc13/bbsw mar01ejrC1				
File Name	\\nmrparc.igmm.unicamp.br\spectros\inova\2010\mar10\mar01ejrC1		Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	13C	
Number of Transients	3000	Original Points Count	39230	Points Count	65536	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	25.000		

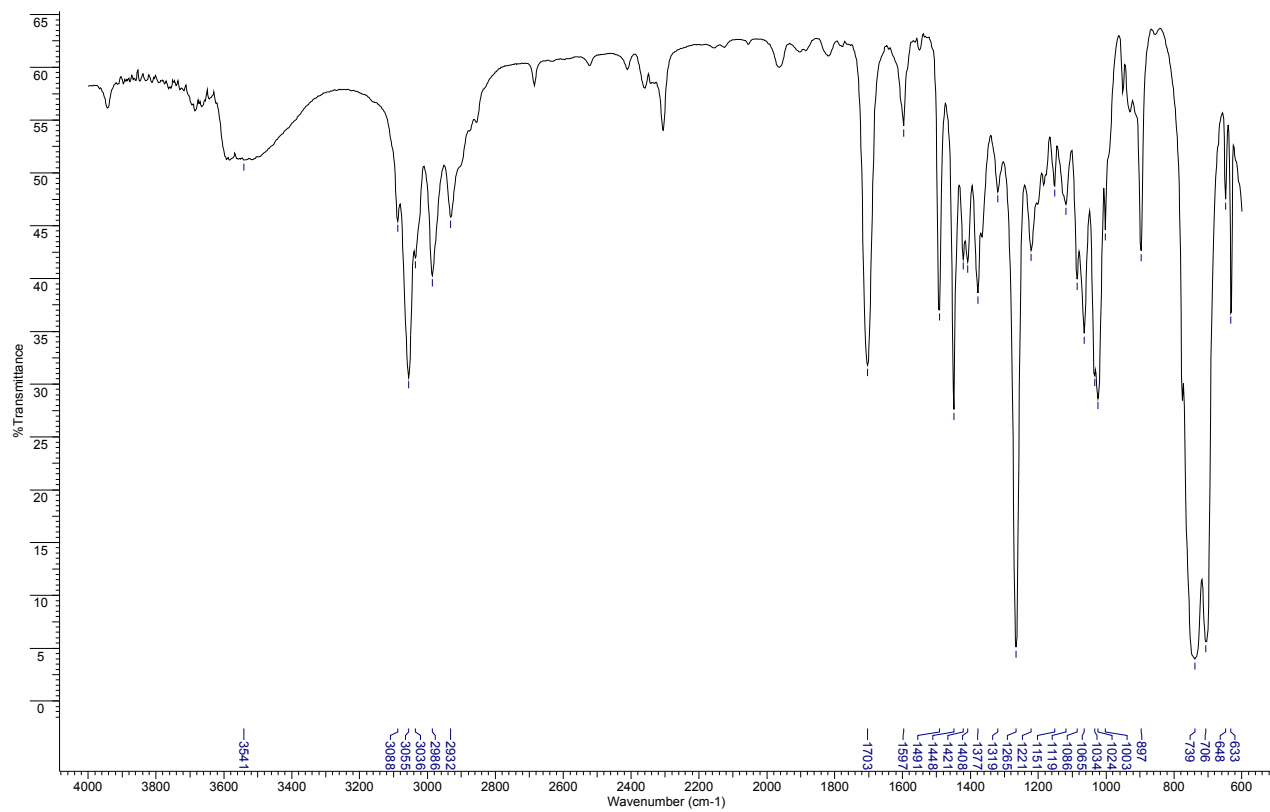


Anexo 148: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **94e** e **95e** (125 MHz, CDCl_3).

Acquisition Time (sec)	1.0000	Comment	Emilio "EJR-054P" CDCl3/BBSW fev24ejrD1				
File Name	\\nmrparc\spectros\inova\2010\fev10\fev24ejrD1		Frequency (MHz)	125.71	Nucleus	13C	
Number of Transients	1024	Original Points Count	30166	Points Count	32768	Pulse Sequence	DEPT135
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz)	30165.91	Temperature (degree C)	24.600	



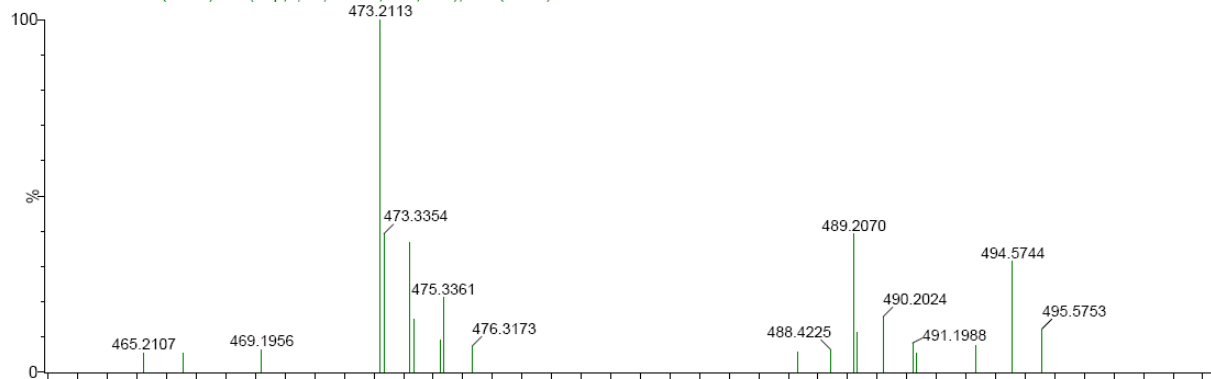
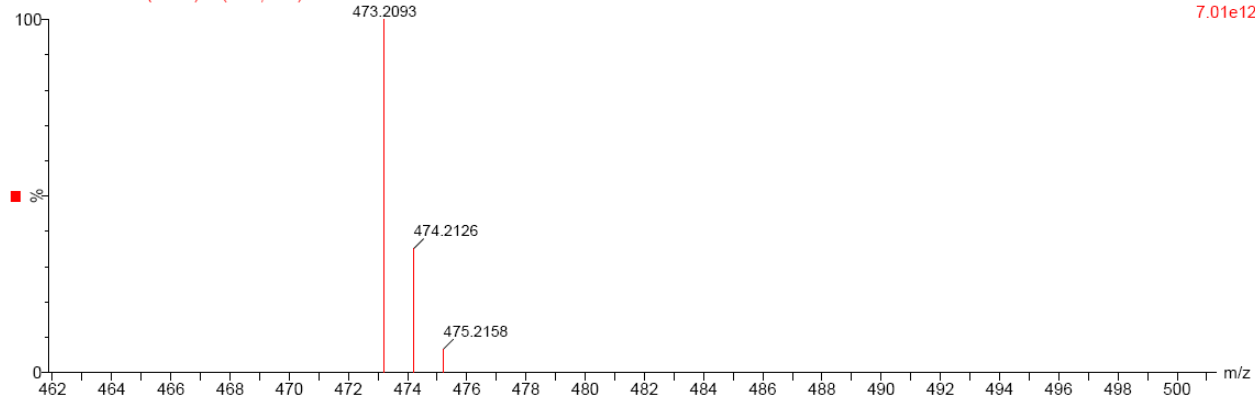
Anexo 149: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **94e** e **95e** (125 MHz, CDCl_3).



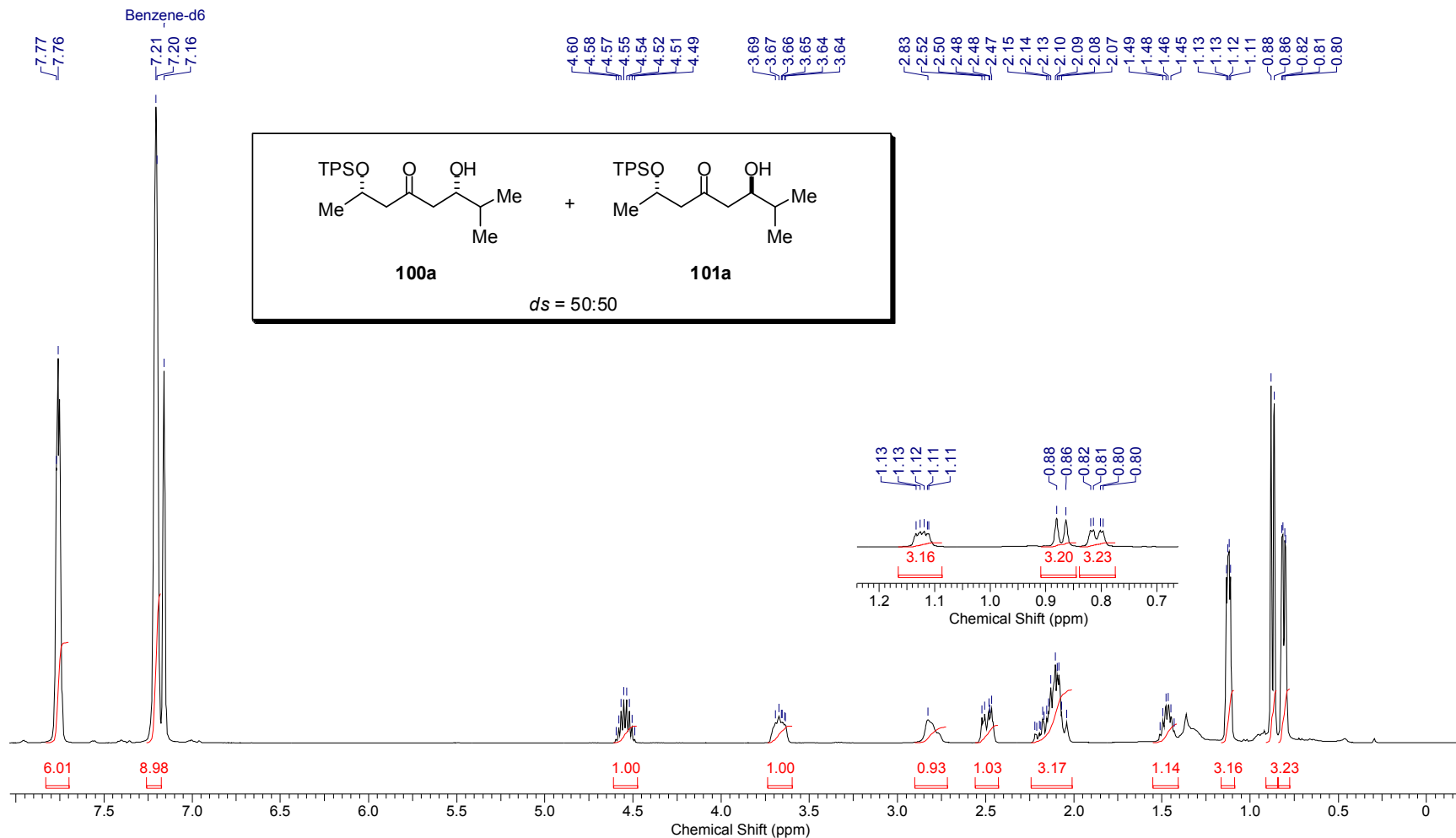
CAB078

28-May-2010

280510 EJR 54P 52 (0.905) AM (Top,4, Ht,7000.0,0.00,1.00); Cm (52:60)

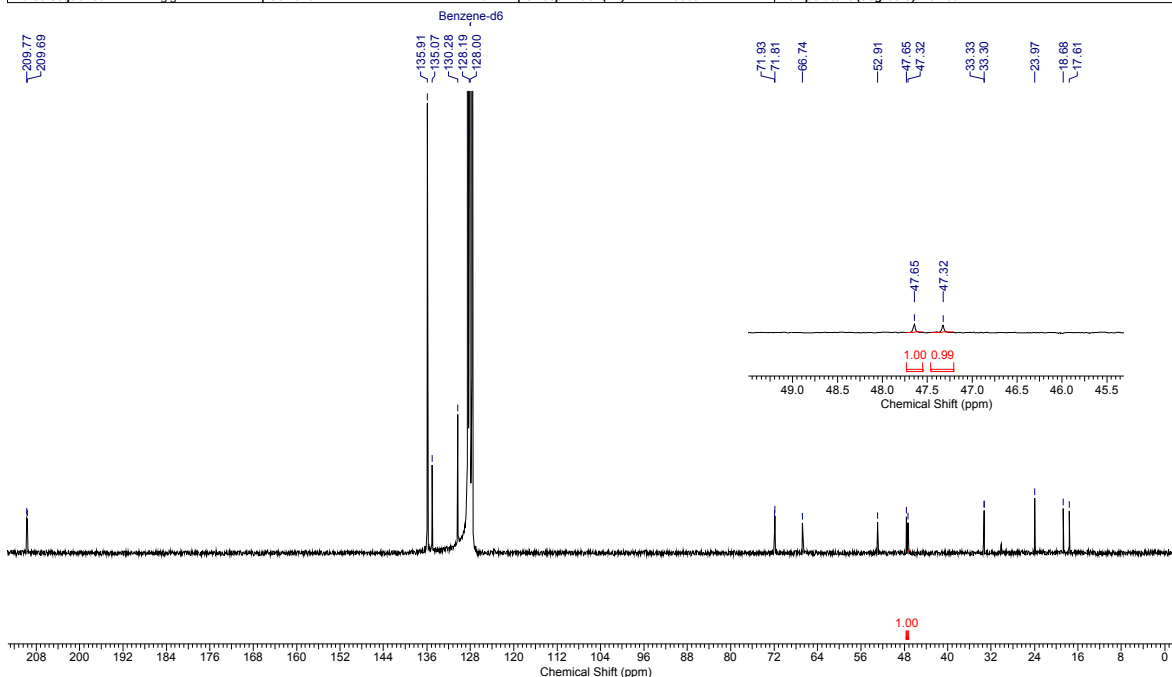
TOF MS ES+
953280510 EJR 54P (0.034) Is (1.00,1.00) C₃₁H₃₀O₃NaTOF MS ES+
7.01e12Anexo 150: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **94e** e **95e**.

Acquisition Time (sec) 1.9923					
File Name C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai25ejrH1_001001r		Frequency (MHz) 400.13			
Nucleus 1H	Number of Transients 16	Original Points Count 16384	Points Count 32768		
Pulse Sequence zg30	Solvent BENZENE-D6	Sweep Width (Hz) 8223.68	Temperature (degree C) 25.860		



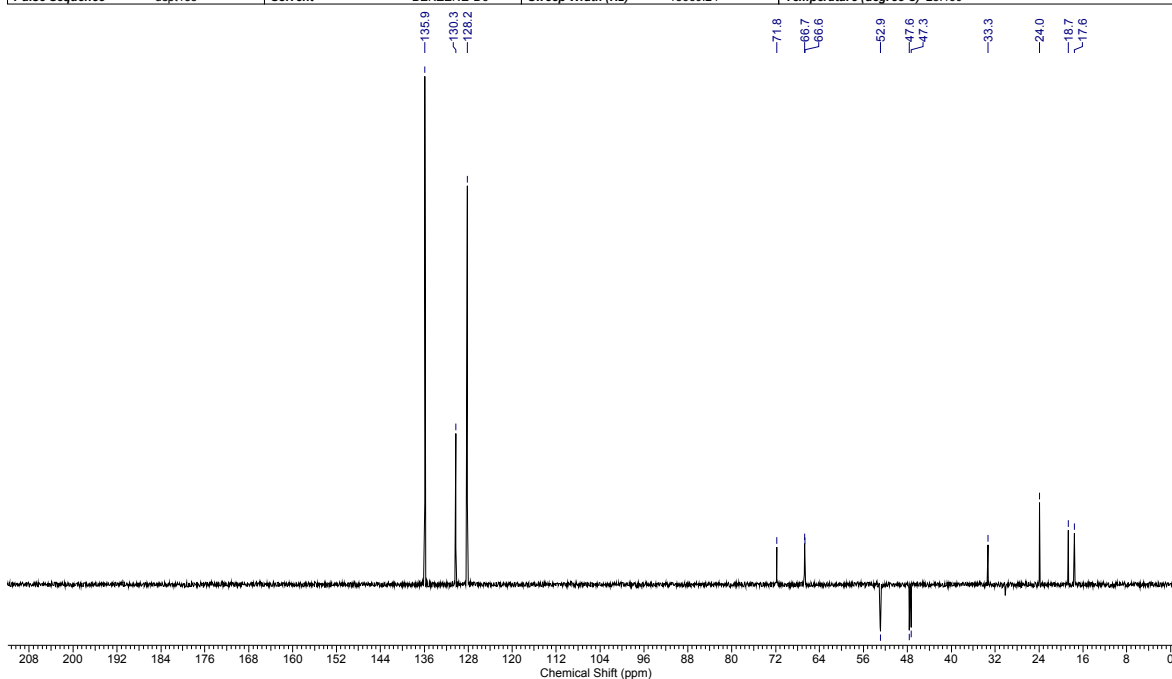
Anexo 151: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **100a** e **101a** (400 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	2.1758	Comment	Emilio EJR-074P C6D6 250 MHz mai27ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai27ejrC1_002001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	3038	Original Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160

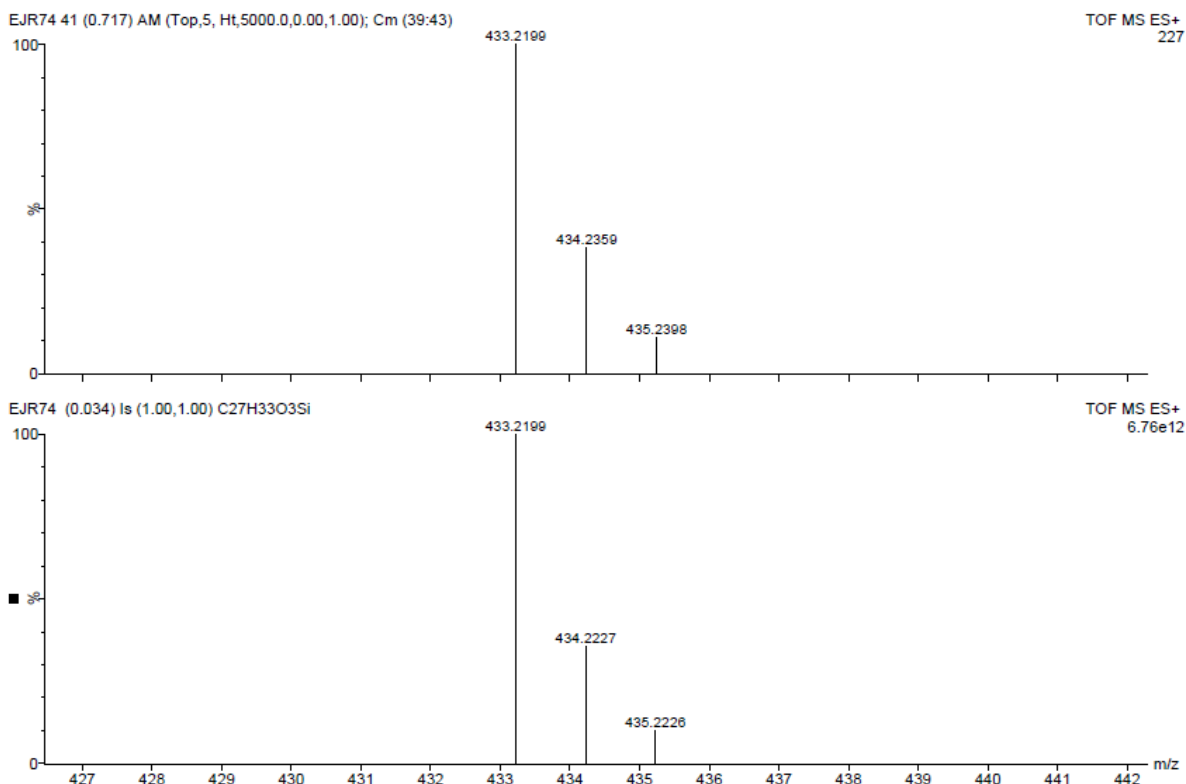
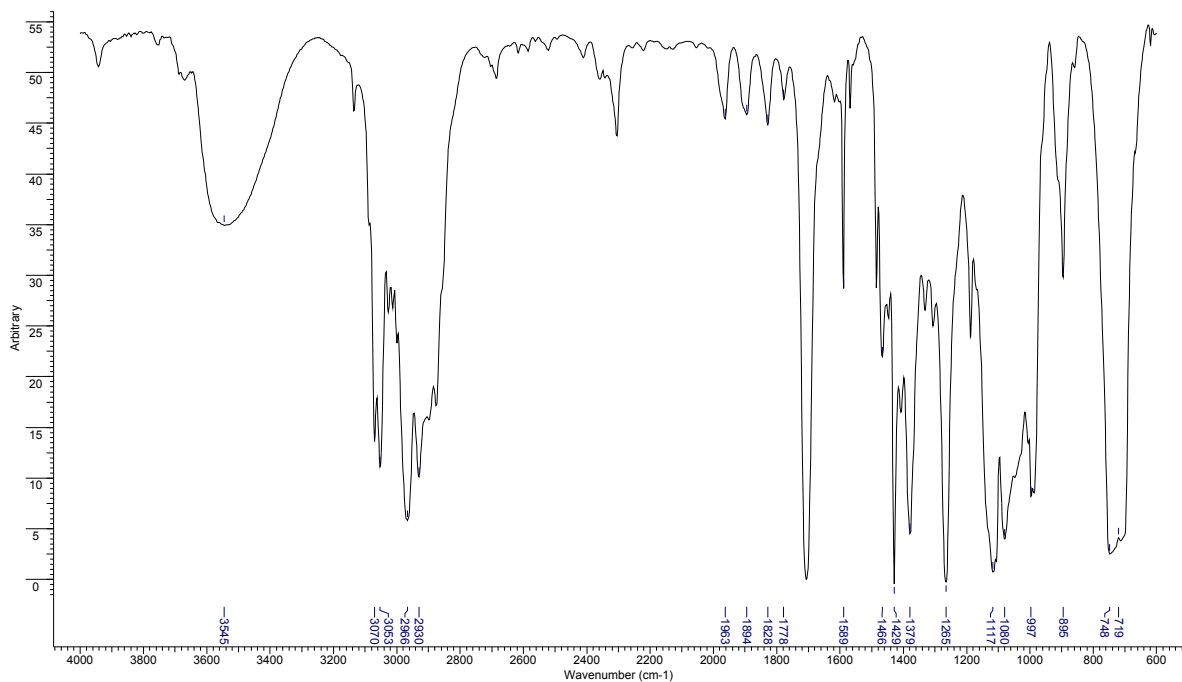


Anexo 152: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **100a** e **101a** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-074P C6D6 250 MHz mai27ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai27ejrC1_001001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	1024	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160

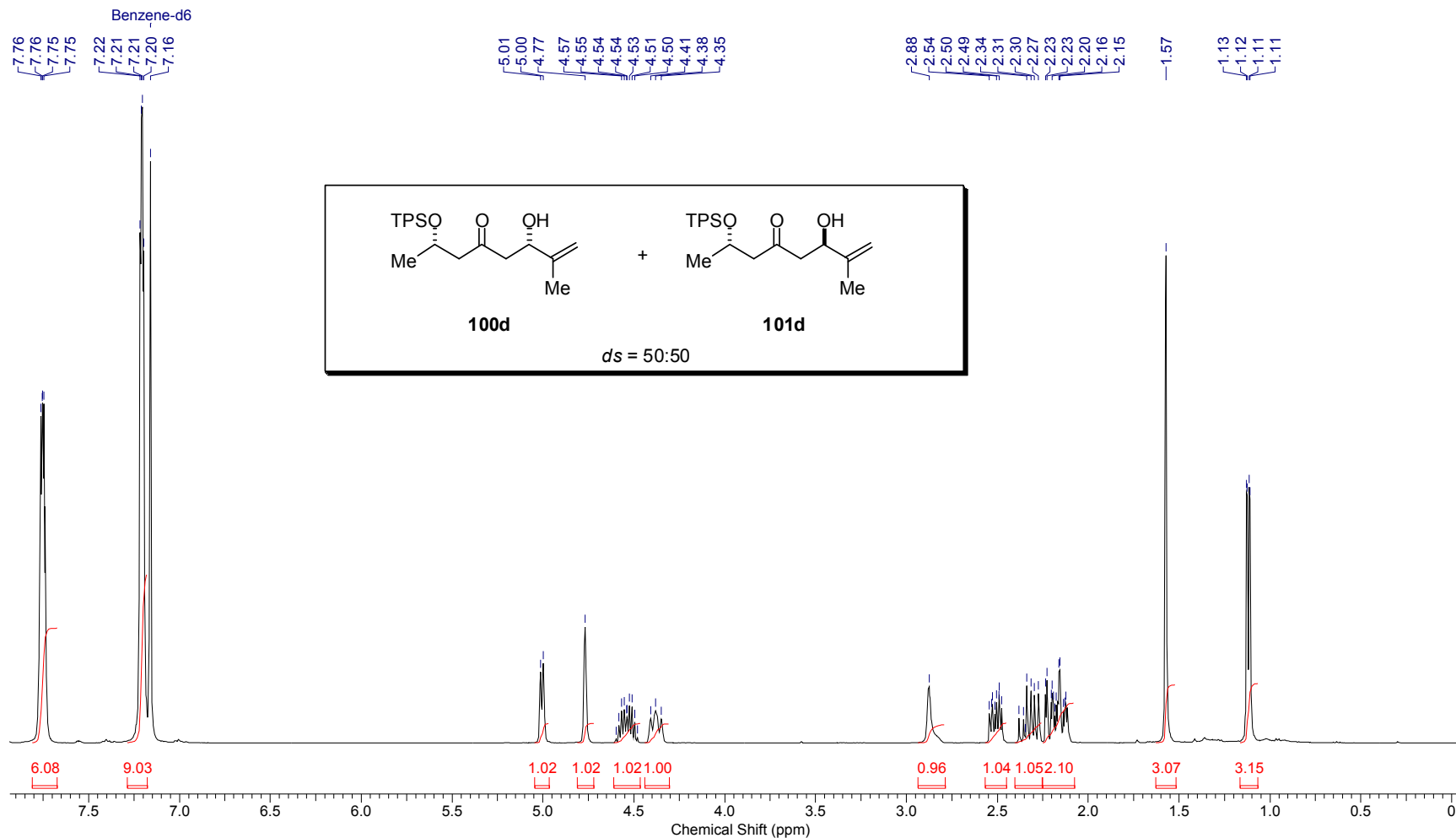


Anexo 153: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **100a** e **101a** (62,5 MHz, C_6D_6).

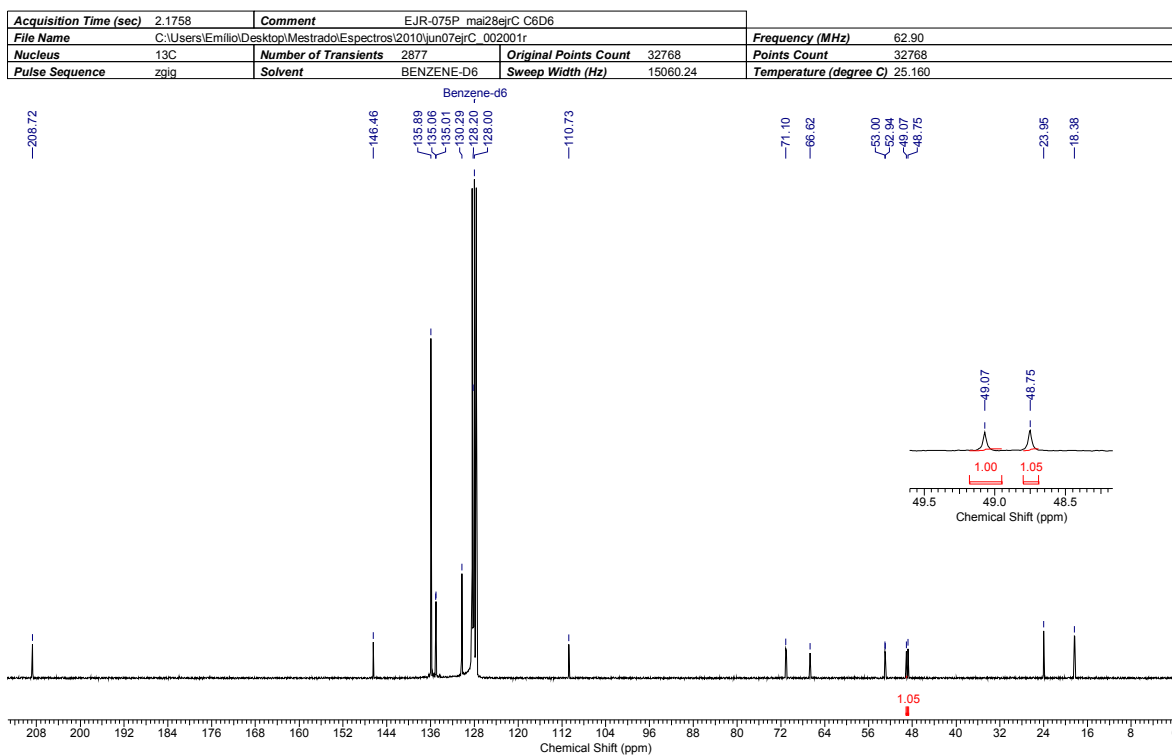


Anexo 154: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **100a** e **101a**.

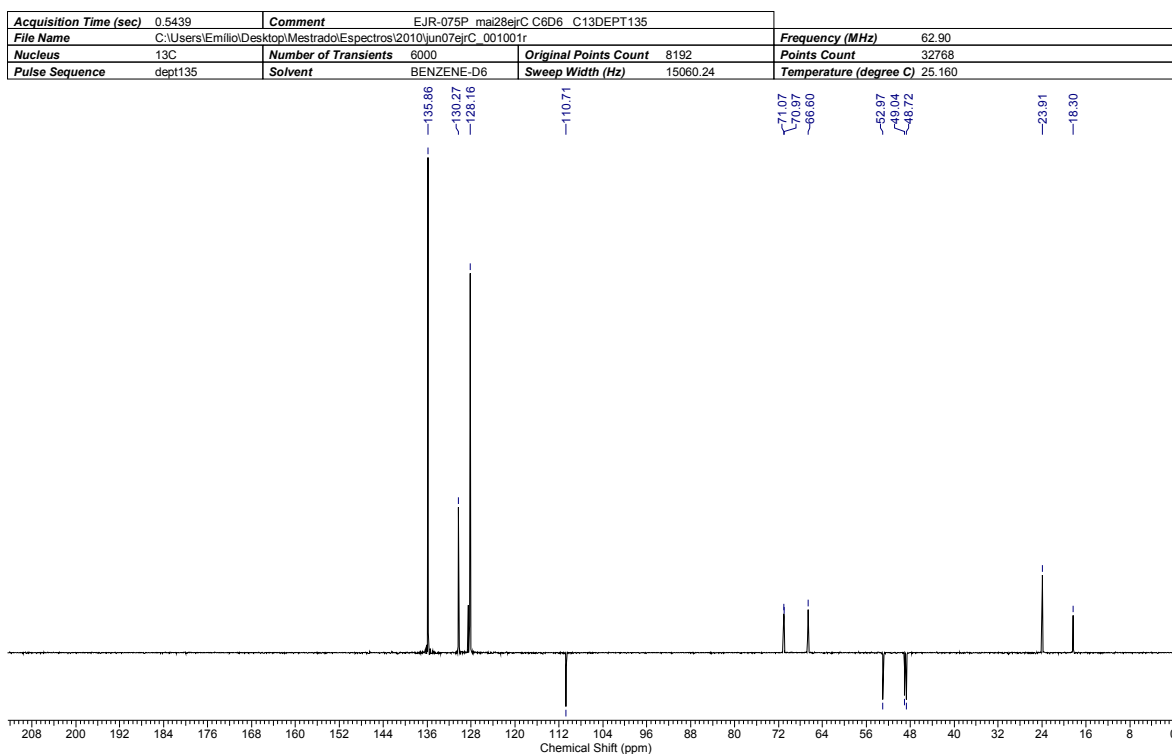
Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment	Emilio EJR075P - c6d6 - Avance 400 MHz - mai25ejrH2		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai25ejrH2_002001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	8223.68
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.760



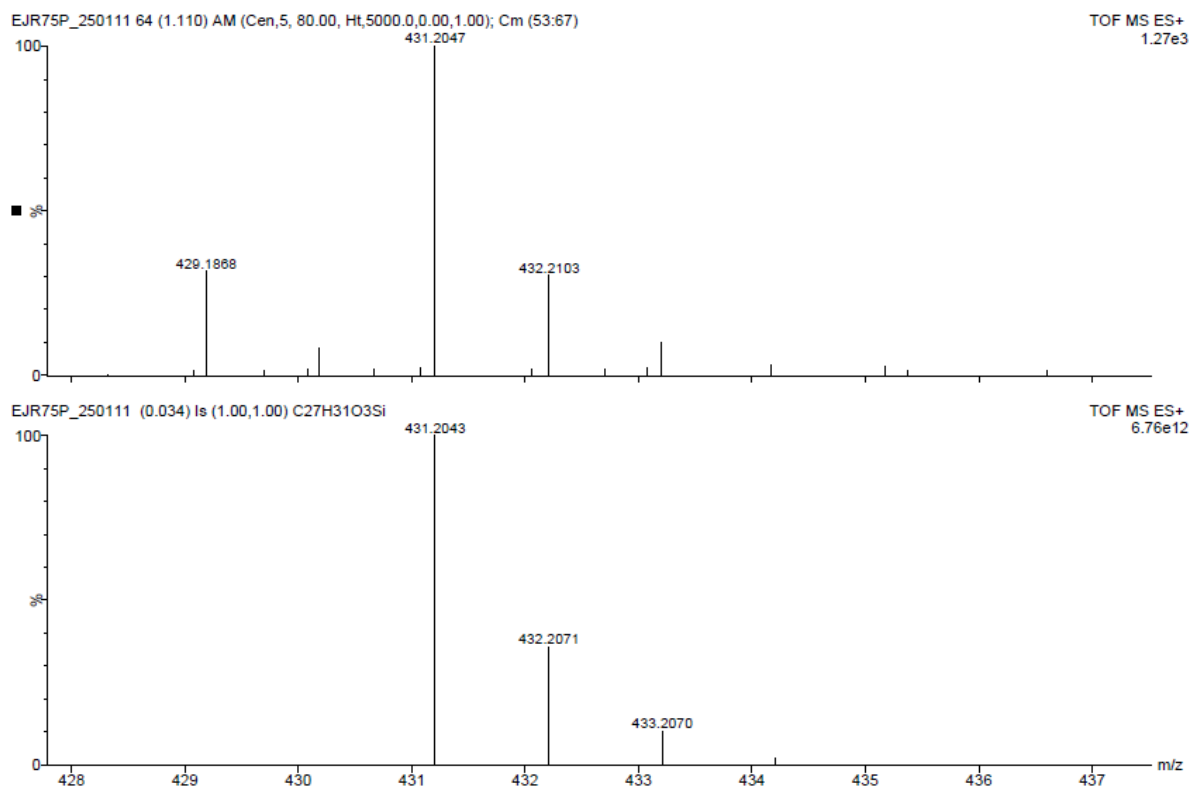
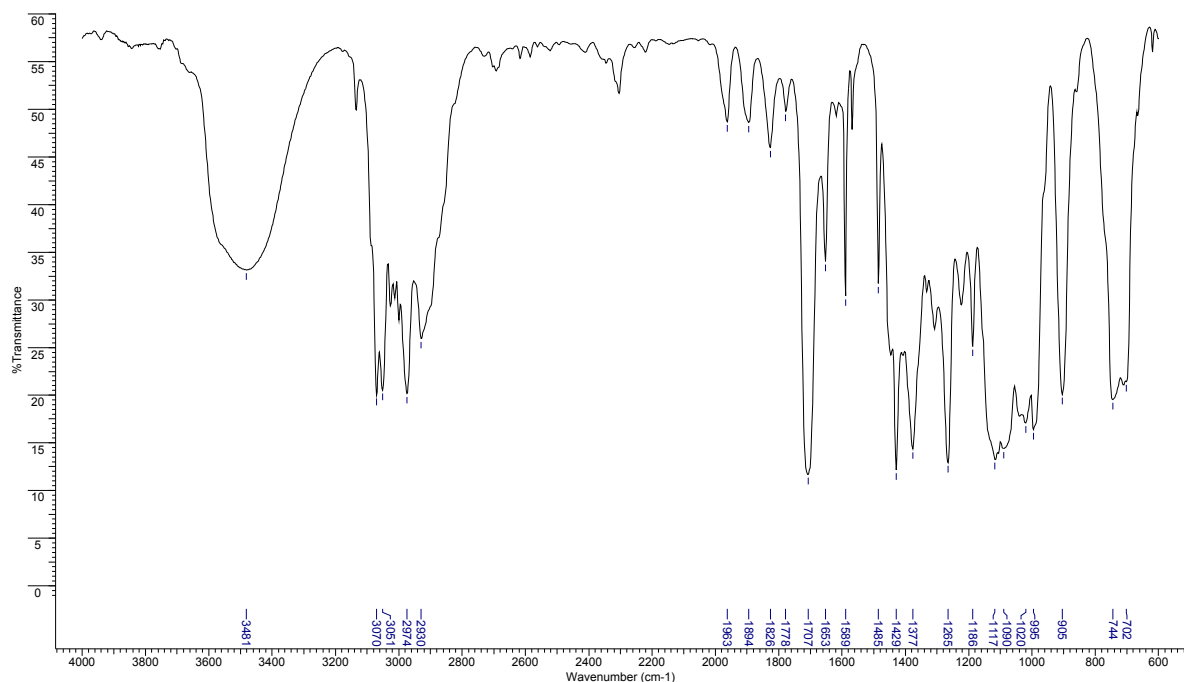
Anexo 155: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **100d** e **101d** (400 MHz, C_6D_6).



