

Fig. 4. Curvas de potencial da molécula  $H_2^+$  no intervalo  $10^8 G \leq B \leq 10^{10} G$ .

do átomo de H em campos magnéticos muito fortes:

$$1s' = \beta^{3/2} R_{10}(\beta, r) Y_{00}(\theta, \phi) \quad (6)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro variacional escolhido para que minimize  $E_H$  na presença de  $B$ . A função (5) é essencialmente uma C.L.O.A. com os orbitais atômicos contraídos pelo campo  $B$ . A Figura 4 mostra as curvas de  $E_{H_2^+}(R)$  neste segundo caso. A contração em  $R_e$  é observada, mas as frequências de vibração caem na faixa do visível e do U.V. vizinho (Figura 5).

O estudo da molécula  $H_2^+$  em campos magnéticos superintensos foi retomado por outros grupos<sup>7</sup>, e sua extensão para sistemas mais complicados está à vista. Sua importância para a astrofísica pode ser considerável; no presente momento os valores de  $B$  analisados não podem ainda

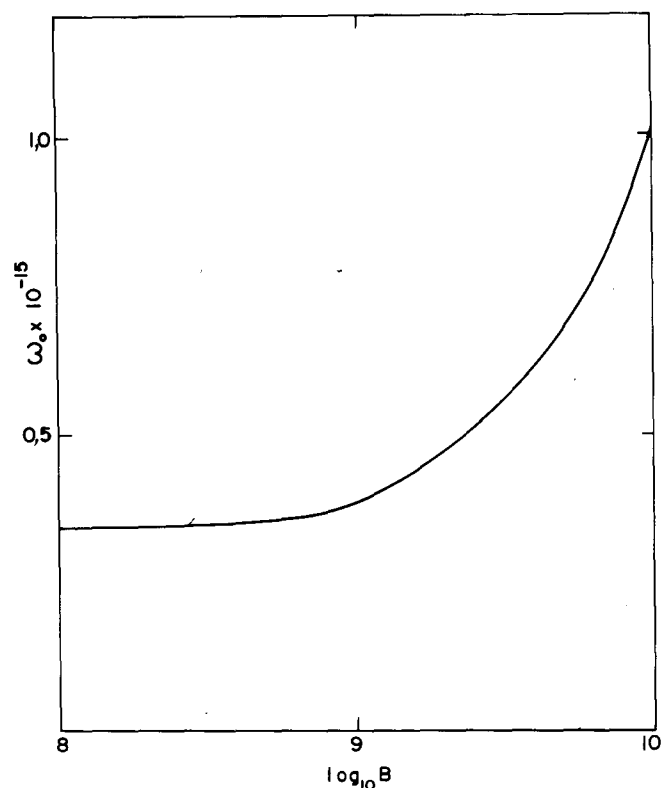


Fig. 5. Variação da frequência de vibração em função de  $B$ .

ser obtidos experimentalmente nos laboratórios de magnetismo.

\* Trabalho apoiado financeiramente pelo CNPq, CAPES, BNDE e FINEP.

+ Presentemente na Universidade da Califórnia em Santa Barbara, com bolsa de Doutorado do CNPq.

- <sup>1</sup> R. H. Garstang, *Reports Prog. Phys.*, **40**, 105 (1977).
- <sup>2</sup> R. R. dos Santos e H. S. Brandi, *Phys. Rev. A* **13**, 1970 (1976).
- <sup>3</sup> C. P. de Melo, R. Ferreira, H. S. Brandi e L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. Letters*, **37**, 676 (1976).
- <sup>4</sup> L. D. Landau e E. M. Lifshitz, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 421.
- <sup>5</sup> L. C. de Melo, T. K. Das, R. Ferreira, L. C. M. Miranda e H. S. S. Brandi, *Phys. Rev.*, no prelo.
- <sup>6</sup> E. R. Smith, R. J. W. Henry, G. L. Surmeliam, R. F. O'Connell e A. K. Rajagopal, *Phys. Rev.*, **D6**, 3700 (1972).
- <sup>7</sup> Y. Nogami (McMaster University, Canada), comunicação particular.

