

Uma nova rota verde para a síntese total da Aiapina (6,7-metilenodióxiumarina)

Carlos Eduardo Martins Iunes¹ (IC)*, Caio Costa Oliveira¹ (PG), Lourenço Botelho de Santana¹ (PG),
Silvio do Desterro Cunha¹ (PQ) *cemiunes@gmail.com

¹ Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina – Instituto de Química – 40.170-290 – Salvador – BA, Brasil

¹ INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador - BA, 40170-290

Palavras Chave: Aiapina, cumarinas, química verde.

Introdução

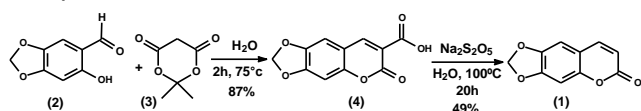
A aiapina (6,7-metilenodióxiumarina) (**1**) é um composto da classe das cumarinas (2H-1-benzopiran-2-onas), metabólitos secundários produzidos por diversas espécies de plantas que possuem grande aplicabilidade nas indústrias farmacêutica e de cosméticos.¹

Diversas rotas importantes para a síntese da aiapina estão descritas na literatura.^{2,3} Entretanto, não há descrito um método completo de síntese que siga os parâmetros da química verde, como a utilização de solventes pouco ou não agressivos ao meio ambiente e condições relativamente brandas de reação.

O objetivo do trabalho é desenvolver uma rota alternativa de síntese de cumarinas funcionalizadas e sua aplicação na síntese de produtos naturais, que leve em consideração os parâmetros citados.

Resultados e Discussão

O método de síntese utilizado no presente trabalho foi realizado em duas etapas,^{4,5} uma condensação de Knoevenagel entre o 6-hidróxi-piperonal (**2**) e o ácido de Meldrum (**3**), seguida por uma descarboxilação do produto formado na primeira etapa (**4**) utilizando o metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅). O rendimento total da síntese foi de 43%. O esquema das reações está ilustrado no Esquema 1.



Esquema 1. Etapas para a síntese total da aiapina.

Para comprovar a estrutura do produto final, foram feitas análises por IV, ¹³C RMN e ¹H RMN, e as mesmas indicaram que o produto se tratava da aiapina (**1**) (Figura 1).^{2,3}

Outros métodos clássicos de descarboxilação foram testados, mas apenas o que utiliza piridina como solvente e aquecimento a 90-95°C promoveu a descarboxilação, porém em baixo rendimento (16%), o que ratifica a importância e utilidade do método em água.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

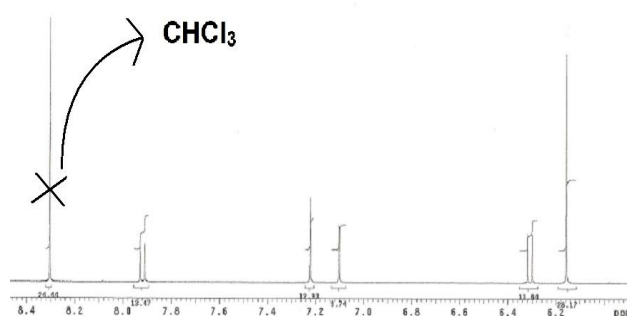
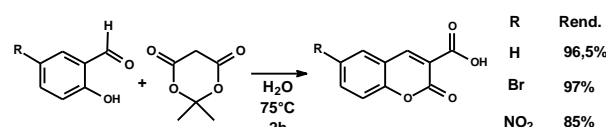


Figura 1. Espectro (DMSO-D₆) de ¹H RMN da aiapina

Outras 3-carbóxicumarinas já foram sintetizadas, em rendimentos satisfatórios (Esquema 2), e encontra-se sob investigação a descarboxilação pelo método descrito, com o objetivo de sintetizar outros produtos naturais e cumarinas funcionalizadas.



Esquema 2. 3-carbóxi-cumarinas sintetizadas

Conclusões

Foi desenvolvido um método verde para a síntese total da aiapina. Este envolveu duas etapas, que utilizam água como solvente, temperaturas brandas de reação e reagentes de fácil acesso.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPESB pelas bolsas concedidas e pelo suporte financeiro.

¹ Song, A.; Wang, X.; Lam, K.S.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1775.

² Maes, D.; Vervisch, S.; Debenedetti, S.; Davio, C.; Mangelinckx, S.; Giubellina, N.; De Kimpe, N.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *61*, 2505.

³ Trost, B.M.; Toste, F.D.; Greenman, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4518.

⁴ Blaquiere, N.; Shore, D.; Rousseaux, S.; Fagnou, K.; *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 6190.

⁵ Adams, R.; Bockstahler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5346.