

Aplicaciones Sintéticas de Nuevas Quinonas y Quinoles

M. Carmen Carreño,* María Ribagorda, Antonio Urbano

Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid. c/ Francisco Tomás y Valiente nº 7, Cantoblanco, 28049-Madrid

e-mail: carmen.carrenno@uam.es

El uso de reacciones domino en la síntesis de estructuras policíclicas requiere el diseño de moléculas polifuncionales adecuadamente sustituidas. Las p-quinonas que poseen un sulfóxido o un ácido borónico son sustratos especialmente útiles en procesos de este tipo.

La síntesis de estas quinonas se ha descrito en sólo dos etapas a partir de compuestos aromáticos 1,4-dimetoxi sustituidos. El estudio de su reactividad ha puesto de manifiesto su utilidad en procesos dominó que transcurren de forma muy estereoselectiva, para conducir en una única etapa, a moléculas policíclicas.

A partir de quinonas sulfínal sustituidas se han sintetizado [4] y [5]helicenoquinonas enantiopuras que presentan quiralidad axial o planar, además de la helicoidal. El proceso implica la reacción entre [(S)S]-2-p-tolilsulfínal-p-benzoquinonas y vinil dihidronaftalenos o fenantrenos como sustituyentes arilo o ferrocenilo. La quinona actúa en todos los casos como filodieno y oxidante y dispara un proceso dominó que incluye una reacción de Diels-Alder, pirólisis del sulfóxido y aromatización. En todos los casos se observa la resolución cinética del dieno biaril o ferrocenilo sustituido racémico utilizado,[1] lográndose un proceso de doble inducción asimétrica en el que tiene lugar una eficaz transferencia de quiralidad desde el centro estereogénico (sulfóxido) hasta la hélice, el eje o el plano quiral.

Los ácidos 2-quinonil borónicos 3-metil sustituidos actúan como filodienos extremadamente reactivos y dan lugar a un proceso dominó de cicloadición y protodeboronación. Estas reacciones permiten sintetizar, en una única etapa, aductos Diels-Alder de regioquímica *meta*- y fusión *trans*-, que no son accesibles a partir de las quinonas análogas sin este sustituyente sobre C-2.[2] Estas quinonas también actúan como agentes de alquilación en reacciones de tipo Friedel-Crafts con compuestos heteroaromáticos originando los productos de alquilación resultantes de una adición 1,4-, en lugar de producir las alquilaciones habitualmente observadas con las quinonas sin el ácido borónico.[3]

Se ha descrito un nuevo método de síntesis de p-quinoles a partir de fenoles, utilizando Oxono® como fuente de oxígeno singlete.[4] El estudio de las reacciones de Morita-Bailys-Hillman de los p-quinoles con aldehídos activados ha puesto de manifiesto un proceso autocatalítico debido a la presencia del grupo hidroxilo en C-4, que transcurre en presencia de bases no nucleófilas para dar lugar a los correspondientes aductos sencillos o dobles.[5]

[1] Latorre, A., Urbano, A., Carreño, M. C. *Chem. Comm.* **2009**, 43, 6652-6654.

[2] Redondo, M. C., Veguillas, M., Ribagorda, M., Carreño, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 370–374.

[3] Veguillas, M., Ribagorda, M., Carreño, M. C. *Org. Lett.* **2011**, 13, 656-659.

[4] Carreño, M. C., González-López, M.,A., Urbano, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2737–2741.

[5] Redondo, M. C., Ribagorda, M., Carreño, M. C. *Org. Lett.* **2010**, 12, 568-571.