## NOVIDADES CIENTÍFICAS

### REARRANJOS BIOMIMÉTICOS EM NEOLIGNANAS\*

Cacilda J. Aiba, Marden A. de Alavarenga, Óscar Castro C.,  
João B. Fernandes, Otto R. Gottlieb, Frida M. Pagliosa e Massayoshi Yoshida  
*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780*

*São Paulo, SP - Brasil*  
(Recebido em 17/10/77; 18/11/77)

Raimundo Braz Filho e Roberto Figliuolo

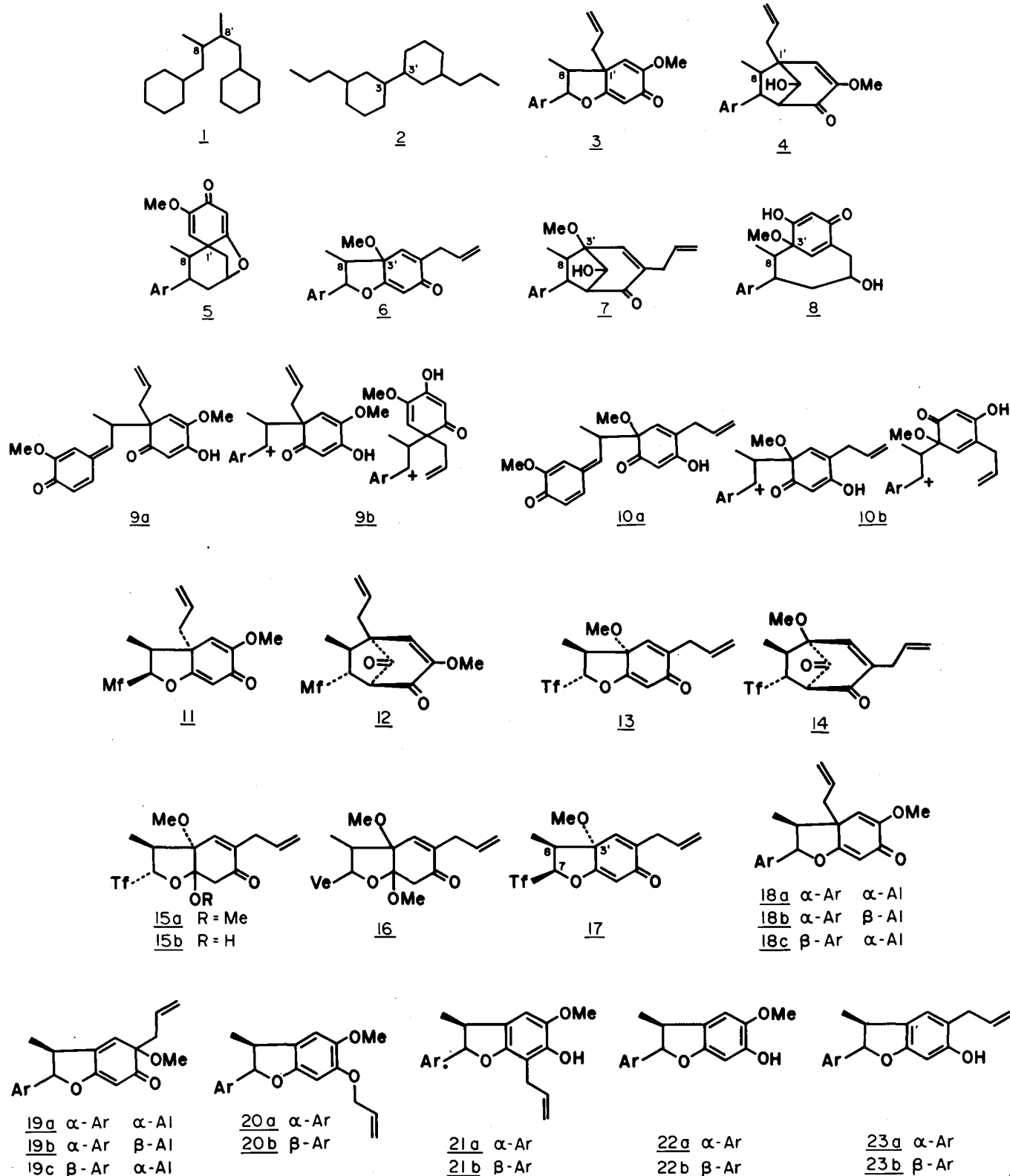
*Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,  
Município de Itaguaí, RJ - Brasil*

