

SÍNTESIS Y REACCIONES DE DIHIDRUROS DE (-)-MENTILALQUILESTAÑO

INTRODUCCIÓN

Uno de los temas de investigación de gran interés actual por sus posibles aplicaciones en síntesis asimétrica, es la obtención de nuevos reactivos quirales que permitan realizar transformaciones estereoselectivas de sustratos orgánicos. La unión a un metal de ligandos ópticamente activos obtenidos de fuentes naturales disponibles como el (-)-mentol ha permitido sintetizar este tipo de reactivos.

Víctor Fabricio Terraza

Lic. en Química, Universidad Nacional del Sur
Departamento de Química de la UNS e INQUISUR
Dr. Julio César Podestá
Dr. Darío César Gerbino
Física, Matemática, Química y Astronomía
victor.terrazza@uns.edu.ar

OBJETIVOS

El objetivo de las investigaciones desarrolladas durante este período fue: a) optimizar la síntesis de dihidruros organoestánicos con un ligando quiral (-)-mentilo y un grupo alquilo; b) el estudio de las propiedades estructurales y físicas de los nuevos hidruros obtenidos; c) determinar la estereoselectividad de las reacciones de reducción de cetonas quirales, como la (-)-mentona, y proquirales como la acetofenona.

METODOLOGÍA

Los sustratos se sintetizaron siguiendo el Esquema 1. Fueron purificados por cromatografía en columna. Su estructura se determinó por espectroscopía FT-IR, espectrometría de Masas y de RMN (1H, 13C, 119Sn). La composición de las mezclas de epímeros se realizó por GC-MS.

RESULTADOS

Se obtuvieron 5 nuevos dihidruros de (-)-mentilalquilestaño, con ligandos de creciente volumen estérico (Me, n-Bu, i-Pr, t-Bu y neofilo). Se determinó la estructura de los nuevos organoestánicos, hidruros y precursores. Se estudió la reducción de (-)-mentona con hidruros aquirales y con los nuevos hidruros quirales 12-16 (Tabla 1). Los hidruros usados se pudieron recuperar siguiendo el Esquema 2.

CONCLUSIONES

Los protocolos desarrollados en el Esquema 1, permiten obtener los dihidruros 12-16 en buenos rendimientos (50-75%). La estabilidad de los nuevos dihidruros y la selectividad de la reducción de (-)-mentona con los hidruros 12-16 (Tabla 1) depende del volumen estérico de los ligandos alquílicos: a mayor volumen mayor estabilidad y se puede lograr la inversión de la estereoquímica de la reducción.

