

Síntese total de dois análogos ao avenaciolídeo com cadeias laterais lineares alifáticas.

Tiago Coelho de Assis Lage (PG)*¹, Mayura Marques Magalhães Rubinger (PQ)¹.

* tiago.lage@hotmail.com

Departamento de Química, CCE, UFV-Universidade Federal de Viçosa – Viçosa – MG.

Palavras Chave: Avenaciolídeo, cadeias alifáticas lineares, bis- γ -lactonas.

Introdução

Dentro do conceito de fungicidas naturais, o avenaciolídeo (**Figura 1, 7**; R = C₆H₁₃) aparece como uma alternativa para a pesquisa por novos agroquímicos. Sua comprovada ação antifúngica¹⁻³ justifica a preparação de análogos, de forma a compreender e potencializar a sua atividade. Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização de dois análogos inéditos ao avenaciolídeo.

Resultados e Discussão

A estratégia de síntese (figura 1) seguiu a proposta publicada para a preparação do avenaciolídeo enantiomericamente puro⁴. Os produtos finais e todos os intermediários foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de massas, espectroscopias no infravermelho e de RMN. Partindo do carboidrato protegido (**1**) foi possível preparar compostos com pureza enantiomérica. A síntese de **2** está descrita na literatura^{5,6}. Os compostos **3 a 7** são inéditos.

Através de reações de Wittig foram inseridas as cadeias laterais que deram origem aos compostos **3a,b**. Os mapas de contorno COSY e HETCOR, confirmaram as atribuições mostrando os sinais de RMN referentes aos hidrogênios olefínicos em δ 5,26 (ddt, $J_{6',8'} = 1,5$, $J_{6',2'} = 9,9$, $J_{6',7'} = 11$) para H-6' e δ 5,67 (dt, $J_{7',2'} = 0,5$, $J_{7',8'} = 7,8$, $J_{7',6'} = 11$) para H-7'. Nos espectros dos compostos **4** não foram observados os sinais nesta região, indicando a ocorrência da hidrogenação. O espectro no infravermelho da mistura de epímeros **5** mostra uma banda em 3429 cm⁻¹ característica de ν_{OH} . Observou-se a banda de $\nu_{C=O}$ de lactonas na região de 1780 cm⁻¹ nos espectros no infravermelho dos compostos **6**, comprovando a oxidação. Os espectros no infravermelho dos compostos **7** mostram a banda em 1666 cm⁻¹ referente a $\nu_{C=C}$. Foram observados sinais de RMN de ¹³C referentes aos carbonos olefínicos em δ 134 (C-4) e δ 126 (C-11). A análise elementar para os compostos **7** confirmou suas fórmulas e pureza, sendo: C: 70,10%; H: 9,15% calc. e C: 70,57%; H: 9,27% exp. para **7a** e C: 73,43%; H: 10,27% calc. e C: 63,99%; H: 9,08% exp. para **7b**. Os espectros de massas apresentaram os picos dos íons moleculares em m/z 308 e 392 para **7a** e **7b**, respectivamente.

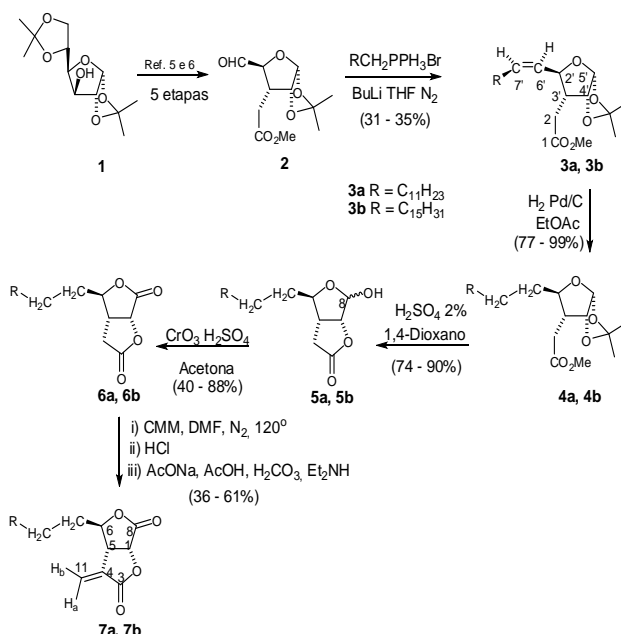


Figura 1. Esquema de síntese para a obtenção dos análogos ao avenaciolídeo.

Conclusões

Foram obtidos e caracterizados 12 compostos inéditos (considerando os isômeros **5**), sendo os compostos **7a** e **7b** análogos ao avenaciolídeo. Estes farão parte de um estudo estrutura-atividade para a avaliação do potencial fungicida.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

¹ Brookes, D.; Tidd, B. K.; Turner, W. B. *J. Chem. Soc.* **1963**, 68, 5385., 108, 3335.

² Castelo-Branco, P. A.; Rubinger, M. M. M.; Alves, L. C.; Barros, P. M.; Pereira, S. G.; Mello, V. J.; Piló-Veloso, D.; Zambolim, L. *Chem. Biodivers.* **2007**, 4, 2745.

³ Castelo-Branco, P. A.; Rubinger, M. M. M.; Guillard, S.; Leite, V. M.; dos Santos, A. R.; Alves, L. C.; Lariucci, C.; Vencato, I.; Piló-Veloso, D.; Zambolim, L. *Pest. Manag. Sci.* **2009**, 65, 34.

⁴ Anderson, R. C.; Fraser-Reid, B. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, (24), 4781.

⁵ Czerniecki, S.; Georgoulous, C.; Stevens, C. L.; Vijayakumaran, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1699.

⁶ Rosenthal, A.; Nguyen, L.; *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1029.