Anexo 156: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **100d** e **101d** (62,5 MHz, C_6D_6).

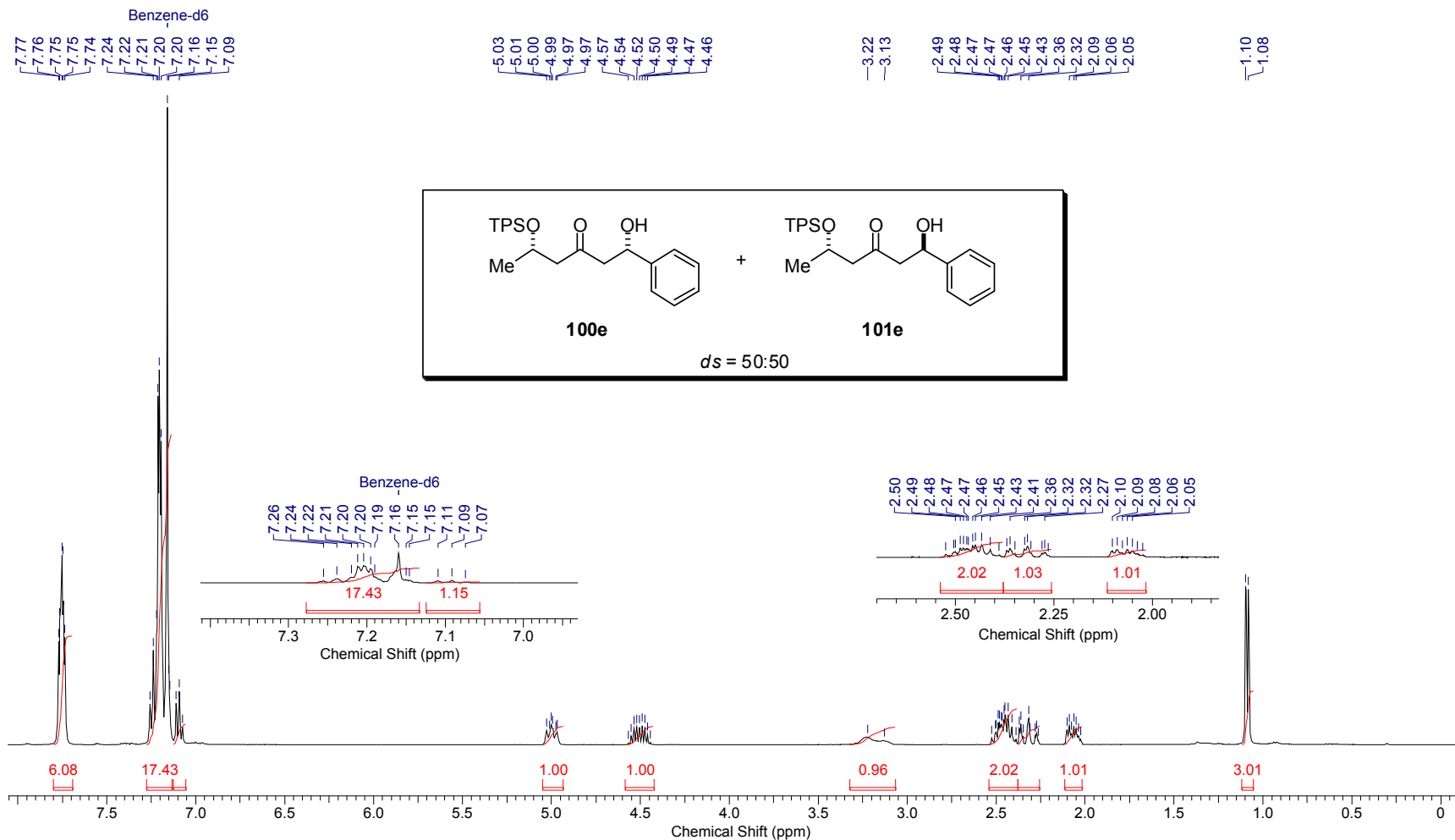


Anexo 157: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **100d** e **101d** (62,5 MHz, C_6D_6).



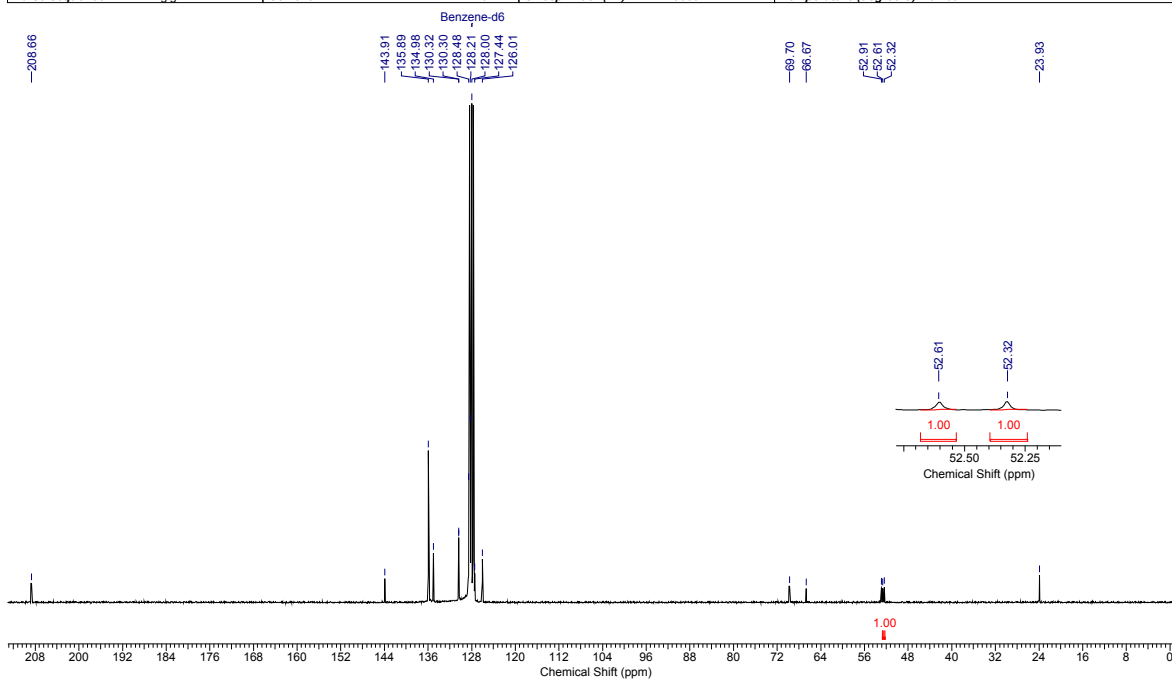
Anexo 158: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **100d** e **101d**.

Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment	Emilio EJ076P - c6d6 - Avance 400 MHz - mai25ejrH3		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai25ejrH3_001001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
				Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	8223.68
				Temperature (degree C)	25.860



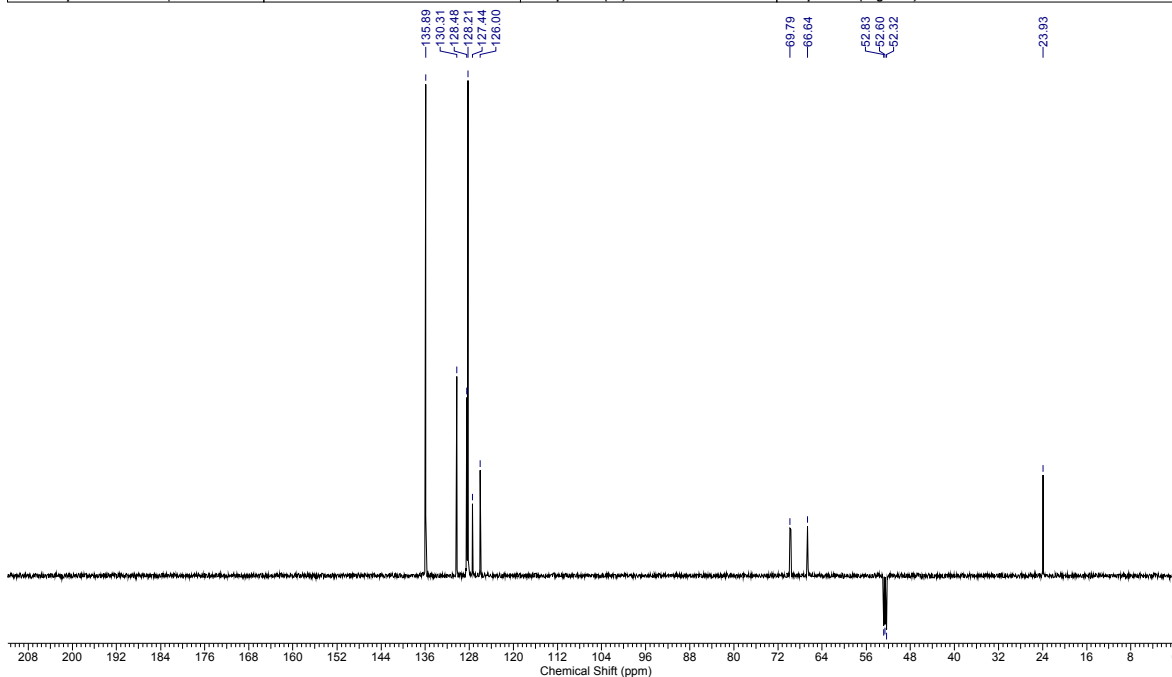
Anexo 159: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **100e** e **101e** (400 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	2.1758	Comment	Emilio EJR-076P C6D6 250 MHz mai20ejrC3	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai20ejrC3_002001r	Number of Transients	3236	Original Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	zgpg			Temperature (degree C)	25.160

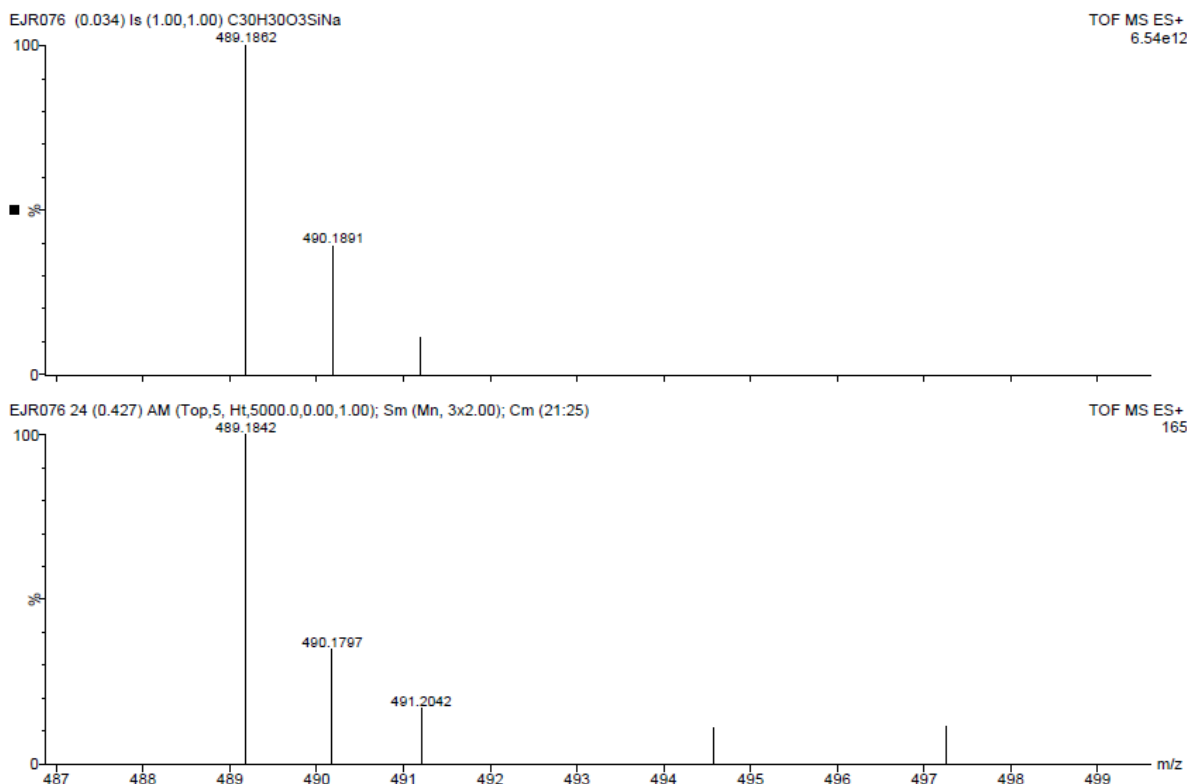
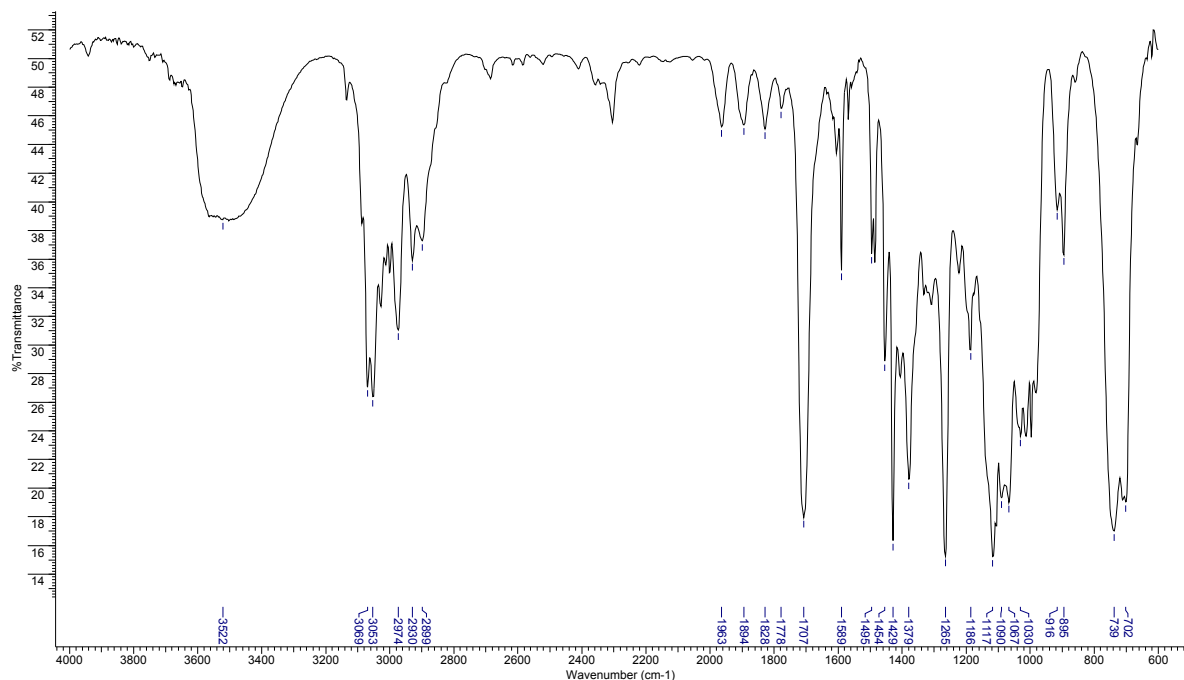


Anexo 160: Espectro de RMN de ^{13}C (sem NOE) da mistura de compostos **100e** e **101e** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-076P C6D6 250 MHz mai20ejrC3	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\mai20ejrC3_001001r	Number of Transients	500	Original Points Count	8192
Nucleus	¹³ C	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	dept135			Temperature (degree C)	25.160

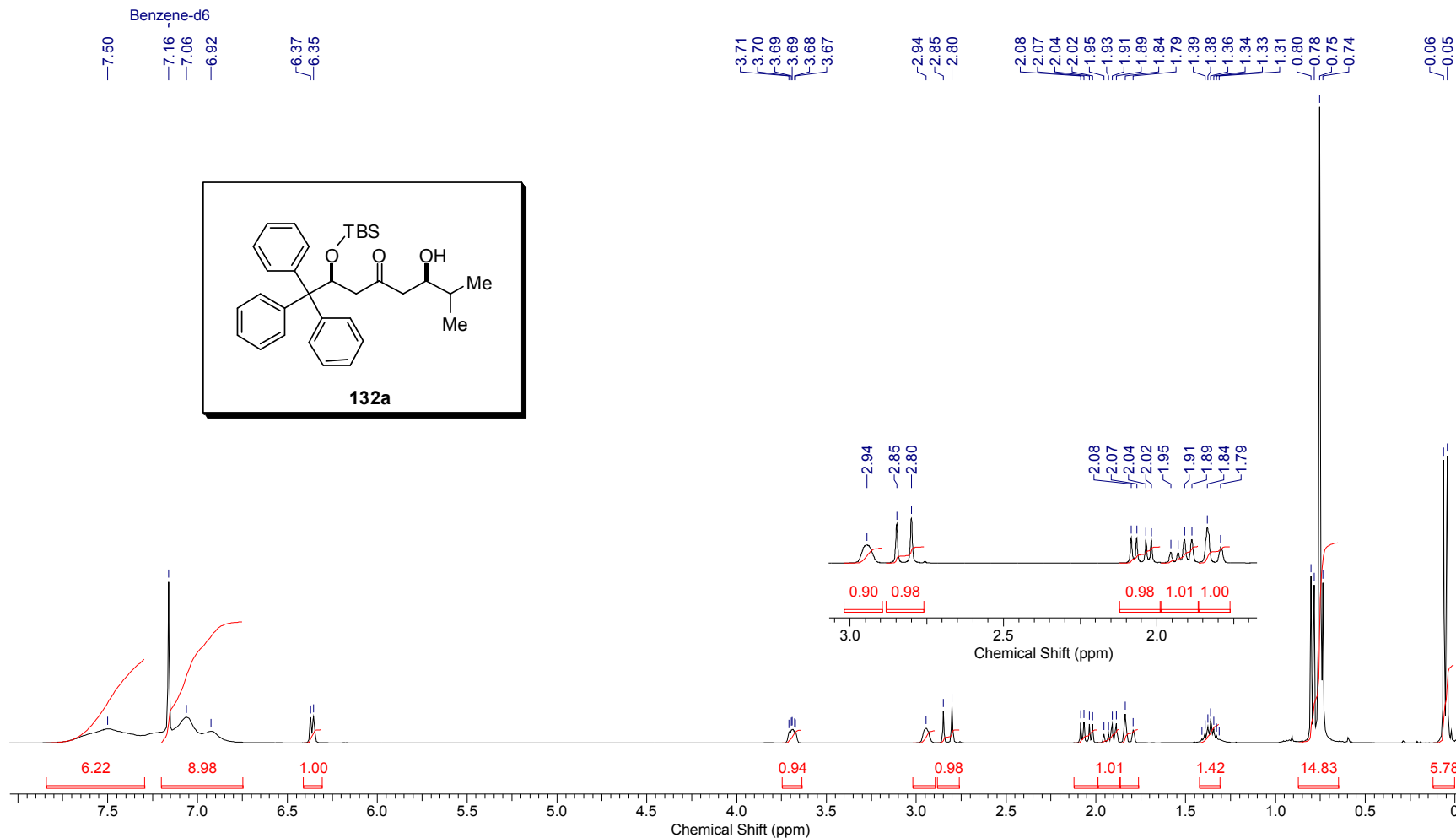


Anexo 161: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **100e** e **101e** (62,5 MHz, C_6D_6).



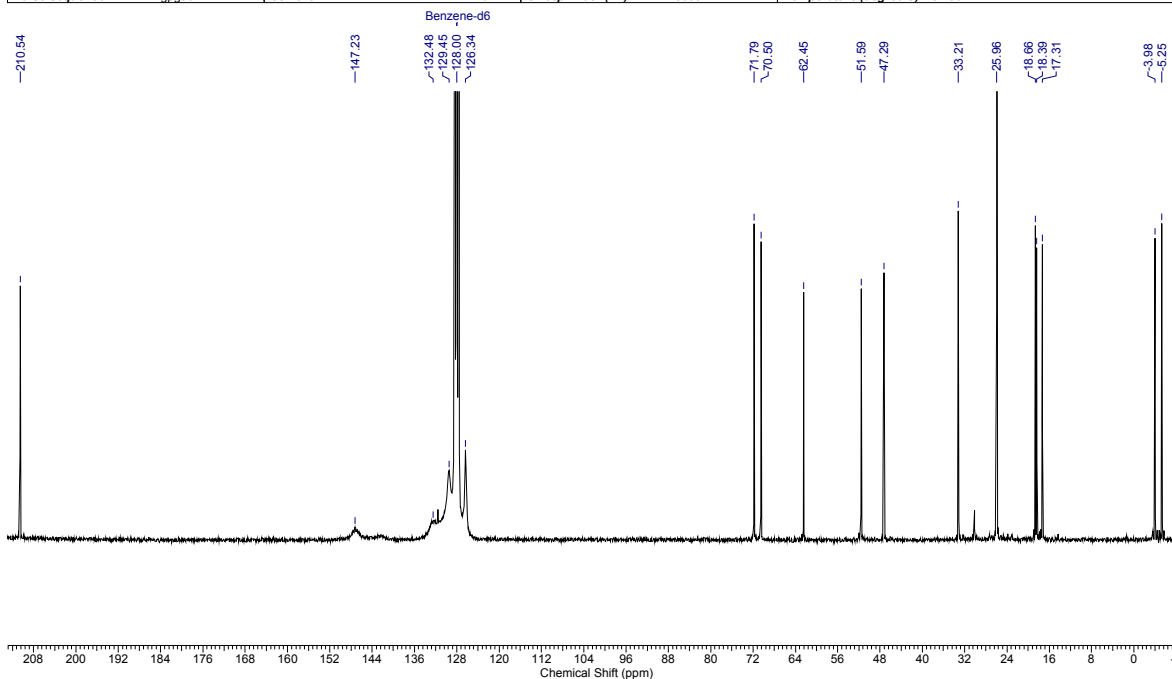
Anexo 162: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **100e** e **101e**.

Acquisition Time (sec) 1.9923					
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set10ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
			Sweep Width (Hz)	8223.68	Temperature (degree C) 22.460



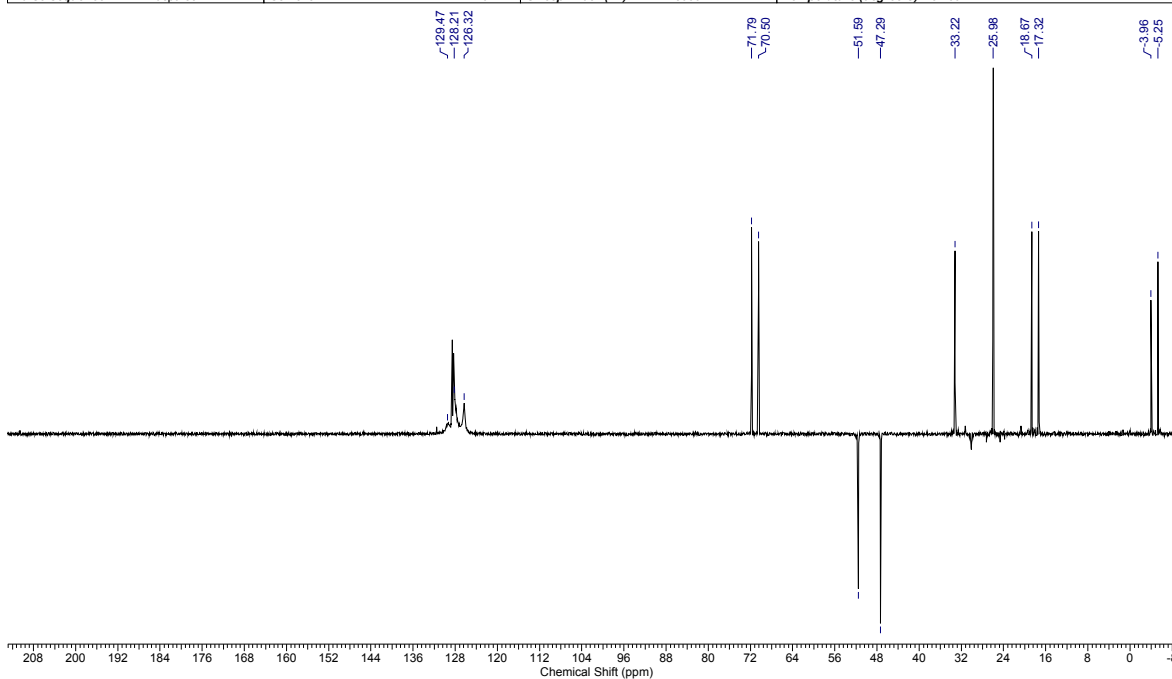
Anexo 163: Espectro de RMN de ^1H do composto **132a** (400 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-105P C6D6 250 MHz set09ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set09ejrC1_002001r	Number of Transients	13164	Original Points Count	8192
Nucleus	¹³ C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

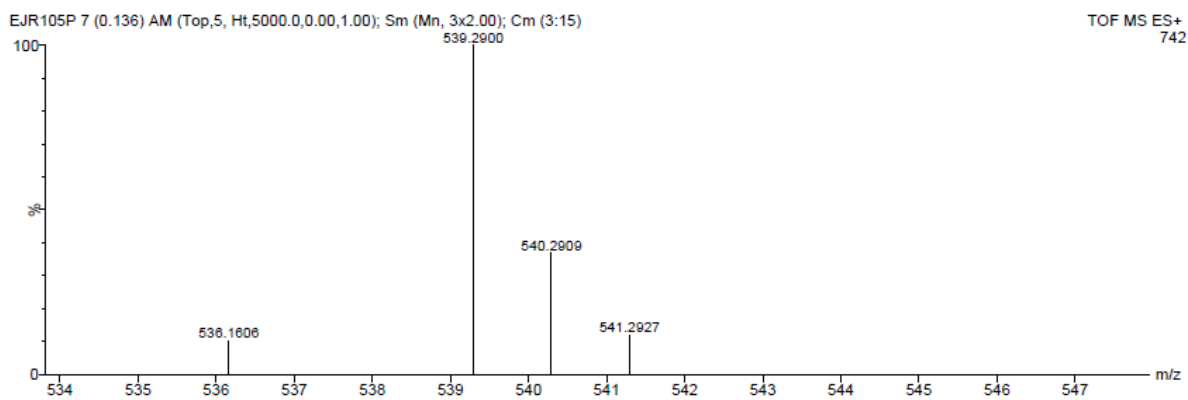
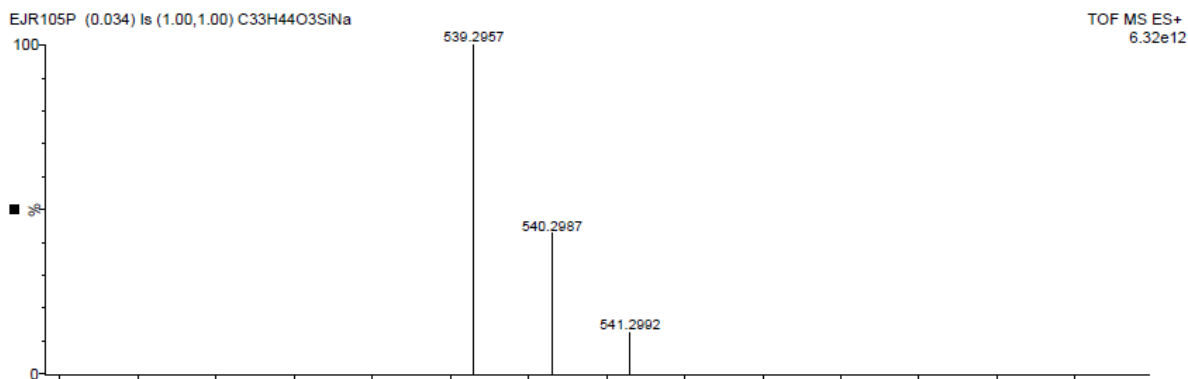
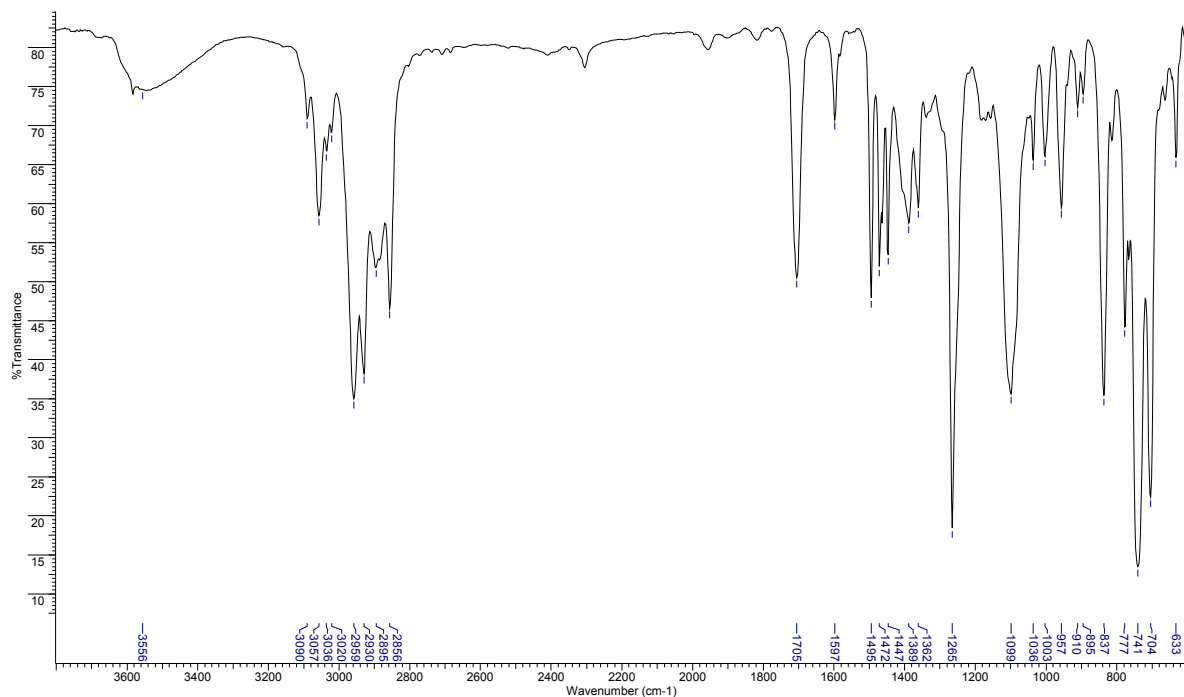


Anexo 164: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **132a** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-105P C6D6 250 MHz set09ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set09ejrC1_001001r	Number of Transients	3072	Original Points Count	8192
Nucleus	¹³ C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

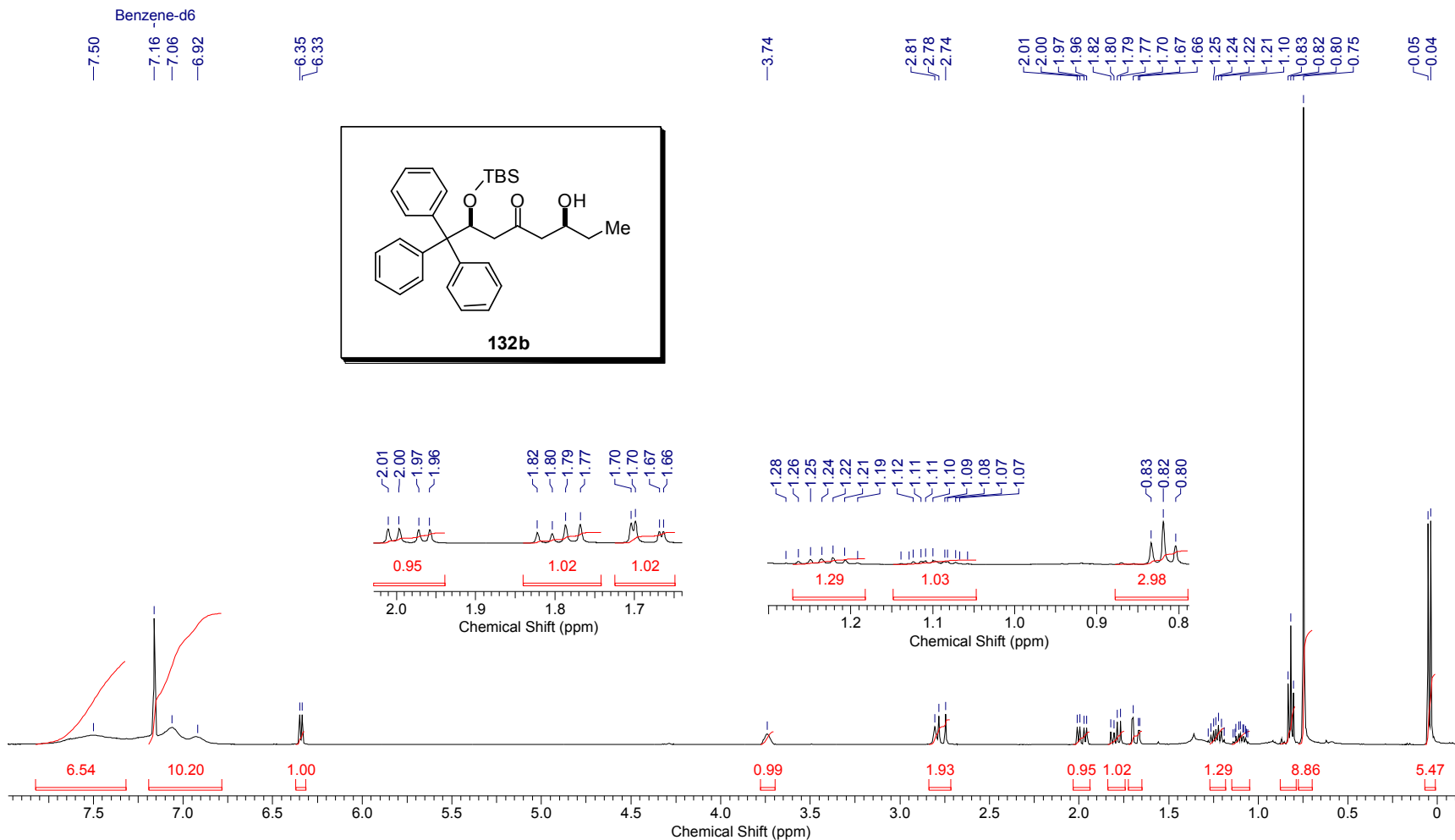


Anexo 165: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **132a** (62,5 MHz, C_6D_6).