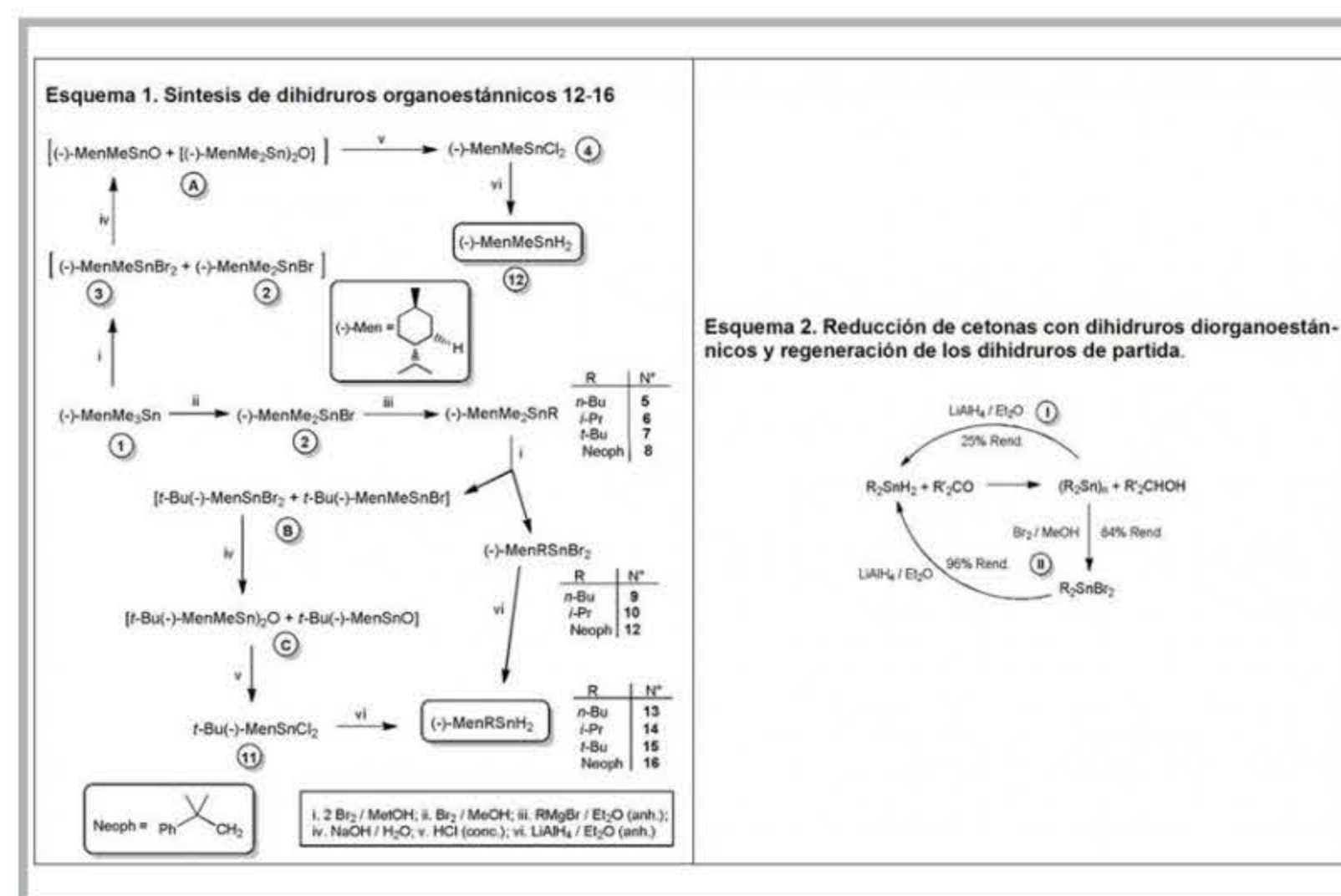


Tabla 1. Reducción de (-)-mentona con los dihidruros organoestánicos 12-16.^a

Exp. N°	Agente reductor	Solvente	Time (h) ^b	18 (%)	19 (%)	Rendimiento total (%) ^c	Otras señales ^d	e.d. ^e (%)
1	LiAlH ₄	Ether	0.75	68	27	100	8.10 min (5%)	41
2	Ph ₂ SnH ₂ ^f	Ether	14 ^g	48	52	100	—	4
3	Bu ₂ SnH ₂	Ether	6	65	31	100	8.10 min (4%)	44
4	12	Sin solv.	3	58	39	100	8.10 min (3%)	40
5	12	Ether	14	62	27	89	17 (11%)	35
6	12	MeOH	3	65	31	100	8.10 min (4%)	34
7	13	none	1.5	39	52*	96	17 (3%), 6.79 min, (0.5%); 8.12 min (5%).	13
8	13	Ether	14	59	38	100	8.12 (3%)	21
9	13	MeOH	3	36	58*	98	17 (2%); 8.12 (4%)	22
10	14	none	14	29	58*	92	17 (8%); 8.12 min (5%).	29
12	14	Ether	14	34	62*	100	8.11 min (4%)	30
13	14	MeOH	3	32	64*	100	8.11 min (4%)	34
14	15	none	14	38	39*	77	17 (23%)	1
15	15	Ether	14	59	34	100	8.11 min (7%)	28
16	15	MeOH	3	56	26	87	17 (13%); 8.11 min (5%).	40
17	16	none	36	48	49*	100	8.11 min (3%)	8
18	16	Ether	70	40	56*	96	17 (4%)	16
19	16	MeOH	14	23	29*	52	17 (48%)	6

^a Rendimientos a través del análisis por GC-MS; tiempos de retención (T.R.) de la cetona usada: (-)-mentona (17) = 6.505 min (95%) e (-)-isomentona, T.R. = 6.791 (5%); (-)-mentol (18) = 8.208 min, and (+)-isomentol (19) = 7.799 min; también una impureza con T.R. = 8.10 que podría ser (-)-neomentol. ^b Hasta desaturación de la banda ν_{C=O} en IR. ^c Rendimiento total de los productos de reducción. ^d Otros picos en los cromatogramas: T.R. en minutos y rendimiento (%). e.d. = composición descomponida. ^e e.d. = exceso diastereomérico. 18 - 19 (o 19 - 18). ^f Ver ref. 4. ^g Mezclas en las cuales el diastereoisómero termodinámicamente menos estable 19 predomina.