

Sintesi di nuovi leganti chirali dipiridilmetanici e loro applicazione nella sostituzione allilica palladio-catalizzata

Giorgio Chelucci,^a Giovanni Loriga,^b Gabriele Murineddu^b e Gerard A. Pinna^b

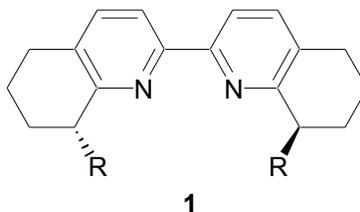
^aDipartimento di Chimica, Università di Sassari, via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy.

^bDipartimento Farmaco Chimico Tossicologico, Università di Sassari, via Muroni 23, I-07100 Sassari, Italy.

Lo sviluppo di nuovi leganti per il controllo sterico di reazioni enantioselettive metallo-catalizzate è di grande interesse nella sintesi organica.

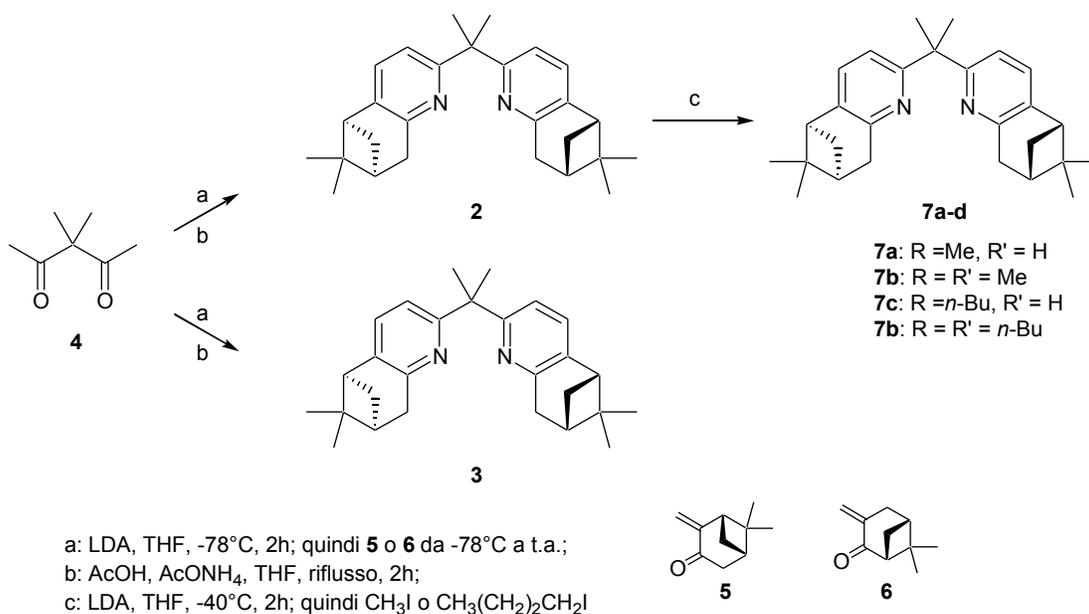
I leganti azotati, in particolare, hanno, negli ultimi anni, catturato un crescente interesse. Fra questi le 2,2'-bispiridine chirali a simmetria C₂ (**1**) rivestono particolare importanza sia per la loro capacità di formare complessi stabili con i metalli di transizione, fra cui palladio, che per gli alti livelli di enantioselettività indotti in svariate trasformazioni.

1



E' inoltre risaputo che l'efficace trasferimento dell'informazione chirale dal catalizzatore bispiridinico al prodotto è mediato da una stretta interazione tra il substrato ed il legante chirale nel complesso intermedio con il metallo. Ciò potrebbe essere ottimizzato attraverso un'attenta progettazione del legante, che comprenda, tra i vari fattori, la variazione della taglia dell'anello chelante o, in altre parole, dell'angolo di legame legante-metallo nel complesso.

In questo contesto, viene qui descritta la preparazione di nuove bispiridine chirali di tipo **2** e **3** formalmente ottenute per introduzione di una giunzione dimetilmetanica tra i due anelli piridinici di **1**.



La sintesi delle dipiridine **2** e **3** è stata effettuata attraverso l'addizione coniugata del litio enolato del dichetone **4** (generato per trattamento con litio diisopropilammide a -78°C) con gli appropriati chetoni \square, \square -insaturi **5** e **6** (da -78°C a temperatura ambiente), seguita da aza-anellazione dell'intermedio 1,5-dicarbonilico non isolato, con il sistema acetato d'ammonio/acido acetico. I leganti a simmetria C₁ e C₂ **7a-d** sono stati ottenuti trattando la dipiridina **2** con uno o due equivalenti di LDA (-40°C per 2 h) e quindi con ioduro di metile o butile.²

Infine è stata investigata la capacità delle nuove bispiridine di influenzare la stereoselettività nella reazione di sostituzione allilica palladio-catalizzata. I risultati saranno riportati e discussi.

Bibliografia

- Chelucci, G.; Thummel, R. P. *Chem. Rev.* **2002**, in stampa.
- Trost, B. M.; Murphy, D. J. *Organometallics* **1985**, *34*, 2015.