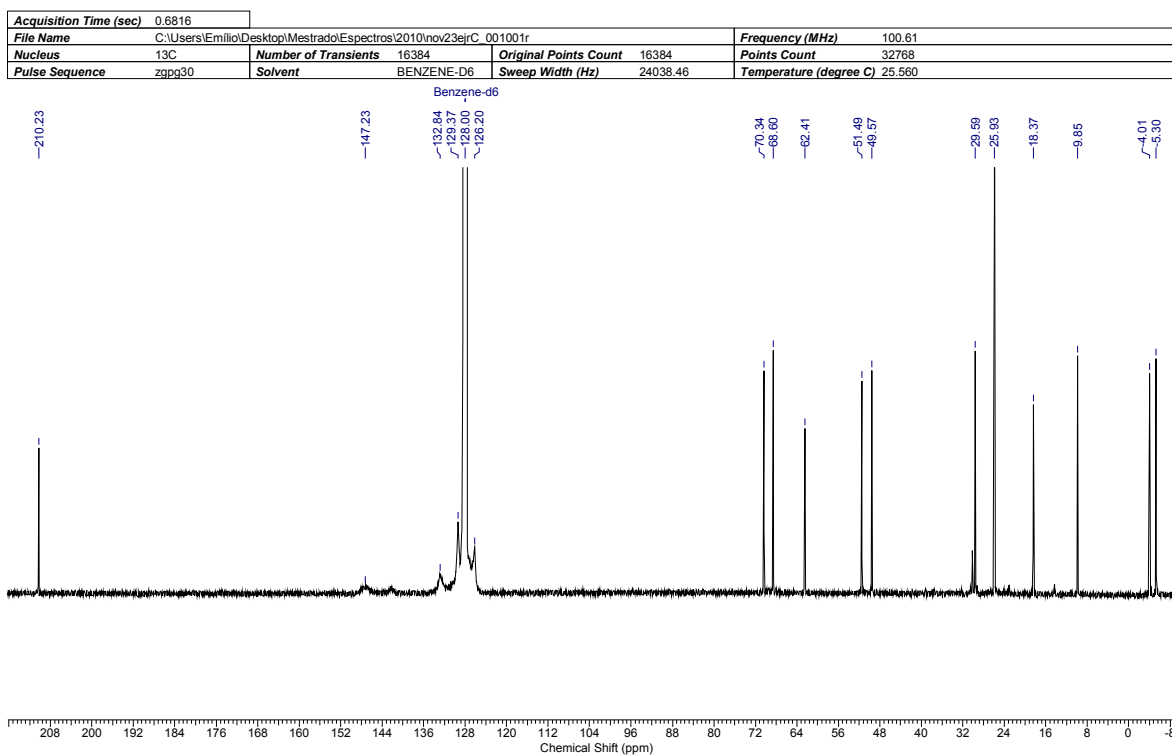


Anexo 166: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **132a**.

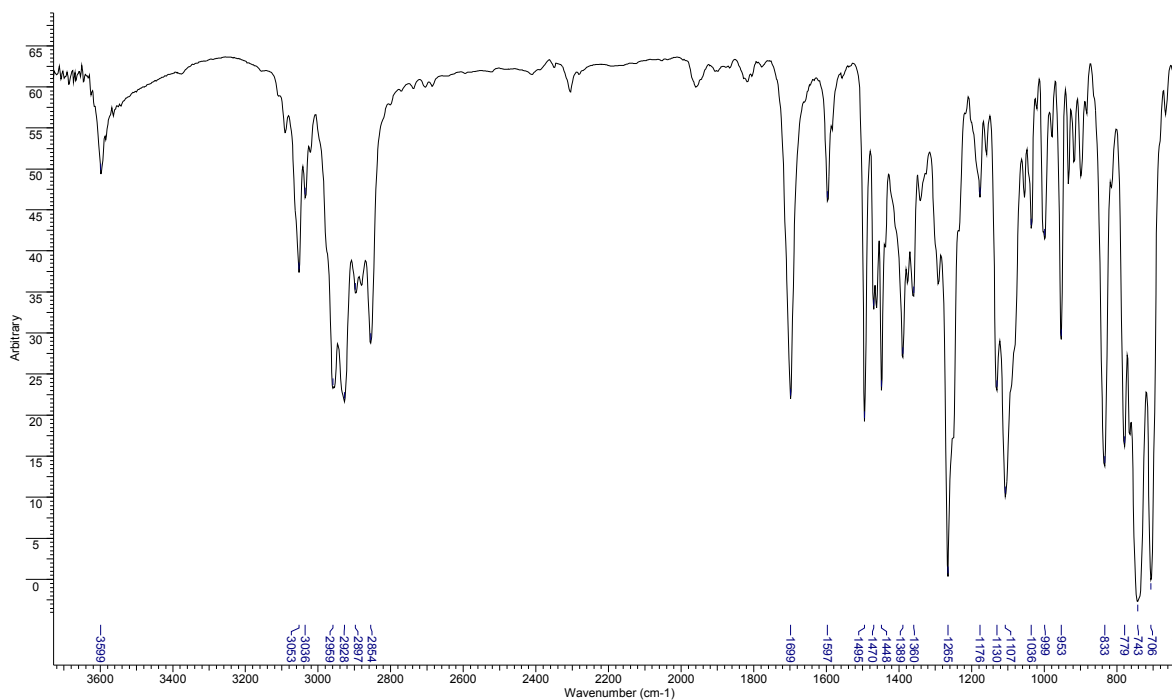
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio EJR-106-P c6d6/bbsw nov26ejrH		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\nov26ejrH	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
				Pulse Sequence	s2pul



Anexo 167: Espectro de RMN de ^1H do composto **132b** (500 MHz, C_6D_6).

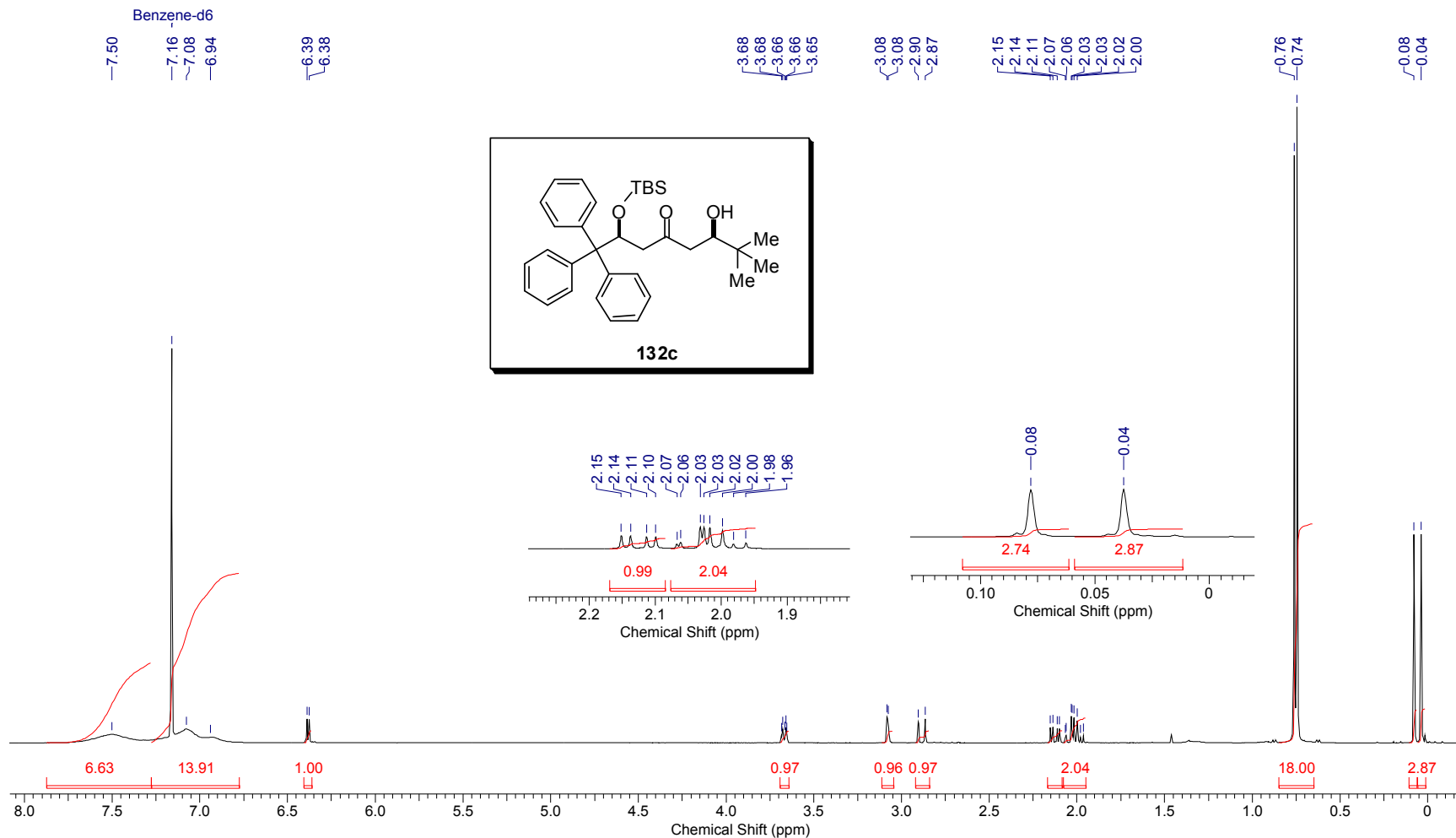


Anexo 168: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **132b** (100 MHz, C_6D_6).



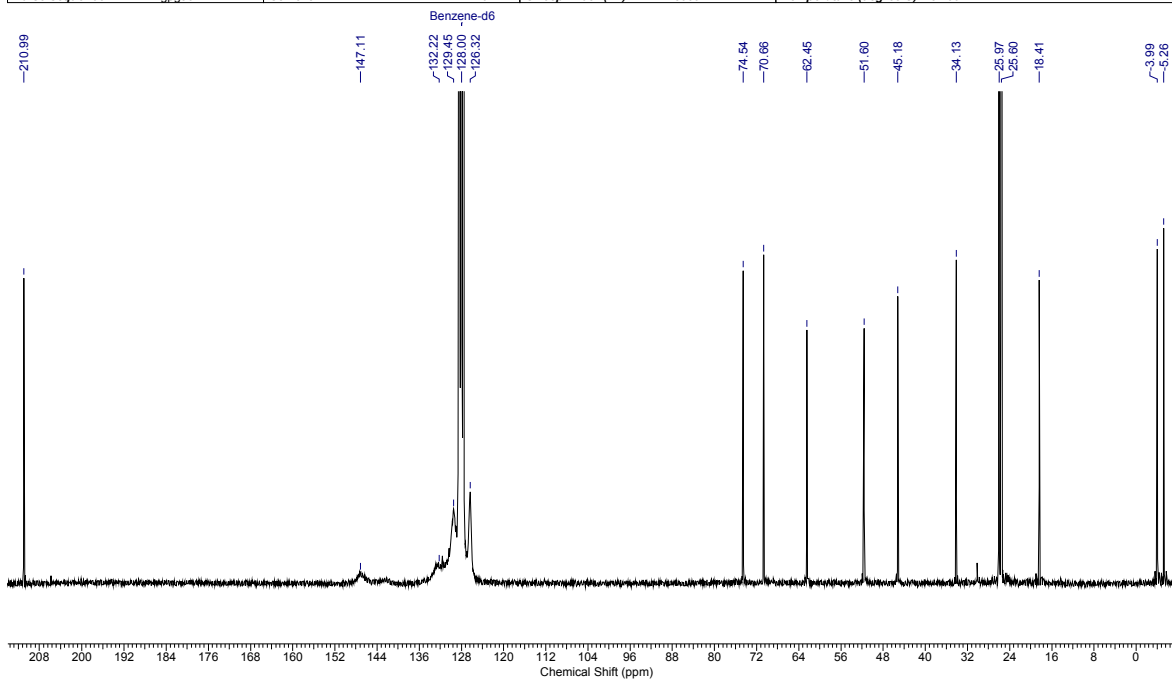
Anexo 169: Espectros de IV do composto **132b**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-107P" C6D6/BBSW set16ejrH1		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set16ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	24.800



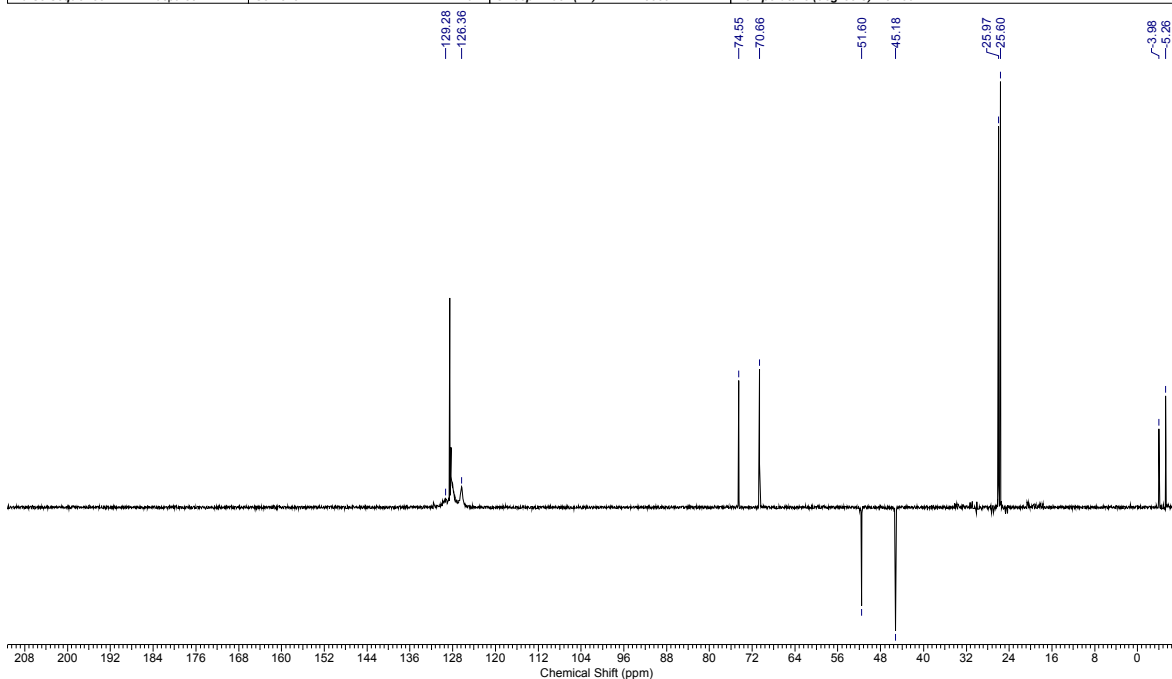
Anexo 170: Espectro de RMN de ¹H do composto **132c** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-107P C6D6 250 MHz set18ejrC1		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set18ejrC1_002001r			Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	9006	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160

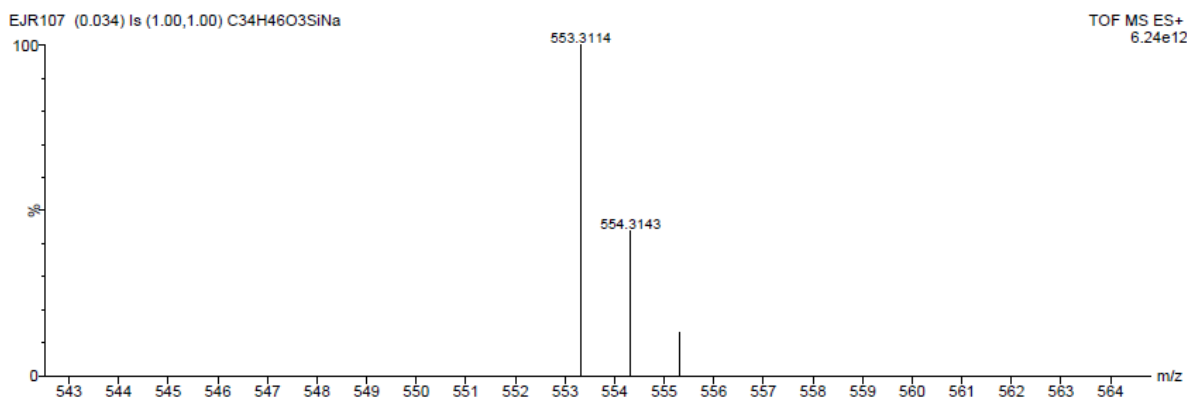
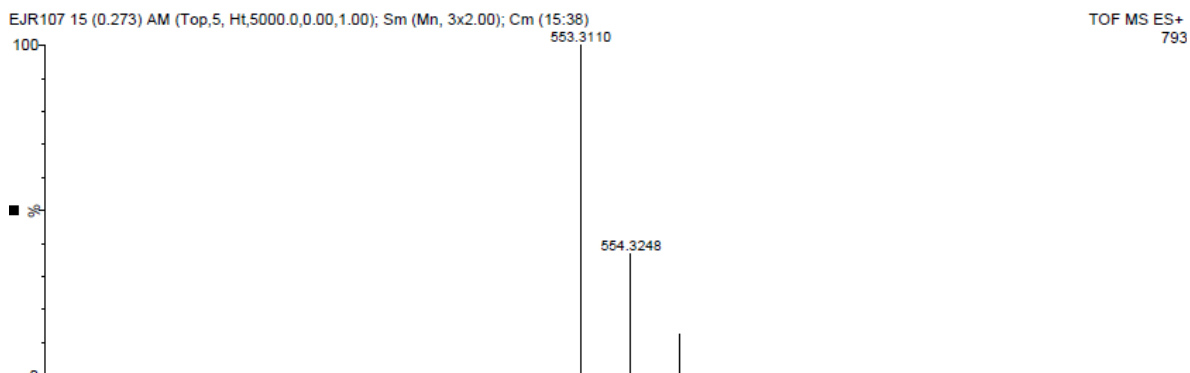
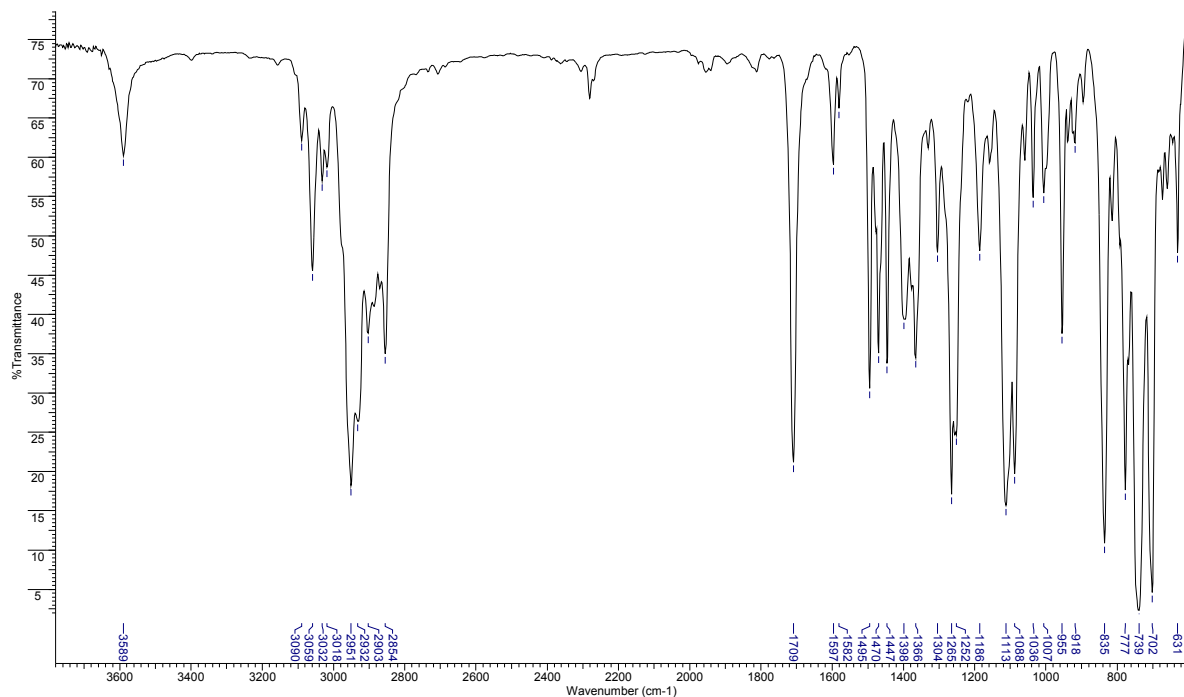


Anexo 171: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **132c** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439				
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set18ejrC1_001001r			Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	2560	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160

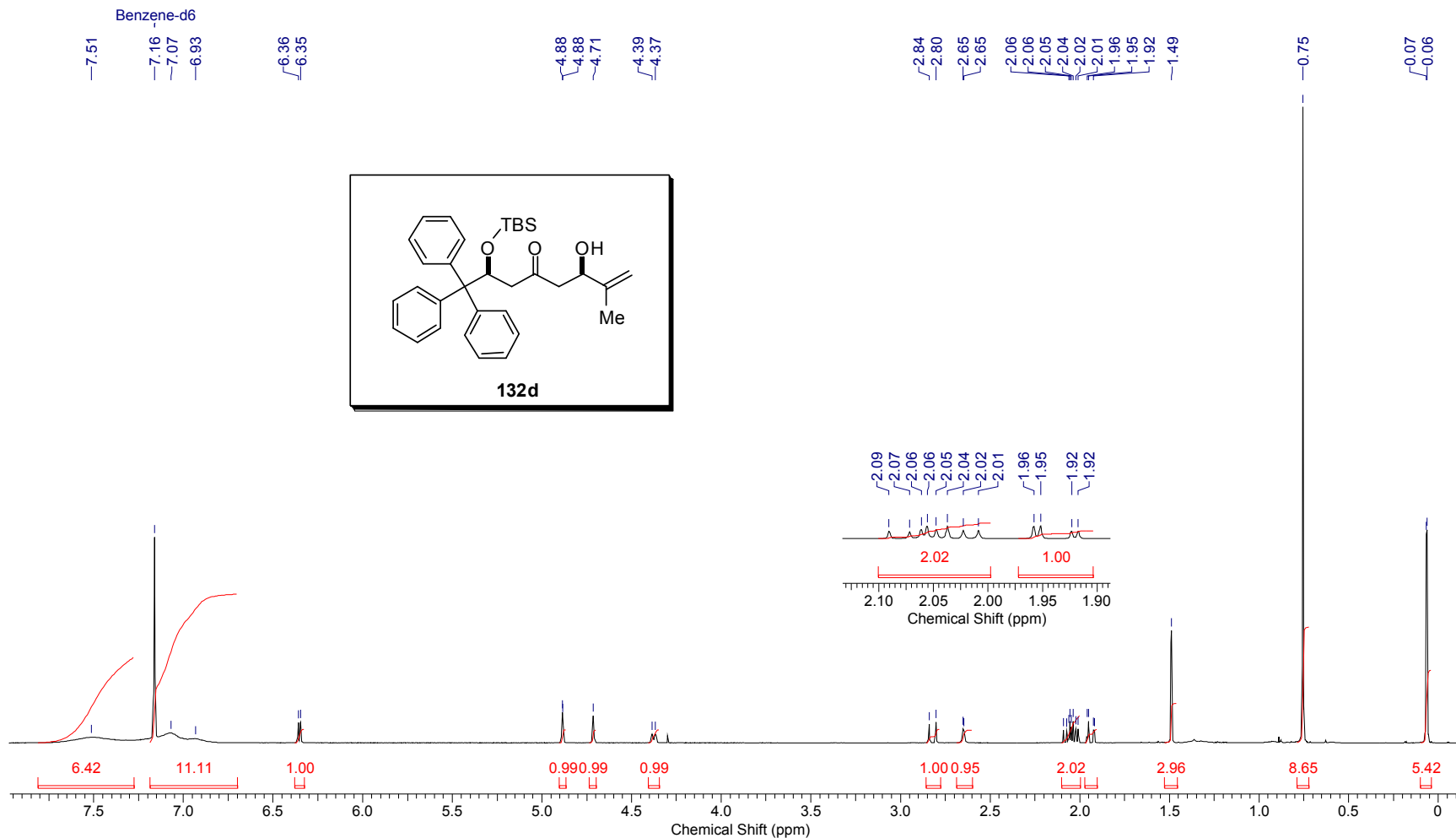


Anexo 172: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **132c** (62,5 MHz, C_6D_6).



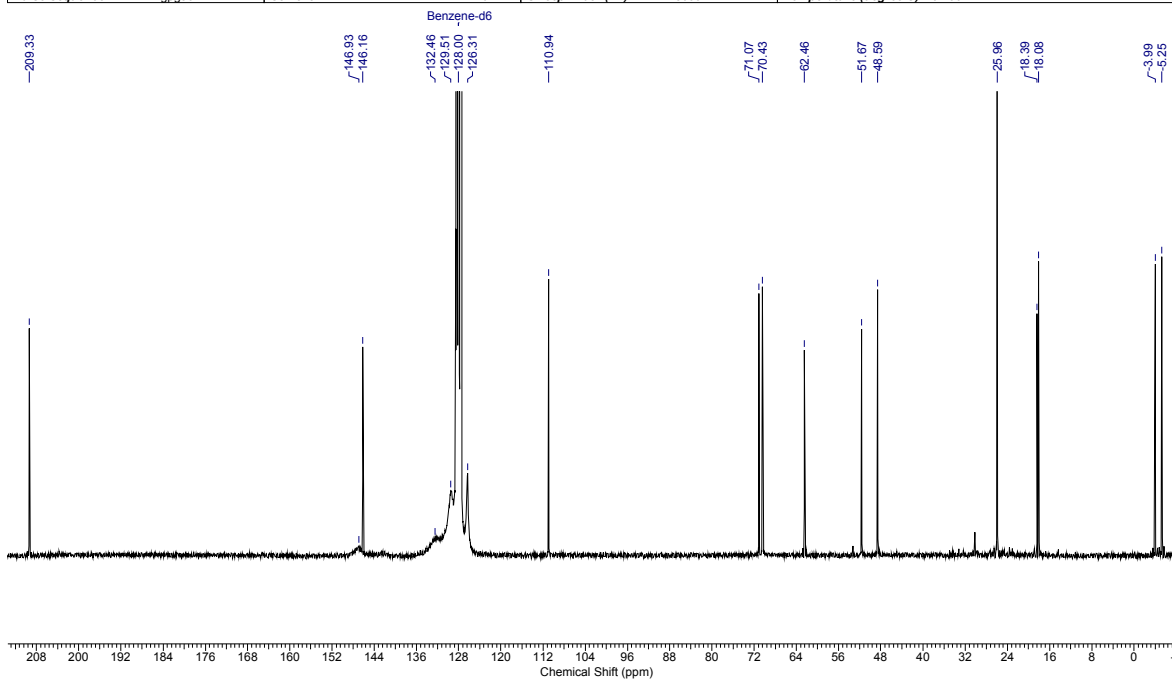
Anexo 173: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **132c**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-108P" C6D6/BBSW set16ejrH2		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set16ejrH2	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	24.800



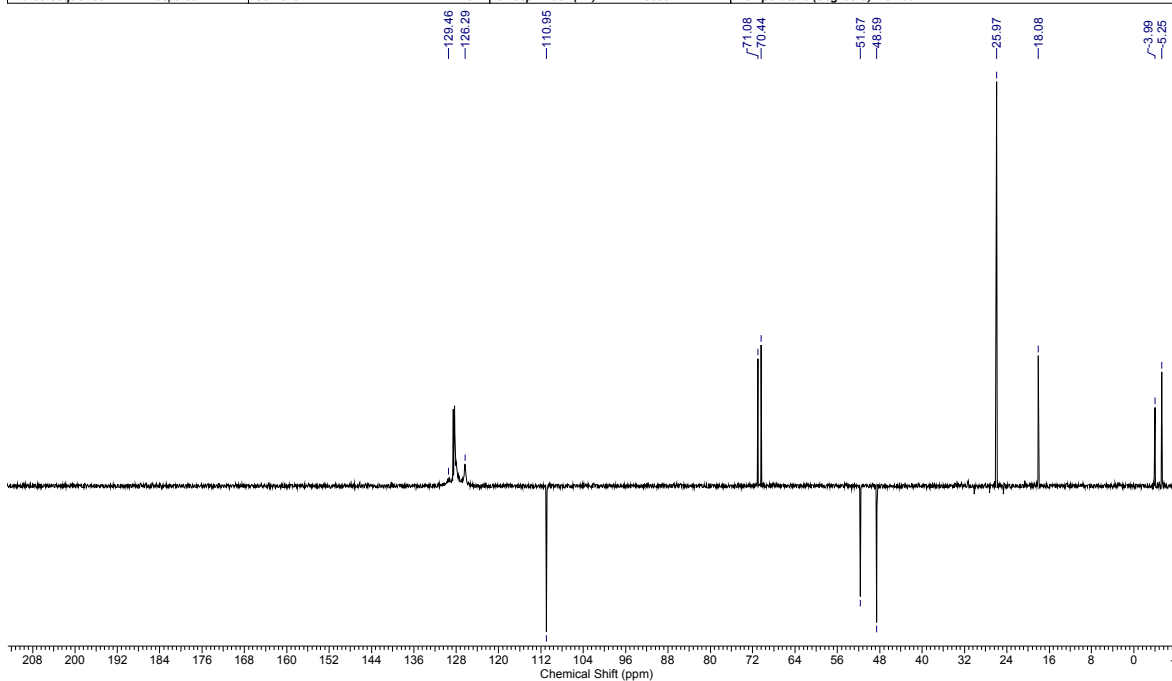
Anexo 174: Espectro de RMN de ¹H do composto **132d** (500 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-108P C6D6 250 MHz set18ejrC2	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set18ejrC2_002001r	Number of Transients	21362	Original Points Count	8192
Nucleus	¹³ C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

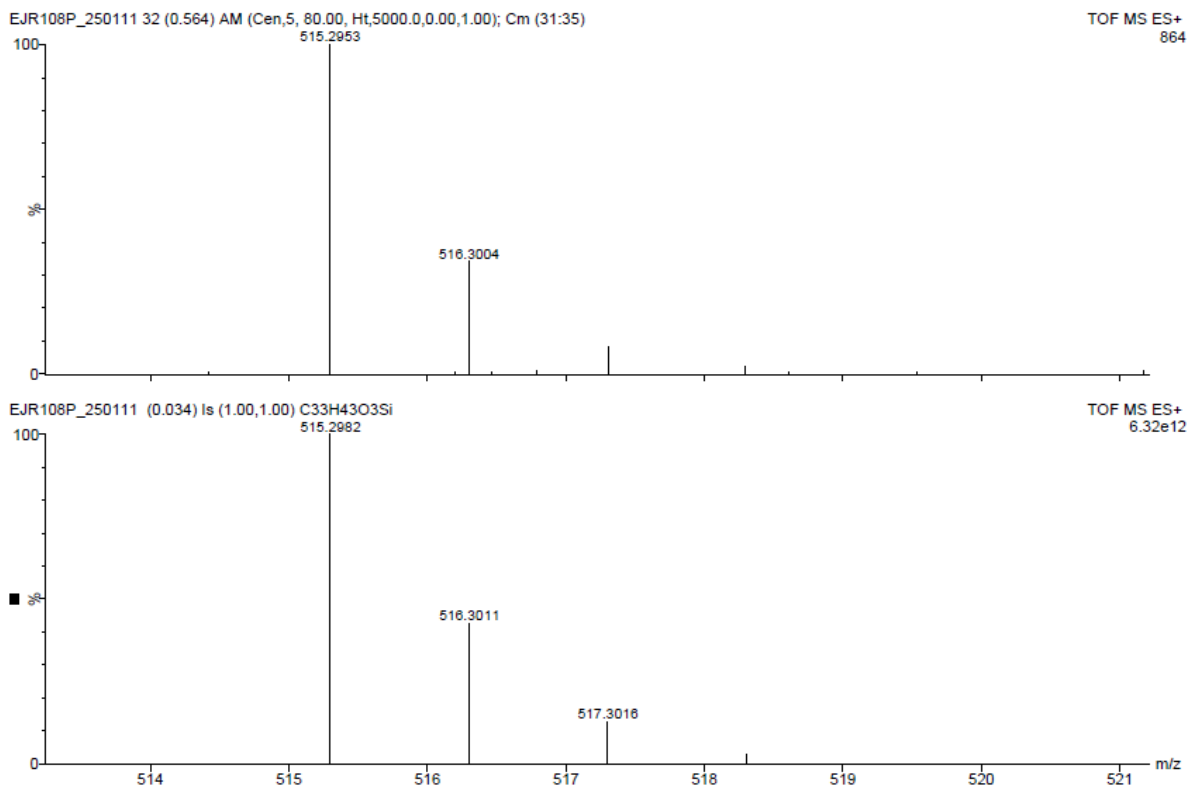
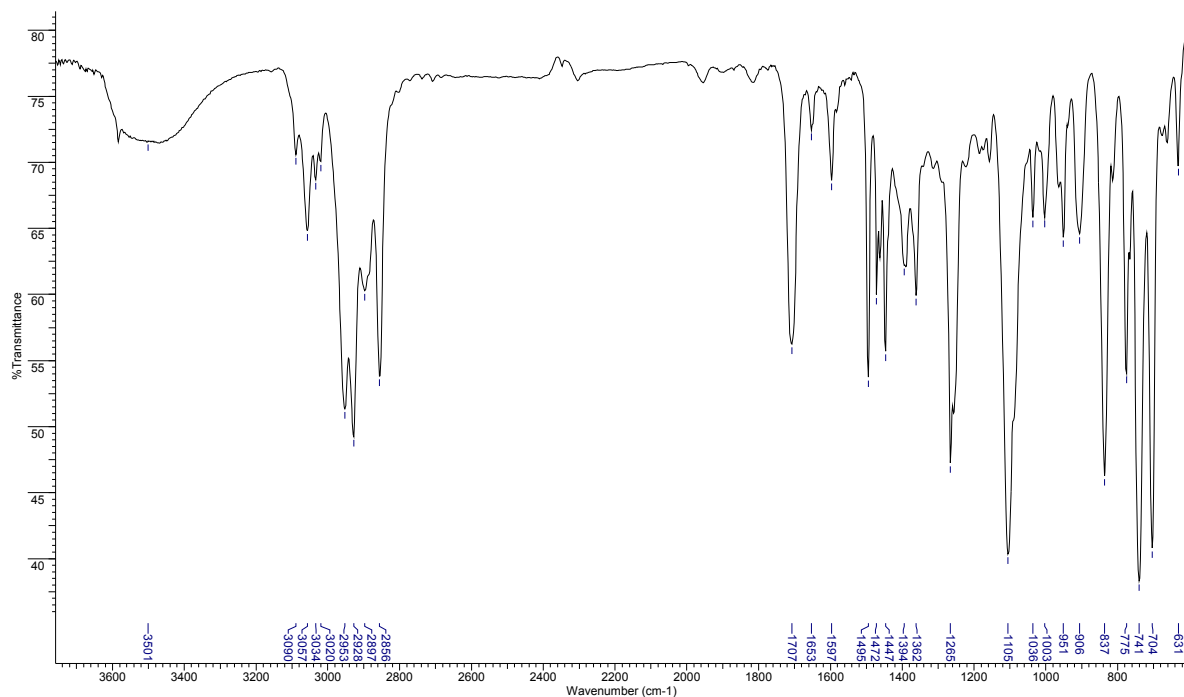


Anexo 175: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **132d** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-108P C6D6 250 MHz set18ejrC2	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set18ejrC2_001001r	Number of Transients	3072	Original Points Count	8192
Nucleus	^{13}C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

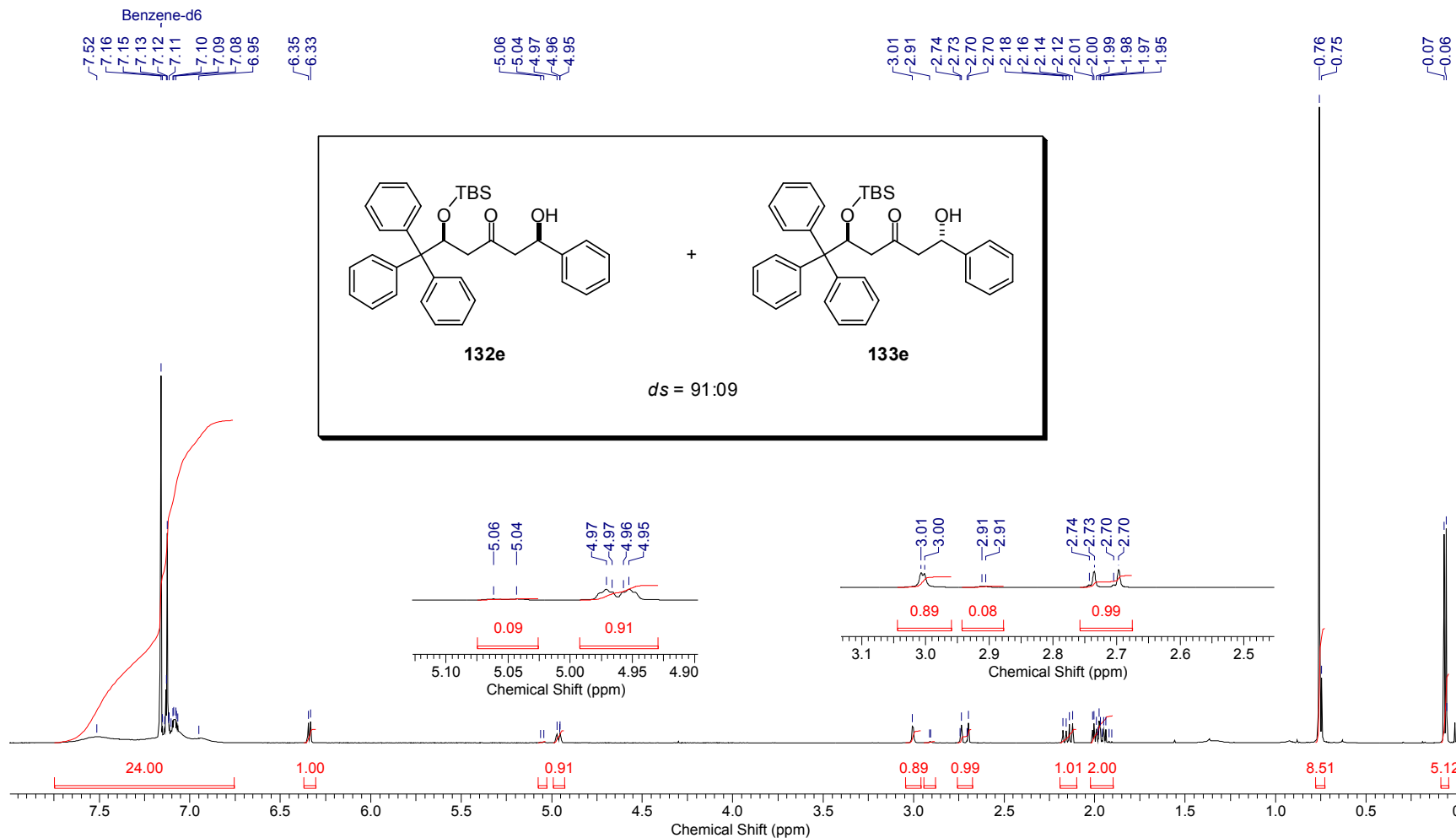


Anexo 176: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **132d** (62,5 MHz, C_6D_6).



