

# Oxidação de Derivados de Ácido Tartárico para Obter Intermediários Sintéticos Poli-funcionalizados para Utilização em Síntese Orgânica

Luisa Luz Marçal\* (IC)<sup>1,2</sup>, Roberta L. Da Costa (PG),<sup>2</sup> Simon J. Garden (PQ)<sup>2</sup>

*luisa\_mp\_ceaf@yahoo.com.br*

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro - IFRJ, Campus Nilópolis, Rua Lúcio Tavares - 1045, Nilópolis, Rio de Janeiro-RJ.

<sup>2</sup>Instituto de Química (IQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Ácido tartárico, dioxosuccinato de dietila, tartrazina.

## Introdução

Há um interesse crescente em substâncias que possibilitem modificações estruturais que conduzam a formação de derivados poli-funcionalizados, como por exemplo o ácido tartárico.<sup>1</sup>

Entre os diversos derivados do ácido tartárico, por exemplo: diésteres, di-idroxisuccinimida ou bis-amidas, o dioxosuccinato de dietila (DOSEt) se destaca por ser quimicamente o mais oxidado. Em princípio, este pode ser obtido por reações de oxidação de ácido tartárico ou seus derivados. O DOSEt é utilizado em diversas aplicações sintéticas, por exemplo: a preparação de triazinas para reações de Diels-Alder inversa,<sup>2</sup> ou *clips* e *velcrands* moleculares.<sup>3</sup>

Neste trabalho a síntese do DOSEt foi investigada utilizando três abordagens. Além disso, a eficiência de cada método para a síntese de DOSEt foi determinado por uma reação de condensação com fenil hidrazina.

## Resultados e Discussão

Preparação de DOSEt: Método 1. Oxidação de ácido tartárico utilizando uma mistura sulfonítrica fumegante seguida por neutralização com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para obter o sal sódico do ácido diidroxitartárico (NaDHT) e esterificação do sal em EtOH/AcCl (figura 1).<sup>4</sup> Método 2: Oxidação de tartarato de dietila com NBS.<sup>5</sup> Método 3: Oxidação de tartarato de dietila com KBrO<sub>3</sub> em acetonitrila com uma quantidade catalítica de HBr concentrado.

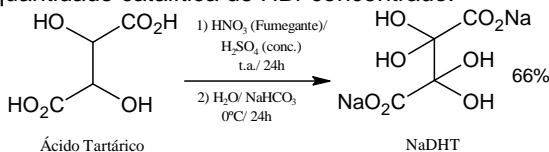


Figura 1. Método de obtenção do NaDHT a partir do ácido tartárico.

O DOSEt bruto obtido a partir de cada método foi tratado com fenilhidrazina em AcOH. A reação de condensação resulta na formação de um pirazol com uma estrutura análogo à tartrazina (Figura 2). Os resultados para as reações de oxidação e as reações de condensação com a fenilhidrazina estão apresentados na Tabela 1.

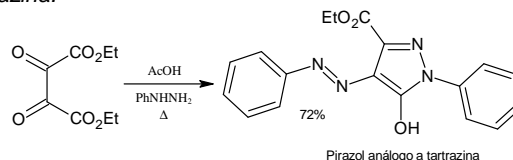


Figura 2: Reação de condensação de DOSEt com fenilhidrazina.

Tabela 1. Métodos de obtenção do DOSEt e o rendimento do pirazol obtido após reação com o DOSEt bruto.

Substrato	Reagentes (condições reacionais)	Balanco de massa *	Rend. Pirazol**
NaDHT	EtOH/AcCl 0°C	74%	72%
Tartarato de dietila	NaBrO <sub>3</sub> Meio ácido t.a.	100%	19%
Tartarato de dietila	NBS/CCl <sub>4</sub> /Δ	50%	15%

\*Massa de material bruto isolado após a reação de oxidação.

\*\*Rendimento de produto purificado após reação do DOSEt bruto com fenilhidrazina.

## Conclusões

O ácido tartárico é uma matéria prima importante para a obtenção de outras estruturas químicas poli-funcionalizados. A oxidação do ácido tartárico com uma mistura sulfonítrica seguida pelas reações de neutralização e esterificação mostrou-se a forma mais eficaz para a obtenção do DOSEt. A quantidade de DOSEt obtido por cada método foi avaliado por uma reação de condensação com fenilhidrazina resultando na obtenção de um pirazol (aprox. 50% rendimento global a partir de NaDHT), análogo à tartrazina.

## Agradecimentos

A CAPES/FAPERJ/CNPq pelo apoio financeiro.

[1] Copolla, G. M.; Schuster, H. F.; *α-Hydroxy Acids in Enantioselective Syntheses*, VCH, Ed.; Weinheim, **1997**, 202 p.

[2] Lahue, B. R.; Lo, S.-M.; Wan, Z.-K.; Woo, G. H. C.; Snyder, J. K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7171-82.

[3] Tucci, F. C.; Rudkevich, D. M.; Rebek, J., Jr. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 1007-16.

[4] Fox, H. H. *J. Org. Chem.* **1947**, *12* 535-9; Lachman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43* 2091-7.

[5] Khurana, J. M.; Kandpal, B. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4909-12