

Aplicação da reação de acoplamento pinacol cruzada na síntese de produtos naturais

Bruna Silva Terra¹ (IC), Camila Bernardes Nascimento¹ (IC), Jéseka Gabriela Schirmann^{*1} (PG), Fernando Macedo Jr.¹ (PQ).

jeseka_6@hotmail.com

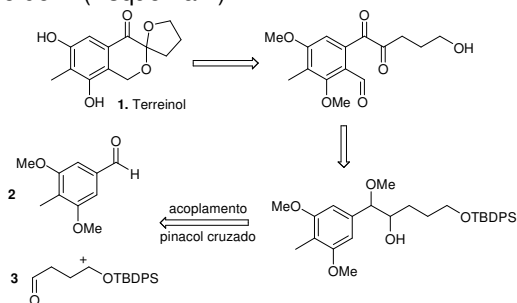
¹Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

Palavras Chave: *Acoplamento Pinacol Cruzado, complexo de vanádio, terreinol*

Introdução

O acoplamento redutivo de compostos carbonílicos ou acoplamento pinacol, é o método conceitualmente mais direto para a obtenção de 1,2-dióis, grupo recorrente em produtos naturais. Há na literatura, diversas metodologias eficientes para a dimerização de aldeídos e cetonas mediada por metais de baixa valência. Entretanto, existem poucos estudos promissores que descrevem o acoplamento pinacol cruzado. Dentre estas, destaca-se o protocolo desenvolvido por Pedersen *et al.*¹ envolvendo um complexo de vanádio (II) (Fig. 1). Porém, há muito poucos exemplos da aplicação bem sucedida deste método na síntese de produtos naturais.

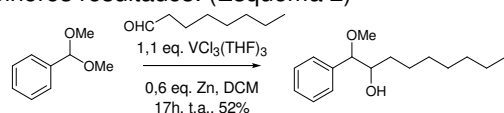
Neste trabalho, descrevemos nossos estudos visando a utilização da reação de pinacol cruzada na síntese de um metabolito de *A. terreus*, o terreinol. (Esquema 1). Nesta abordagem, pretende-se investigar o acoplamento entre o acetaldeído **A** e o aldeído **B**. (Esquema 1).



Esquema 1: Análise retrossintética para o terreinol.

Resultados e Discussão

Estudos modelo utilizando o acetaldeído e octanal como substratos para a reação de pinacol cruzada demonstraram que a utilização do componente aromático na forma de seu dimetilacetal fornece melhores resultados. (Esquema 2)



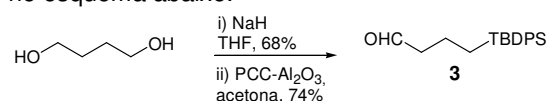
Esquema 2: Reação pinacol cruzada modelo

O produto foi caracterizado por CG/EM cujo

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

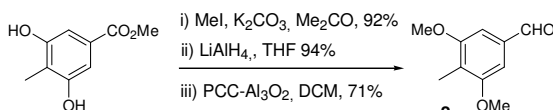
espectro apresentou um pico em *m/z* 218 correspondendo a perda de metanol (*M* - 32).

Encorajados por estes resultados, iniciamos a preparação dos aldeídos **3** e **2**. O primeiro foi sintetizado a partir do 1,4-butanodiol como descrito no esquema abaixo.



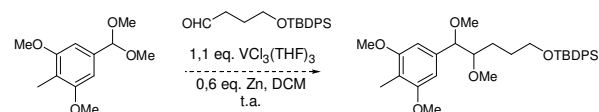
Esquema 3: Síntese do aldeído alifático.

O aldeído aromático **2** foi sintetizado a partir do metil 3,5-diidroxi-4-metilbenzoato. (Esquema 4).



Esquema 4: Síntese do aldeído aromático.

O tratamento de **2** com metanol em meio ácido deverá levar ao dimetilacetal correspondente. Este por sua vez será então submetido às condições da reação de pinacol cruzada na presença do aldeído alifático **3** (Esquema 5).



Esquema 5: Reação de pinacol cruzada.

Conclusões

O estudo modelo mostrou que o acoplamento pinacol cruzado mediado pelo complexo de vanádio II é viável. Os compostos **2** e **3** foram obtidos em bons rendimentos globais, 61% e 51% respectivamente.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de Mestrado (JGS) e ao CNPq pelas bolsas de IC (BST) e PIBITI (CBN).

¹Freudenberger, J. H.; Konradi, A. W.; Pedersen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8014.