

Uma expedita rota à dimerização de quinonas a binaftol

Cleverson N. Pinto (PG)¹, Eufrânio N. da Silva Jr (PG)², Francisco de Assis S. Lopes (IC)¹, Maria do Carmo F. R. Pinto (TC)¹, Raphael S. F. Silva (PG)¹, Tiago T. Guimarães (PG)¹ e Antonio V. Pinto (PQ)^{1*}
ventura@nppn.ufrj.br

¹Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, CCS, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP:21944-971, Rio de Janeiro, RJ;

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, C.P. 4478, 70910-970, Brasília, DF.

Palavras Chave: binaftol, quinonas.

Introdução

A β -lapachona (**2**), é uma quinona natural encontrada como constituinte minoritário durante o isolamento de outras naftoquinonas¹ do cerne das árvores de ipês, *Tabebuia sp.* Esta *orto*-pirano-naftoquinona mostra diversificada ação farmacológica, e vem sendo utilizada como matéria prima precursora de heterociclos por funcionalização química, alguns ativos contra o *Trypanosoma cruzi*.² De conveniente, a quinona (**2**) pode ser preparada a partir do lapachol (**1**), quinona abundante da flora brasileira (serragem de ipê-roxo), por reação ácida.

Resultados e Discussão

Tradicionalmente, a ciclização de (**1**) em (**2**) é feita com H₂SO₄, quantitativo. Devido a uma inconveniente falta deste ácido em nosso almoxarifado, tentativamente fez-se uso de ácido iodídrico/AcOH, na tentativa oportuna de contorno reacional à 1. Feita a reação, surpreendente foi o resultado, cujo produto foi um binaftol (**3**) em ótimo rendimento, e não a esperada quinona (**2**), Figura 1. Investigando, chegou-se também a conclusão que isoladamente tanto (**1**) quanto (**2**) produzem (**3**), PF= 125°C, nesta nova condição expedita.

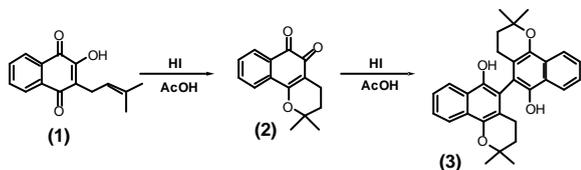


Figura 1. Vias reacionais para a síntese de **3**.

O espectro de massa por impacto eletrônico (70 eV) do composto obtido apresentou alto íon molecular m/z 454 (100%) e m/z 227 (15%), indicativo de um processo de dimerização. O espectro de I.V. mostra absorção de hidroxila em 3.482 cm⁻¹, e ausência de estiramento de C=O.

O espectro de RMN de ¹H apresenta um padrão pari passo ao da β -lapachona (**2**), e um deslocamento em δ 5.0 ppm. que troca com D₂O referendando a presença de hidroxila. O ultravioleta é característico

de naftóis. A análise apurada de todos os dados espectroscópicos é coerente com a estrutura representada por (**3**).

Uma proposta mecanística é apresentada na Figura 2 para a formação do binaftol **3**, via etapas intermediárias radiculares. Presumivelmente, deve ocorrer ataque às carbonilas da β -lapachona (**2**) pelo íon I, seguido de eliminação, formação de radical e acoplamento, levando ao dímero (**3**), como indicado.

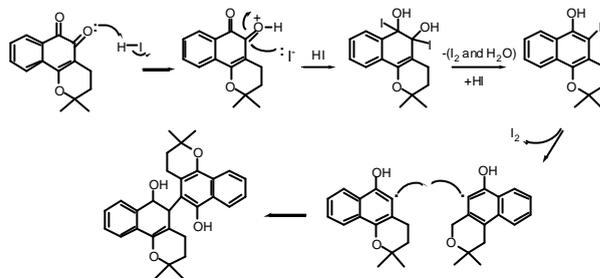


Figura 2. Hipótese mecanística à formação do binaftol (**3**).

Conclusões

Um novo binaftol foi obtido à partir do lapachol (**1**) e β -lapachona (**2**) com rendimento de 98%. Ao nosso conhecimento, esta reação apresenta-se como uma via inédita promissora de formação de estruturas biariladas, substâncias de ampla utilizações muito citadas na literatura, com diferentes aplicações.³⁻⁷

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, UFRJ e UnB

¹ Dyaz, F. *et al. J. Nat. Prod.* **1996**, 59, 423

² Dubin, M. *et al. Medicina.* **2001**, 61, 343

³ Takeya, T. *et al. Tetrahedron* **2004**, 60, 6295

⁴ Angelovski, G *et al. Tetrahedron* **2003**, 59, 8265

⁵ Liu, Q-Z *et al. J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7921

⁶ Ishii, A. *et al. J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1597

⁷ Temma, T. *et al. Tetrahedron* **2006**, 62, 8559