# Síntese de *N*- e *S*- Carboidratos Catalisada por Pd(0)

**Wilson S. do Nascimento (IC)[1], Ronaldo N. de Oliveira(PQ)[1*], Rajendra M. Srivastava (PQ)[2]**

[1] *Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Rua Dom Manoel de Medeiros S/N, Dois Irmãos, 52171-030, Recife, Pernambuco.*
[2] Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.740-540 Recife, Pernambuco.

**e-mail: ronaldonoliveira@dq.ufrpe.br*

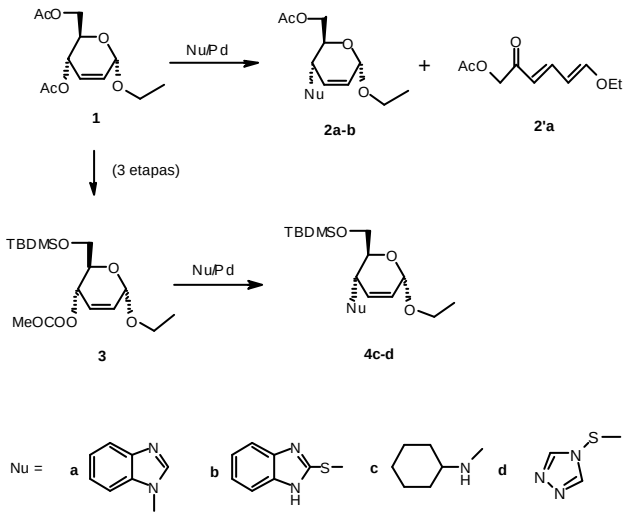
Palavras Chave: *carboidratos, paládio, adição alílica*

## Introdução

O uso de catalisadores de paládio na adição alílica de nucleófilos tem sido bastante estudado.[1] Esta metodologia vem sendo aplicada aos carboidratos com o intuito de introduzir na posição C-1(anomérica)[2] e mais recentemente na posição C-4, [3] nucleófilos contendo oxigênio, carbono, nitrogênio e enxofre. Nosso trabalho consiste na adição de *N*- e *S*- nucleófilos via catalisadores de paládio na síntese de novos *N*- e *S*-carboidratos.

## Resultados e Discussão

Primeiramente preparamos os glicosídeos **1** e **3** usando metodologia desenvolvida em nosso laboratório.[4,5] A síntese de novos *N*- e *S*- carboidratos foi realizada visando obter os açúcares C-4 substituídos principalmente a partir do composto **1**, uma vez que será reduzida o número de etapas reacionais (Esquema 1).




**Esquema 1.** Síntese *N*- e *S*- Caboidratos via cat. Pd(0)

Obtivemos sucesso na síntese de **2a,b**, utilizando $Pd(PPh_3)_4$/dppb/THF/60°C, no caso da reação de síntese de **2a** (51%) foi isolado o composto **2'a** (44%) como subproduto. A formação de **2'a** ocorre devido as formas isoméricas do complexo π-alílico com paládio e conseqüente rearranjo com clivagem do anel piranosídico. Usamos também a cicloexilamina para preparar **4c** (69%) a partir do carbonato **3**. Empregando o mesmo sistema catalítico foi possível obter o composto **4d** (60%) a partir de 1mmol de **3** e 1,5 mmol de 3-mercapto-1,2,4-triazol na presença de $Pd(PPh_3)_4$ e 1,4-bis-difenilfosfino-butano (dppb) em THF a 60°C. As estruturas foram estabelecidas através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

## Conclusões

Foram sintetizados os carboidratos **2a-b** e **4c-d** em bons rendimentos (51-69%), estes compostos são inéditos na literatura. A síntese de *N*- e *S*- carboidratos substituídos na posição C-4, por uma nova rota sintética a partir de **1** mostrou-se viável, necessitando de ajustes na metodologia, por exemplo, testar outros sistemas catalíticos que favoreçam a obtenção exclusiva de **2** por estabilização do complexo π-alílico, ou seja, evitando isomerizações.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFRPE

[1] Godleski, S.A. In Comprehensive Organic Synthesis, Vol.4; Trost, B.M.; Fleming, I., Eds.: Pergamon: Oxford, **1991**, 585.
[2] a) Babu, R.S.; O´Doherty, G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12406. b) Guo, Haibing; O'Doherty, George A. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1609.
[3] de Oliveira, R.N.; Mendonça Jr., F.J.B.; Sinou, D.; de Melo, S.J.; Srivastava, R.M. *Synlett*, **2006**, 3049, e referências citadas.
[4] de Oliveira, R.N.; de Melo, A.C.N.; Srivastava, R.M.; Sinou, D. *Heterocycles.* **2006**, 68, 2607.
[5] de Oliveira, R.N.; Cottier, L.; Sinou, D.; Srivastava, R.M. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 8271.