

Síntesis ecosostenible de 3-nitro-2H-cromenos derivados de carbohidratos

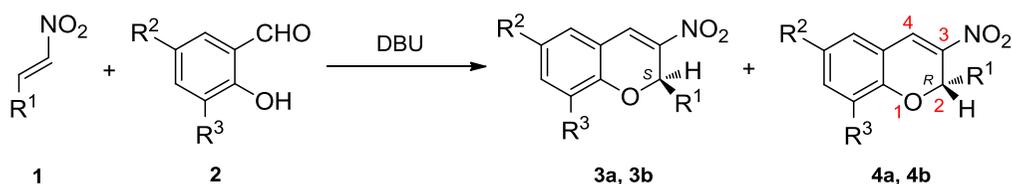
J. Albarrán, M. V. Gil, V. Luque-Agudo, E. Román, J. A. Serrano

IACYS-Unidad de Química Verde y Desarrollo Sostenible, Dpto. de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, España, jalbve@gmail.com

El esqueleto de 2H-cromeno está presente en una gran variedad de compuestos de alto interés. Así, entre las características de éstos, cabe destacar su comportamiento fotofísico así como su empleo en la síntesis de moléculas biológicamente activas con propiedades antioxidantes, antivirales, antifúngicas y antiinflamatorias [1]. Sin embargo, a pesar del amplio rango de aplicaciones posibles, existen pocos ejemplos descritos de 3-nitro-2H-cromenos con restos de carbohidratos unidos a este sistema heterobíciclico [2].

En esta Comunicación se describen las reacciones de adición de Michael asimétricas entre las nitroolefinas derivadas de carbohidratos **1a** o **1b** y los salicilaldehídos **2c-i**. Estos procesos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, sin disolvente, bajo agitación magnética y catalizados por DBU. Los tiempos de reacción oscilaron entre 45 minutos y 8 horas y los productos fueron recristalizados de metanol, con rendimientos comprendidos entre 37 y 75%. La configuración relativa 2,3-*eritro*, se ha asignado de forma inequívoca, mediante difracción de rayos X de monocristal para **4a** ($R^2=H$, $R^3=H$). Dada la gran similitud espectroscópica que se observa entre éste y el resto de compuestos **3a-4a**, se asigna, en estos casos tentativamente, la misma configuración relativa.

En estos procesos se propone el ataque nucleofílico del átomo de oxígeno sobre la cara menos impedida estéricamente de las nitroolefinas (C1-*si* para **1a** y C1-*re* para **1b**) en sus conformaciones más estables.



a) D-galacto-(CHOAc)₄-CH₂OAc
b) D-mano-(CHOAc)₄-CH₂OAc

c) R² = H, R³ = H

e) R² = Cl, R³ = H

g) R² = I, R³ = H

i) R² = H, R³ = F

d) R² = OMe, R³ = H

f) R² = Br, R³ = H

h) R² = NO₂, R³ = H

Las reacciones presentaron mayor selectividad en el caso de la nitroolefina **1a**, excepto en la reacción con el salicilaldehído **2i**, donde ésta se invierte. Para las reacciones con la nitroolefina **1b**, la selectividad observada fue menor en la mayoría de casos.

Referencias

- [1] Roy, R., Rakshit, S., Bhowmik, T., Khan, S., Ghatak, A., & Bhar, S. (2014). Substituted 3-E-Styryl-2H-thiochromenes: Synthesis, Photophysical Studies, Anticancer Activity, and Exploration to Tricyclic Benzopyran Skeleton. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(14), 6603-6614.
- [2] a) Tronchet, J. M., Zerelli, S., & Bernardinelli, G. (1999). 2-Glycosylchromene derivatives. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 18(3), 343-359. b) Soengas, R. G., Rodríguez-Solla, H., Silva, A. M., Llavona, R., & Paz, F. A. A. (2013). Synthesis of Enantiopure 2-C-Glycosyl-3-nitrochromenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(24), 12831-12836.