

Estudo da Reação entre Lapachol e Oxone[®]: Stenocarpoquinona-B.

Pablo Pinto de Souza (PG), Carlos Magno Rocha Ribeiro* (PQ)

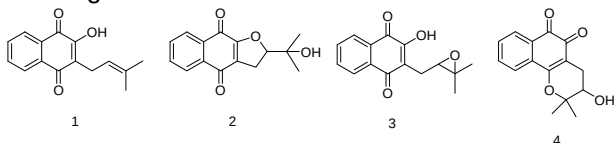
Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Departamento de Química Orgânica, IQ/UFF.

gqocmrr@vm.uff.br

Palavras Chave: naftoquinona, lapachol, oxone, stenocarpoquinona-B.

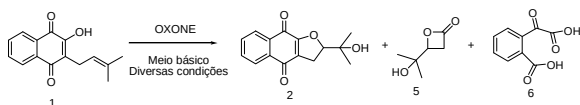
Introdução

O lapachol **1** e seus derivados cíclicos, como a stenocarpoquinona-B **2**, são naftoquinonas naturais que apresentam diversas atividades biológicas importantes¹, e são extraídas de plantas do gênero *Tabebuia*². Diversas condições reacionais tem sido relatadas na literatura para promover a obtenção do epóxido **3** com AMCPB mas sempre com a utilização de meio ácido³. Nestes casos, não se observa o isolamento de **3**, mas sim a formação de uma mistura de produtos, tendo **4** como o principal. Devido ao nosso interesse no estudo da utilização de **1** na síntese de produtos naturais⁴, assim como, nas reações de obtenção/abertura do epóxido **3**⁴, resolvemos nesse trabalho, complementar esse tipo de reação, descrevendo a utilização de Oxone[®] como agente oxidante.



Resultados e Discussão

Dando continuidade ao trabalho iniciado pelo nosso grupo de pesquisa, que visa a preparação do epóxido **3**, realizamos diversas reações entre lapachol **1** e oxone[®] (Tabela 1). Nessas reações houve a formação de uma mistura de **2**, e/ou **5** e **6**. A adição simultânea dos reagentes a 0°C ou t.a. levou a recuperação de **1** (entradas 1-3). Stenocarpoquinona-B **2** foi obtida em 40% de rendimento, na reação do sal de sódio de **1** com solução aquosa de Oxone[®]/acetona (entrada 5). Entretanto, sem tempo de formar o sal de **1** o rendimento de **2** é menor (entrada 4). Interessantemente, os produtos **5** e **6** podem ser preparados pela clivagem do lapachol **1** quando é utilizado excesso de Oxone[®], aumento de bicarbonato de sódio e/ou temperatura (entrada 10).



Conclusões

É descrito na literatura que a reação entre **1** e AMCPB em meio ácido leva a formação preferencial

de **4**, por outro lado, recentemente, descrevemos que o análogo β -naftoquinônico de **2** pode ser preparado preferencialmente pela reação entre **1** e AMCPB em meio básico. As reações descritas nesse trabalho complementam nossos estudos da reação entre lapachol **1** e agentes oxidantes, na tentativa de preparação do epóxido **3**. Nessas reações não foi possível o isolamento de **3**, mas sim a preparação preferencial da stenocarpoquinona **2**, ou **5** e **6**.

Tabela 1. Reações entre lapachol **1** e Oxone[®].

Entrada	Temperatura(°C)/ Tempo reacional	Proporção 1:NaHCO ₃ :oxone	Rendimento(%) 2 ; 5 ; 6
1 ^a	0°C / 40 min	1: 5: 2,6	- ; - ; -
2 ^a	0°C→t.a / 45 min	1: 5: 2,6	- ; - ; -
3 ^a	0°C→t.a / 5 dias	1: 5: 2,6	- ; - ; -
4	0°C→t.a / 7 h	1: 5: 2,6	20 ; 20 ; ^b
5	0°C→t.a / 7 h	1: 5: 2,6	40 ; 5 ; ^b
6	0°C→t.a / 5 h	1: 5: 5,2	20 ; 10 ; 10
7	0°C→t.a / 5 h	1: 5: 7,1	traços; 35; 35
8	t.a / 7h	1: 5: 1,5	^c
9	t.a / 7h	1: 5: 5,2	^c
10	t.a / 7h	1: 9,4: 5,2	- ; 50; 40

^a 1 recuperado; ^b não isolado; ^c mistura complexa de produtos.

Agradecimentos

FAPERJ

¹ Itogawa, M.; Ito, C.; Tan, H.T.-W.; Okuda, M.; Tokuda, H.; Nishino, H.; Furukawa, H. *Cancer Lett.* **2001**, 174, 135.

² Beaudry, C. M.; Malerich, J. P.; Trauner, D. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4757.

³ Sun, J. S.; Geiser, A. H.; Frydman, B., *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 8221.

⁴(a) Souza, P.P.; Ribeiro, C.M.R., 27^a Reunião Anual da SBQ, Resumo QO 127 (2004). (b) Souza, P.P.; Ferreira, L.L.D.M.; Pinto, L.A., Jesus, J.G.; Ribeiro, C.M.R., 29^a Reunião Anual da SBQ, Resumo QO 086 (2006). (c) Souza, P.P.; Ferreira, L.L.D.M.; Pereira, S.L., Ribeiro, C.M.R.; 30^a Reunião Anual da SBQ, Resumo QO 057 (2007). (d) Souza, P.P.; Ferreira, L.L.D.M.; Pinto, L.A., Jesus, J.G.; Almeida, L.S.; Ribeiro, C.M.R. *Quim. Nova* **2008**, 31(4) 759.