

Dimerização diastereosseletiva de azalactonas mediada por sais de tricloroacetato de sódio e potássio.

Danielle L. J. Pinheiro (PG)¹, Gabriel M. F. Batista (IC)¹, Leonã S. Flores (PG)¹, Charlane C. Corrêa (PQ)¹, Giovanni W. Amarante (PQ)*¹ *giovanni.amarante@ufjf.edu.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brasil

Palavras Chave: Dimerização, Azalactona, Diastereosseletividade

Abstract

Diastereoselective dimerization of azlactones mediated by potassium/sodium trichloroacetate salts is described. We showed an alternative method to prepare dimer of azlactones which consists in the use of only a solution of potassium or sodium trichloroacetate salt. The protocol was enabled to provide diastereoisomers in good to high dr and isolated yields. The relative stereochemistry was assigned as being trans by X-ray analysis.

Introdução

Kobayashi e colaboradores evidenciaram que azalactonas na presença de bases fortes possibilitava a sua dimerização¹. Esses dímeros formam como uma mistura de diastereoisômeros, porém a proporção entre eles e sua estereoquímica não foi relatada.³ Apresentamos nesse trabalho uma metodologia alternativa para preparar diferentes dímeros, determinar a proporção entre eles e a estereoquímica relativa.

Resultados e Discussão

Nossos estudos começaram com o uso da azalactona, na presença de tricloroacetato de potássio em diferentes solventes, porém apenas o uso da acetonitrila levou a formação do dímero. Diversas condições também foram variadas e o resultado mais promissor foi com o uso de 0.3 eq. do sal tricloroacetato de sódio em acetonitrila (quadro 1).

Quadro 1: Otimização da reação de dimerização

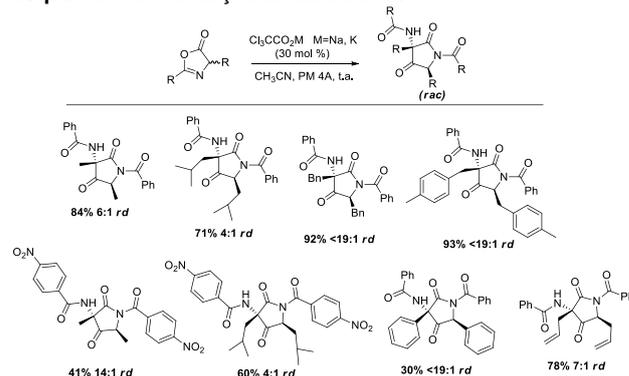
	Sal/Base	Eq.	Conversão	r.d. ^[a]
1	NaOH	0.3	10%	1:1
2	NaOH	0.8	100%	3:1
3	KTCA ^[b]	0.2	82%	4:1
4	KTCA ^[b]	0.3	94%	4:1
5	NaTCA ^[c]	0.3	100%	6:1
6	NaTCA ^[c]	0.2	94%	5:1
7	NaHCO ₃	0.3	-	-
8	LiTCA ^[d]	0.3	87%	3:1
9	Et ₃ N	0.05	-	-
10	Et ₃ N	0.3	34%	3:1

[a]: Razão diastereoisomérica, [b]: Tricloroacetato de potássio, [c]: Tricloroacetato de sódio, [d]: Tricloroacetato de lítio

O monitoramento dessa reação por RMN de ¹H e ¹³C evidencia a formação de um enolato de azalactona e adição à outra. Além disso, foi possível constatar que a diastereosseletividade é definida no ataque do enolato de azalactona à outra azalactona. Avaliamos em seguida, o escopo da metodologia utilizando diferentes

azalactonas (esquema 1). Bons rendimentos e diastereosseletividades foram encontrados para diversos dímeros.

Esquema 1: Dimerização de azalactonas



Razão diastereoisomérica (rd) medida a partir da análise do espectro de RMN de ¹H do bruto de reação.

Os diastereoisômeros foram separados por recristalização obtendo assim, cristais puros dos dímeros. Através do resultado da difração de raios-X, inferimos sua estereoquímica relativa como trans (figura 1).

Figura 1: Estrutura do dímero

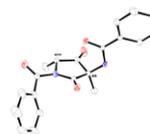


Figura Ortep da unidade assimétrica estrutura X, destacando os centros estereogênicos (C11 e C8)

Conclusões

Um método alternativo para dimerização de azalactonas em presença de 0.3 eq. dos sais de sódio ou potássio, gerando produtos com rendimentos e diastereosseletividades que variaram de moderados a altos foi apresentado. A estereoquímica foi atribuída como trans pela difração de raios-X. O monitoramento da reação por RMN de ¹H e ¹³C permitiu a racionalização de um plausível mecanismo; sendo a primeira etapa, de formação da ligação C-C, que define a estereoquímica do produto.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES, UFJF e RQ-MG.

¹ Kobayashi, S.; Bryant, L. L.; Tsukamoto, Y.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1547.

² Ewenson, A.; Cohen-Suissa, R.; Levian-Teitelbaum, D.; Selinger, Z.; Chorev, M.; Gilon, C. *Int. J. Peptide Protein Res.* **1988**, *31*, 269.