

Síntese das Fragrâncias (+/-)-Canthoxal, (+/-)-Lilial, (+/-)-Ciclamal e (+/-)-Helional a partir de Adutos de Morita-Baylis-Hillman.

Bruno R. Vilachã Ferreira* (PG) e Fernando Coelho (PQ).

bferreira@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – UNICAMP – Depto. de Química Orgânica – C. Postal 6154 – 13084-971 – Campinas, SP.

Palavras Chave: Reação Morita-Baylis-Hillman, Fragrâncias, Hidrogenólise.

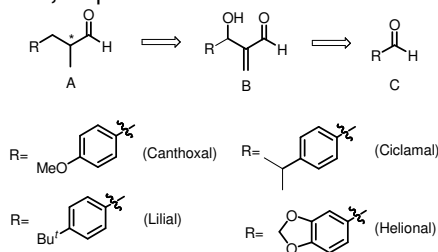
Introdução

Nos últimos anos, aperfeiçoamentos notáveis na química de Morita-Baylis-Hillman (MBH) foram realizados no que se diz respeito à velocidade reacional e aplicações sintéticas desses adutos.¹

Atualmente, a síntese de fragrâncias e a avaliação de suas propriedades olfativas são de grande interesse nas indústrias de perfumaria. A fim de avaliarmos a potencialidade sintética dos adutos de MBH em catalise heterogênea, propomos, em rápido acesso, a síntese total de 5 fragrâncias florais (artificiais), Canthoxal® (IFF), Ciclamal® (Givaudan), Helional® (IFF), Lilial® (Givaudan) e Muguesia® (IFF), inicialmente, nas suas formas racêmicas.

Resultados e Discussão

Segundo a análise retrossintética, as fragrâncias **A** podem ser preparadas a partir dos adutos de MBH **B** que, por sua vez, devem ser obtidos a partir dos aldeídos **C**, disponíveis comercialmente.



Esquema 1. Análise retrossintética visando à obtenção de fragrâncias.

Nossa estratégia iniciou-se com a preparação de uma série de adutos de MBH, de acordo com o método estabelecido em nosso grupo de pesquisa (tabela 1).²

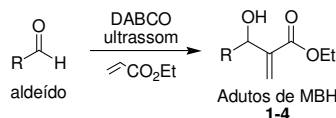


Tabela 1. Reação de MBH na presença de ultrassom

Entrada	Adutos de MBH	(%)
1	1, R= 4-OMe-Ph	81
2	2, R= 4-t-Bu-Ph	76
3	3, R= 4-t-Propil-Ph	79
4	4, R= Piperoni	65

Tendo os adutos em mãos, realizamos as reações de hidrogenólise conforme a tabela 2.

A formação *in situ* de hidrogênio molecular a partir da adição de trietilsilano (TES) em Pd/C resultou numa redução, altamente eficiente e rápida, dos adutos de MBH.

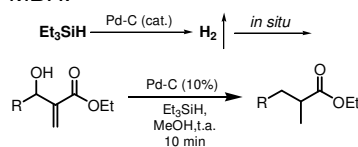


Tabela 2. Reação de Hidrogenólise.

Entrada	Adutos de MBH	Hidrogenólise (%)
1	1	5, 64
2	2	6, 63
3	3	7, 65
4	4	8, 65

De posse dos produtos de hidrogenólise, partimos então para a última etapa da rota sintética, que se trata da redução do grupo carboxila, originando o aldeído desejado.

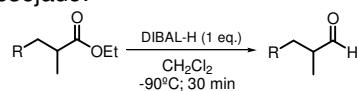
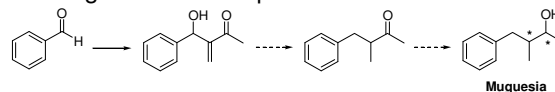


Tabela 3. Reação de Redução.

Entrada	Hidrogenólise	Fragrâncias (%)
1	5	9, 79 (Canthoxal)
2	6	10, 82 (Lilial)
3	7	11, 80 (Ciclamal)
4	8	12, 80 (Helional)

A síntese da Muguesia está em andamento e a estratégia utilizada é apresentada abaixo:



Esquema 1. Preparação da Muguesia.

Conclusões

Em resumo, apresentamos uma estratégia simples e direta para a preparação de 4 fragrâncias, em 3 etapas e com rendimentos globais de 34-41%.

Agradecimentos

CNPq e UNICAMP.

¹ Santos, L. S.; Pavam, C. H.; Almeida, W. P.; Coelho, F.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4330.

² Coelho, F.; Almeida, W. P.; Veronese, D.; Lopes, E. C. S.; Silveira, G. P. C.; Rossi, R. C.; Pavam, C. H. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 7437.