

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 neolignanans 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.

Neolignanans 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**.

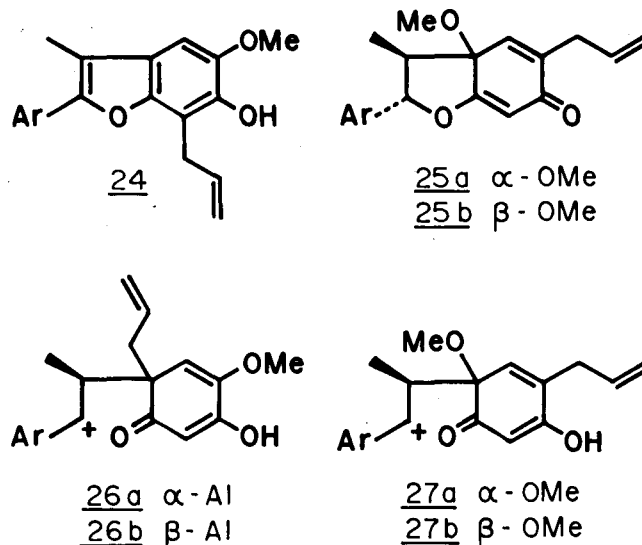
Fica, assim, caracterizado o papel central que em biossíntese de neolignanans poderia caber a **18** e **25**, o que equivale a dizer às espécies **9** e **10**, em suas configurações respectivas **26** e **27**. Todas as neolignanans benzofurânicas e biciclo [3, 2, 1] octânicas resultantes do acoplamento 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... veratrila = 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.).

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

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

³ K. Becker, *Helv. Chim. Acta* **60**, 81 (1977)

