

Reações de substituição nucleofílica no aduto cloranil-ciclopentadieno.

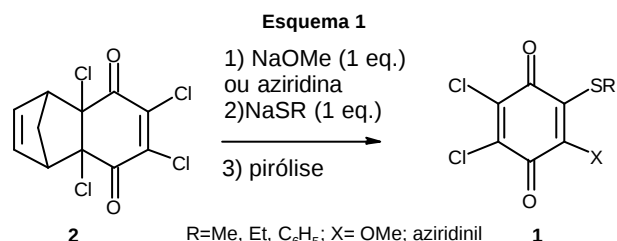
Amauri P. Santos (PG), Guilherme L. Batista (IC), José E. P. Cardoso F.^o, Liliana Marzorati (PQ), Blanka Wladislaw (PQ), Claudio Di Vitta* (PQ) "mail: cldvitta@iq.usp.br"

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05641 900, São Paulo, SP

Palavras Chave: cloranil-ciclopentadieno, benzoquinona, configuração *trans*

Introdução

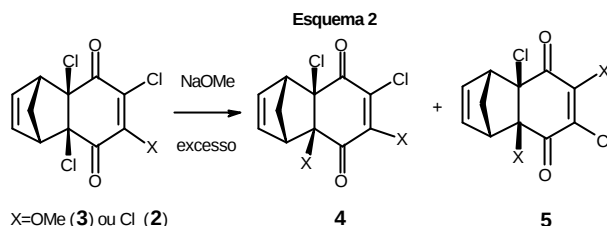
Compostos quinoídicos estão amplamente distribuídos na natureza, pois desempenham papéis vitais em muitas funções celulares.¹ Diversos fármacos, usados como quimioterápicos, também possuem núcleos quinoídicos em suas estruturas.² No passado produzimos as quinonas **1**, potencialmente bioativas, pela sequência mostrada no Esquema 1, na qual se explorou a substituição nucleofílica dos átomos de cloro ligados ao sistema enodiônico. Neste trabalho, com vistas à obtenção de novas quinonas, procuramos conhecer melhor o modo de ação de nucleófilos oxigenados na substituição dos átomos de cloro localizados nos carbonos das



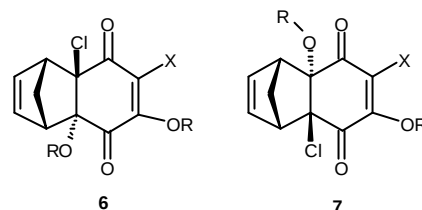
junções dos anéis do aduto **2**.

Resultados e Discussão

Tratando-se o aduto **2** com excesso de metóxido de sódio, em metanol, ocorreu formação de uma mistura de produtos dimetoxilados. A mesma mistura foi obtida ao se tratar o aduto mono-metoxilado³ **3** com excesso de metóxido de sódio. Após análise dos espectros de ¹H e ¹³C RMN dos produtos isolados, as estruturas **4** (X=OMe) e **5** (X=OMe) foram inicialmente propostas para estes (Esquema 2). O produto minoritário da reação acima mostrou-se idêntico ao aduto de Diels-Alder 2,5-dicloro-3,6-dimetóxi-1,4-benzoquinona-ciclopentadieno,⁴ podendo-se, portanto, a ele atribuir inequivocamente a estrutura **5** (X=OMe). Já o produto principal, na forma de óleo, não apresentou as características espectroscópicas do aduto **4** (X=OMe; preparado pela Diels-Alder entre 2,6-dicloro-3,5-dimetóxi-1,4-benzoquinona e ciclopentadieno⁴). Assim, propomos, para o produto principal, a estrutura **6** (X=Cl; R=Me) ou **7** (X=Cl; R=Me), que apresentam os anéis unidos de forma *trans*. Ressalta-se que, fazendo-se agir NaOEt como 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química



nucleófilo, sobre o aduto **2**, resultados análogos foram obtidos, i.e., formou-se uma mistura dos adutos dietoxilados **5** (X=OEt) e **6** (X=Cl; R=Et) ou **7** (X=Cl; R=Et). Além disto, a existência do átomo de cloro ligado ao sistema enodiônico de **6** (X=Cl; R=Me) ou **7** (X=Cl; R=Me) foi provada pelo tratamento de um destes adutos com NaSMe, o que conduziu a **6** (X=SMe; R=Me) ou **7** (X=SMe; R=Me).



Experimentos para a obtenção de derivados cristalinos halogenados ou sulfurados, análogos a **6** ou **7**, estão em andamento, o que permitirá a determinação inequívoca da estrutura por raios-X.

Conclusões

A substituição de átomos de cloro, na junção dos anéis de **2** ou **3**, leva, prioritariamente, a adutos de configuração *trans* na junção dos anéis.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ Thompson, R.H. *Naturally Occurring Quinones*, 2nd ed, Academic: New York, **1971**; Rich, P.R. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 74, 3183.

² Morton, R.A. *Biochemistry of Quinones*, Academic: New York, **1965**; Di Marco, A. *Cancer Medicine*, Holland, J.F.; Frei, E., Eds.; Lea & Febiger: Philadelphia, **1982**; p 872.; Janáky, T.; Juhász, A.; Bajusz, S.; Csérnus, V.; Srkalovic, G.; Bokser, L.; Milovanovic, S.;

Redding, T.W.; Rékasi, Z.; Nagy, A. e Schally, V. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 972.

³ Di Vitta, C.; Marzorati, L. e Wladislaw, B. *Synthetic Commun.* **2000**, 30, 3413.

⁴ Mehta, G.; Srikrishna, A.; Reedy, A. V. e Nair, M. S. *Tetrahedron* **1981**, 25, 4543.