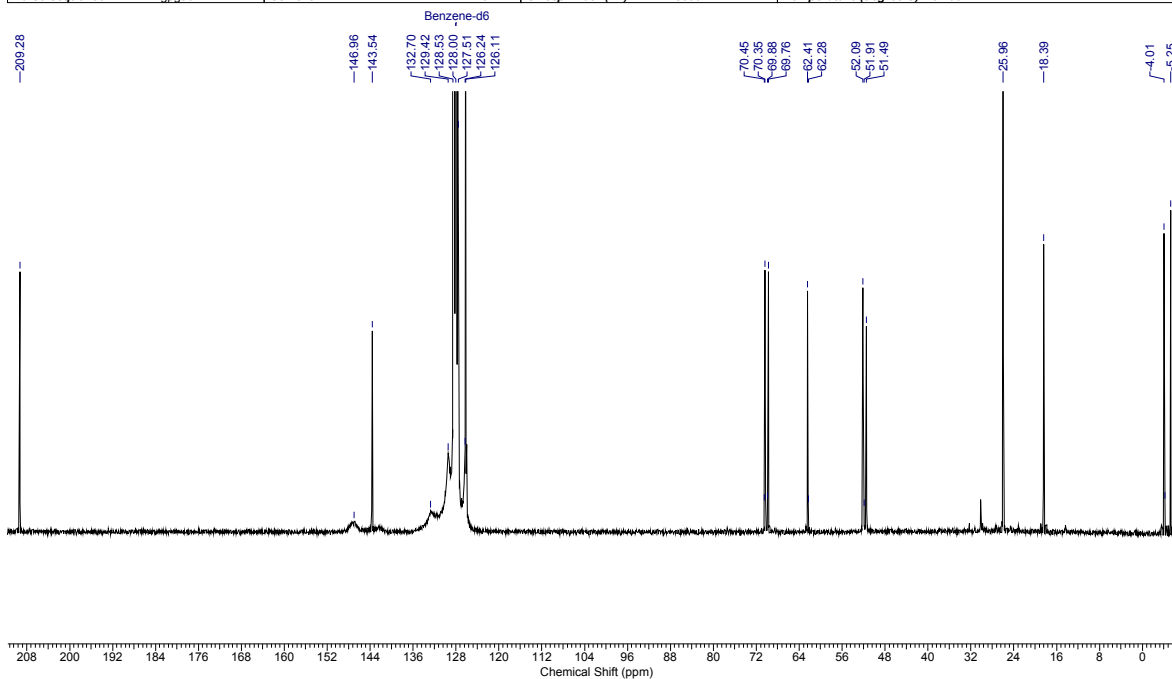
Anexo 177: Espectros de IV e HRMS (ESI) do composto **132d**.

Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-109P" C6D6/BBSW set16ejrH3		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set16ejrH3	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	24.800
				Pulse Sequence	s2pul



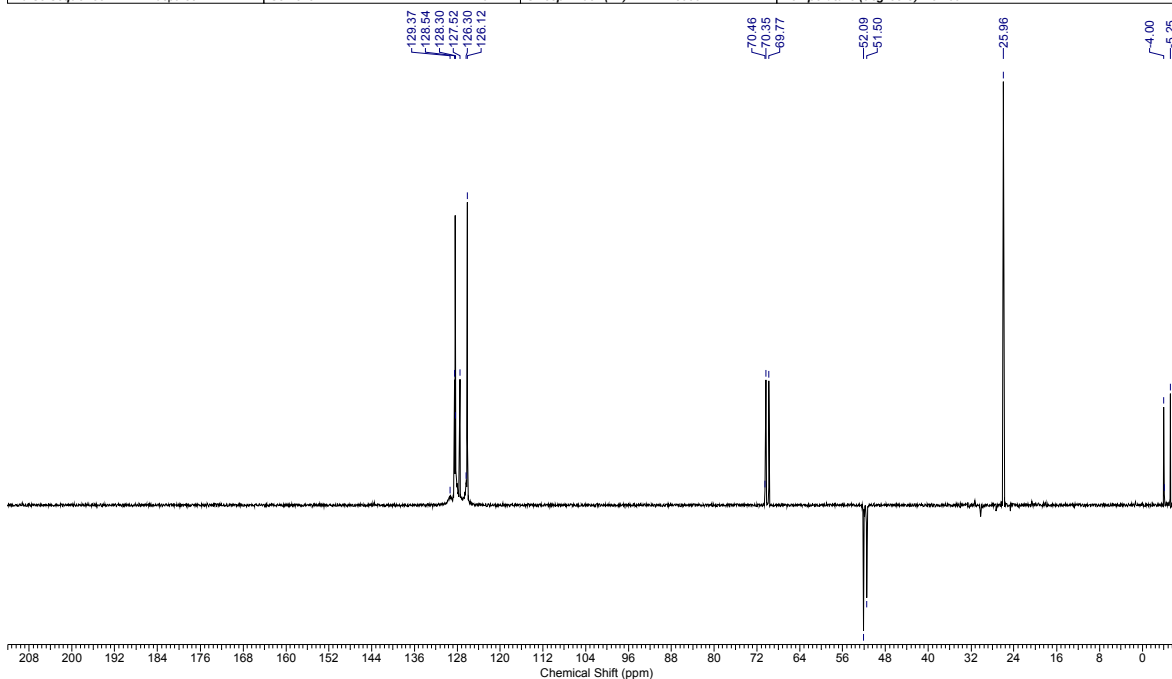
Anexo 178: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **132e** e **133e**. (500 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-109P C6D6 250 MHz set25ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set25ejrC1_002001r	Number of Transients	20380	Original Points Count	8192
Nucleus	13C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.160

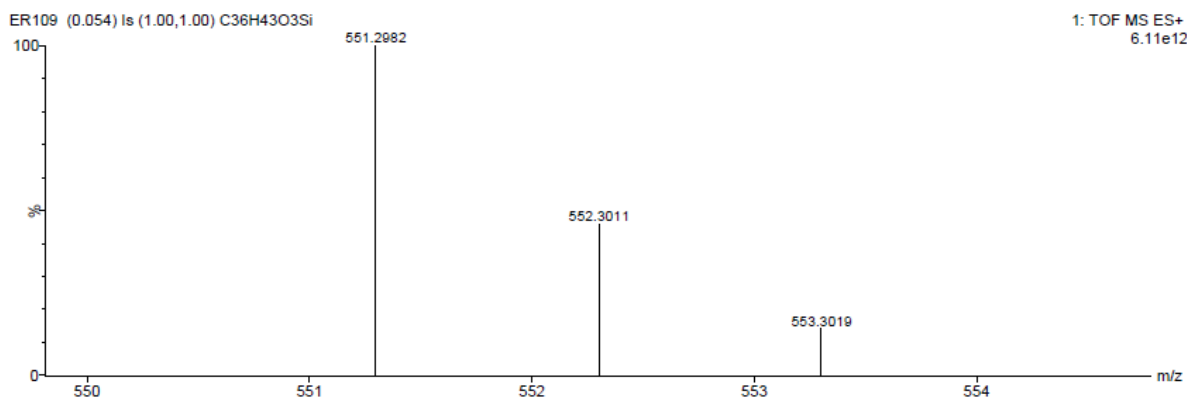
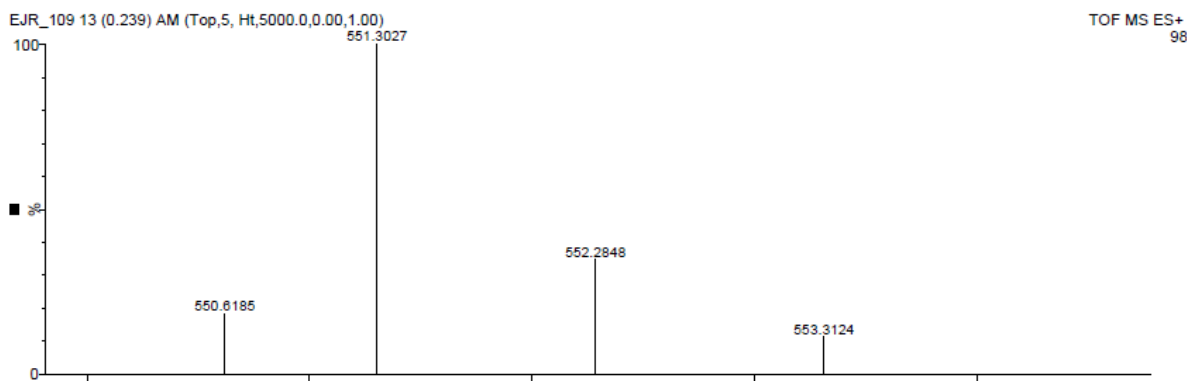
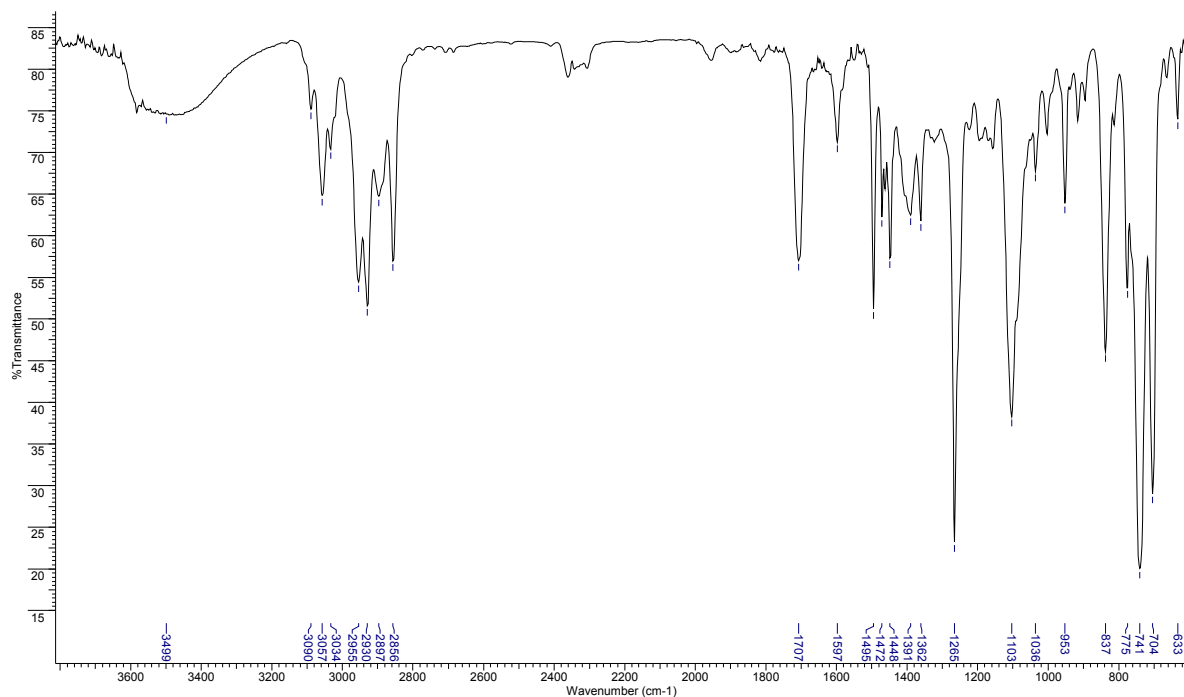


Anexo 179: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **132e** e **133e** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-109P C6D6 250 MHz set25ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\set25ejrC1_001001r	Number of Transients	4096	Original Points Count	8192
Nucleus	13C	Solvent	BENZENE-D6	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	25.260

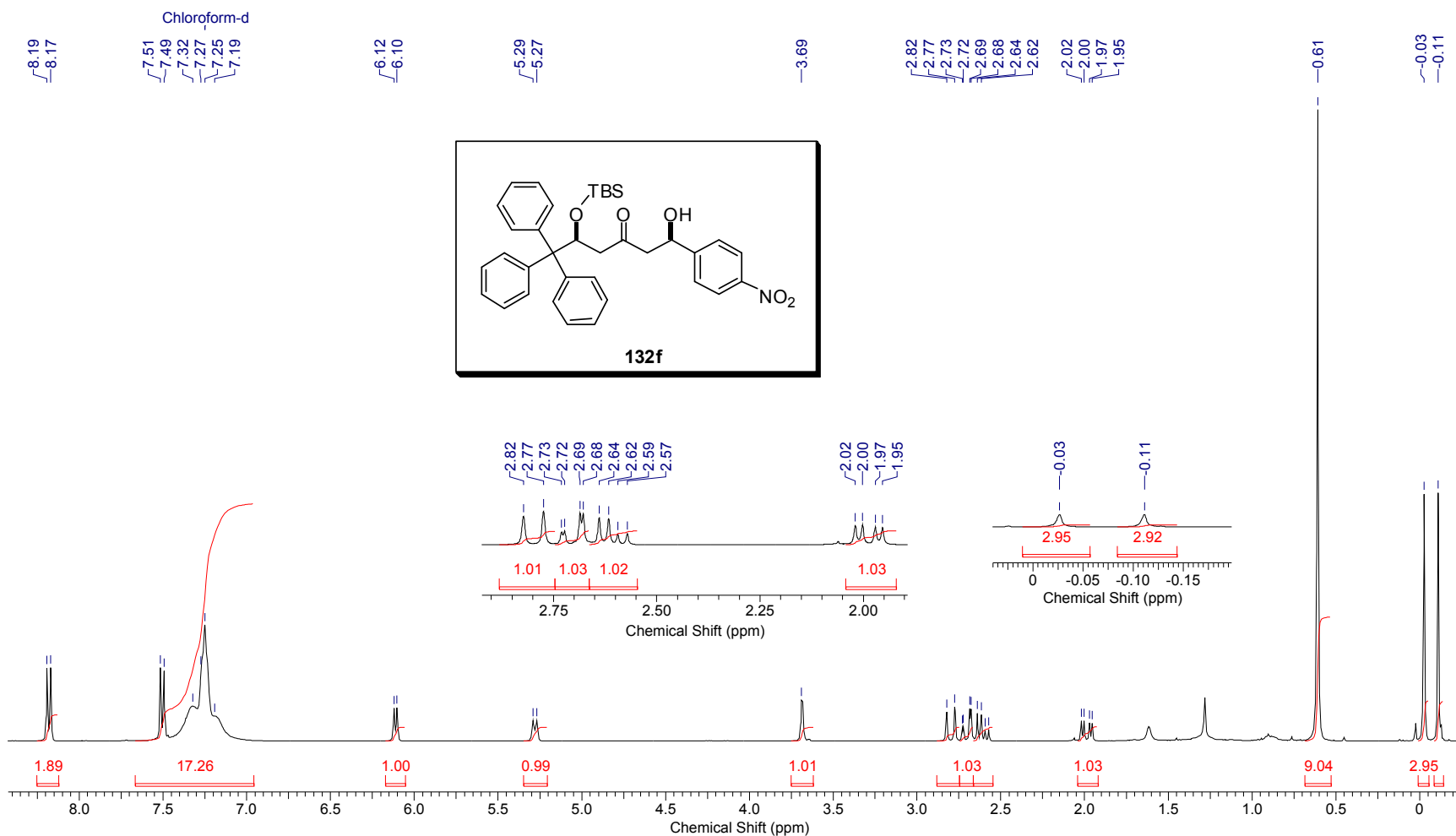


Anexo 180: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **132e** e **133e** (62,5 MHz, C_6D_6).



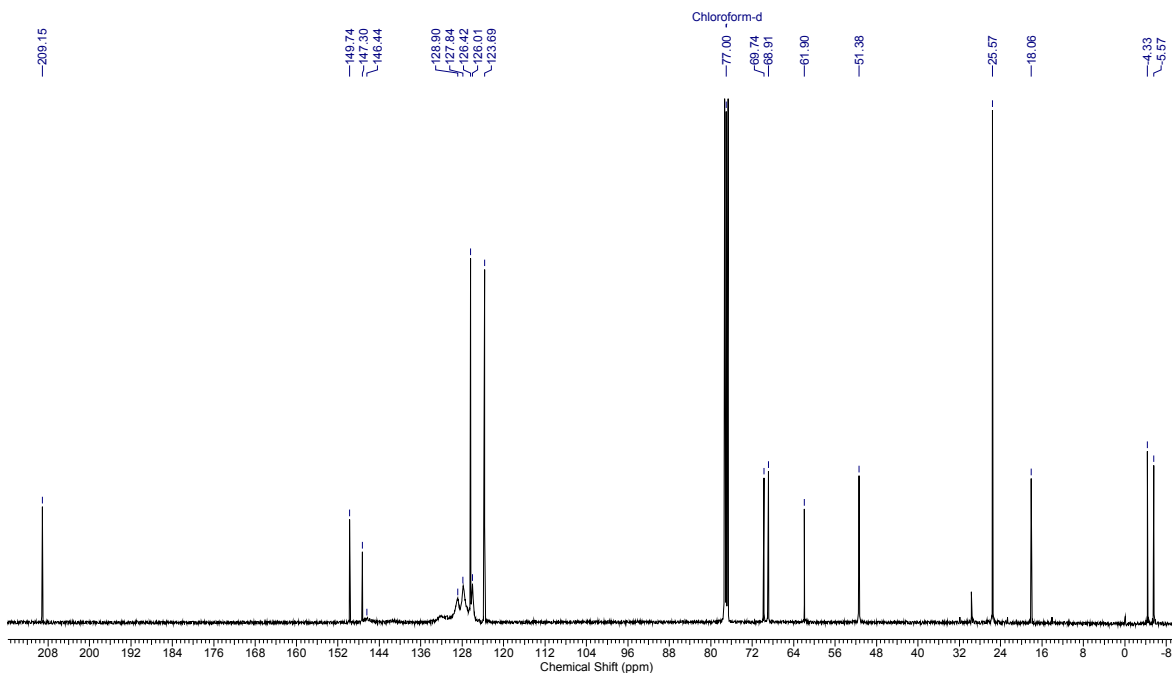
Anexo 181: Espectros de IV e HRMS (ESI) da mistura de compostos **132e** e **133e**.

Acquisition Time (sec)	1.9923	Comment	Emilio "EJR-110P" cdcl3/avance400 nov30ejrH		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\nov30ejrH_001001r			Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	8223.68
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160

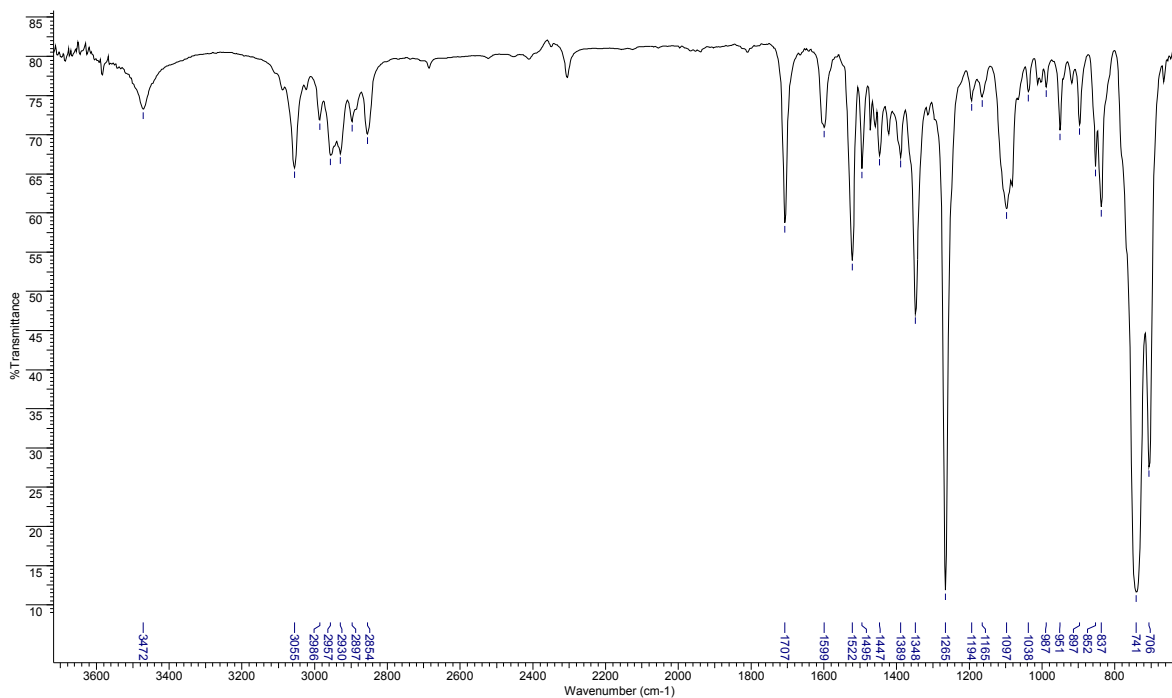


Anexo 182: Espectro de RMN de ¹H do composto **132f** (400 MHz, CDCl₃).

Acquisition Time (sec)	0.6816	Comment	Emilio "EJR-110P" cdc13/avance400 nov30ejrC13	Frequency (MHz)	100.61
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\nov30ejrD_002001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	15360	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)	24038.46
				Temperature (degree C)	25.360

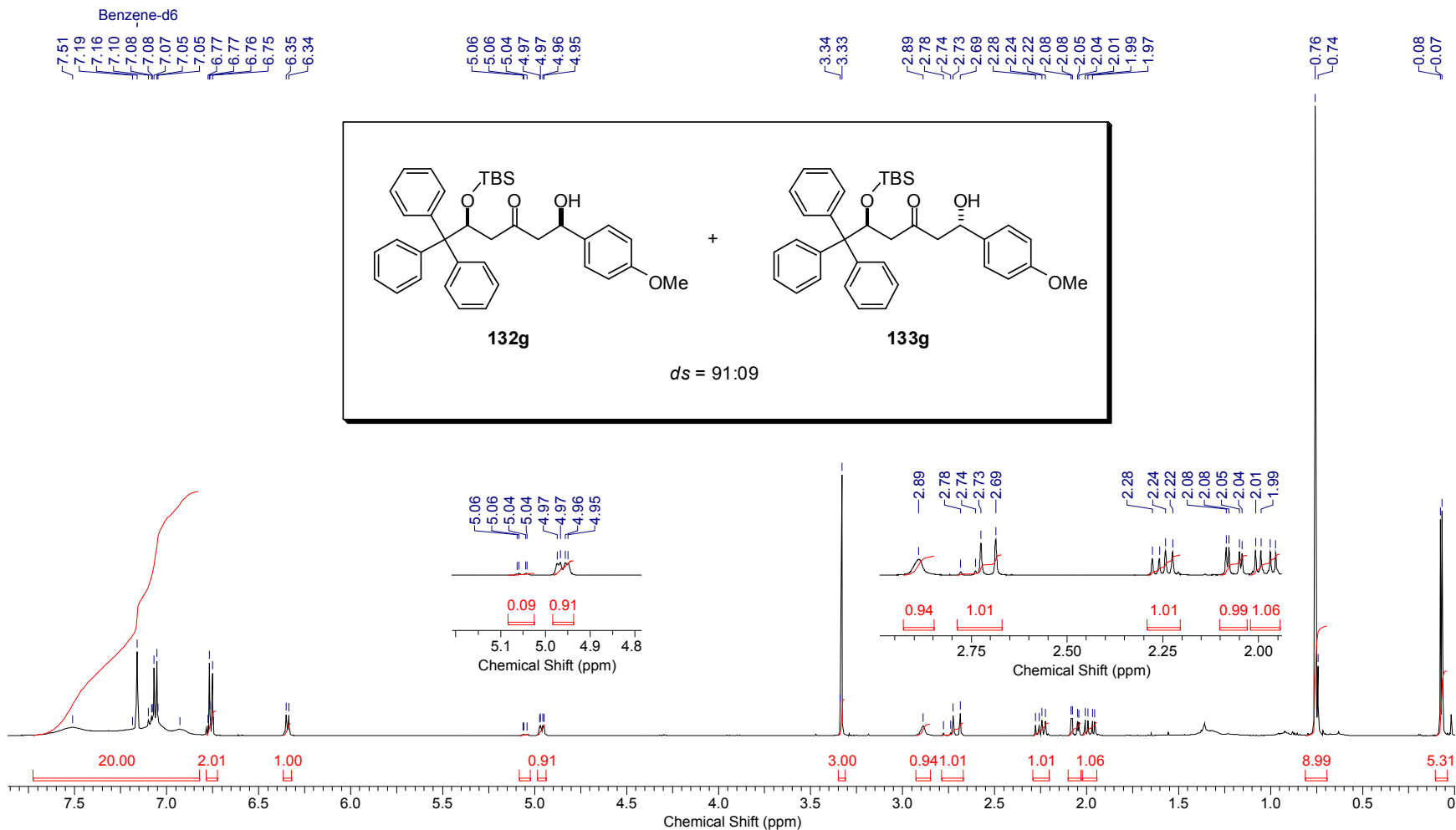


Anexo 183: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **132f** (100 MHz, CDCl_3).

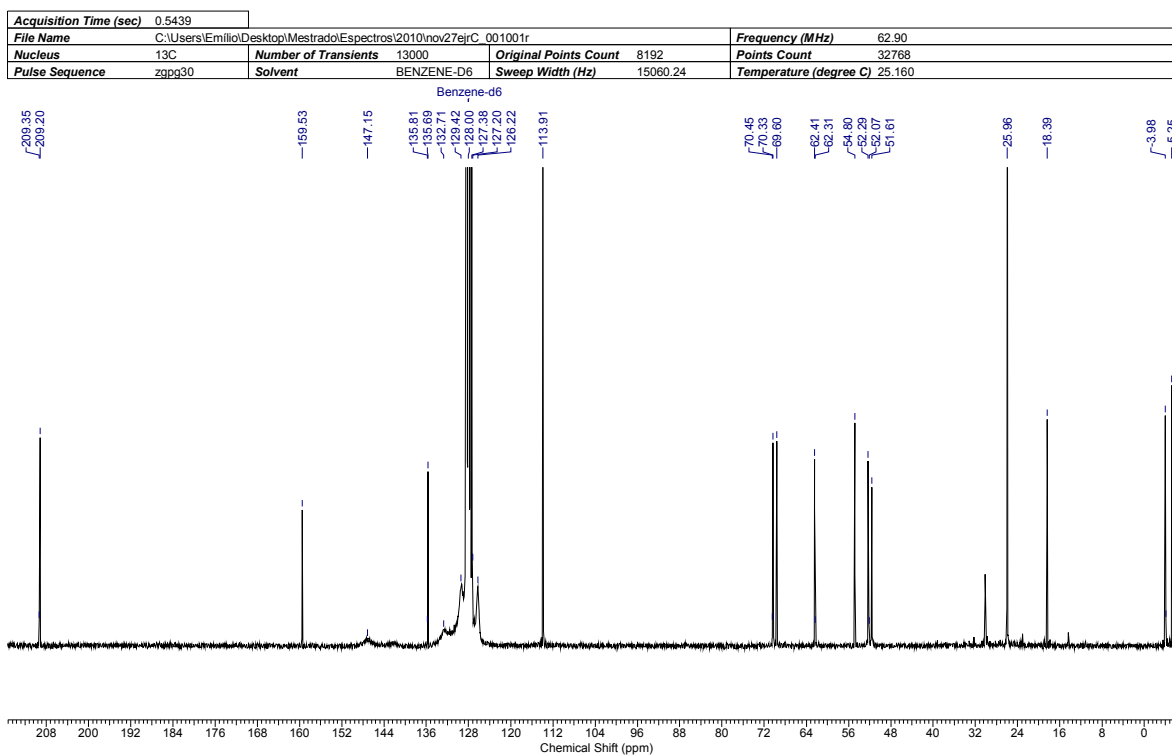


Anexo 184: Espectros de IV do composto **132f**.

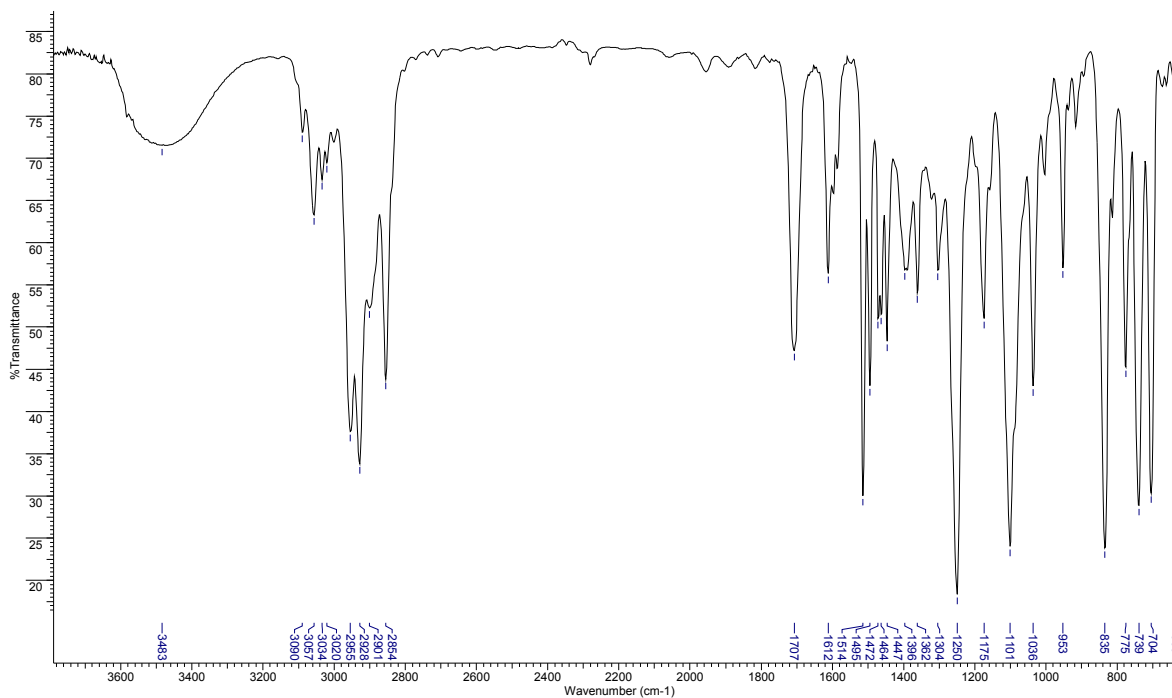
Acquisition Time (sec)	3.9999	Comment	Emilio "EJR-111P" c6d6/bbsw nov26ejrH1		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\nov26ejrH1	Frequency (MHz)	499.89	Nucleus	1H
Number of Transients	16	Original Points Count	31993	Points Count	32768
Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	7998.40	Temperature (degree C)	25.000
		Pulse Sequence	s2pul		



Anexo 185: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **132g** e **133g**. (500 MHz, C_6D_6).



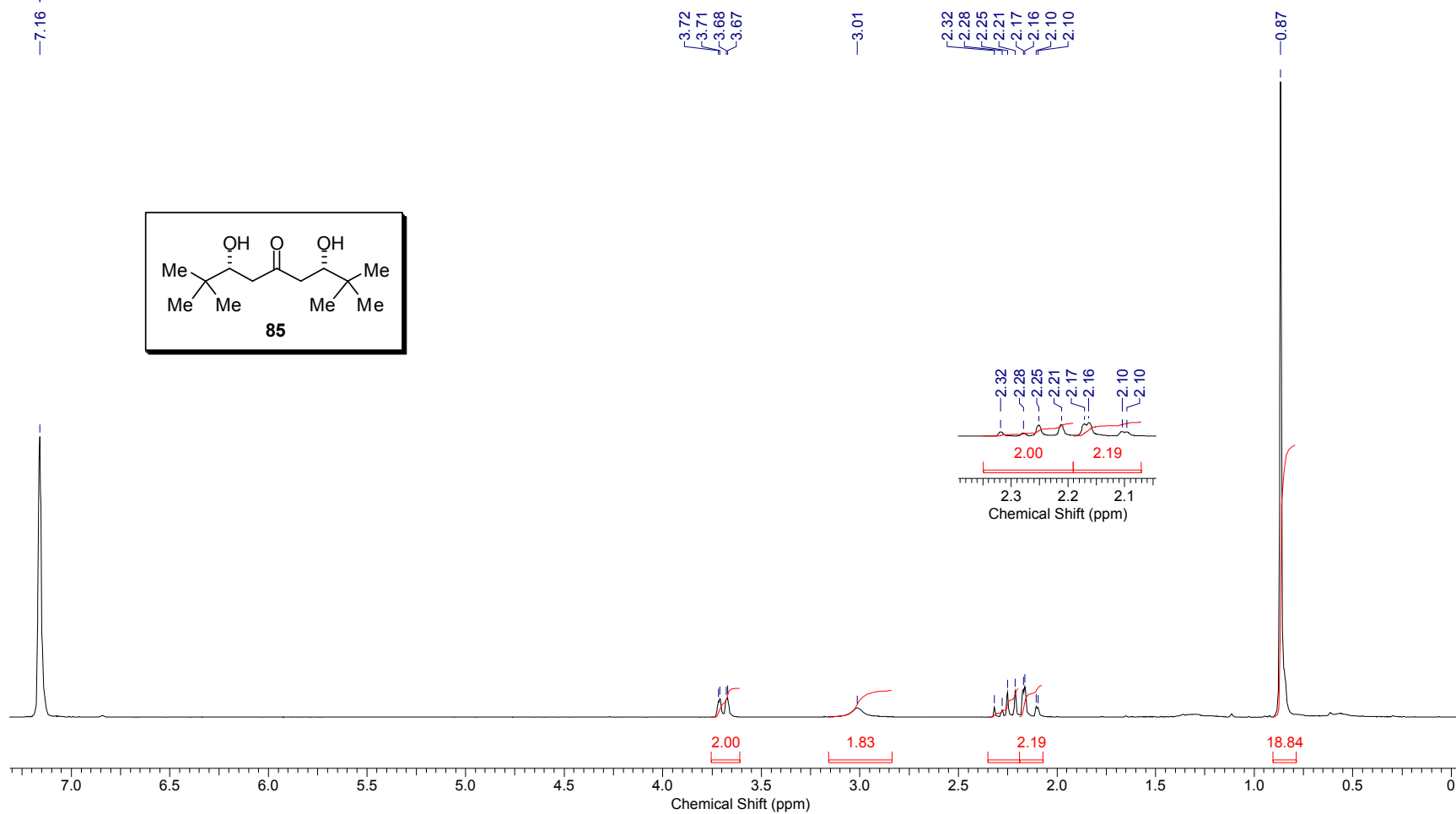
Anexo 186: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **132g** e **133g** (62,5 MHz, C_6D_6).