⁴ 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,

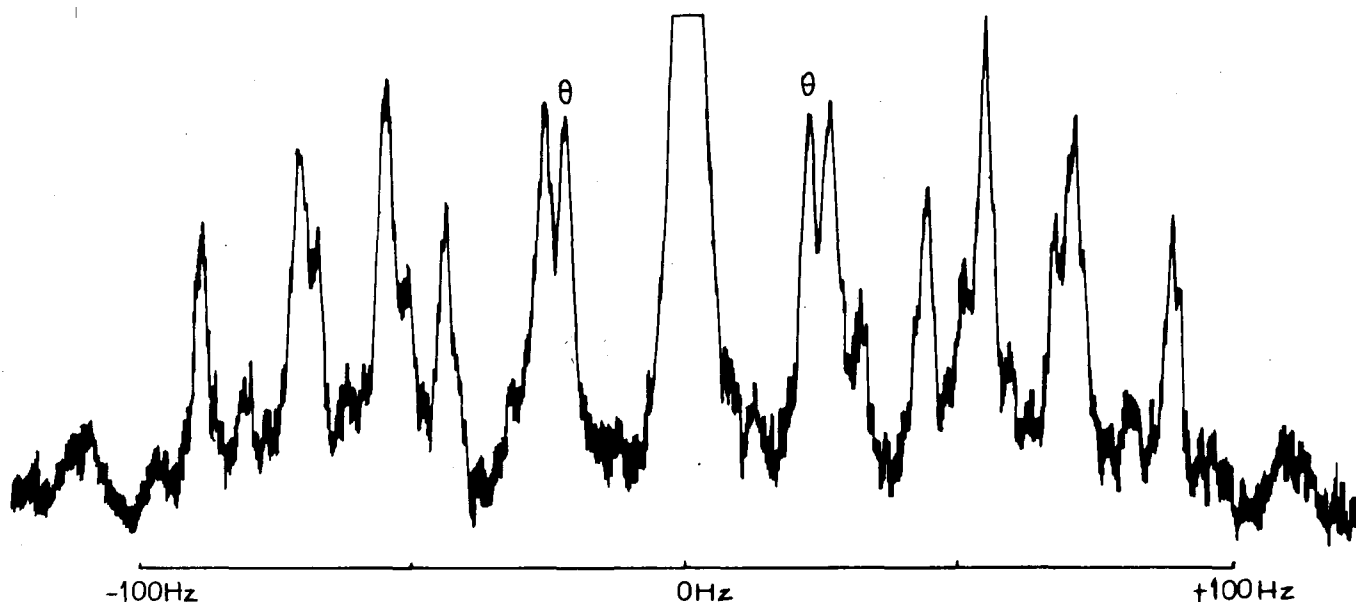


Fig. 1. Estrutura fina do sinal do meio do triplete do $(\text{CH}_3)_3 \text{Pb}^+$. Os picos marcados com θ são satélites devidos ao acoplamento direto $^{207}\text{Pb} - ^1\text{H}$.

mesofases ou mesoformas; o estado final, desordenado, é o líquido isotrópico. Estes cristais líquidos que se formam ao redor do ponto de fusão das substâncias, são chamados de termotrópicos. Moléculas orgânicas, cujas estruturas lhes conferem formas alongadas, em geral vários anéis benzênicos ligados entre si por grupos com duplas capazes de conjugar com os primeiros, dão ensejo ao aparecimento de mesofases termotrópicas. Entretanto, calor não é a única maneira de se obter um cristal líquido; solventes também podem destruir o retículo cristalino, preservando algumas direções de ordem. Soluções nas quais isto ocorre são chamadas de cristais líquidos liotrópicos, ou, sinteticamente, liomesofases.

Liomesofases são constituídas, basicamente, por detergentes, usualmente na faixa de 30 a 40% em peso, e água. Apresentam super-estruturas constituídas por cilindros ou lamelas bimoleculares; em ambas, os agregados de detergente se dispõem de forma às cabeças iônicas do detergente ficarem em contacto com a água; o interior é a reunião das "caudas" lipofílicas. Estes arranjos, cujas estruturas foram estabelecidas na década de 60 através de espalhamento de raios X a pequenos ângulos, podem se orientar pela aplicação de campos magnéticos, de modo a se ter um mono-cristal líquido. Na experiência de ressonância magnética nuclear (RMN)¹, o próprio espectrômetro fornece o campo magnético necessário ao ordenamento. Solutos adicionados à liomesofase adquirem, na média, uma certa orientação, pois executam seus movimentos de cambalhota não mais ao acaso, porque certas direções se tornaram mais favorecidas que as outras.

Os espectros de RMN em solventes isotrópicos dependem, essencialmente, dos valores médios dos tensores deslocamento químico e acoplamento indireto spin-spin. O tensor que descreve o acoplamento dipolo-dipolo direto só tem valor, em média, não nulo, em solventes anisotrópicos ou em sólidos, e guarda uma relação de proporcionalidade inversa com o cubo da distância que separa os núcleos em interação.

O uso deste terceiro parâmetro para a obtenção de estruturas moleculares a partir dos espectros de RMN de solutos

Tabela 1

Composto	$r_{\text{metal-C}} (\text{Å})$	Método*
$(\text{CH}_3)_2 \text{Hg}$	$2,083 \pm 0,005$	I
$(\text{CH}_3)_2 \text{Hg}$	2,052	II
$\text{CH}_3 \text{Hg Cl}$	$2,061 \pm 0,002$	III
$\text{CH}_3 \text{Hg Br}$	$2,074 \pm 0,015$	III
$\text{CH}_3 \text{Hg X}$ (X = Cl, Br, I)	$2,003 \pm 0,005$	II
$\text{CH}_3 \text{Hg}^+$	$1,94 \pm 0,01$	Presente estudo
$(\text{CH}_3)_3 \text{Sn Cl}$	$2,106 \pm 0,006$	I
$(\text{CH}_3)_3 \text{Sn}^+$	$2,053 \pm 0,006$	Presente estudo
$(\text{CH}_3)_4 \text{Pb}$	$2,238 \pm 0,009$	I
$(\text{CH}_3)_3 \text{Pb}^+$	$2,096 \pm 0,008$	Presente estudo