Estrutura e química de neolignanas em que as duas unidades em  $C_6.C_3$  são ligadas pelo menos através das posições 8.8' (1, 44 representantes descritos) e 3.3' (2, 3 repr. desc.) são conhecidas há tempos. Em oposição data de

época recente a descoberta de neolignanas ostentando ligações 8.1' (47 repr. desc.) e 8.3' (23 repr. desc.)<sup>1</sup>. A estes grupos pertencem hidrobenzofuranos, biciclo [3, 2, 1] octanos e um espiro [5, 5] undecano, tais como, na série<sup>2</sup>

8.1' 3, 4, 5 e na série 8.3' 6, 7. Ao esqueleto de 5 da série 8.1' equivaleria o esqueleto de 8 na série 8.3'. O modelo molecular de 8 e a síntese de trans-ciclo-octenos com pontes metilênicas<sup>3</sup> indicam que a existência deste tipo estrutural seria viável.

tos de 3, 4, 5 da série 8.1' e aos esqueletos de 6, 7 (e eventualmente 8) da série 8.3'. Produzidos por síntese total, espécies como 9 e 10 dariam acesso a todos estes tipos neolignânicos. Para demonstrar esta possibilidade, que foi desde então realizada<sup>4</sup>, optou-se inicialmente pela produ-



Do exame destas estruturas resultam a hipótese que sua biossíntese devesse envolver o acoplamento oxidativo de propenil- e alil-fenóis, inicialmente a quinona-metídeos 9a e 10a, representados sob forma mesomérica por 9b e 10b, que serviriam de precursores, respectivamente, aos esquele-

ção dos íons por tratamento ácido de neolignanas hidrobenzofurânicas, por serem de longe as mais abundantes na natureza. As transformações 11  $\rightarrow$  12 e 13  $\rightarrow$  14, conseguidas por tratamento com ácido para-toluenosulfônico em metanol respectivamente a temperatura ambiente e sob

refluxo, não só confirmam a hipótese de partida, mas também fornecem subsídios para o esclarecimento de sua estereoquímica e de sua biossíntese. A transformação de **13**, efetuada no mesmo meio, mas a temperatura ambiente, forneceu **15a** e **15b**, produtos de adição de álcool metílico e água, análoga à piperonona natural **16**, e **17**, epímero em C-7. A existência intermediária de um íon do tipo **10** recebeu assim confirmação adicional.

A epimerização de **13** em **17** envolve a passagem de um sistema 7,8-trans em 7,8-cis, cuja força propulsora constitui, provavelmente, a diminuição de interferência entre os grupos 7 e 3'. Na ausência de substituinte na junção dos anéis, ácido cataliza a passagem de sistemas 7,8-cis em 7,8-trans (**20b** → **20a**).

Tais neolignanais 0-alil-7,8-dihidrobzofurânicas ocorrem naturalmente, **20a** acompanhado por **21a** e seja por **18a** e **19a**, seja por **18b** e **19b**; **20b** acompanhado por **18c**, **19c** e **21b**. O exame destas estruturas faz supor os relacionamentos **18a** → **19a** → **20a** → **21a**; **18b** → **19b** → **20a** → **21a** e **18c** → **19c** → **20b** → **21b** através de rearranjos de Cope, retro-Claisen e Claisen. A hipótese é válida, pois tais transformações gradativas foram de fato conseguidas nas séries iniciadas por **18b** para derivados com Ar = piperonila e por **18c** para derivados com Ar = 3, 4, 5-trimetoxifenila e 3,4-metilenodioxo-5-metoxifenila por pirolise em N,N-dietilanilina em temperaturas variando de 110°C, para o passo inicial, a 225°C, para os passos finais. Subprodutos destes últimos na série 7,8-trans são os tipos **22a** e **23a** e na série 7,8-cis são os tipos **22b** e **23b**.

Em oposição a 7,8-trans-dihidrobzofuranos, 7,8-cis derivados da série **21b** oxidam-se a benzofuranos do tipo **24** até pelo ar durante tentativas de separação por cromatografia em camada delgada de sílica.

