

Reatividade e estereosseletividade do (1*E*,3*S*)-3-*N,N*-dibenzilamino-4-fenil-1-nitrobuteno como dienófilo na reação de Diels-Alder

Geoffrey Ogoye Rakiro¹ (PG), Eliz Regina Bueno Torres^{1,*}, Vera Lúcia Patrocínio Pereira¹ (PQ), Cleber Bomfim Barreto Junior¹ (PQ), jimmy_spot@hotmail.com

¹ Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais – NPPN/CCS/UFRJ, Cidade Universitária, 21941-590, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: L-Fenilalanina, Cicloadição [4+2], Nitroalcenos quirais, Diastereosseletividade.

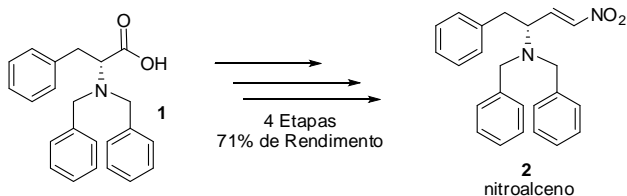
Introdução

Nitroalcenos possuem ampla aplicação em síntese orgânica como intermediários sintéticos para a obtenção de diversas moléculas orgânicas complexas.¹ Dentre os vários usos, podem ser empregados como dienófilos nas ciclo-adições [4+2] (Reação de Diels-Alder) para produção de várias substâncias cíclicas.²

Desejamos mostrar aqui nossos resultados preliminares sobre a reatividade da reação de Diels-Alder, inicialmente com o nitroalceno título 2, sintetizado a partir da L-fenilalanina (1) e os dienófilos ciclopentadieno (3) e 2,3-dimetil-1,3-butadieno (4).

Resultados e Discussão

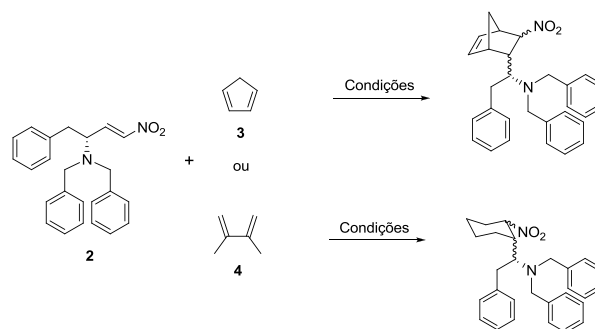
O nitroalceno (2) foi preparado a partir do aminoácido 1, em 4 etapas com rendimento global de 71% (esquema 1).



Esquema 1. Síntese do nitroalceno.

A reação de Diels-Alder entre 1 e os dienófilos 3 e 4 foi estudada em diferentes condições reacionais, veja esquema-tabela 1. Inicialmente realizamos a reação sem utilizar ácido de Lewis como catalisador. Foram obtidos 63% do produto de adição como uma mistura endo:exo 1:3 (entrada 1) quando o dienófilo ciclopentadieno foi utilizado e 50% quando empregamos 2,3-dimetil-1,3-butadieno (entrada 2).

Objetivando melhorar o rendimento e a diastereosseletividade endo/exo, utilizamos ácido de Lewis como catalisador. Contrariamente ao imaginado, não houve a formação de produto (recuperação do material de partida) e sim uma mistura complexa de produtos (entradas 3-6). Essa mistura complexa de produtos possivelmente consiste de cicloadutos [4+2] proveniente de uma hetero-Diels-Alder, onde o nitroalceno estaria agindo como heterodieno. Entretanto, ainda não foi possível isolar esses produtos para confirmação.



Entrada	Dienófilo	Condições	Rendimento (%)
1	3	Tolueno, 160°C, 21 h	63 (endo:exo, 1:3)
2	4	Tolueno, 140°C, Tubo selado, 48h	50% de rendimento, formação de um único produto
3	3	AlCl ₃ , 48h, CH ₂ Cl ₂ , 60°C	Não ocorreu
4	3	CH ₂ Cl ₂ , 60°C, Yb(OTf) ₃ , 48 h	Não ocorreu
5	3	C ₆ H ₅ CH ₃ , Yb(OTf) ₃ , 120°C, 48 h	30% (mistura complexa de produtos)
6	4	Tolueno, 110°C, Yb(OTf) ₃ , Tubo selado, 48 h	Mistura complexa de produtos e nitroalceno

Esquema-Tabela 1. Reações de Diels-Alder entre o nitroalceno 2 e os dienófilos 3 e 4.

Conclusões

As cicloadições [4+2] com o nitroalceno quiral 2 necessitam de mais estudos a fim de se obter melhores resultados. Os ácidos de Lewis aparentemente influenciaram negativamente nos resultados das reações aqui investigadas.

Agradecimentos

CAPES/CNPq

¹ Barrett, A. G. M.; Graboski, G. G. *Chemical Reviews*. **1986**, *86*, 751.

² Ono, N. *The nitro group in organic synthesis*. Ed.: Wiley-VCH, 2001, p. 383.