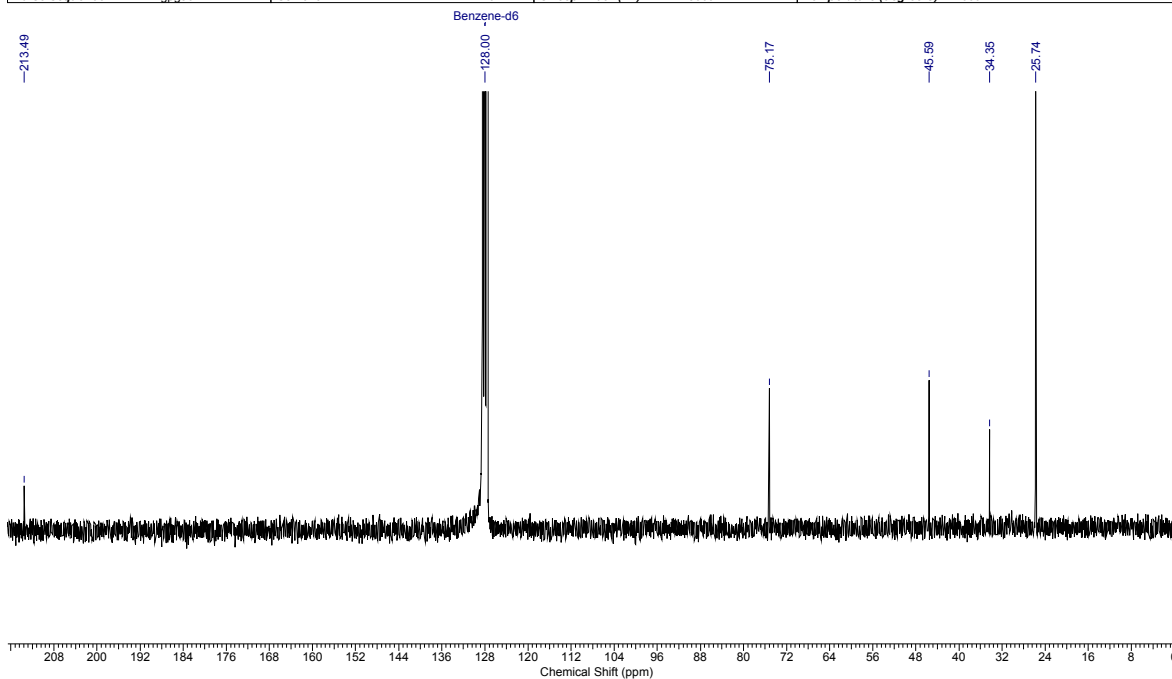
Anexo 187: Espectros de IV da mistura de compostos **132g** e **133g**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			emilio ejr-021P - C6D6/250MHZ - ago18ejrH		
File Name	\\nmrparc\spectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrH_001001r				Frequency (MHz)	250.13	
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000

Benzene-d6

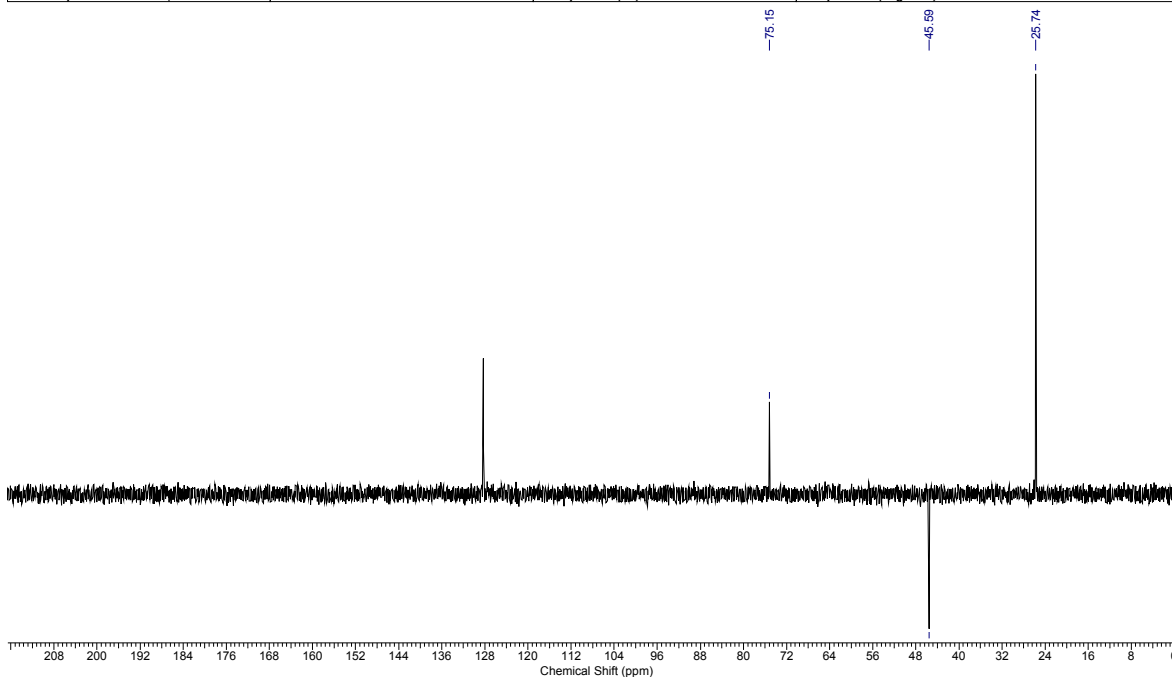
Anexo 188: Espectro de RMN de ^1H do composto **85** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment emilio ejr-021P - C6D6/250MHZ - ago18ejrC					
File Name	\nnmrspac\espectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrC_002001r					Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	1062	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000

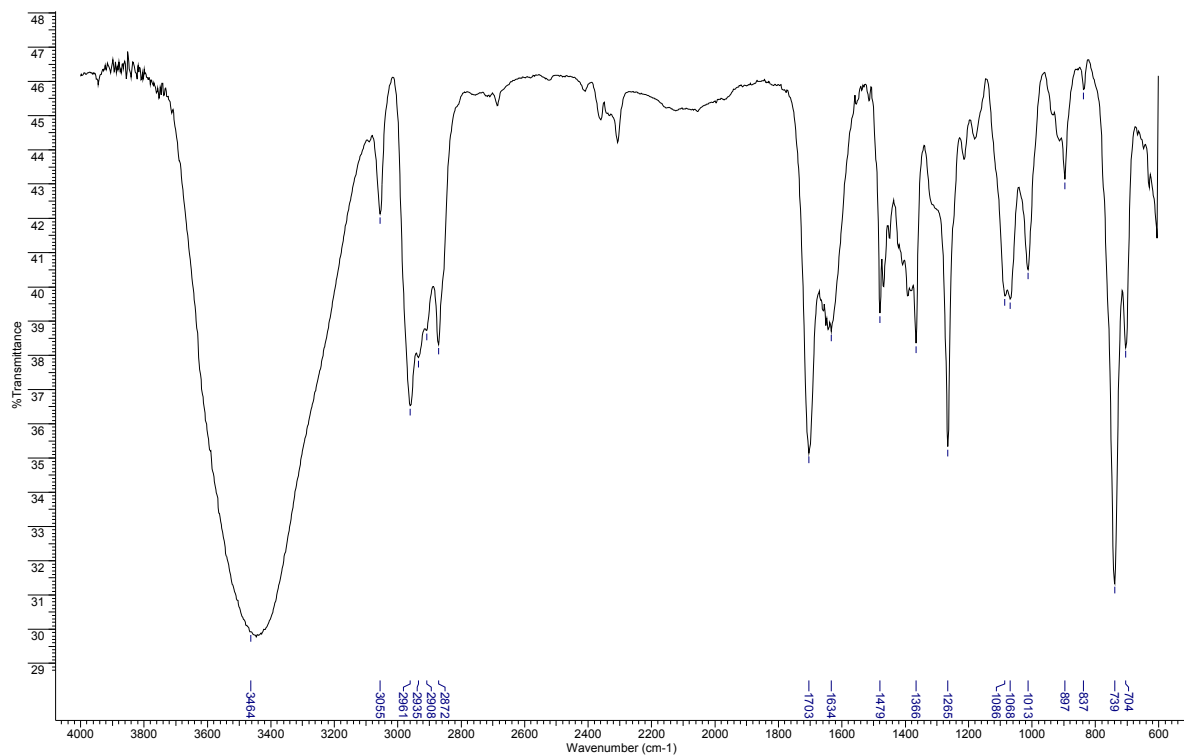


Anexo 189: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **85** (62,5 MHz, C_6D_6).

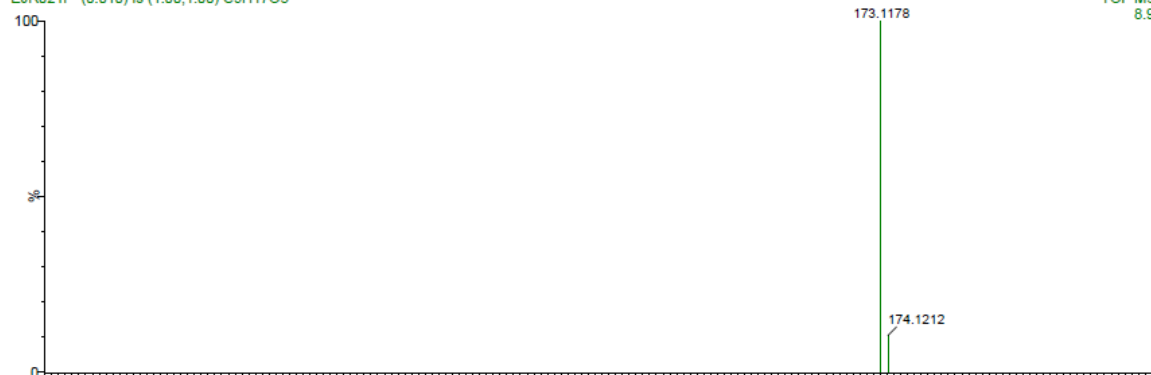
Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment			emilio ejr-021P - C6D6/250MHZ - ago18ejrC		
File Name	\nnmrspac\espectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrC_001001r					Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	500	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000



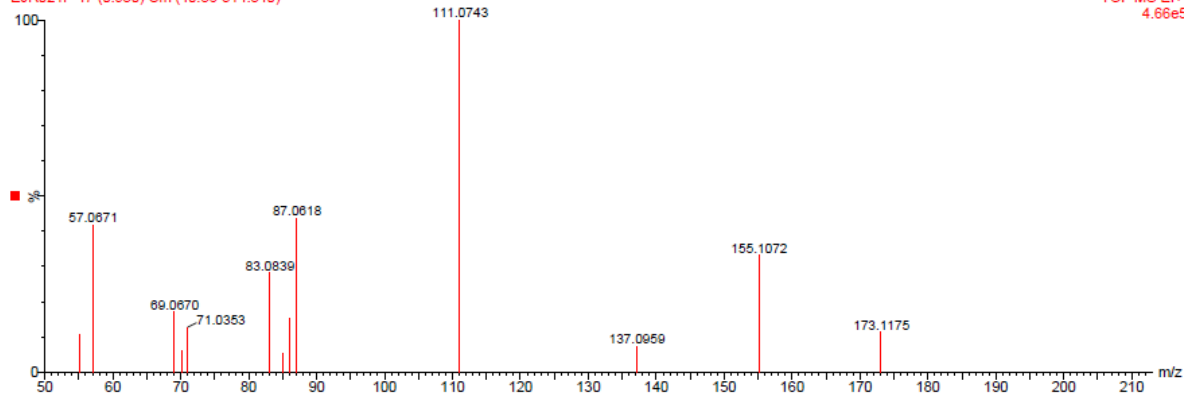
Anexo 190: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **85** (62,5 MHz, C_6D_6).



LCD
EJR021P (0.010) Is (1.00,1.00) C₉H₁₇O₃
CAB078
06-Apr-2010
TOF MS EI+
8.97e12



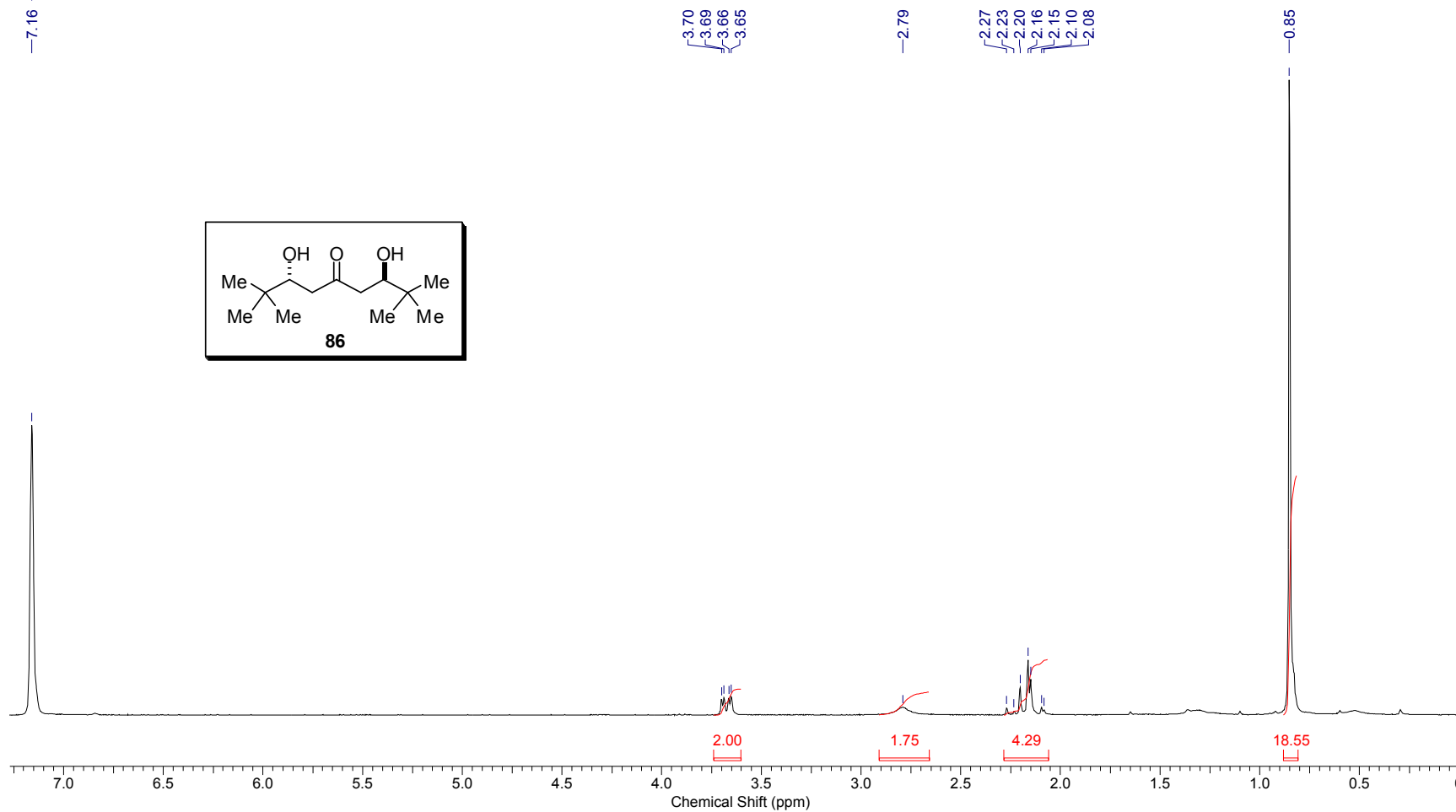
EJR021P 47 (0.930) Cm (40:56-314:340)
TOF MS EI+
4.66e5



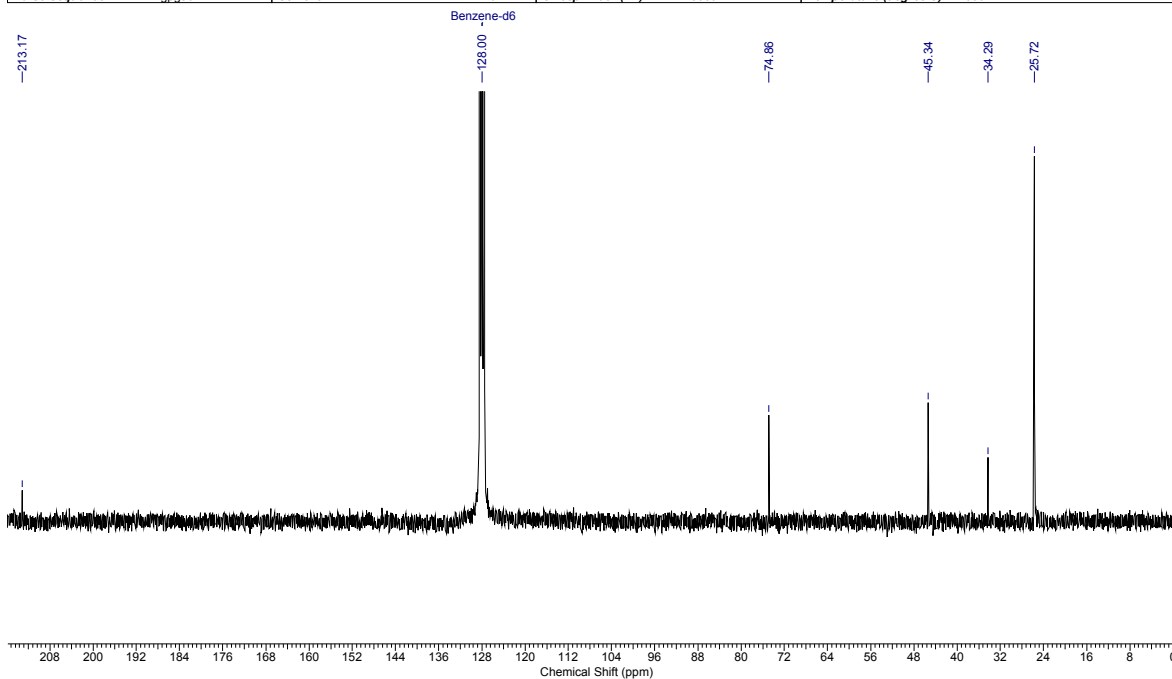
Anexo 191: Espectros de IV e HRMS (EI) do composto 85.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			emilio EJR-022P - C6D6/250MHZ - ago18ejrH1		
File Name	\\nmr\sparc\espectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrH1_001001r				Frequency (MHz)	250.13	
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000

Benzene-d6

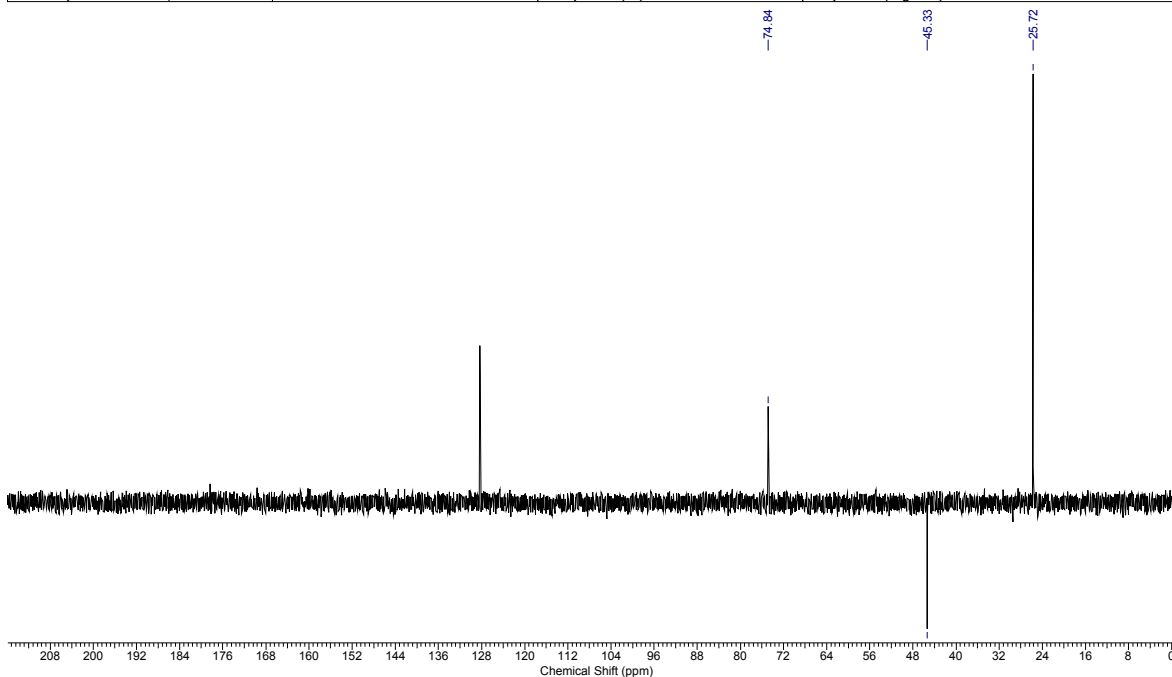
Anexo 192: Espectro de RMN de ^1H do composto **86** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	emilio ejr-022P - C6D6/250MHz - ago18ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nmr\spac\espectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrC1_002001f			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	2048	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000

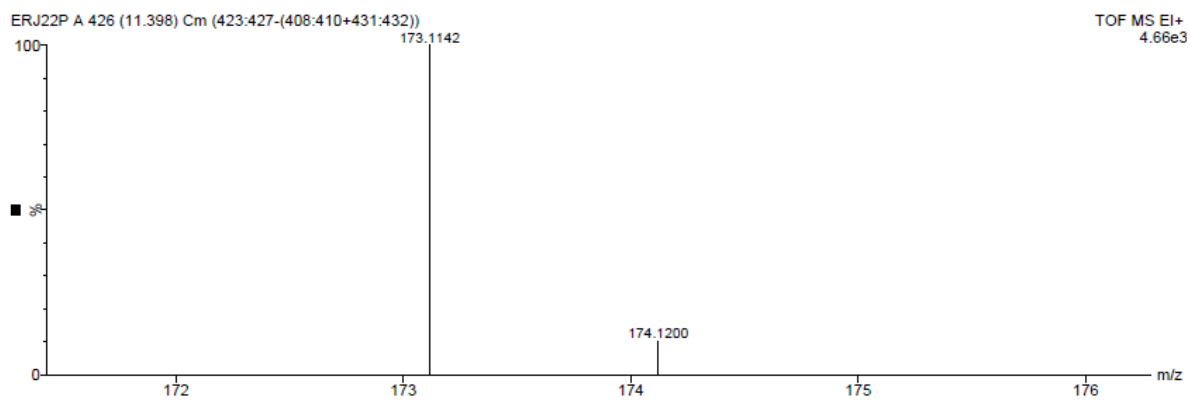
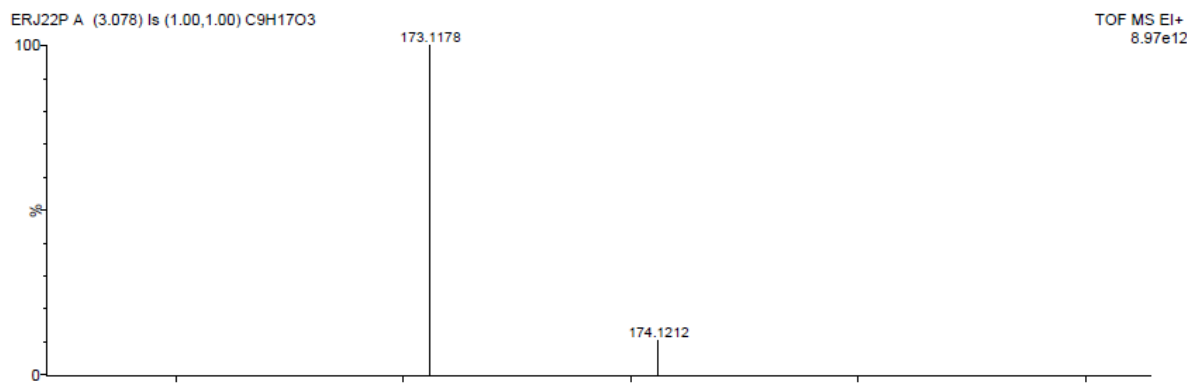
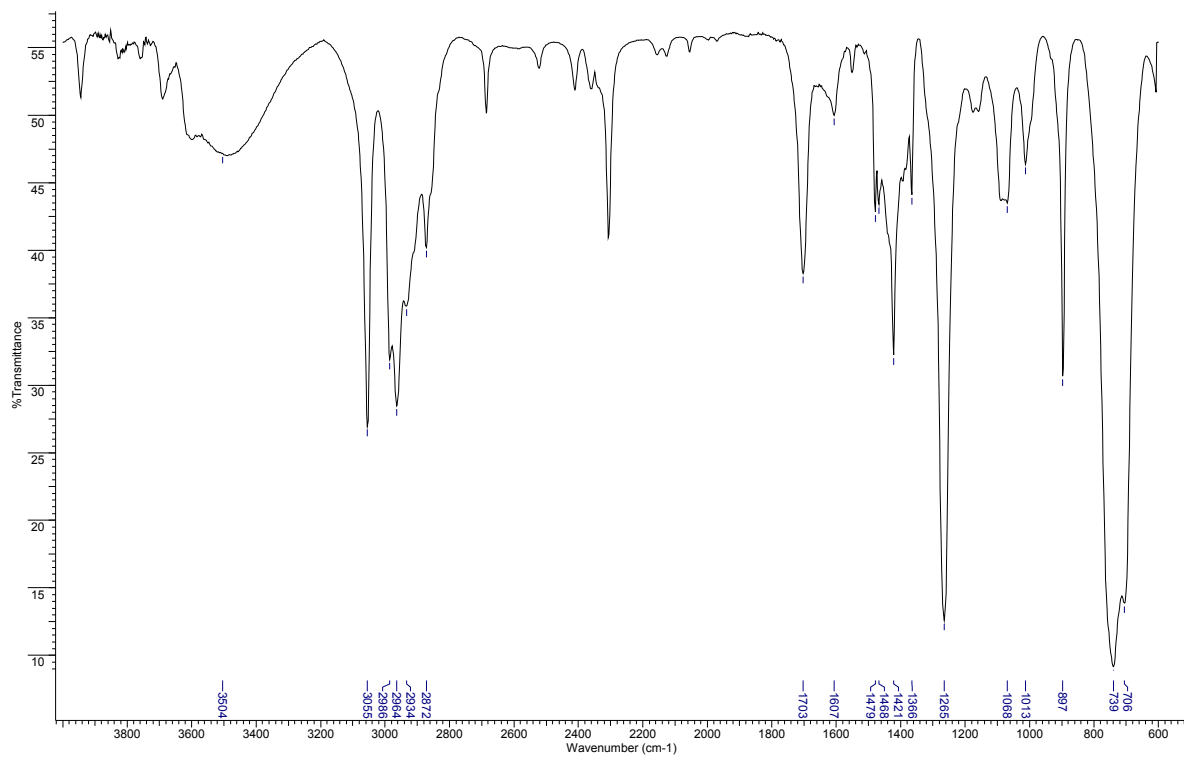


Anexo 193: Espectro de RMN de ¹³C do composto **86** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment	emilio ejr-022P - C6D6/250MHz - ago18ejrDept	Frequency (MHz)	62.90
File Name	\nmr\spac\espectros\bruker250\2009\ago09\data\Luiz Carlos\nmr\ago18ejrC1_001001f			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	409	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	27.000



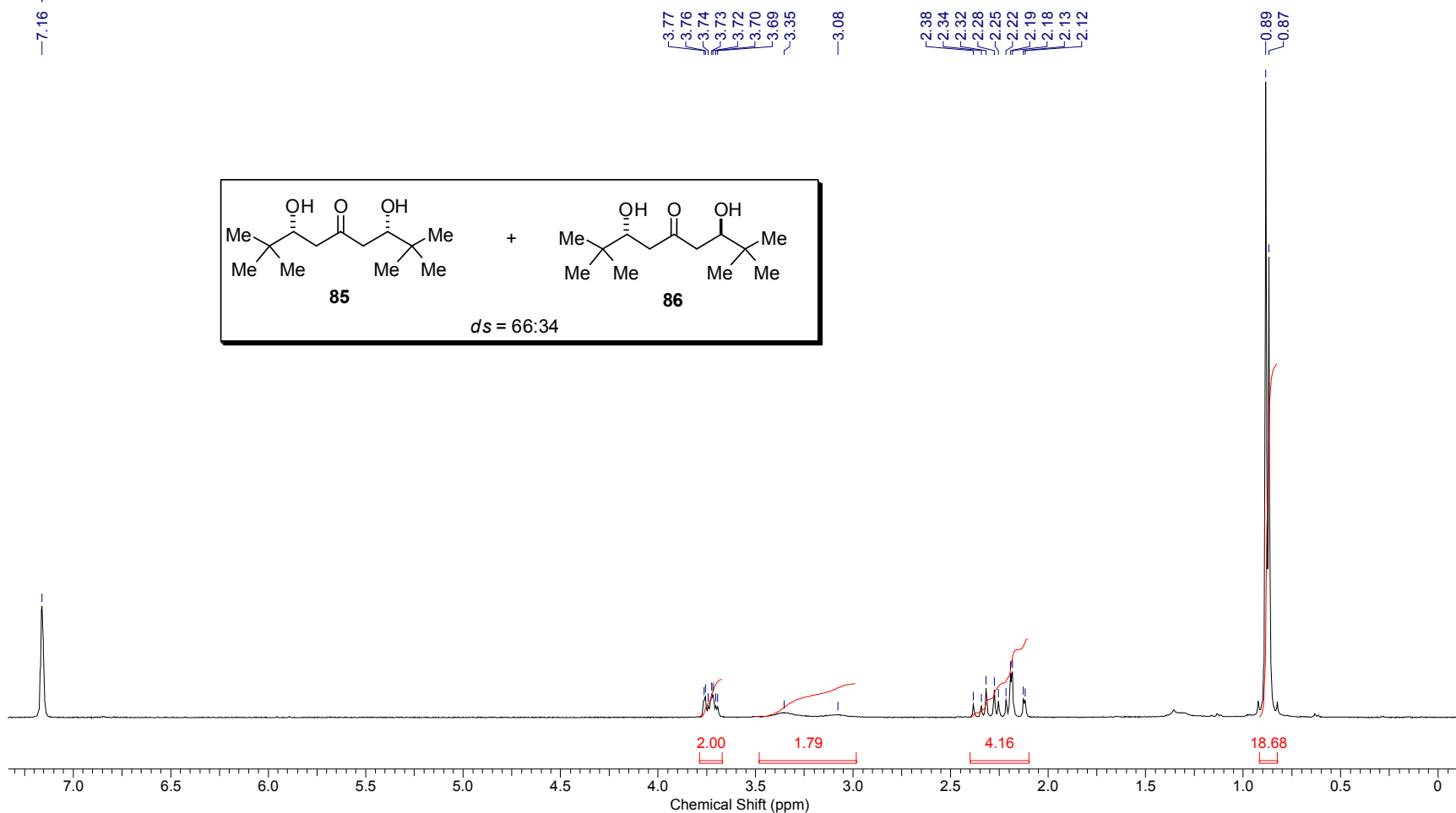
Anexo 194: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) do composto **86** (62,5 MHz, C₆D₆).



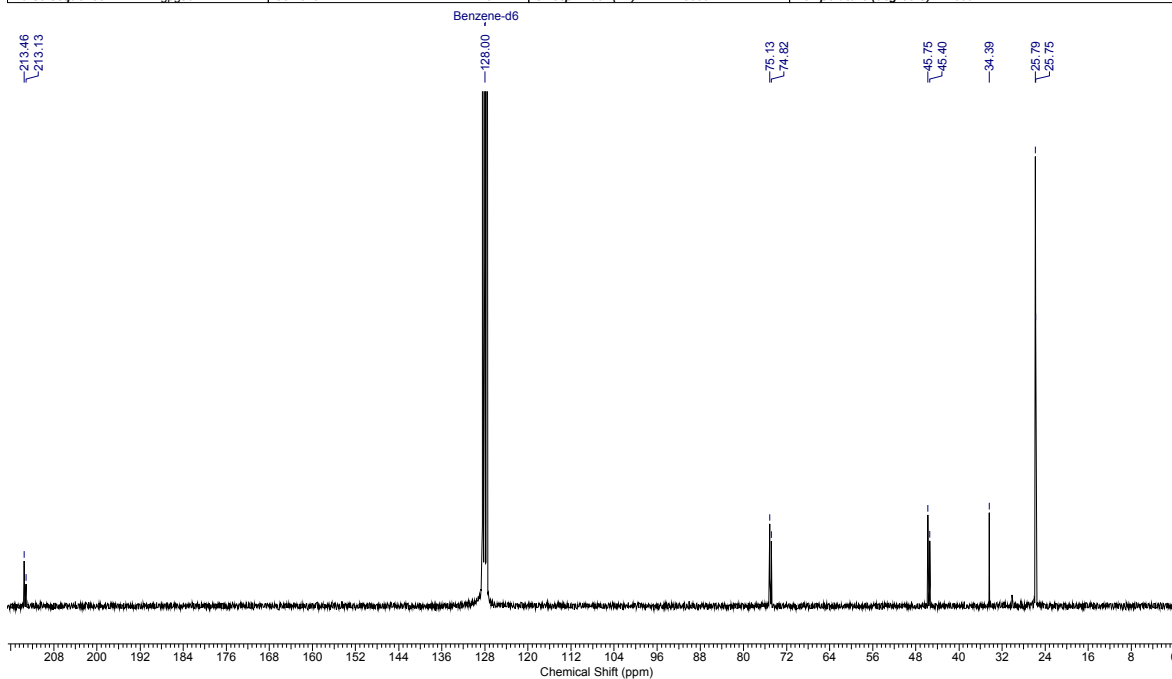
Anexo 195: Espectros de IV e HRMS (EI) do composto **86**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment Emilio EJR-012P C6D6/250MHz jul01ejrH		
File Name	\\nmrparc\espectros\bruker250\2009\jul09\data\Luiz Carlos\nmr\jul01ejrH_001001r			Frequency (MHz) 250.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients 32	Original Points Count 16384	Points Count 32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent BENZENE-D6	Sweep Width (Hz) 5175.98	Temperature (degree C) 27.000

Benzene-d6

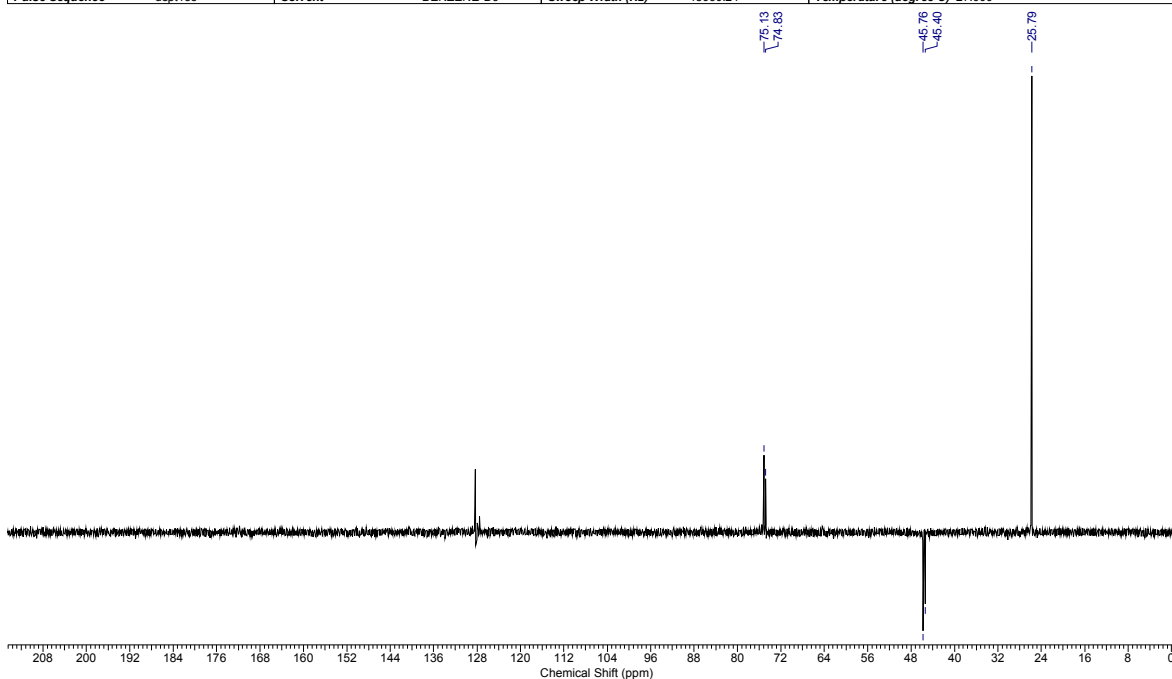
Anexo 196: Espectro de RMN de ¹H da mistura de compostos **85** e **86** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment			Emilio EJR-012P C6D6/250MHz jul01ejrC		
File Name	\nnmrspac\spectros\bruker250\2009\jul09\data\Luiz Carlos\nmr\jul01ejrC_001001r					Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	1362	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000



Anexo 197: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C_6D_6).

