

SÍNTESE DE NOVOS O-GLICOSÍDEOS 2,3-INSATURADOS A PARTIR DE DIFERENTES ÁLCOOIS

Carlos Jonnatan Pimentel Barros^{1*} (PG), João Rufino de Freitas Filho¹ (PQ). e-mail: carlospimentel2@hotmail.com

¹ Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco – Dois Irmãos – Recife – PE.

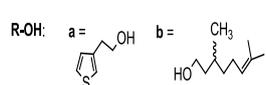
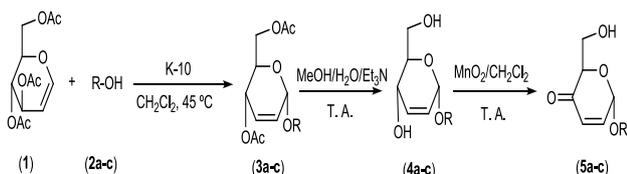
Palavras Chave: rearranjo de Ferrier, glicosídeos, tri-O-acetil-D-glucal.

Introdução

Em 1969, Ferrier e Prasad¹ relataram a síntese de glicosídeos 2,3-insaturados através do rearranjo alílico do tri-O-acetil-D-glucal pela reação com álcool, na presença de BF₃.Et₂O em éter dietílico. Novos métodos surgiram ao longo dos anos, procurando-se obter melhores rendimentos e um controle estereoquímico desta reação. Toshima e colaboradores² apresentaram uma metodologia para a O-glicosidação de glicais utilizando como catalisador uma argila ácida, montmorillonita K-10. O-glicosídeos 2,3-insaturados contendo o anel de tiofeno na parte aglicônica apresentaram inibição no crescimento celular de diferentes tipos de carcinomas.³ Este trabalho tem como objetivo a síntese de novos glicosídeos possuindo a anel de tiofeno como aglicona. Além disso, foram sintetizados O-glicosídeos 2,3-insaturados tendo como aglicona unidades monoterpênicas, devido à variedade de interessantes atividades biológicas apresentadas pelos terpenos.

Resultados e Discussão

Para a síntese dos O-glicosídeos 2,3-insaturados partimos do tri-O-acetil-D-glucal (**1**) e dos seguintes alcoóis: 2-(3-tienil)etanol (**2a**), (R,S)-citronelol (**2b**) e geraniol (**2c**). A reação de O-glicosidação foi realizada utilizando o método de Toshima e colaboradores.² Os glicosídeos obtidos (**3a-c**) foram hidrolisados empregando o método de Fraser-Reid,⁴ fornecendo os compostos **4a-c**, que foram oxidados com MnO₂ e as enonas **5a-c** foram obtidas (Esquema 1). Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de IV, RMN ¹H e RMN ¹³C.



Esquema 1. Síntese de O-glicosídeos 2,3-insaturados.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O catalisador utilizado funciona como um ácido de Lewis, promovendo o rearranjo alílico, com favorecimento do anômero α. Os produtos foram obtidos com bons rendimentos (Tabela 1).

Tabela 1. Rendimentos dos compostos sintetizados.

Compostos	Tiofeno			Citronelol			Geraniol		
	3a	4a	5a	3b	4b	5b	3c	4c	5c
Rendimentos (%)	86	88	61	92	86	67	94	88	71

Nos espectros de RMN ¹H observa-se a presença de um singlete largo na região de δ 4,90 ppm referente ao hidrogênio anomérico. Nos espectros de IV dos compostos **4a-c** foi observado o desaparecimento da banda em 1740 cm⁻¹ referente aos estiramentos das carbonilas dos grupos OAc do anel piranosídico, e o surgimento de uma banda forte e larga na região de 3400 cm⁻¹, referente a ligação O-H. Enquanto que os espectros de IV dos compostos **5a-c** apresentaram uma banda na região de 1662 cm⁻¹, referente ao estiramento da carbonila α,β-insaturada.

Conclusões

Foram obtidos O-glicosídeos 2,3-insaturados inéditos (**3a-c**) através da O-glicosidação de **1**. Esses compostos foram hidrolisados para dar os compostos **4a-c**, que sofreram oxidação para dar as correspondentes enonas **5a-c**.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FACEPE, pelo suporte financeiro.

¹ Ferrier, R. J. e Prasad, N. J. *J. Chem. Soc. C-Org.* **1969**, 570.

² Toshima, K.; Ishizuka, T.; Matsuo, G. e Nakata, M. *Synlett.* **1995**, 4, 306-308.

³ Rawe, S. L.; Doyle, D.; Zaric, V.; Rozas, I.; McMahon, K.; Tosin, M.; Bunz, H. M.; Murphy, E. P.; O'Boyle, K. M. e Murphy, P. V. *Carbohydrate Res.* **2006**, 341, 1370-1390.

⁴ Fraser-Reid, B.; Mclean, A. e Usherwood, E. W.; Yunker, M. *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 2877.