Neolignanais 3'-metoxihidrobzofurânicas foram isoladas até o momento em duas formas estéricas: **25a**, análoga à série **18a** de 1'-alil-derivados, e **25b**, análoga à série **18b** de 1'-alil-derivados. Tentativas de rearranjos de **25a** por ação de calor, seja de luz, resultaram apenas em aromatização, fornecendo **23a**.

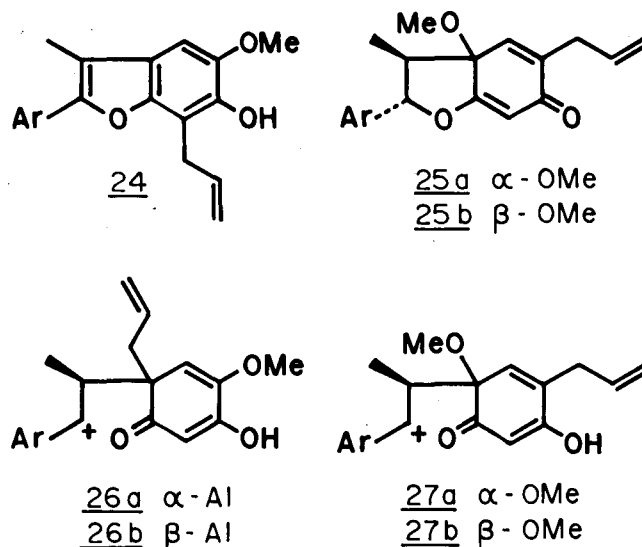
Fica, assim, caracterizado o papel central que em biossíntese de neolignanais poderia caber a **18** e **25**, o que equivale a dizer às espécies **9** e **10**, em suas configurações respectivas **26** e **27**. Todas as neolignanais benzofurânicas e biciclo [3, 2, 1] octânicas resultantes do acoplamento oxidativo de propenil- e alil-fenóis até hoje isolados de Lauraceae ostentam o grupo C-metila na mesma configuração absoluta. A estereoseletividade do acoplamento levando a **26a** ou **26b** e a **27a** ou **27b** parece, portanto, ser alta e poderia revelar-se de importância em quimiosistemática.

## NOVIDADES CIENTÍFICAS

### Estruturas de alguns íons organo-metálicos simples, obtidas a partir de RMN de espécies orientadas.

L. W. Reeves, M. Suzuki & J. A. Vanin  
 Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780  
 São Paulo, SP - Brasil  
 (Recebido em 24/10/77)

As partículas constituintes de um sólido apresentam-se distribuídas regularmente em três dimensões. Quando o sólido funde, pode passar por estados líquidos intermediários, com duas direções de ordem, uma direção e, finalmen-



Al... alila

Ar... arila

Mf... 3,4-metilenodioxo-5-metoxifenila

Tf... 3,4,5-trimetoxifenila

Ve... veratril = 3,4 dimetoxifenila

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Prof. Dr. George Büchi, MIT, Cambridge, Mass. U.S.A., que nos enviou o trabalho citado como ref. 4 antes de sua publicação.

\* Trabalho patrocinado na USP pela FAPESP e na UFRRJ pelo CNPq. Afiliações dos pós-graduados: Escola de Química, Universidade de Costa Rica, San José, Costa Rica (O. C. C.); Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP (J. B. F.); Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, CNPq, Manaus, AM (R. F.); Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RG (F. M. P.).

<sup>1</sup> O. R. Gottlieb, *Phytochemistry* **11**, 1537 (1972); *Rev. Latinoamer. Quím.* **5**, 1 (1974)

<sup>2</sup> A. Ogiso, M. Kurabayashi, S. Takahashi, H. Mishima e M. C. Woods, *Chem. Pharm. Bull.* **18**, 105 (1970)

<sup>3</sup> K. Becker, *Helv. Chim. Acta* **60**, 81 (1977)

<sup>4</sup> G. Büchi, e Ch.-P. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* (1977). No prelo.

te, nenhuma ordem, dentro de volumes apreciáveis do líquido; estes estados se sucedem à medida que a temperatura aumenta. Estas formas intermediárias líquidas, com uma ou duas direções de ordem, são chamadas de cristais líquidos,