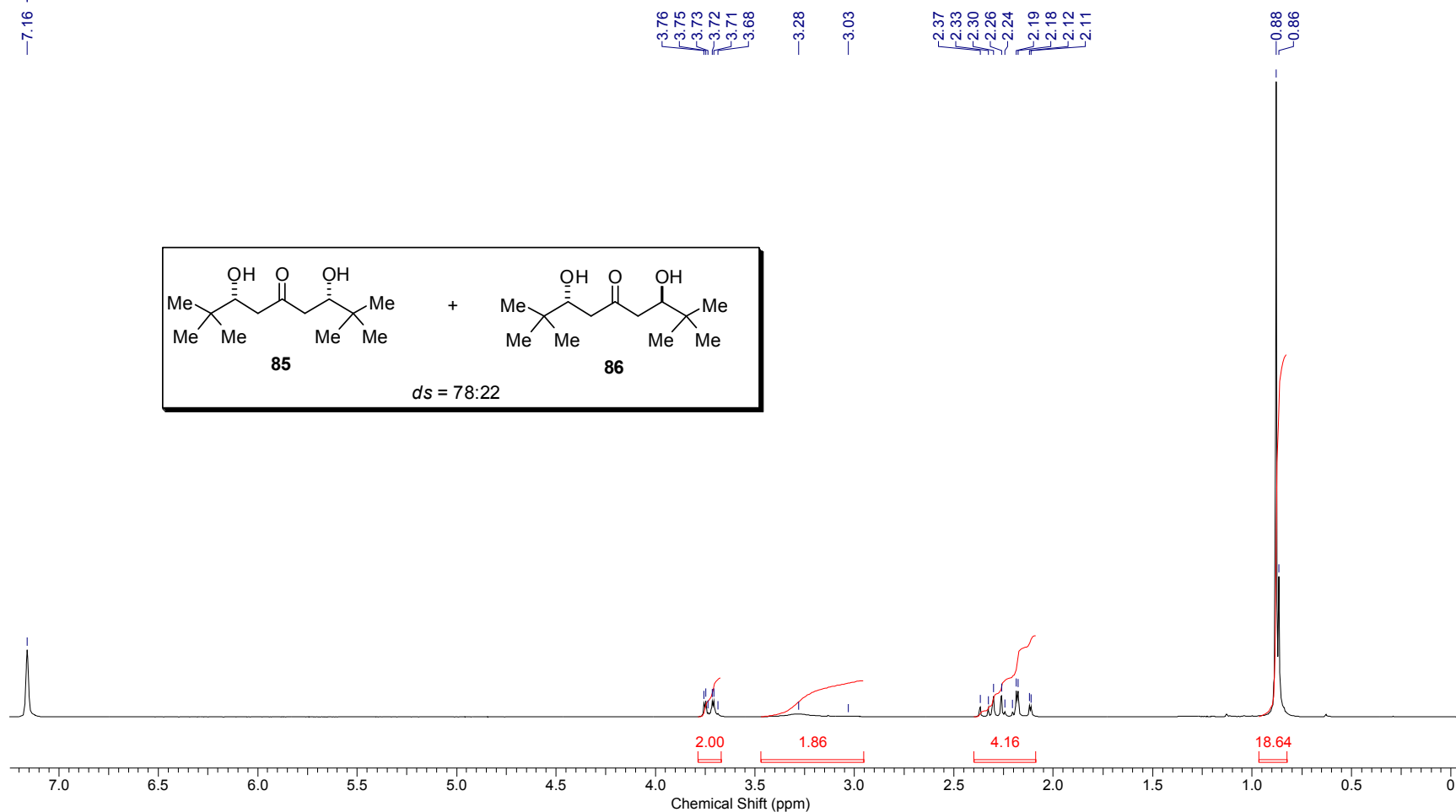
Acquisition Time (sec)	1.0879	Comment				Emilio EJR-012P C6D6/250MHz	jul01ejrDept135		
File Name	\nnmrspac\spectros\bruker250\2009\jul09\data\Luiz Carlos\nmr\jul01ejrDept135_001001r							Frequency (MHz)	62.90
Nucleus	13C	Number of Transients	404	Original Points Count	16384	Points Count	32768		
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24	Temperature (degree C)	27.000		

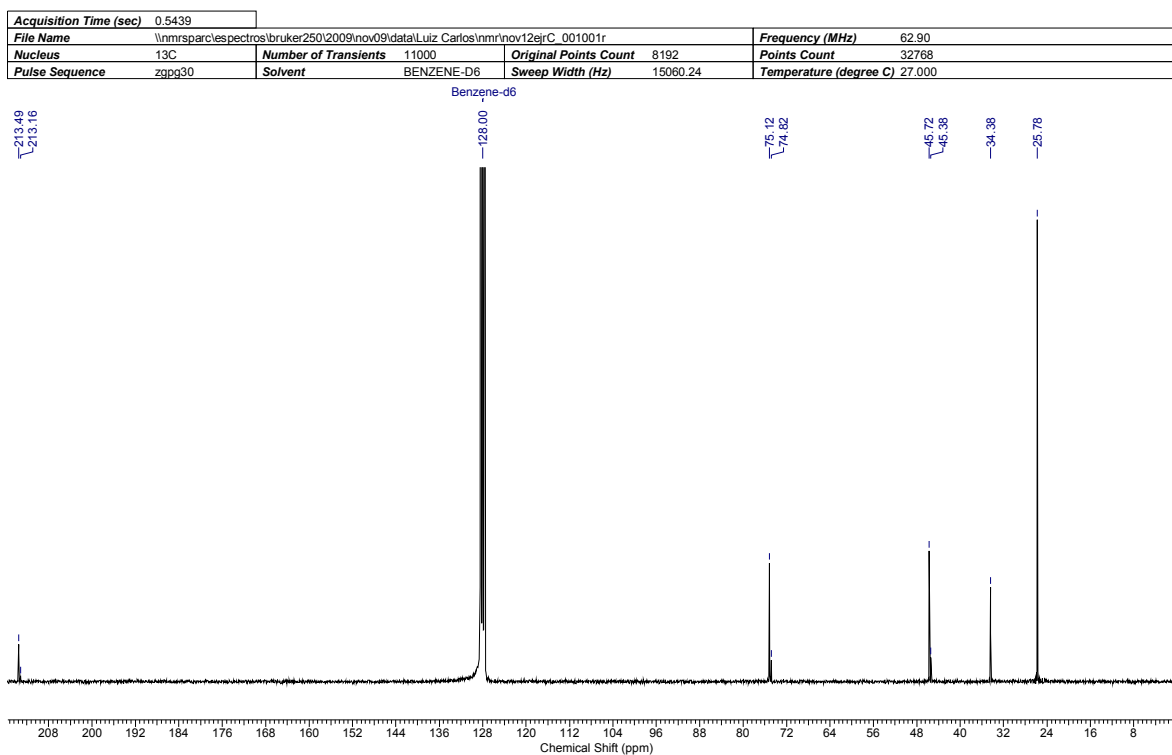


Anexo 198: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C_6D_6).

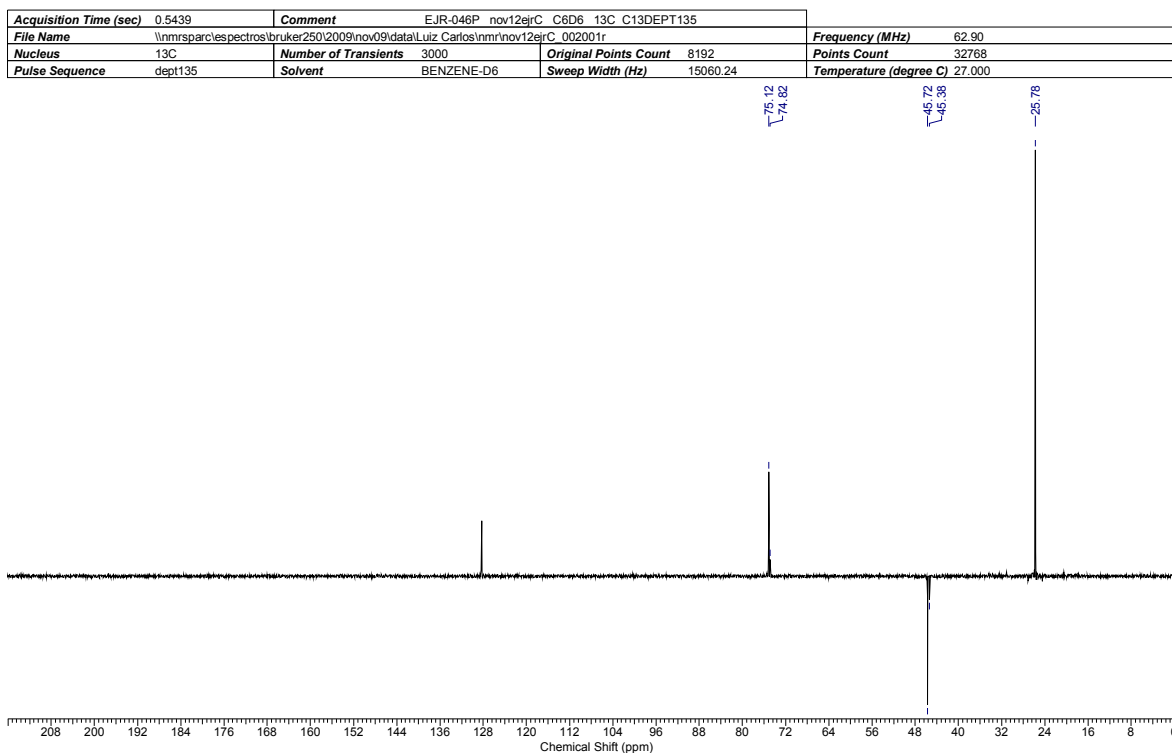
Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment			Emilio EJR-046P C6D6 250MHz nov12ejrH		
File Name	\nmrsparc\spectros\bruker250\2009\nov09\data\Luiz Carlos\nmr\nov12ejrH_001001r				Frequency (MHz)	250.13	
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98	Temperature (degree C)	27.000

Benzene-d6

Anexo 199: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **85** e **86** (250 MHz, C_6D_6).



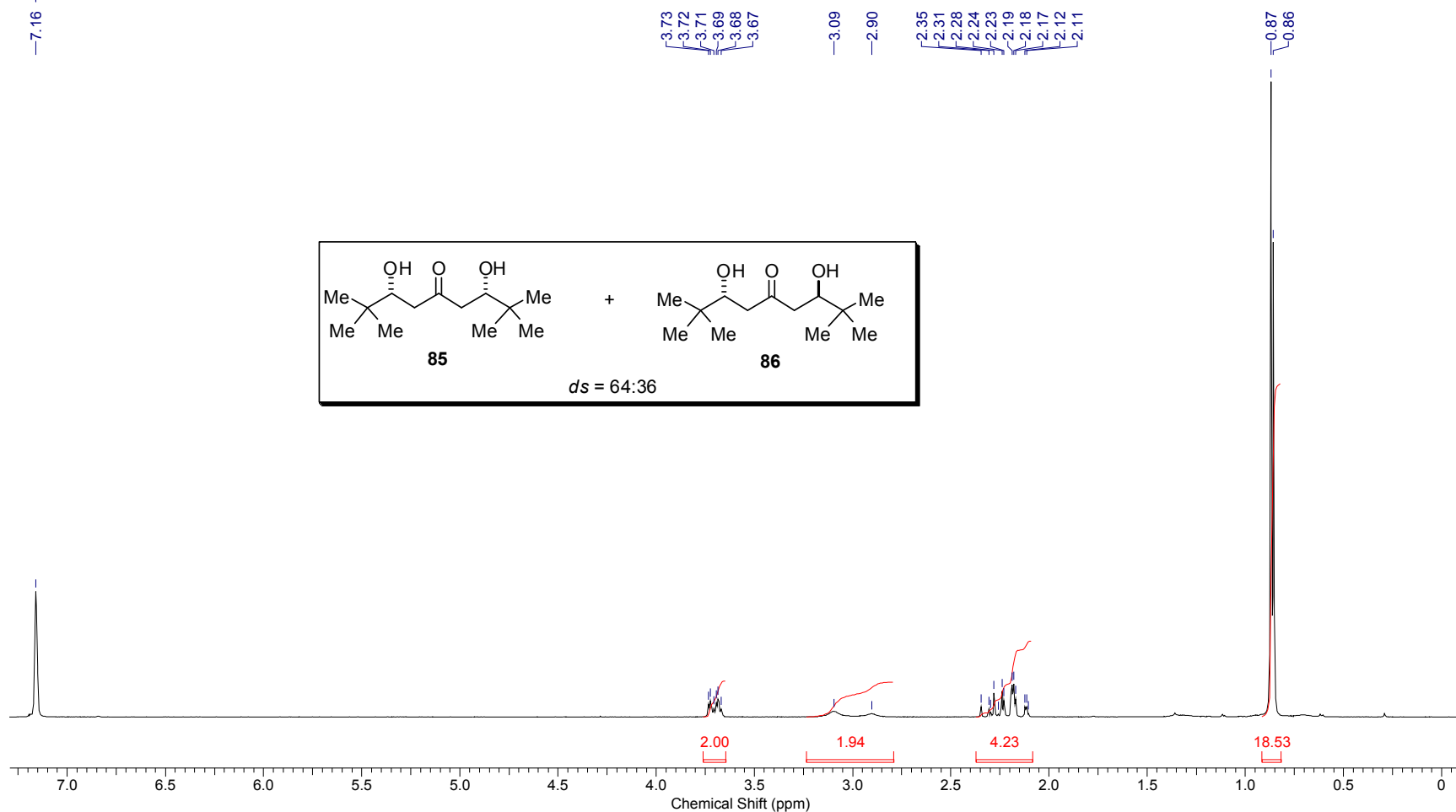
Anexo 200: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C_6D_6).



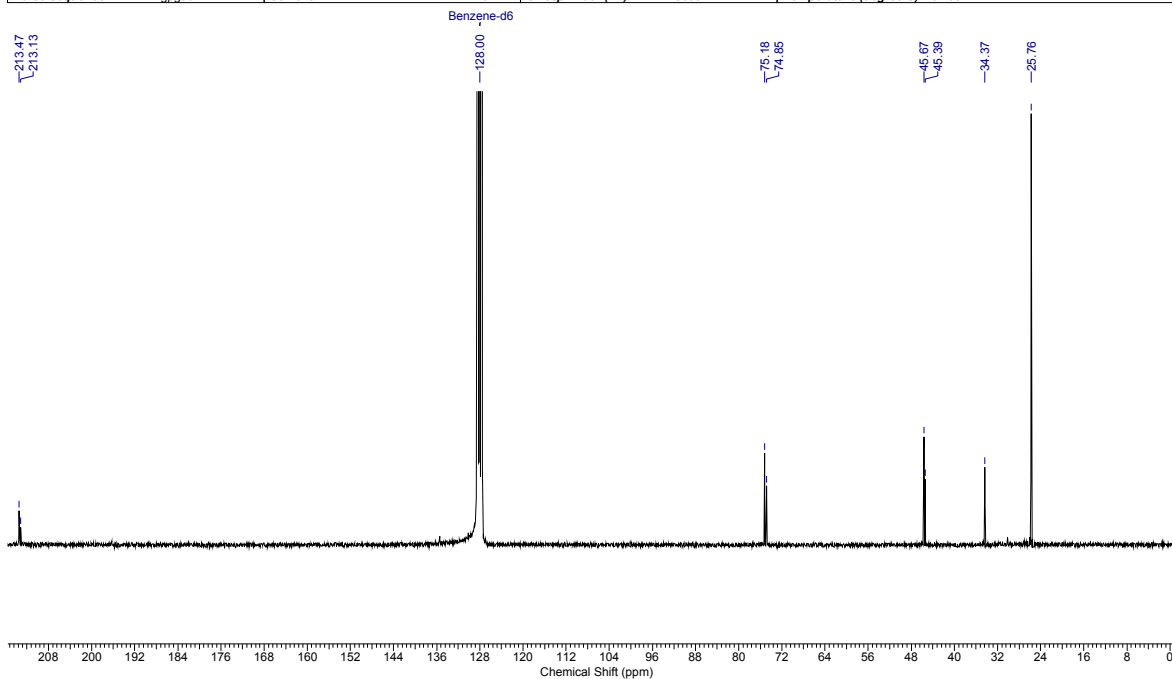
Anexo 201: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec) 3.1654					
File Name C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\jun10ejrH1_001001r		Frequency (MHz) 250.13			
Nucleus 1H	Number of Transients 8	Original Points Count 16384	Points Count 32768		
Pulse Sequence zg30	Solvent BENZENE-D6	Sweep Width (Hz) 5175.98	Temperature (degree C) 25.160		

Benzene-d6

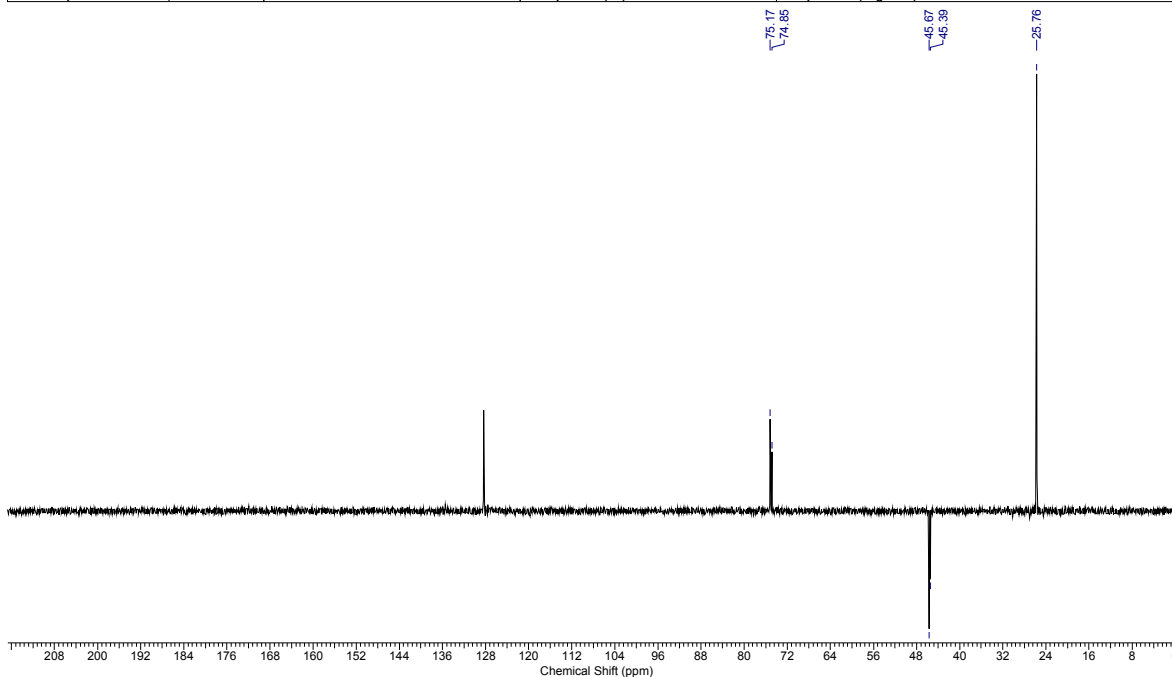
Anexo 202: Espectro de RMN de ^1H da mistura de compostos **85** e **86** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio E.JR-078P C6D6 250 MHz jun10ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\jun10ejrC1_001001r	Number of Transients	11578	Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Original Points Count	8192	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Temperature (degree C)	25.160



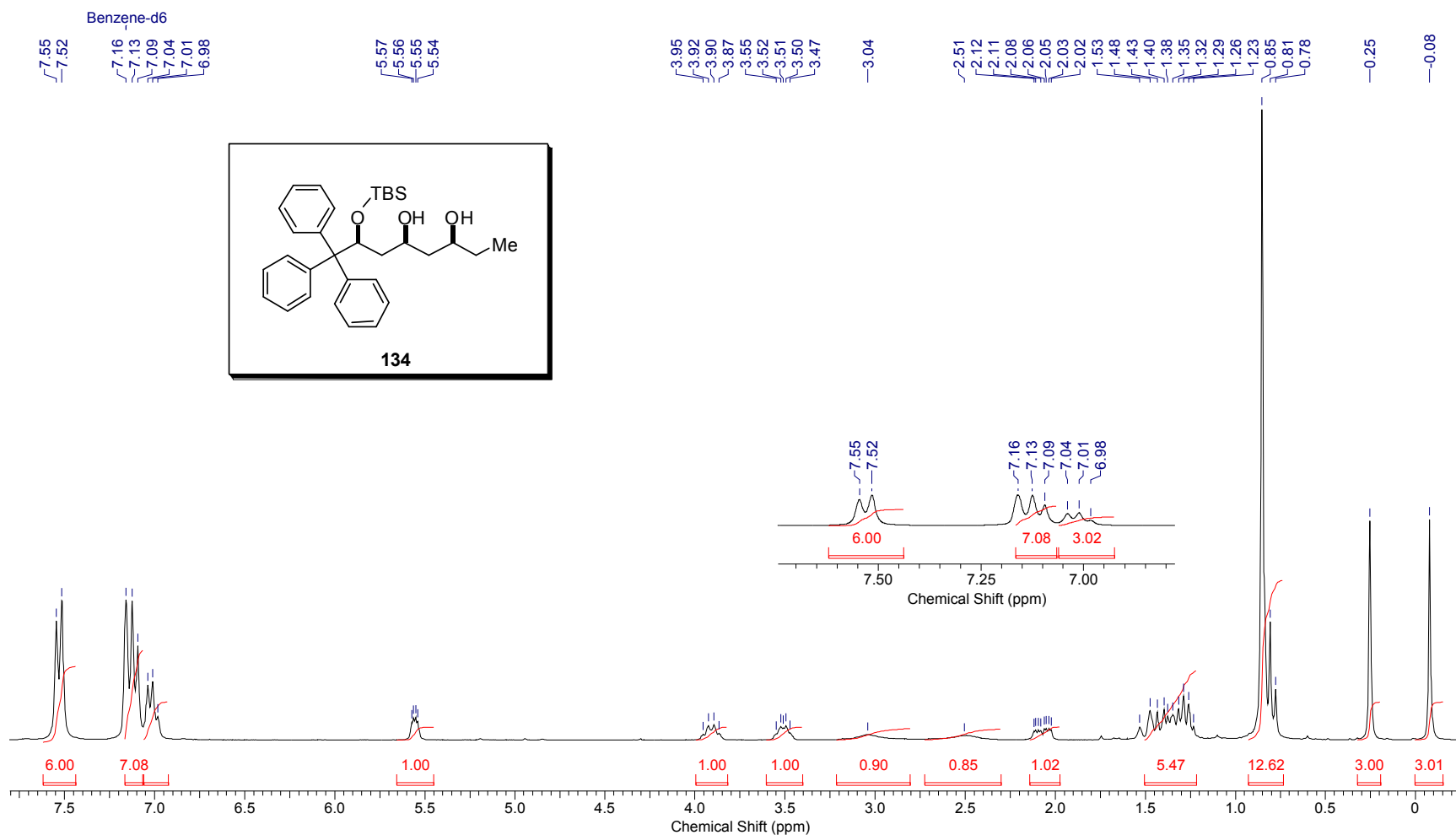
Anexo 203: Espectro de RMN de ¹³C da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio E.JR-078P C6D6 250 MHz jun10ejrD1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\jun10ejrD1_001001r	Number of Transients	2196	Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Original Points Count	8192	Sweep Width (Hz)	15060.24
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Temperature (degree C)	25.160



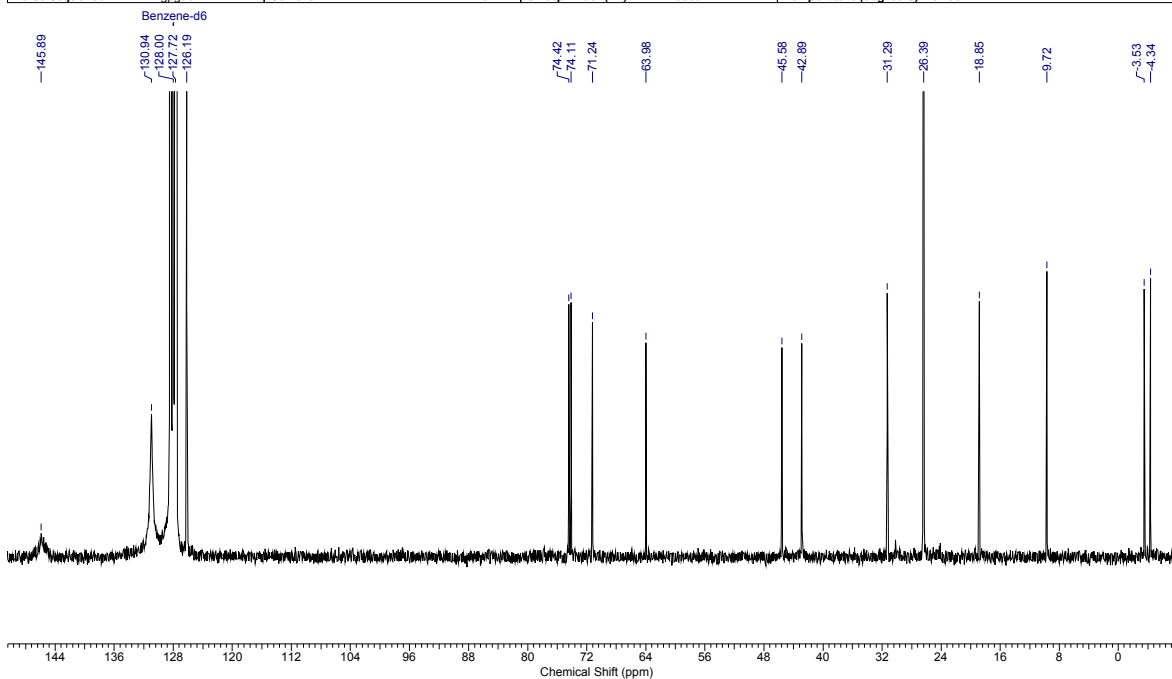
Anexo 204: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) da mistura de compostos **85** e **86** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-130P C6D6 250 MHz dez11ejrH1		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160



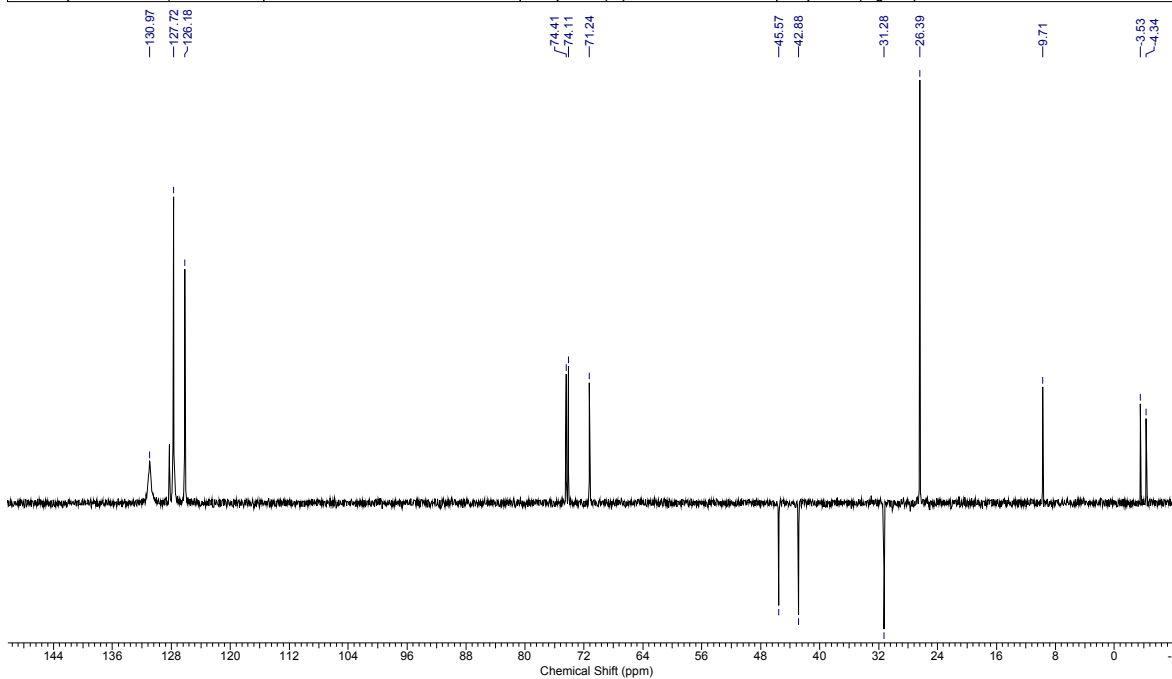
Anexo 205: Espectro de RMN de ^1H do composto **134** (250 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-130P C6D6 250 MHz dez11ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrC1_002001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	2109	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



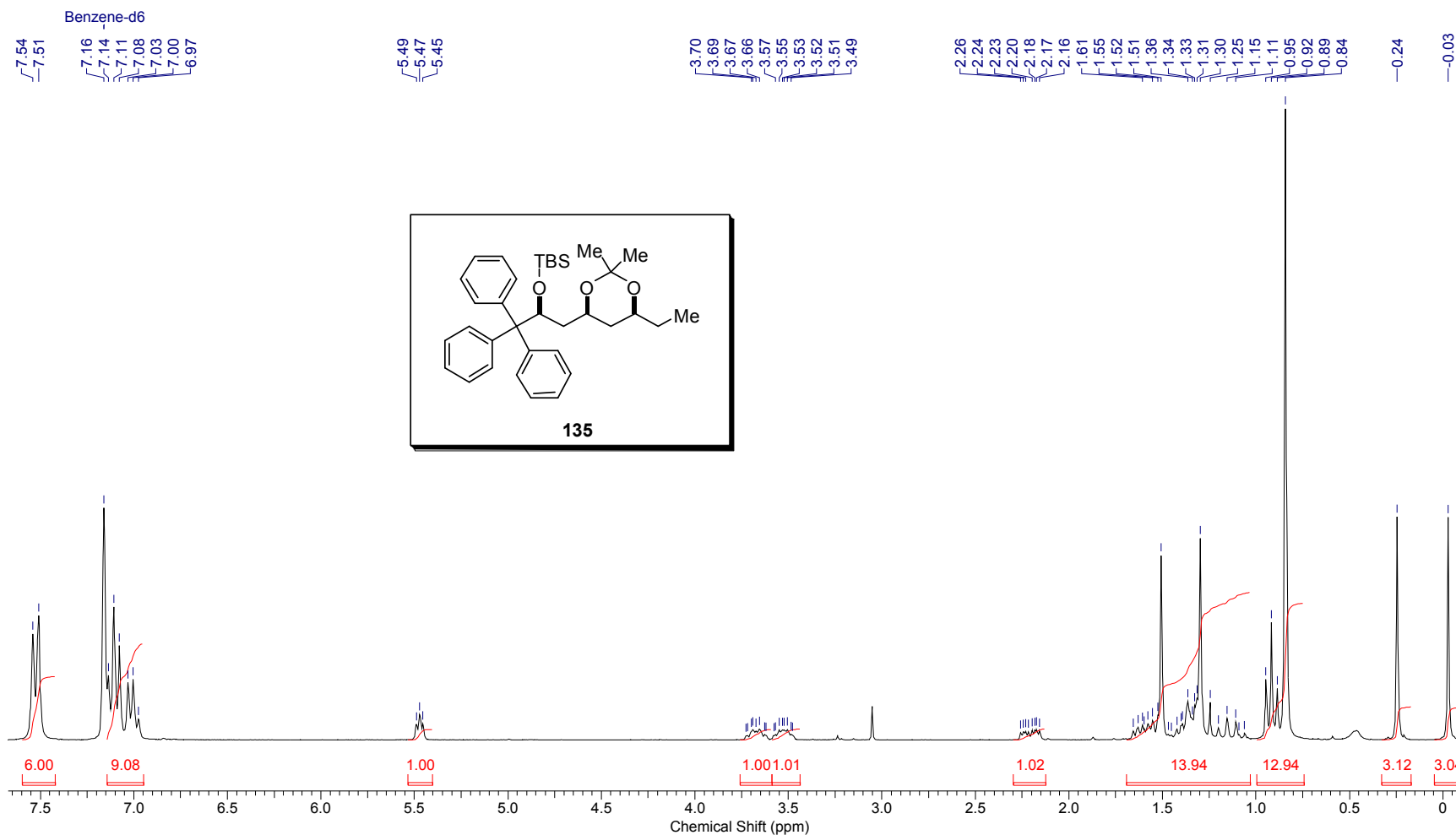
Anexo 206: Espectro de RMN de ¹³C do composto **134** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-130P C6D6 250 MHz dez11ejrC1	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrC1_001001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



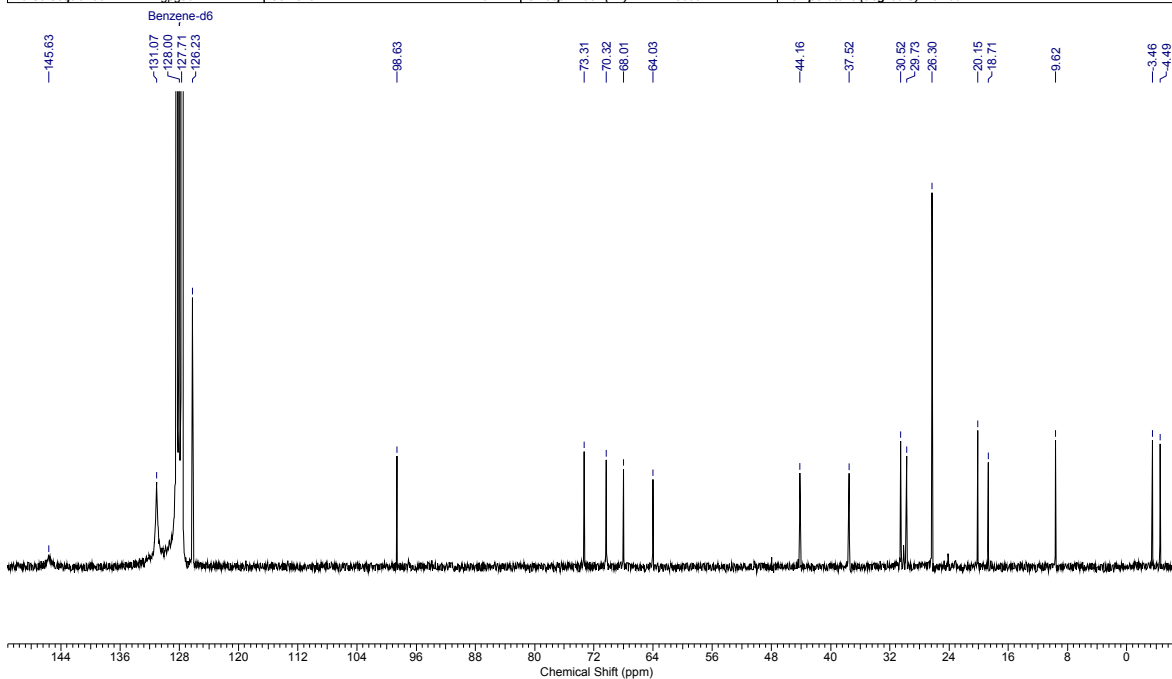
Anexo 207: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) do composto **134** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment Emilio EJR-131P C6D6 250 MHz dez11ejrH2			
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrH2_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
				Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98
				Temperature (degree C)	25.160



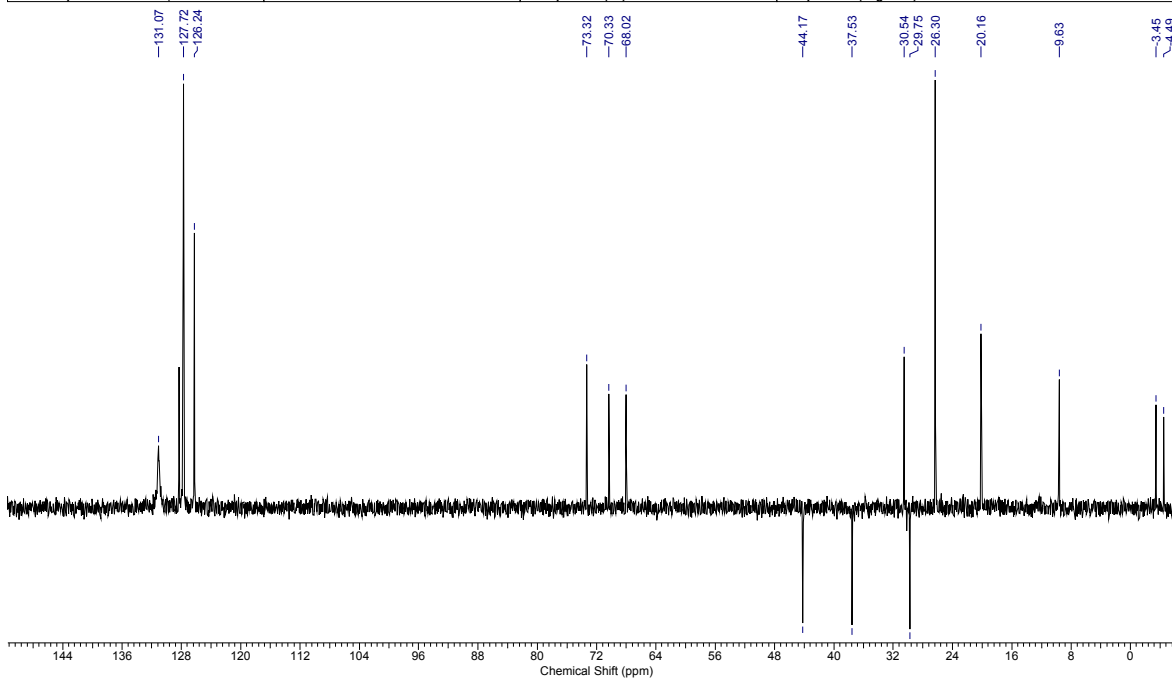
Anexo 208: Espectro de RMN de ¹H do composto **135** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-131P C6D6 250 MHz dez11ejrC2	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrC2_002001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	4764	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



