

Estudos sintéticos a partir do ácido quínico: metodologias para a redução seletiva do derivado lactônico α,β -insaturado

Lúcia Helena Brito Baptistella (PQ)*, Claudio Castello (IC)

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UNICAMP.

*lhbb@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: ácido quínico, furanofurona, redução, olefina, microondas, estiril lactonas.

Introdução

O estudo aqui apresentado se refere a uma das etapas do trabalho que vem sendo desenvolvido na exploração de rotas sintéticas (figura 1) que permitam a transformação do ácido quínico **1** em compostos com esqueleto furanofurona insaturado **4**, produtos estes de grande interesse devido a suas possíveis atividades biológicas¹. Para a obtenção de tais compostos é necessário realizar a redução de uma dupla ligação conjugada a uma carbonila, do contrário não é possível a posterior clivagem oxidativa do anel cicloexânico² que dará origem aos compostos de interesse. Avaliou-se assim, possíveis metodologias para a redução seletiva da olefina **2** que dá origem ao composto saturado **3**.

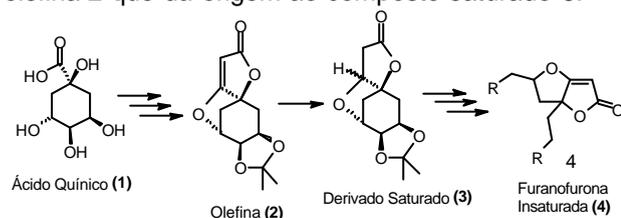


Figura 1. Esquema simplificado para obtenção de esqueletos do tipo furanofurona insaturada **4**.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi testado o método da hidrogenação catalítica³, sendo este o único que de fato deu origem ao composto saturado **3**, em rendimento quantitativo. O tratamento de **2** com Mg-ZnCl₂ em meio aquoso, indicado para redução seletiva de insaturações em sistemas carbonílicos conjugados⁴, deu origem ao composto **5** (figura 2). A redução catalisada por PdCl₂ (suportado em Sílica Gel) em microondas⁵ deu origem ao diol insaturado **6** (figura 2).

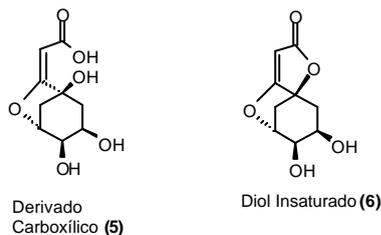


Figura 2. Estrutura dos compostos **5** e **6**.

É conhecido⁶ que sais de zinco em soluções aquosas podem catalisar reações de hidrólise em ésteres, bem como desproteções de certos grupos orgânicos^{7,8}. Isso pode explicar a obtenção do composto **5**. O composto **6** é o produto da simples desproteção do isopropilideno acetal, em meio ácido, ativada por microondas.

Tabela 1. Resultados obtidos com cada método.

	Condições	Tempo de Reação (h)	Resultados
1	Pd/C 10% / AcOEt / 3,5 atm H ₂ , t.a.	5	100% de 3
2	Mg-ZnCl ₂ / H ₂ O / 40°C	2	79% de 5
3	PdCl ₂ / MeOH / HCOOH / H ₂ O / Microondas	0,5	59% de 6

Conclusões

Observa-se na tabela 1 que a hidrogenação catalítica (entrada 1) foi o único método efetivo de redução da olefina em **2**. Deste modo, será dada continuidade nos estudos para obtenção das furanofuronas insaturadas a partir do composto obtido por este método. Os demais métodos (entradas 2 e 3) não obtiveram êxito e os compostos formados podem ser aproveitados em outras rotas sintéticas de interesse.

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Lúcia Baptistella, ao Instituto de Química da UNICAMP e à Sociedade Brasileira de Química.

¹ Bermejo, A.; Léonce, S.; Cabedo, N.; Andreu, I.; Caignard, D. H.; Cortes, D.; *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 1106.

² Jorge, A.C.; Baptistella, L. H. B. (Orientadora); Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Dezembro de **2006**.

³ Baldeli, E.; Battaglia, A.; Bombardelli, E.; Carezzi, G.; Fontana, G.; Gelmi, M. L.; Guerrini, A.; Pocar, D.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6610.

⁴ Boruah, R. C.; Barthakur, M. G.; Saikia, A.; *Synlett* **2005**, *3*, 523.

⁵ Sharma, A.; Kumar, V.; Sinha, A. K.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 354.

⁶ Bazzicalupi, C.; Bencini, A.; Berni, E.; Di Vaira, M.; *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*(1), 77.

⁷ Crouch, R. D.; Polizzi, J. M.; Cleiman, R. A.; Yi, J.; Romany, C. A.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*(40), 7151.

⁸ Ranu, B. C.; Jana, U.; Majee, A.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*(10), 1985.