

Reação fotoquímica entre dioxeno e beta-lapachona: a formação de um novo aldeído derivado desta o-quinona.

Bauer de O. Bernardes (PG)*, Aurélio B. B. Ferreira, Andrea R. da Silva. (PQ) (aureliobf@uol.com.br)

Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 23851-970.

Palavras Chave: beta-lapachona, fotoquímica, dioxeno..

Introdução

A β-lapachona (β-lap) é uma o-naftoquinona natural, que pode ser encontrada na família das bignoneáceas. Investigações em relação a esta quinona, têm se tornado cada vez mais importantes, principalmente pelas diversas propriedades farmacológicas, tais como tripanomicida¹, virucida, anti-tumoral, entre outras².

Nosso grupo³ vem estudando reações de cicloadições fotoquímicas com a β-lapachona e olefinas derivadas do estilbeno (p,p'-dimetoxi- e dinitro-, etc.), contudo não observamos por CG-EM qualquer sinal de produto formado, exceto com o próprio estilbeno, tendo apenas 1% de rendimento. Entretanto, quando usamos a 2,3-difenil-tetraidro-1,4-dioxina (DFDX) obteve-se o aduto de Schönberg (cicloadição [4+2], não-concertada), com rendimento de 96%, porém nenhuma oxetana (cicloadição [2+2] conhecida como reação de Paterno-Büchi).

Resultados e Discussão

Para compreender melhor a reatividade das olefinas sintetizamos, e testamos o 1,4-dihidro-dioxeno sem as fenilas, dessa forma temos uma olefina rica em elétrons pela ressonância de ambos os oxigênios e sem hidrogênios alílicos que pudessem ser abstraídos pela quinona excitada. O dioxeno, foi preparado através da reação de cloração do 1,4-dioxano, seguido de desalogenação, de uma parte do produto formado, com magnésio e iodo em éter seco.

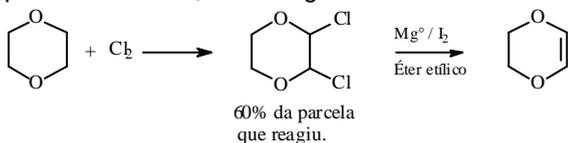


Figura 1. Preparação do dioxeno.

Pela quantidade de dioxeno pudemos reagir apenas 30 mg de blap, que foi dissolvida em benzeno e deaerada com nitrogênio AP. A irradiação foi feita com lâmpada de 150 W, durante 3 dias. Após o tempo de reação, fez-se a evaporação do solvente, em seguida extração com diclorometano e por fim a purificação através da cromatografia em placa preparativa, tendo como eluente hexano:acetato de

etila (9:1). Obtendo-se um rendimento de 50 % (16 mg)

O produto (2) foi analisado por CG-EM, espectroscopia de infravermelho, RMN ¹H e ¹³C, e de técnicas de NOE. Após a elucidação encontramos um inédito aldeído (figura 2).

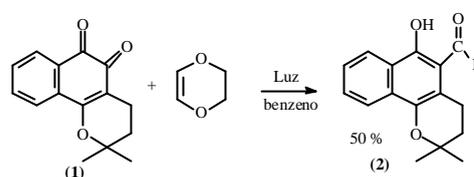


Figura 2. β-lap com dioxeno.

Curiosamente o grupamento formila estava na posição 5 (menos reativa) da β-lap, algo parecido havia ocorrido na reação com diazometano, mas neste caso, obteve-se ainda um outro produto isômero, onde o grupo formila havia entrado na posição 6, carbonila mais reativa em diversos tipos de reações. Este último também foi obtido através da reação da β-lap com ilídeo (wittig) (ver figura 3).

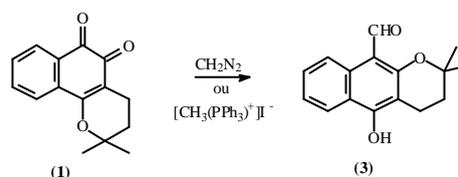


Figura 3: β-lap com diazometano, e com ilídeo.

Conclusões

Um novo aldeído (2) derivado da β-lap foi obtido, através de reação fotoquímica, com rendimento de 50%. E sua estrutura elucidada através de técnicas espectroscópicas.

Agradecimentos

À Capes e ao CNPq.

¹ Malta, V.R.S. D. et al, *Journal. of Molecular Structure*, **2003**, 634,

271.

² Gupta, D. et al – *Exp. Hematol.*, **2002**, 30, 711-20.

³ Bernardes, BO e Ferreira, ABB – 25ª RASBQ, QO-065, **2002**.