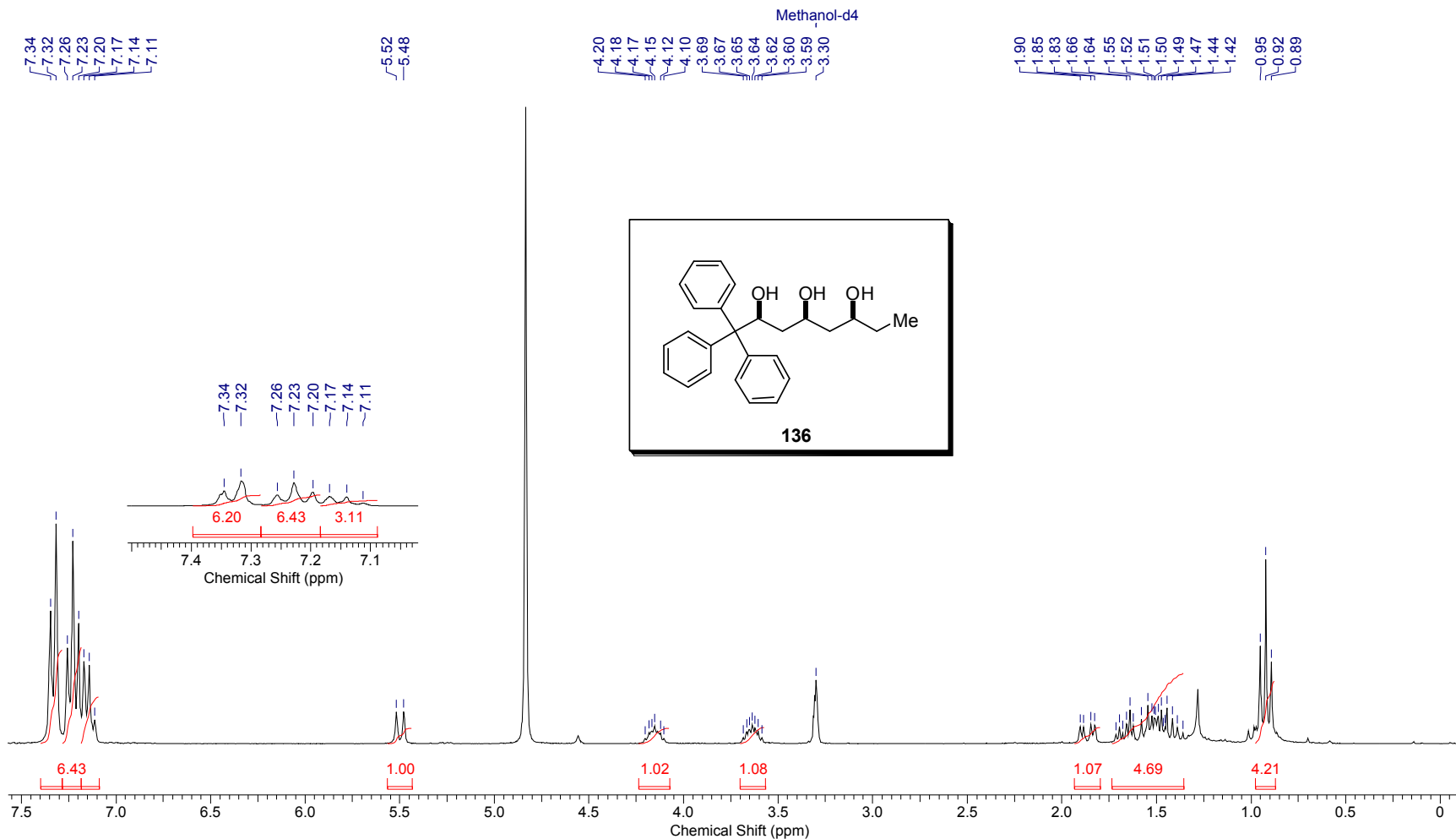
Anexo 209: Espectro de RMN de ¹³C do composto **135** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-131P C6D6 250 MHz dez11ejrC2	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez11ejrC2_001001r			Points Count	32768
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



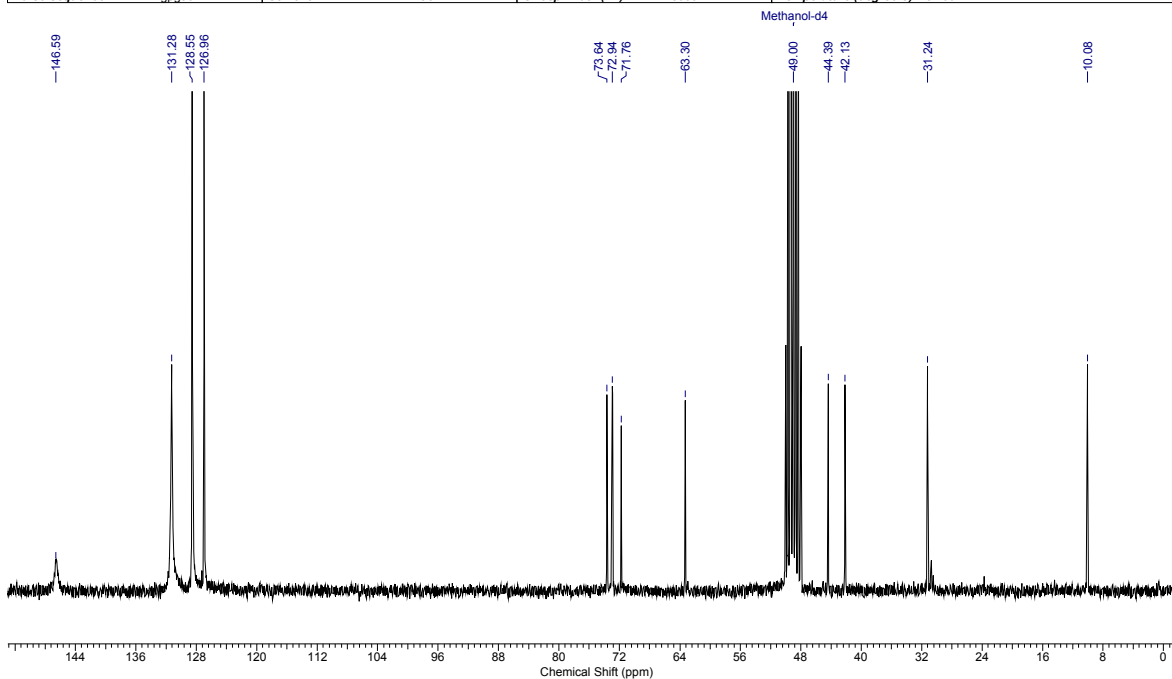
Anexo 210: Espectro de RMN de ¹³C (DEPT 135) do composto **135** (62,5 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emilio EJR-132P MeOD-d4 250 MHz dez12ejrH1		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez12ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	250.13
Nucleus	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	MeOD	Sweep Width (Hz)	5175.98
				Points Count	32768
				Temperature (degree C)	25.160



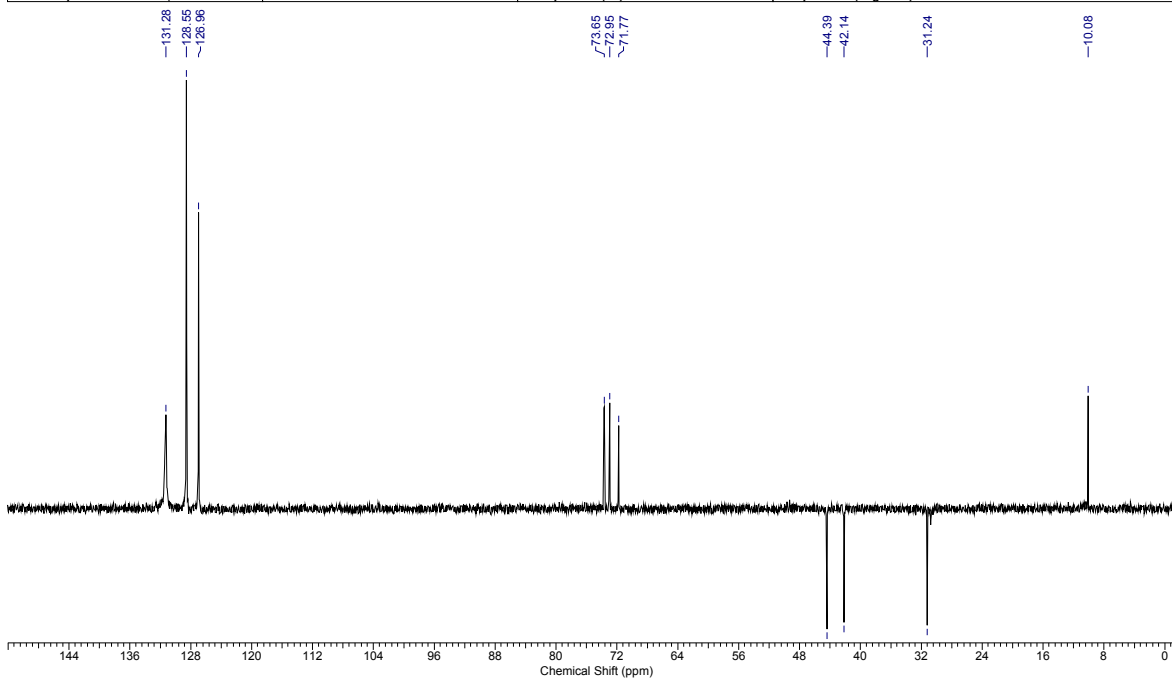
Anexo 211: Espectro de RMN de ^1H do composto **136** (250 MHz, CD_3OD).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-132P MeOD-d4 250 MHz dez12ejrC1	
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez12ejrC1_002001r			Frequency (MHz)
Nucleus	13C	Number of Transients	9318	Original Points Count
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	MeOD	Sweep Width (Hz)
				Points Count
				Temperature (degree C)

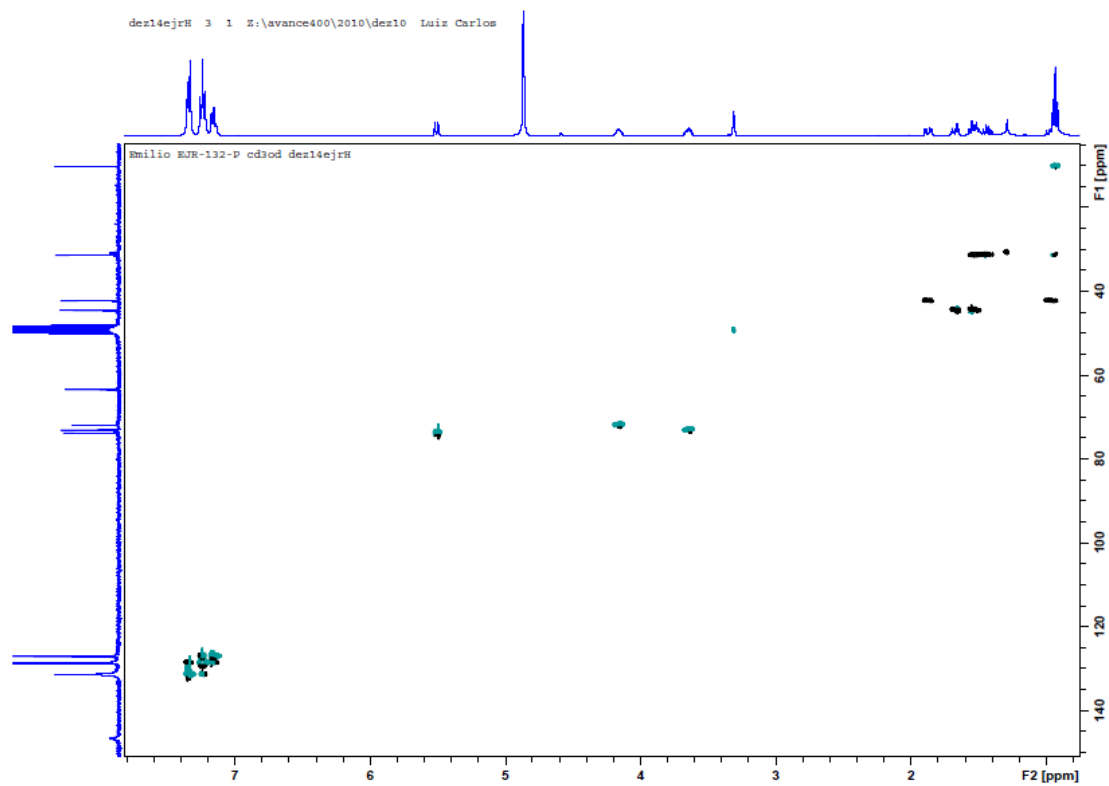


Anexo 212: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **136** (62,5 MHz, CD_3OD).

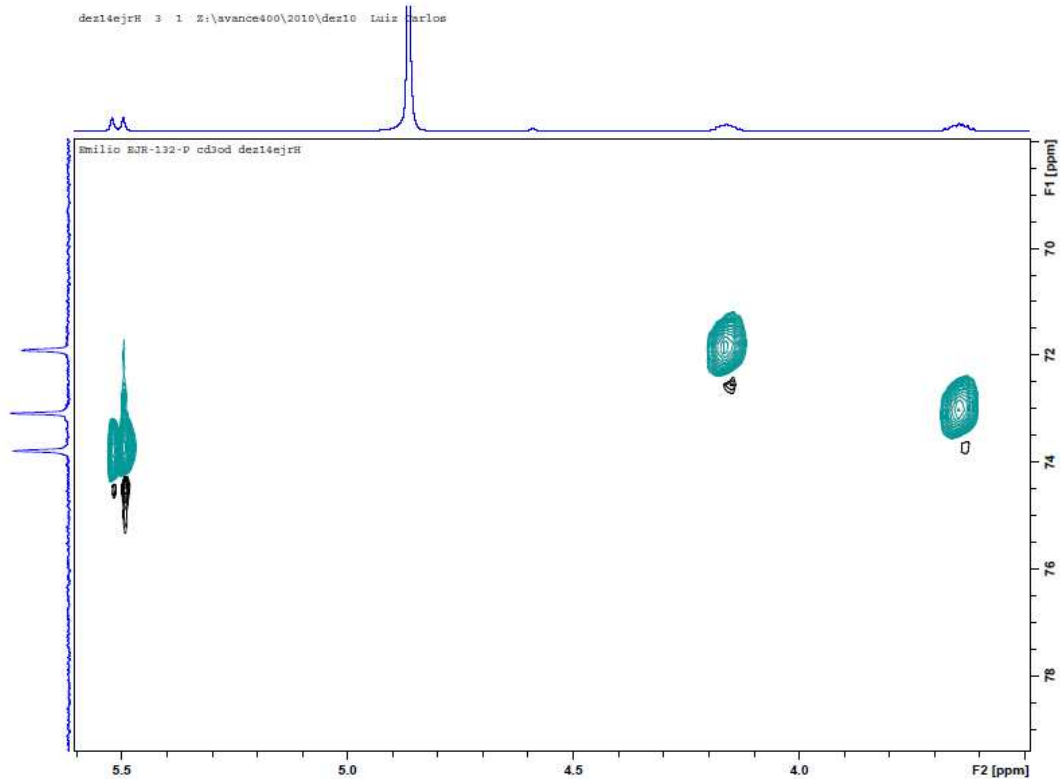
Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio EJR-132P MeOD-d4 250 MHz dez12ejrC1	
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2010\dez12ejrC1_001001r			Frequency (MHz)
Nucleus	13C	Number of Transients	2048	Original Points Count
Pulse Sequence	dept135	Solvent	MeOD	Sweep Width (Hz)
				Points Count
				Temperature (degree C)



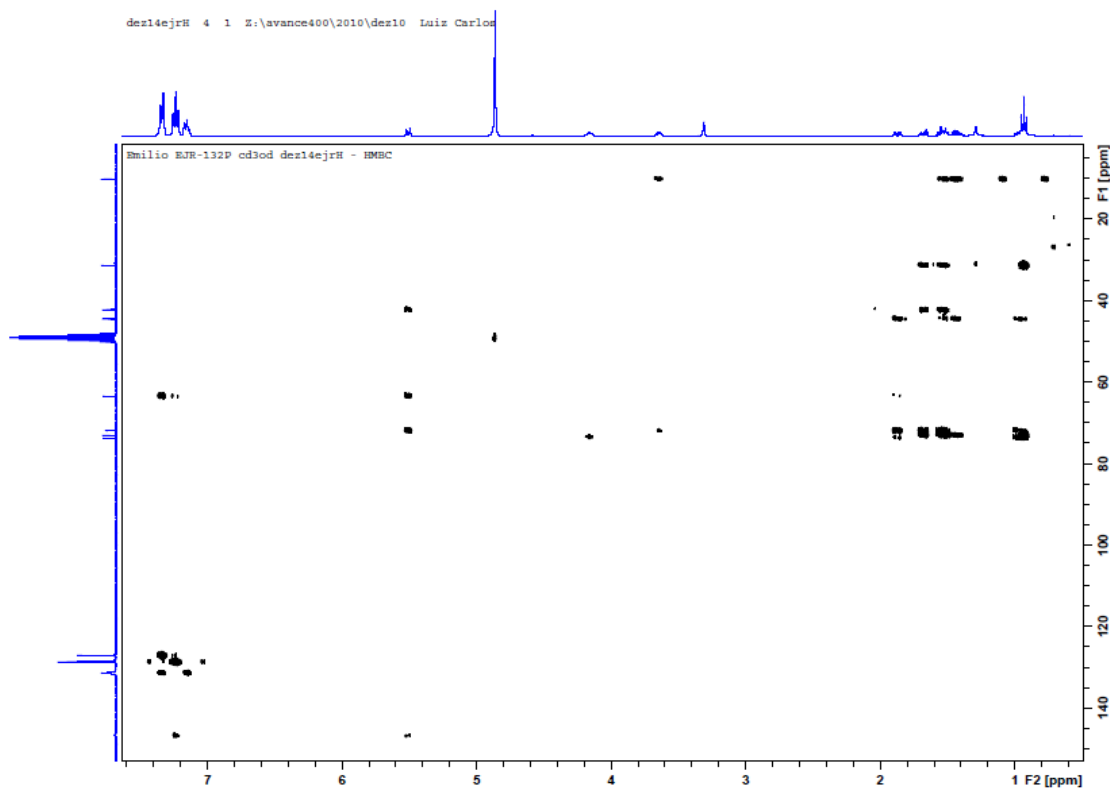
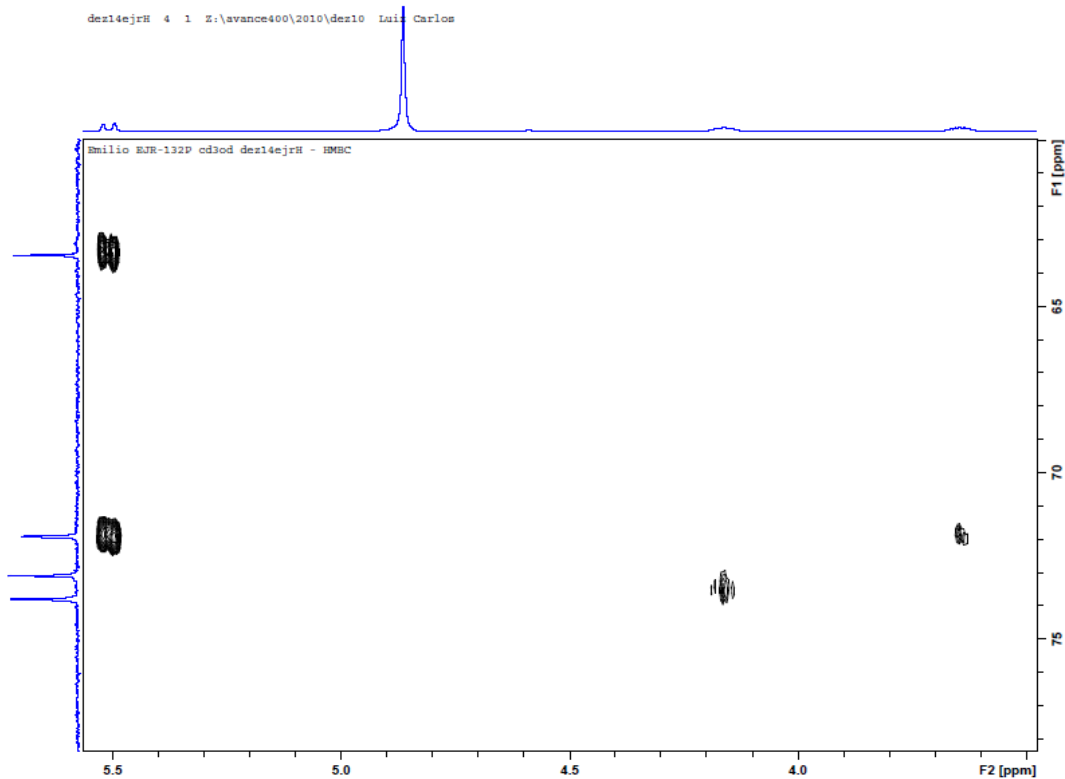
Anexo 213: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **136** (62,5 MHz, CD_3OD).



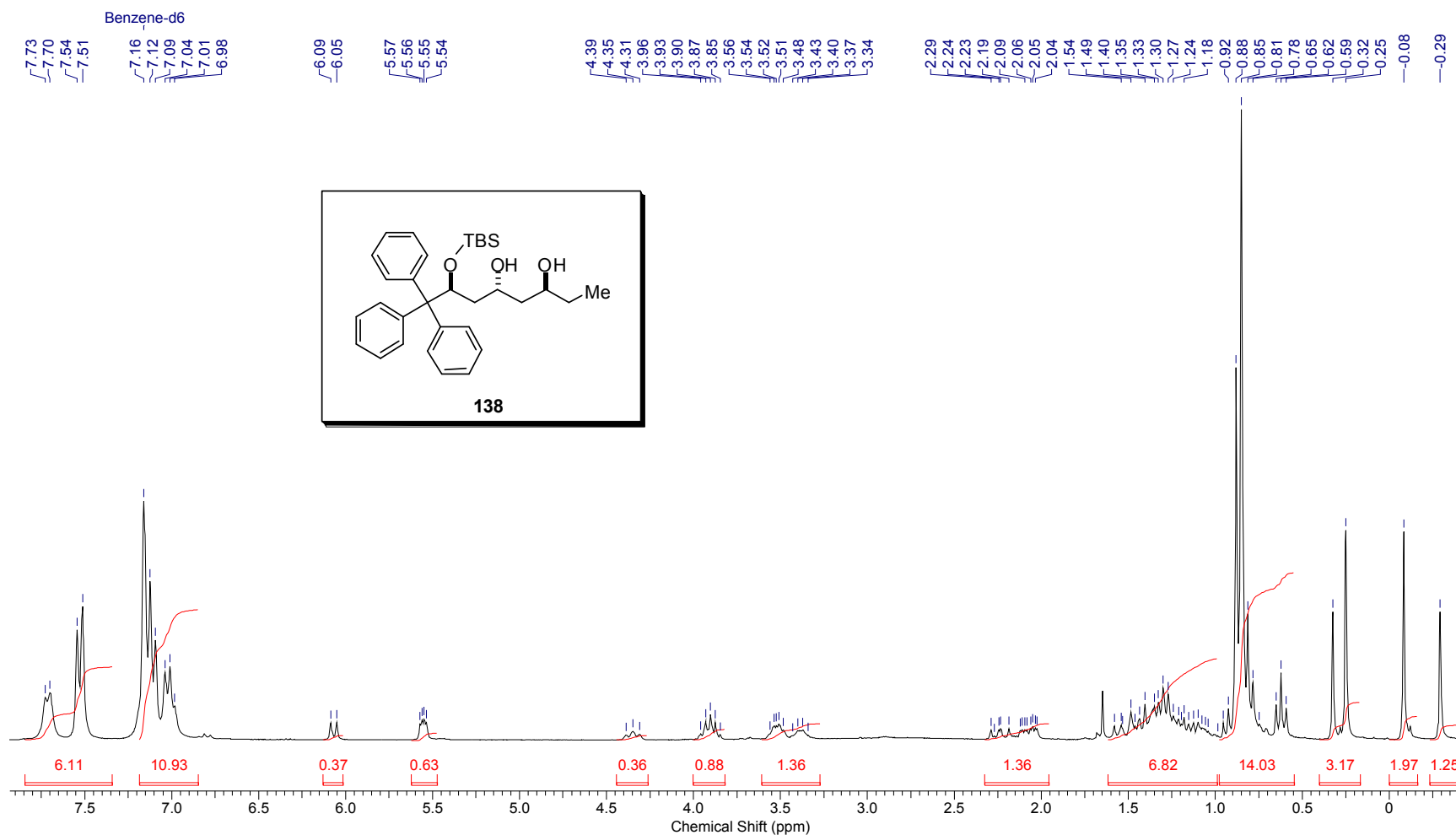
Anexo 214: Espectro de HSQC do composto **136**.



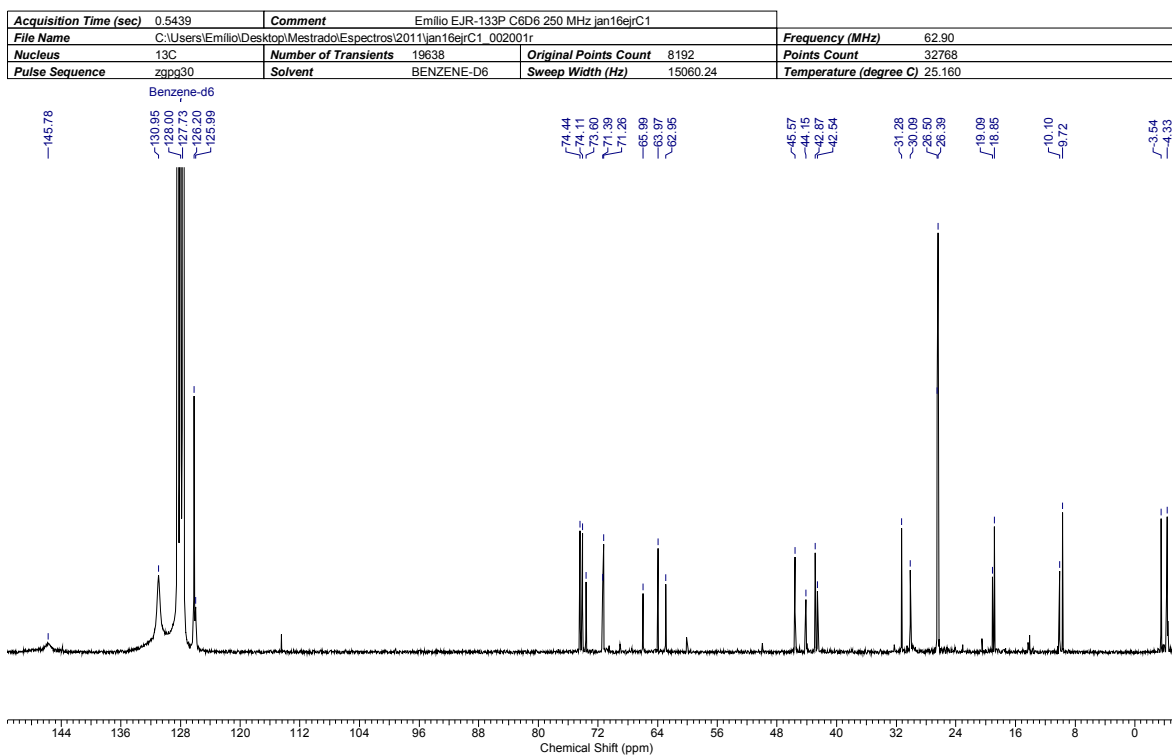
Anexo 215: Expansão do espectro de HSQC do composto **136**.

**Anexo 216:** Espectro de HMBC do composto **136**.**Anexo 217:** Expansão do espectro de HMBC do composto **136**.

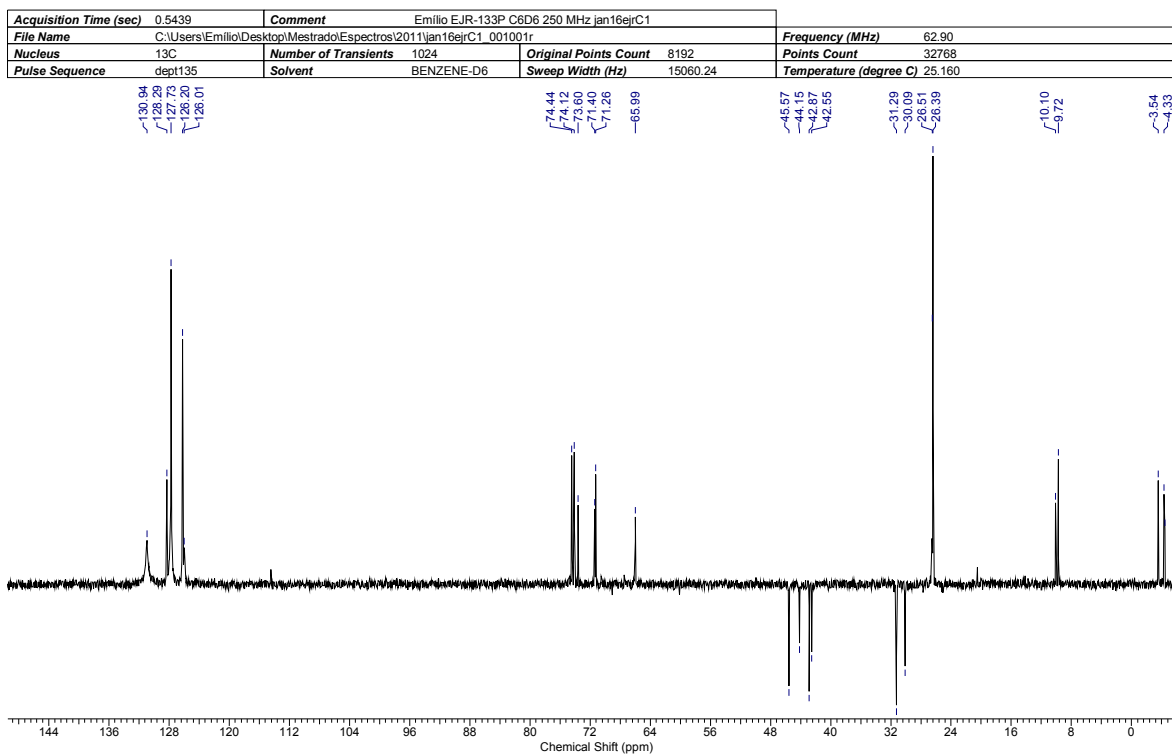
Acquisition Time (sec) 3.1654					
File Name C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan16ejrH1_001001r		Frequency (MHz) 250.13			
Nucleus 1H	Number of Transients 16	Original Points Count 16384	Points Count 32768		
Pulse Sequence zg30	Solvent BENZENE-D6	Sweep Width (Hz) 5175.98	Temperature (degree C) 25.160		



Anexo 218: Espectro de RMN de ^1H do composto **138** (250 MHz, C_6D_6).

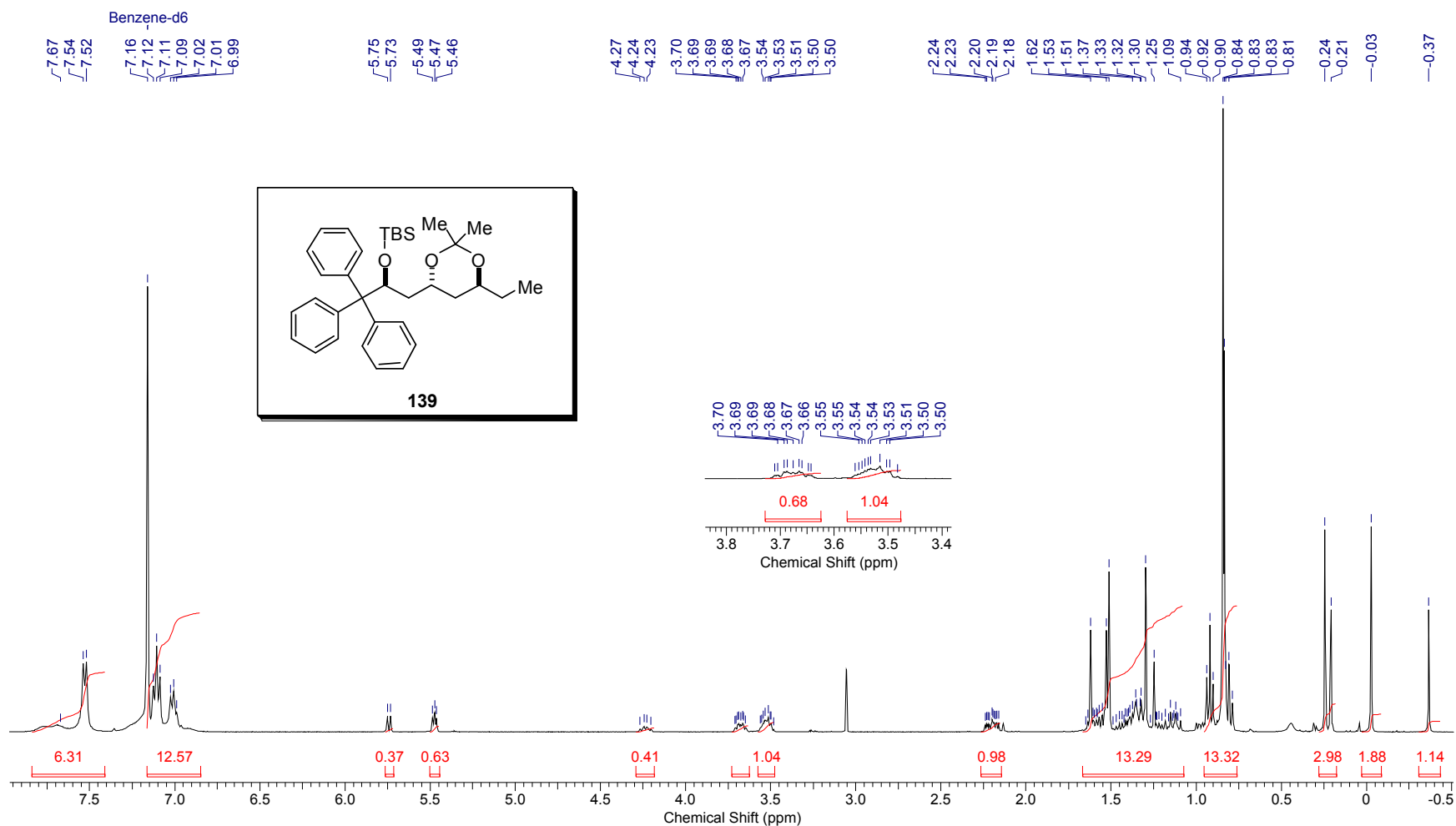


Anexo 219: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **138** (62,5 MHz, C_6D_6).

