

OBTENÇÃO DE ARILAMINO-1,4-NAFTOQUINONAS CONTENDO O GRUPO FERROCENILA

¹Acácio I. Francisco (IC); ¹Gleiciani de Queirós Silveira (IC); ¹Maria D. Vargas(PQ);

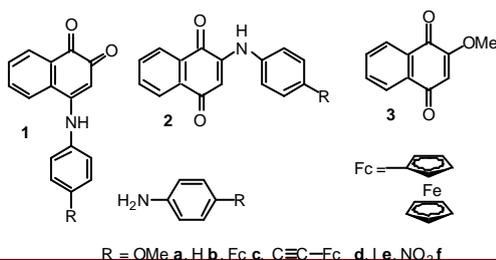
²Angelo C. Pinto(PQ); Celso A. Camara email: acacioivo@yahoo.com.br

¹Instituto de Química -UFF, Niterói-RJ; ²Instituto de Química- UFRJ Rio de Janeiro-RJ; ³LTF-UFPB, João Pessoa-PB

Palavras Chave: arilamino naftoquinonas, ferroceno

Introdução

São raros os casos de incorporação do grupo ferrocenil (Fc) em quinonas, embora naftoquinonas naturais apresentem uma variedade de atividades biológicas.¹ Relatamos a obtenção de [4-R-fenil-amino]1,2-naftalenodionas contendo os grupos Fc, OMe, NO₂ e Fc **1** as quais exibem atividade contra células do carcinoma de Ehrlich.² Seus isômeros [2-R-fenil-amino]-1,4-naftalenodionas (R?Fc) **2** têm sido obtidos a partir de rotas pouco seletivas e laboriosas.³ Embora a substituição do grupo OMe na metoxilausona **2** por amina primária alifática, em condições brandas, resulte na formação das aminas correspondentes em bons rendimentos, reações com arilaminas, mesmo sob aquecimento, ocorrem com baixa conversão e baixos rendimentos.⁴ Descreve-se a seguir a síntese de 2-arilamino-1,4-naftoquinonas, duas das quais contendo o grupo Fc, a partir de **2** e das arilaminas, catalisada por MgCl₂/ácido 4-toluenosulfônico e obtidas em bons rendimentos.



Resultados e Discussão

As reações de **3** com a anilina **a** foram investigadas em MeOH sob refluxo, **3**(30mmol/L):**a** = 1:1,1, por 5h, resultando em baixos rendimento e conversão (Tabela, entrada 1). O aumento da temperatura da reação (tubo selado, 80°C) e o uso de 0,2 equiv. de MgCl₂ (**cat1**)/0,2 equiv. de ácido 4-toluenosulfônico (**cat2**) levaram a valores mais altos de rendimento e conversão (entrada 5), entretanto separadamente **cat1** e **cat2** não se mostraram muito eficientes (entradas 3 e 4). Bons resultados foram atingidos ao se aumentar a razão **3:a** para 1:1,5 (entrada 6). As conversões aproximadas foram obtidas a partir dos espectros de RMN de ¹H das misturas. Propõe-se que **cat1** e **cat2** atuem conjuntamente, através da complexação do Mg²⁺ pelos oxigênios das posições 1

e 2 da metoxilausona **3**, e da protonação da carbonila da posição 1 pelo ácido 4-toluenosulfônico, tornando a posição 2 mais susceptível ao ataque Nu: das arilaminas.

As arilaminas **c**² e **d**⁵ foram sintetizadas como descrito previamente. As reações de **3** com as anilinas **b-f** foram realizadas nas condições descritas na entrada 6, e os tempos de reação dependeram da nucleofilicidade das arilaminas (R = OMe, Fc e C≡CFc = 3,5h; H, I, = 4h e NO₂ = 4,5h).

Tabela. Reações de **3** com **a**, em diferentes condições.

	3:a	Temp./°C,	Cat.	Conv./%	Rend./%
1	1:1,1	64	-	50	40
2	1:1,1	80	-	60	40
3	1:1,1	80	cat1	60	50
4	1:1,1	80	cat2	60	50
5	1:1,1	80	cat1/2	80	60
6	1:1,5	80	cat1/2	100	95

Tempo = 5h. cat1= MgCl₂; cat 2 = ácido 4-toluenosulfônico

Após evaporação do solvente, os resíduos foram dissolvidos em CH₂Cl₂ e o excesso da arilamina, extraído com HCl 5%. Os produtos **2a** (95%), **2b** (90%), **2e** (85%) e **2f** (75%) foram identificados por pf e uv-vis,³ e as novas arilaminas, **2c** (85%) e **2d** (80%), por dados analíticos e espectroscópicos.

Conclusões

As [2-R-fenil-amino]-1,4-naftalenodionas foram obtidas em bons rendimentos a partir de **3** e das arilaminas, na presença dos catalisadores MgCl₂ e ácido 4-tolueno-sulfônico; esta rota constitui-se numa alternativa conveniente às sínteses descritas a partir de 1,4-naftalenodiona/arilamina/CeCl₃.7H₂O ou a partir de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona/arilamina em piridina sob refluxo, e permite a obtenção de compostos contendo o grupo Fc.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PRONEX CNPq-FAPERJ e ao PIBIC-CNPq pelo apoio.

¹ M. O. F. Goulart *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 507, 275.

² A. I. Francisco *et al.*, 28^ª Reunião Anual da SBQ, **2005**, QI-040.

³ M. Aguilar-Martinez *et al.* *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3684. N. L. Agarwal, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 5139.

⁴ C. A. Câmara *et al*, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 6569.

⁵ J. C. Torres *et al*, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 4487.