I. Difração de elétrons.

II. Estudos de RMN em moléculas orientadas em cristais líquidos termotrópicos.

III. Espectroscopia de micro-ondas.

* I, II e III são dados da literatura.

em cristais líquidos termotrópicos foi introduzido na década de 60, por Alfred Saupe. A extensão deste método para íons em solução liomesomórfica foi tornada possível nesta década, em nossos laboratórios no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os íons $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$, $(\text{CH}_3)_3 \text{Sn}^+$ e $(\text{CH}_3)_3 \text{Pb}^+$ foram orientados em liomesofases à base de de-cilsulfato de sódio (32%), água (50%), n-decanol (5%), nitrato de sódio (3%) e nitrato do íon (10%). Todas as composições, entre parenteses, estão expressas em porcentagem em peso; são valores aproximados, pois variaram em cada caso.

Os espectros de RMN de ^1H , em solventes isotrópicos, destes íons, consistem apenas em um singlete, já que todos os prótons são quimica e magneticamente equivalentes. Em liomesofases, os espectros são mais complicados, mesmo quando se admite a livre rotação dos grupos metila; um exemplo pode ser visto na Figura 1. A análise destes é feita por simulação, em computador, obtendo-se os acoplamentos diretos entre prótons. Os acoplamentos diretos entre os átomos metálicos e os prótons são conseguidos das análises dos satélites devidos aos isótopos de spin 1/2: ^{199}Hg , ^{117}Sn , ^{119}Sn e ^{207}Pb , cujas abundâncias naturais são, respectivamente, 16,8, 7,67, 8,68 e 21,1%. Os acoplamentos indiretos metal-próton, usados na simulação, são obtidos experimentalmente de soluções isotrópicas micelares, de composições próximas às das liomesofases, pois veri-

camos que há dependência deste parâmetro em relação à concentração de detergente.

Os comprimentos das ligações metal-carbono foram por nós calculados supondo átomos de carbono tetraédricos, com a distância $r_{\text{C-H}}$ tomada como padrão, 1,096Å

Os valores obtidos para estas distâncias podem ser comparados com aqueles relatados através de outros métodos. A Tabela 1 resume os resultados, mostrando claramente o efeito do encurtamento da ligação metal-carbono nos íons. É muito interessante o caso do CH_3Hg^+ , pois a comparação dos estudos em cristais líquidos liotrópico e termotrópico demonstra o efeito da natureza do solvente anisotrópico.

¹ L.W. Reeves, M. Suzuki, J.A. Vanin, *Inorg. Chem.*, 15, 1035 (1976)

NOVIDADES CIENTÍFICAS

Síntese de uma β -Metileno- γ -Espirolactona

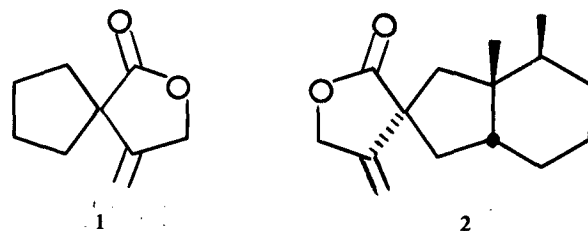
N. Petragani, T.J. Brocksom, H.M.C. Ferraz e M.G. Constantino

Instituto de Química, USP, Caixa Postal 20.780
São Paulo, SP - Brasil.

(Recebido em 17/1/78; 23/1/78)

O agrupamento β -metileno- γ -espirolactona, 1, ocorre nas substâncias naturais denominadas bakkenolidas, que constituem uma nova classe de lactonas sesquiterpênicas recentemente isoladas¹ da planta *Petasites japonicus*. A bakkenolida A, 2, é o membro mais simples da série.

A lactona, 1, foi sintetizada em nosso laboratório por dois métodos diferentes, descritos a seguir.



Método 1