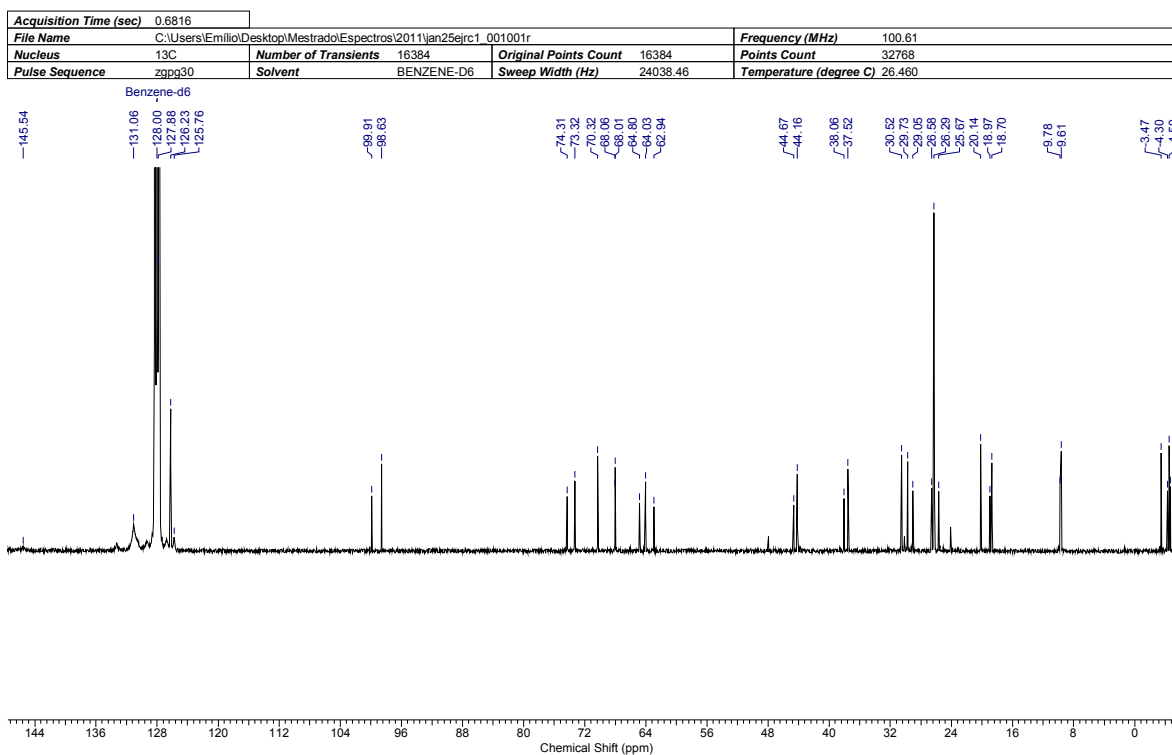


Anexo 220: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **138** (62,5 MHz, C_6D_6).

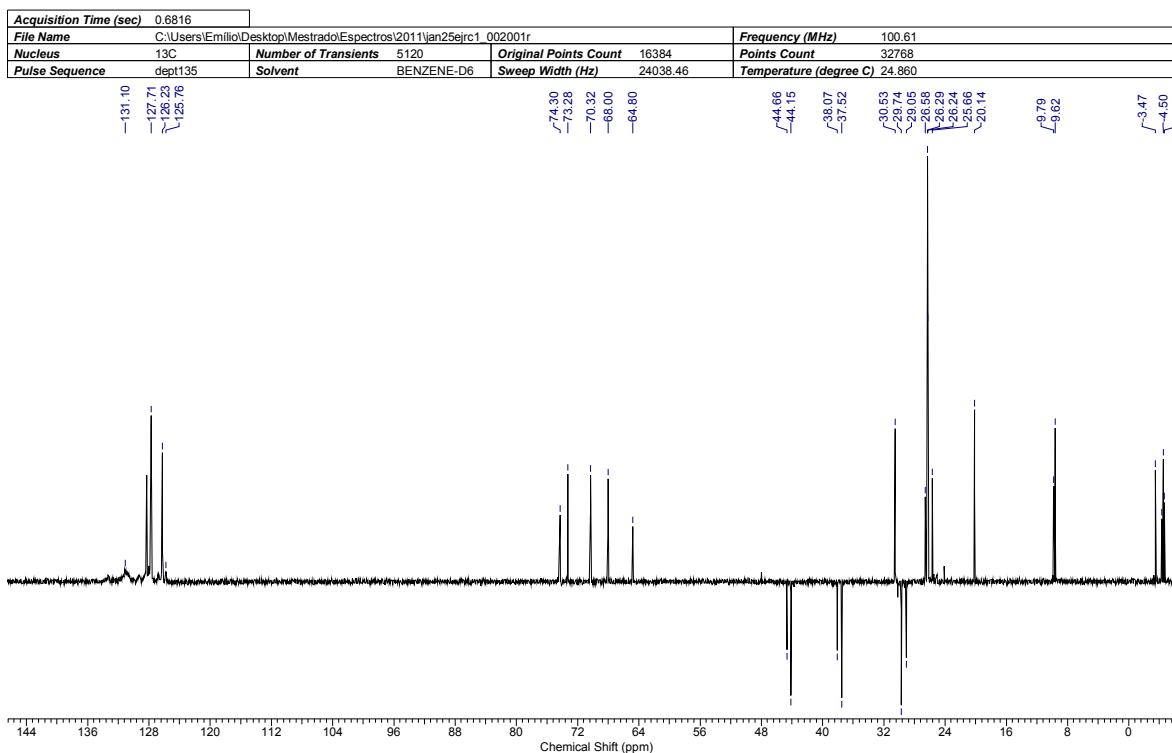
Acquisition Time (sec) 1.9923					
File Name C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan25ejrH1_001001r		Frequency (MHz) 400.13			
Nucleus 1H	Number of Transients 16	Original Points Count 16384	Points Count 32768		
Pulse Sequence zg30	Solvent BENZENE-D6	Sweep Width (Hz) 8223.68	Temperature (degree C) 24.760		



Anexo 221: Espectro de RMN de ^1H do composto **139** (400 MHz, C_6D_6).

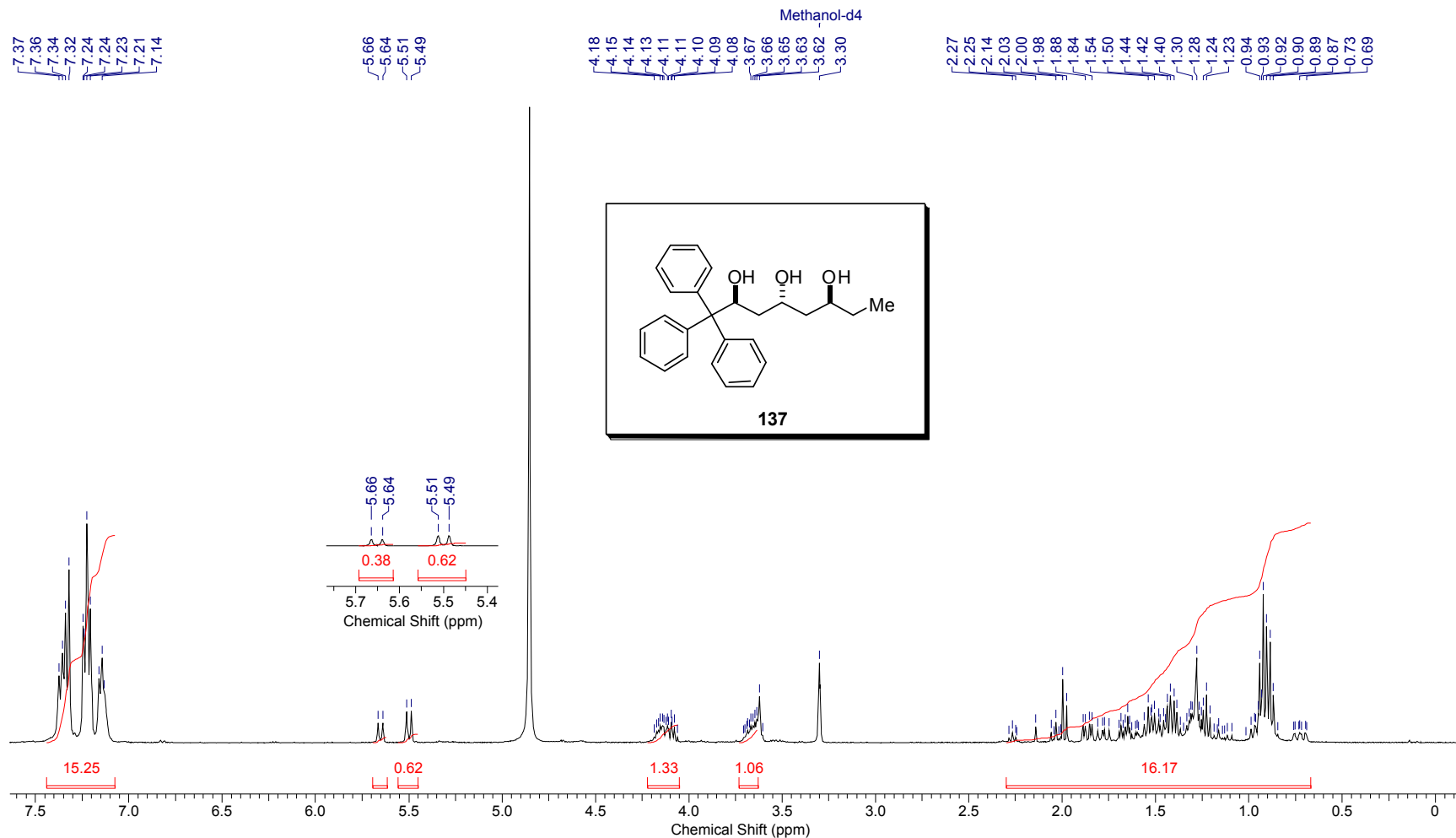


Anexo 222: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **139** (100 MHz, C_6D_6).



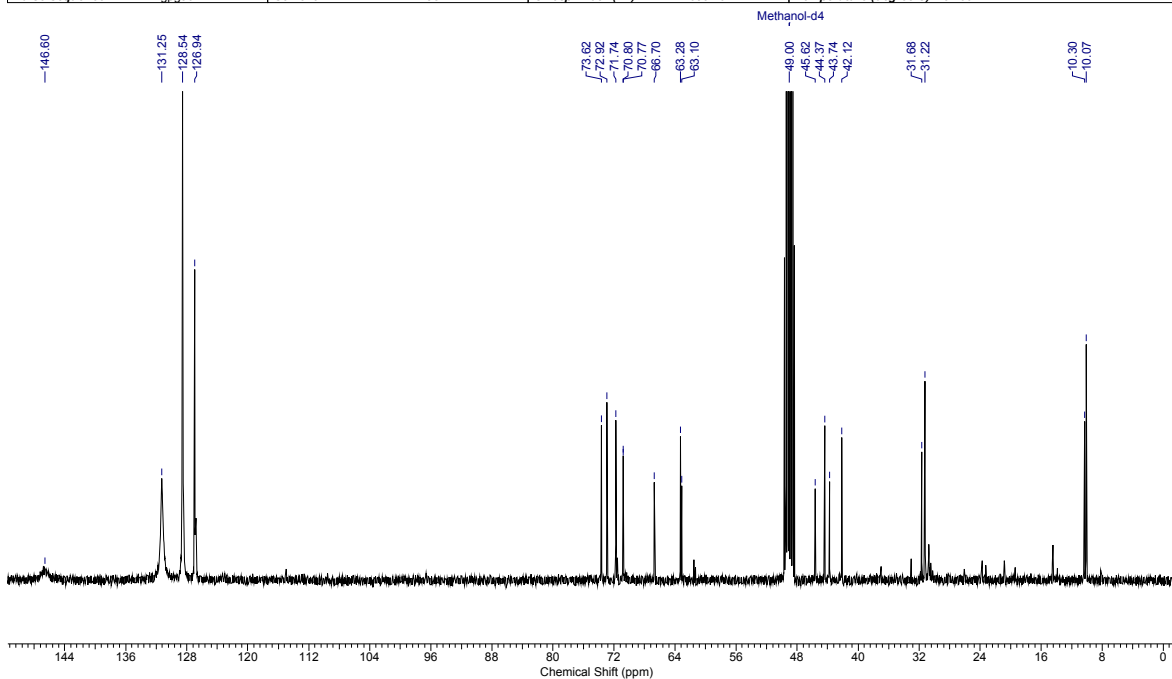
Anexo 223: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **139** (100 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	1.9923				
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan24ejrH1_001001r			Frequency (MHz)	400.13
Number of Transients	1	Original Points Count	16384	Points Count	32768
Sweep Width (Hz)	8223.68	Temperature (degree C)	25.160	Pulse Sequence	zg30
				Nucleus	¹ H
				Solvent	MeOD



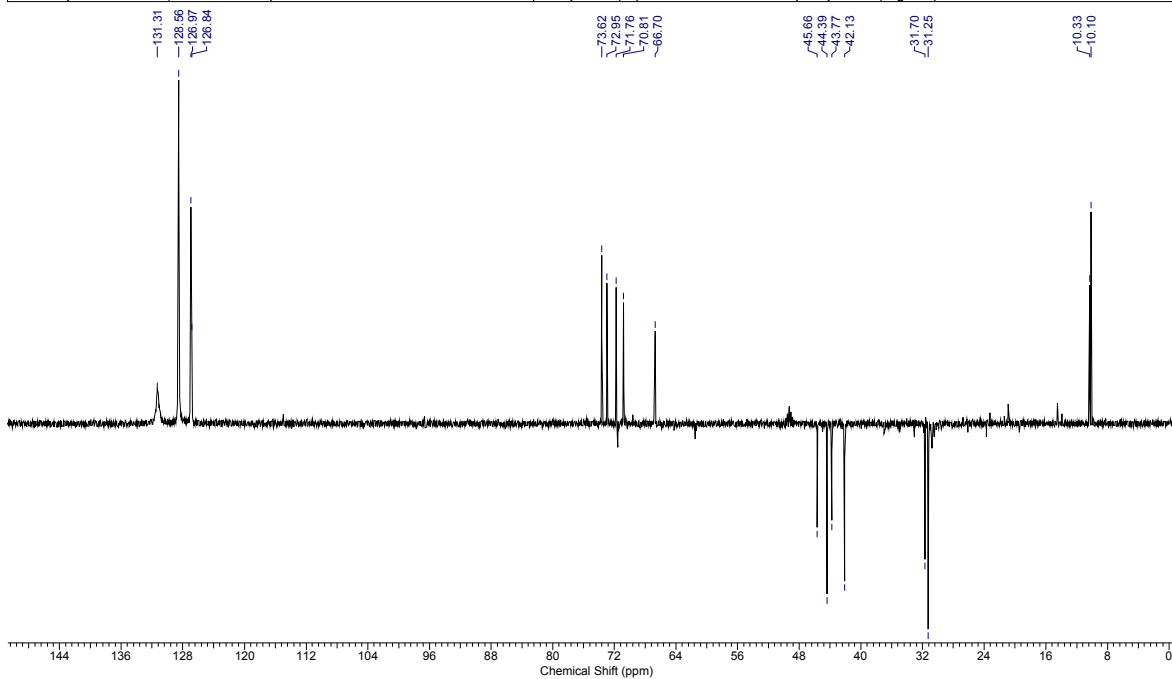
Anexo 224: Espectro de RMN de ¹H do composto **137** (400 MHz, CD₃OD).

Acquisition Time (sec)	0.6816	Comment	Emilio - EJR 139P - MeOD - Avance 400 - jan24ejrH1 - 13C	Frequency (MHz)	100.61
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan24ejrH1_002001f	Number of Transients	3309	Original Points Count	16384
Nucleus	13C	Solvent	MeOD	Sweep Width (Hz)	24038.46
Pulse Sequence	zgpg30			Temperature (degree C)	25.160

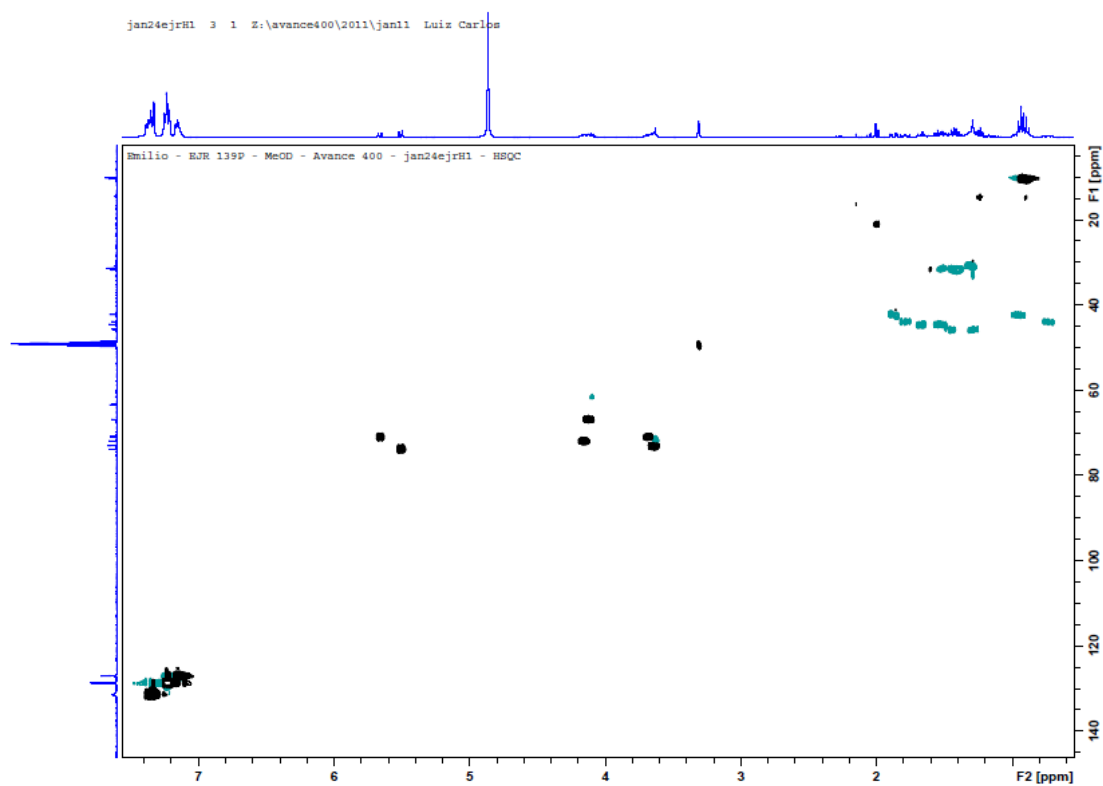


Anexo 225: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **137** (100 MHz, CD_3OD).

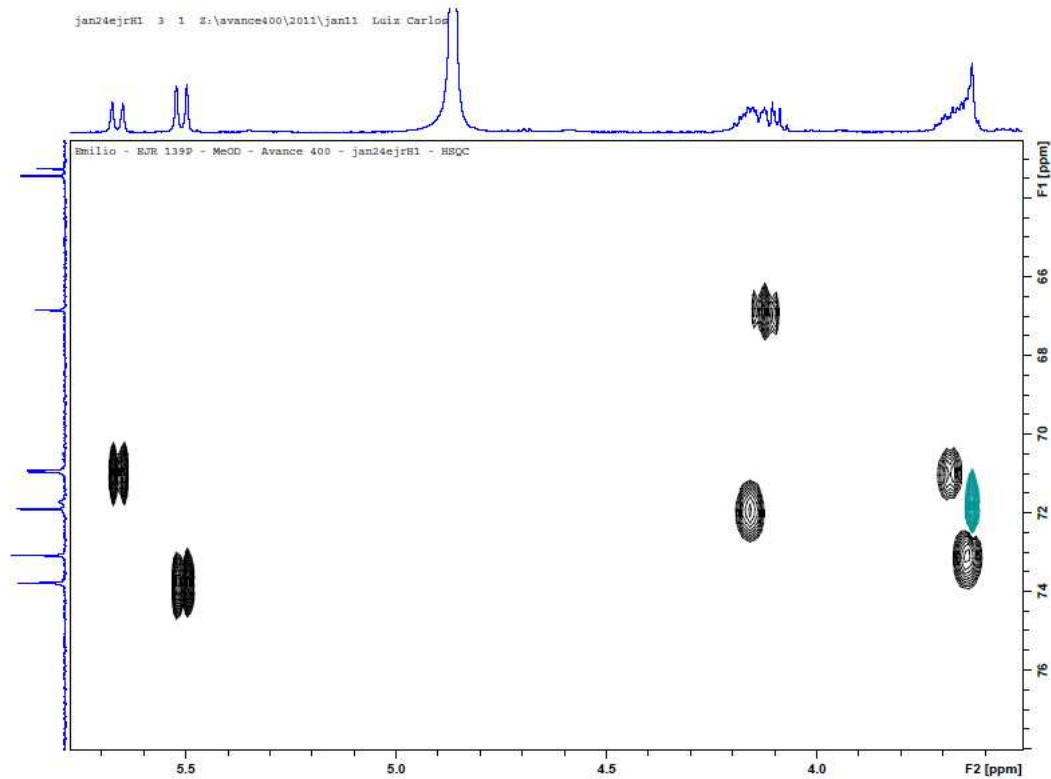
Acquisition Time (sec)	0.6816	Comment	Emilio - EJR 139P - MeOD - Avance 400 - jan24ejrH1 - Dept 135	Frequency (MHz)	100.61
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan24ejrH1_005001f	Number of Transients	2048	Original Points Count	16384
Nucleus	13C	Solvent	MeOD	Sweep Width (Hz)	24038.46
Pulse Sequence	dept135			Temperature (degree C)	25.160



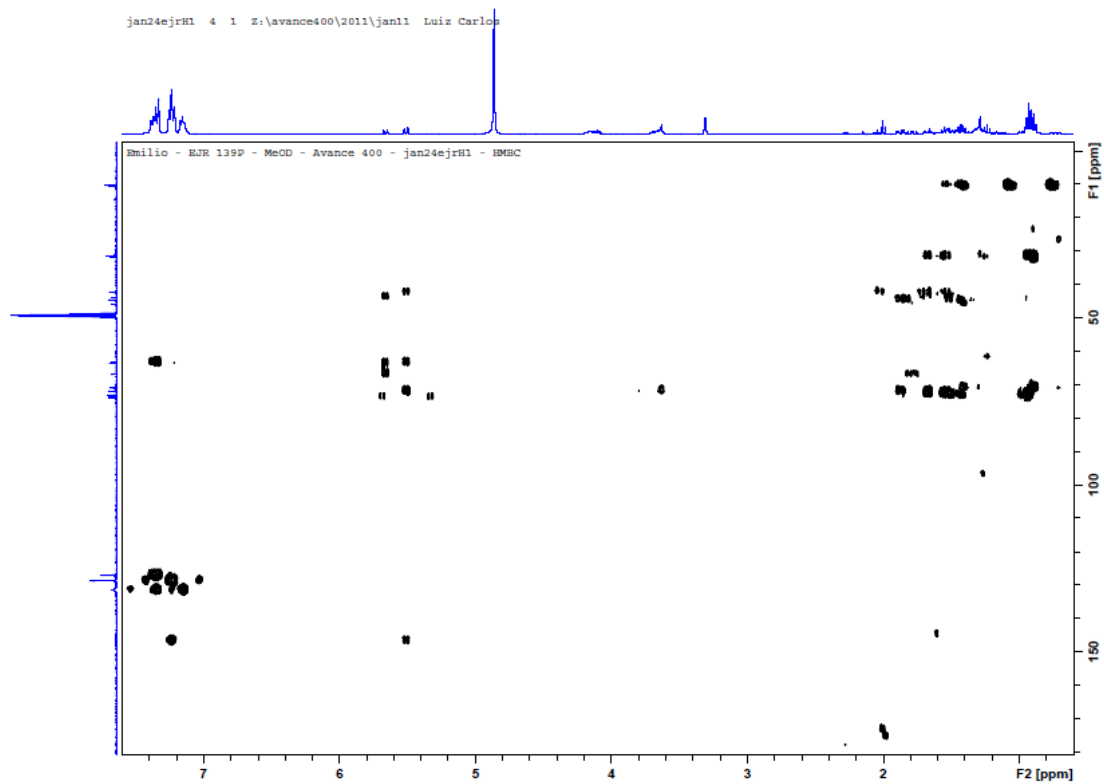
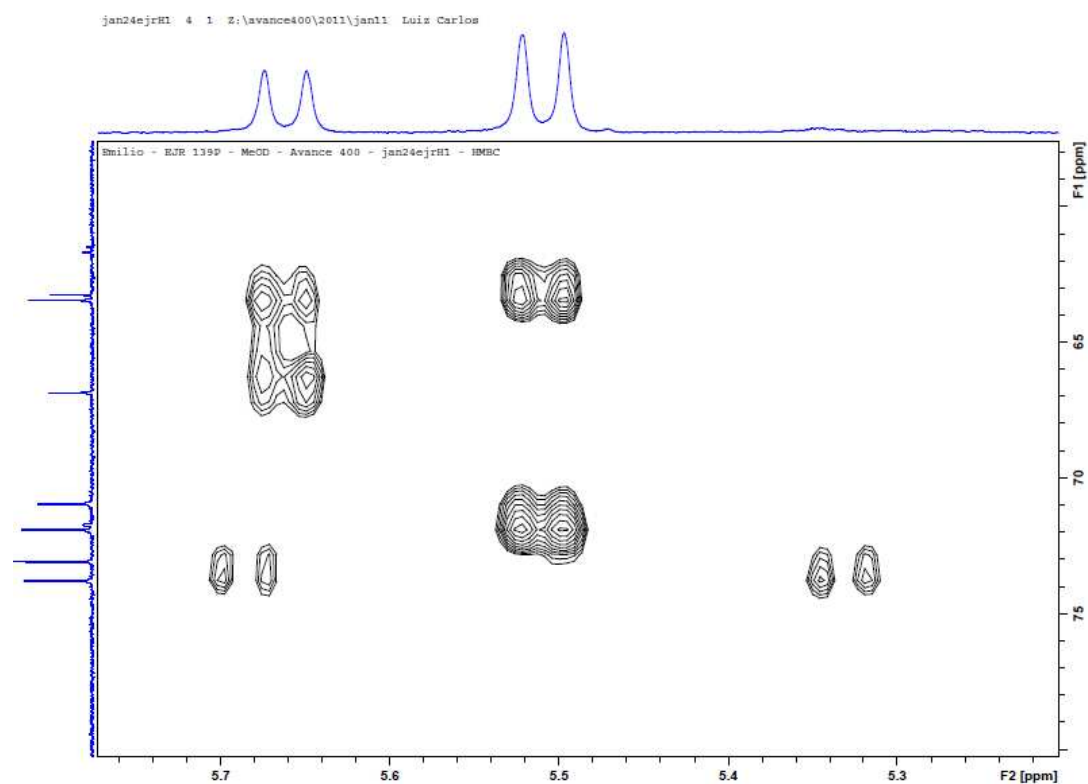
Anexo 226: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **137** (100 MHz, CD_3OD).



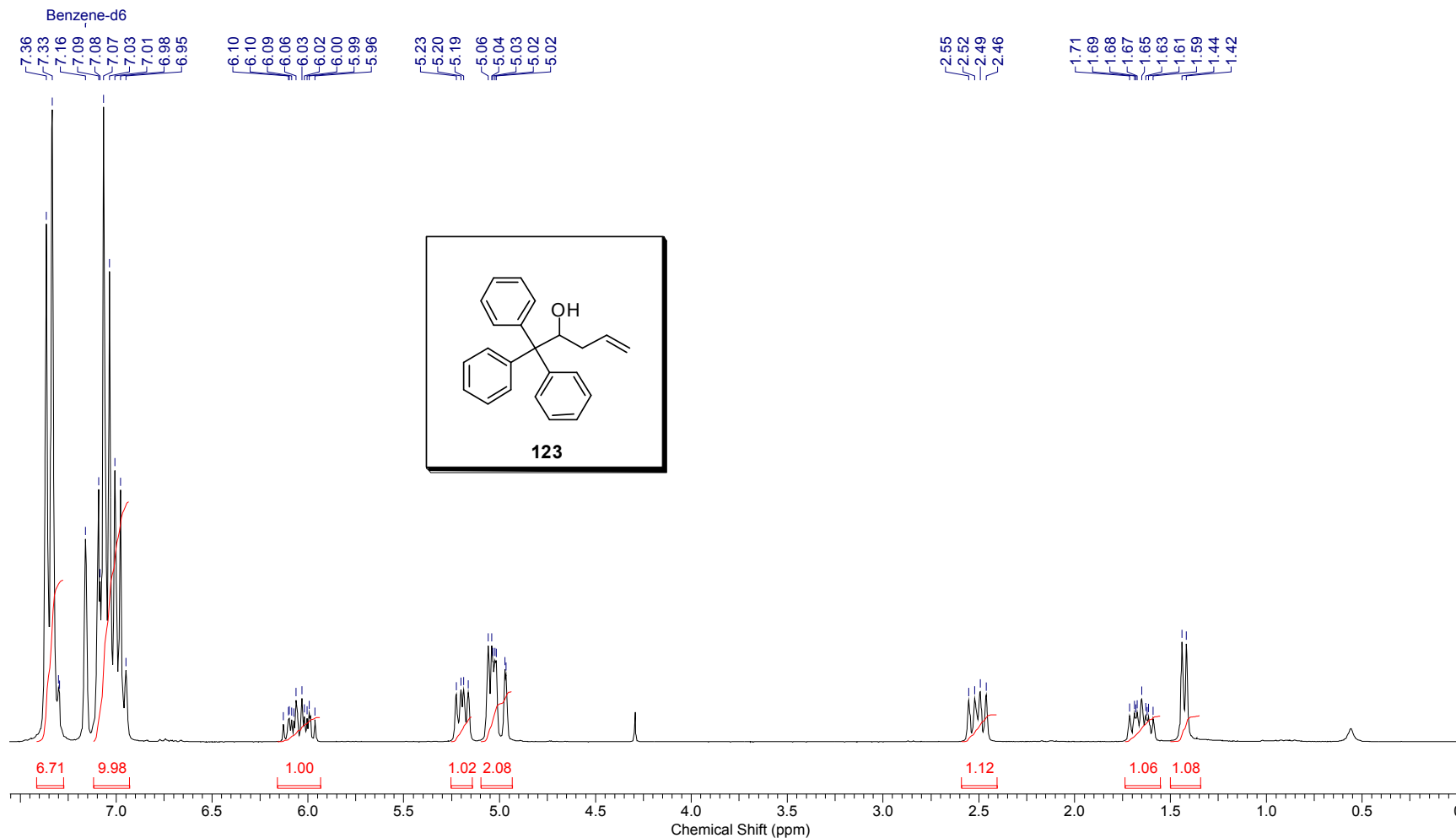
Anexo 227: Espectro de HSQC do composto 137.



Anexo 228: Expansão do espectro de HSQC do composto 137.

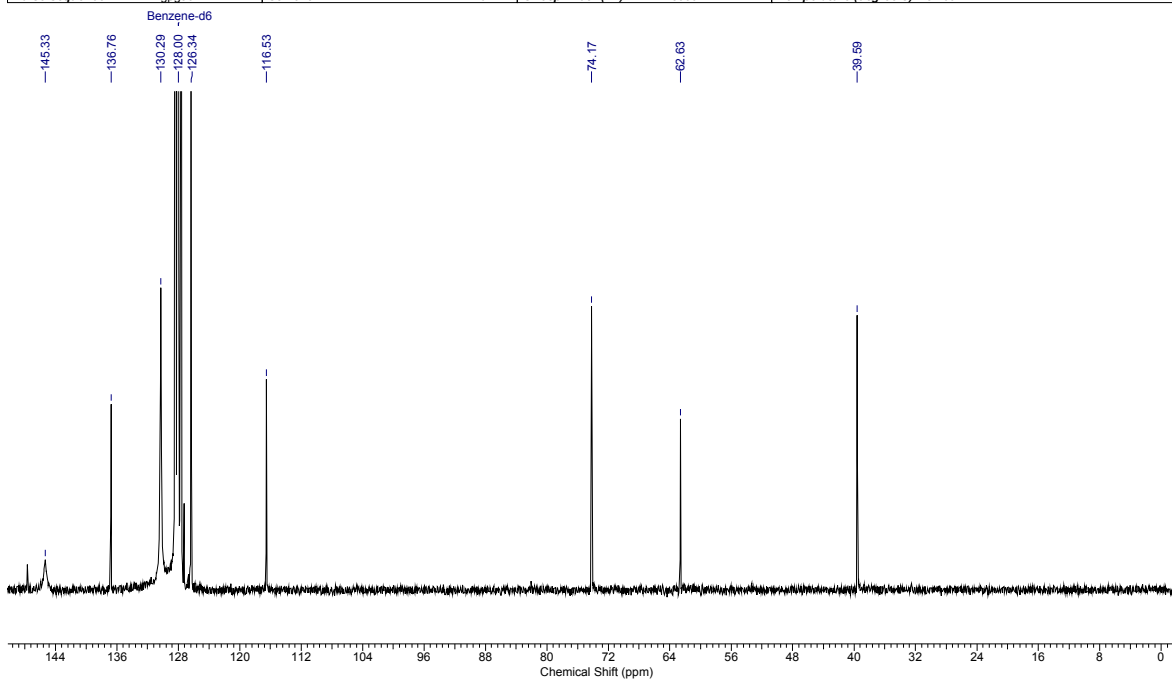
**Anexo 229:** Espectro de HMBC do composto **137**.**Anexo 230:** Expansão do espectro de HMBC do composto **137**.

Acquisition Time (sec)	3.1654	Comment	Emílio "ejr-135p" C6D6/250 MHz - jan18ejrH		
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan18ejrH_001001r	Frequency (MHz)	250.13		
Nucleus	¹ H	Number of Transients	16	Original Points Count	16384
Pulse Sequence	zg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	5175.98
		Points Count	32768	Temperature (degree C)	25.160



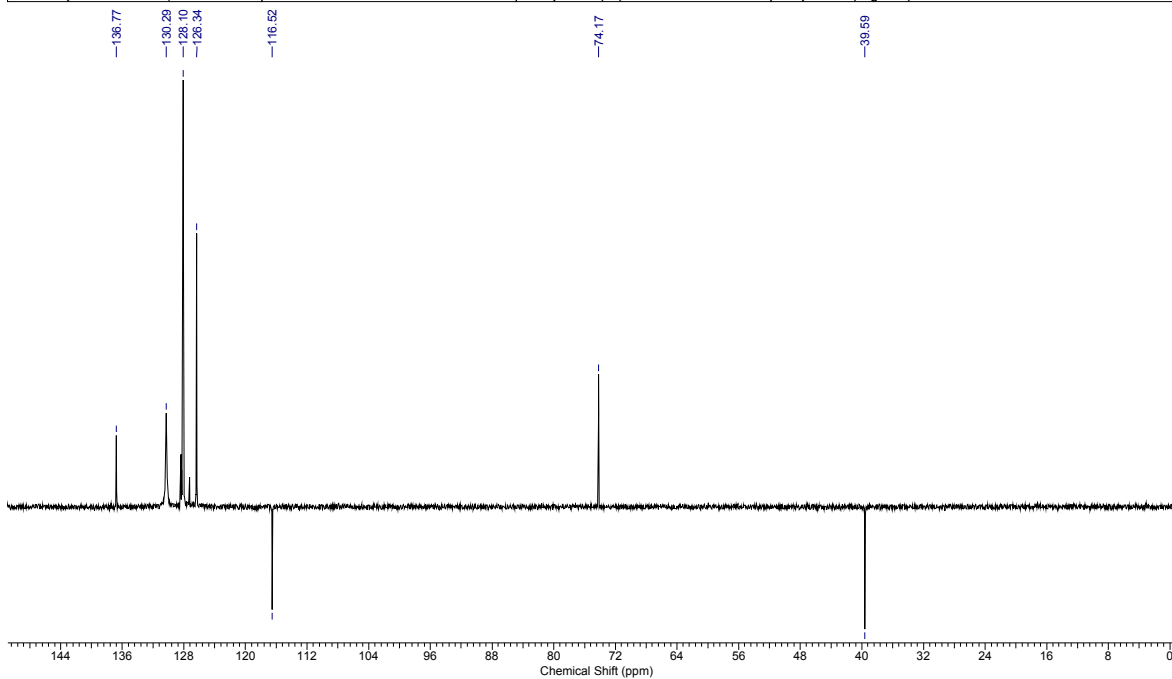
Anexo 231: Espectro de RMN de ¹H do composto **123** (250 MHz, C₆D₆).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	MIMI "ejr-135p" C6D6/250 MHz - jan18ejrC	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan18ejrC_002001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	1838	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



Anexo 232: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **123** (62,5 MHz, C_6D_6).

Acquisition Time (sec)	0.5439	Comment	Emilio "ejr-135p" C6D6/250 MHz - jan18ejrC	Frequency (MHz)	62.90
File Name	C:\Users\Emilio\Desktop\Mestrado\Espectros\2011\jan18ejrC_001001r			Points Count	32768
Nucleus	13C	Number of Transients	297	Original Points Count	8192
Pulse Sequence	dept135	Solvent	BENZENE-D6	Sweep Width (Hz)	15060.24
				Temperature (degree C)	25.160



Anexo 233: Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT 135) do composto **123** (62,5 MHz, C_6D_6).