# Estudos visando à síntese da 5-monobromocavernicolina.

**Luiz Antonio F. de Godoy Jr. (PG); Ronaldo Aloise Pilli (PQ)***

*** pilli@iqm.unicamp.br**

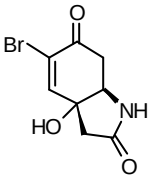
*Instituto de Química, Unicamp Cx.Postal 6154 13083-970 Campinas, SP*

Palavras Chave: *5-monobromocavernicolina, Aplysina fulva, Aplysina cavernicola.*

## Introdução

A 5-monobromocavernicolina (**1**), isolada pela primeira vez em 1984 da esponja marinha *Aplysina cavernicola*[1], foi recentemente obtida por Berlinck e colaboradores[2] da esponja marinha *Aplysina fulva*. Sua estrutura foi proposta com base em dados espectroscópicos, não tendo sido descrita até o momento nenhuma síntese na literatura.

Estudos biológicos mostraram que **1** apresenta atividade bactericida[1], despertando assim nosso interesse na confirmação de sua configuração relativa através de sua síntese.

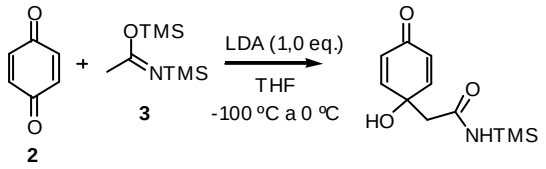



**(+/-)-1**

**Figura 1:** Estrutura proposta da 5-monobromocavernicolina (**1**).

## Resultados e Discussão

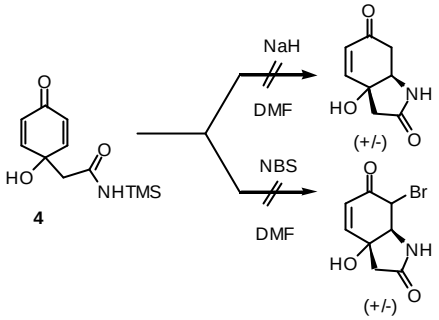
A primeira etapa da síntese consiste em uma reação de adição do tipo 1,2 do enolato de lítio de BSA (**3**) à 1,4-benzoquinona (**2**). O produto **4** foi obtido em 28 % de rendimento, e teve sua estrutura confirmada por espectroscopia de infravermelho, RMN-$^{1}$H (singleto em 2,58 ppm integrando para 2H) e RMN-$^{13}$C.




**2** **3** **4** (28 %)

**Esquema 1:** Reação de adição do enolato de lítio de BSA (**3**) à quinona **2.**

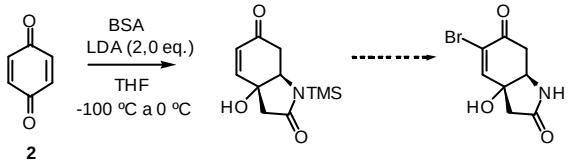
Tentativas de reação de Michael intramolecular na presença de NaH e de halolactamização na presença de *N*-bromosuccinimida foram realizadas sem sucesso no composto **4**.




**4**

**Esquema 2:** Tentativas de lactamização da amida **4**.

Conseguiu-se obter a lactama bicíclica **5**, embora em baixo rendimento (12 %), diretamante a partir de **2** através de uma reação de adição intramolecular de Michael *one-pot* com a reação de adição do enolato de lítio de BSA (**3**) à quinona **2**, utilizando-se para isso 2 equivalentes de LDA. O produto **5** teve sua estrutura confirmada por espectroscopia no infravermelho, RMN-$^{1}$H e RMN-$^{13}$C.




**2** **(+/-)-5** (12 %) **(+/-)-1**

**Esquema 3:** Obtenção da lactama **5**.

## Conclusões

Obteve-se o composto **4** em 28 % de rendimento, através de uma reação de adição do enolato de lítio de BSA (**3**) à quinona **2**. Após tentativas de lactamização da amida **4** realizadas sem sucesso, conseguiu-se obter a lactama bicíclica **(+/-)-5**, através de uma reação *tandem* realizada a partir da 1,4-benzoquinona (**2**).

Estudos estão em andamento visando a obtenção de **(+/-)-1**, a partir de **(+/-)-5**, através de uma reação de bromação/desidrobromação

## Agradecimentos

FAPESP

---

[1] Guerriero, A.; D'Ambrosio, M.; Traldi, P.; Pietra, F. *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 425.

[2] Berlinck, R. G. S. comunicação pessoal.