

## Trinitrato de Tálcio na Ciclofuncionalização do Lapachol

Pablo P. de Souza (PG), Letícia L. D. M. Ferreira (IC), Lia A. Pinto (IC), Janaina G. de Jesus (IC), Carlos Magno R. Ribeiro (PQ)\*.

Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Depto de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

e-mail: gqocmrr@vm.uff.br

Palavras Chave: Lapachol, ciclofuncionalização, TTA e TTN

### Introdução

Diversos são os métodos em síntese orgânica para a obtenção de heterocíclis, como por exemplo, as reações de ciclofuncionalização em substratos acíclicos insaturados que possuem nucleófilos internos em sua estrutura<sup>1</sup>. Dentre os diversos reagentes eletrofílicos utilizados para esse tipo de reação, podemos citar o triacetato (TTA) e o trinitrato de tálcio (TTN)<sup>2</sup>. O Lapachol (**1**) e seus derivados, como por exemplo a *a*-xiloidona (**2**), são naftoquinonas e apresentam diversas atividades biológicas importantes. Estas substâncias podem ser extraídas, por exemplo, da família Bignoniaceae, particularmente no gênero *Tabebuia*<sup>3</sup>. Devido ao nosso interesse na aplicação de sais de tálcio III em síntese de produtos naturais<sup>2</sup> resolvemos inicialmente estudar a reação de ciclofuncionalização do Lapachol (**1**) com TTA<sup>4</sup>. Visando complementar o trabalho anteriormente realizado, descrevemos neste momento os resultados observados na mesma reação, porém com TTN.

### Resultados e Discussão

A reação de ciclofuncionalização foi efetuada reagindo-se 1 mmol de Lapachol com 1,2 mmol de Trinitrato de Tálcio (TTN) em 10 mL de diferentes solventes, tais como: metanol, anidrido acético: água (1:1), ácido acético e diclorometano (Figura 1).

A reação de **1** com TTN apresentou melhor resultado quando se utilizou metanol como solvente (entrada 1), onde a *a*-xiloidona (**2**) foi isolada em 75% de rendimento. Ao utilizar Ac<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O (1:1), AcOH e diclorometano como solventes de reação, houve a formação de uma complexa mistura de produtos, porém a *a*-xiloidona pôde ser isolada em rendimentos moderados (40 a 20% de rendimento, entradas 2, 3 e 4). Outros três solventes também foram usados neste estudo: anidrido acético, uma mistura de metanol:água (1:1) e ácido acético:água (1:1), porém nestes casos houve a formação de mistura complexa de produtos de difícil purificação.

Segundo o mecanismo geral<sup>2</sup> proposto para este tipo de reação com sais de tálcio III, produtos de eliminação e/ou substituição podem ser obtidos. Nas reações de **1** com TTN observou-se o favorecimento da obtenção do produto de eliminação (formação de

**2**) ao empregar um solvente polar e menos nucleofílico, como esperado. Os dados de I.V., RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de **2** estão de acordo com a literatura.

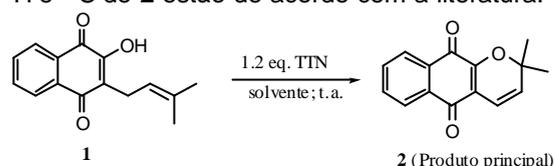


Figura 1.

Figura 1. Reação de **1** com TTN.

Tabela 1. Resultados da reação de **1** com TTN.

Entrada	Solvente	Tempo reacional	<b>2</b> (%)
1	MeOH	18h	75
2	Ac <sub>2</sub> O:H <sub>2</sub> O (1:1)	40 min.	40
3	AcOH	48 min.	34
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40 min.	20

### Conclusões

As reações de ciclofuncionalização do Lapachol (**1**) com TTN, mostradas neste trabalho, apresentaram resultados similares ao obtido com TTA<sup>4</sup>, no qual a *a*-xiloidona (**2**) também foi isolada como produto principal. No momento estamos avaliando a possibilidade do direcionamento da reação no sentido da obtenção de outros derivados do Lapachol (**1**).

### Agradecimentos

FAPERJ, CAPES

<sup>1</sup> C. P. A. Bartlett in "Asymmetric Synthesis", ED.: J. D. Morrison, Academic Press, New York, Vol. 3 (1984); G. Cardillo e M. Orema; *Tetrahedron*, **1990**, 36, 3.

<sup>2</sup> (a) Ferraz, H. M. C.; Ribeiro, C. M. R.; Grazini, M. V. A. *Tetrahedron Lett* **1994**, 35, 1497-1500. (b) Ferraz, H. M. C.; Grazini, M. V. A.; Ribeiro, C. M. R. *J. Org. Chem* **2000**, 2606-2607.

<sup>3</sup> Silva, M.N.; Ferreira V. F.; Souza, M.C.B.V., *Química Nova*, **2003**, 26, 1-10.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>4</sup> Souza, P. P.; Ribeiro, C. M. R., 27<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Resumo QO 127 (2004).