

calorimetria em solução já não visaram resolver o problema estrutural, mas elucidar a exatidão e a precisão de diferentes técnicas, cada qual com suas vantagens e desvantagens operacionais. Vale realçar também a importância do controle analítico para uma maior certeza do resultado.

Bibliografia

- C. Airoidi, A. P. Chagas and O. A. de Oliveira, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 153 (1983).
- G. Beech, G. Marr and S. J. Ashcroft, *J. Chem. Soc.*, 2903 (1970).
- B. J. Hathaway and G. H. Holah, *J. Chem. Soc.* 2400 (1964).
- J. A. Maguire, J. J. Banewicz and C. L. Ragan, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 821 (1977).
- C. Airoidi, A. P. Chagas and F. P. Assunção, *Can. J. Chem.*, **60**, 2132 (1982).
- F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 803 (1976).

Tabela

Resultados das determinações termoquímicas, os valores de variação de entalpia e temperatura estão em kJmol^{-1} e K.

Técnica (Referência)	$\Delta H_1(T)$	$\Delta H_2(T)$	$\Delta H_3(T)$
DSC (2)	103,4 \pm 2,9 (320)	76,4 \pm 0,9 (350)	—
Pressão de Vapor (4)	155,4 \pm 0,9 (288 a 349)	107,7 \pm 0,7 (298 a 349)	60,4 \pm 0,4 (318 a 354)
Calorimetria (1)	146,74 \pm 1,15 (298,15)	100,35 \pm 1,06 (298,15)	56,04 \pm 0,91 (298,15)

NOVIDADE CIENTÍFICA

SÍNTESE DE 5-OXO-1,2,3,4-TETRAIDRO-[1,4]-AZEPIN-[6,7,1-k ℓ] FENOTIAZINA.¹

Angelo C. Pinto e Gildásio A. Silva

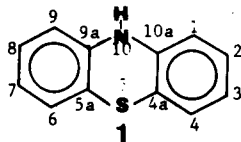
*Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CCS, Bloco H, 21941
Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Paulo F.T. Schirch e Richard A. Hollins

Instituto Militar de Engenharia, Praia Vermelha, RJ, Brasil

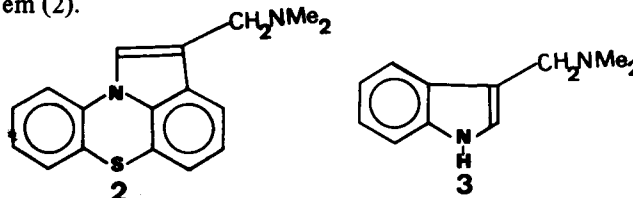
(Recebido em 09/03/83)

A síntese de novos derivados fenotiazínicos com um anel extra ligando as posições 1 e 10 do sistema fenotiazina (1)² tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa, face à grande aplicabilidade dessas drogas em medicina humana, no tratamento de doenças neuropsiquiátricas.³



Dentre as substâncias descritas na literatura, possuidoras de um anel ligando as posições 1 e 10, a 2-dimetil-aminometil-pirrolo-[3,2,1-k ℓ]-fenotiazina (2)^{4,5} apresenta características do ponto de vista farmacológico que merecem ser destacadas.

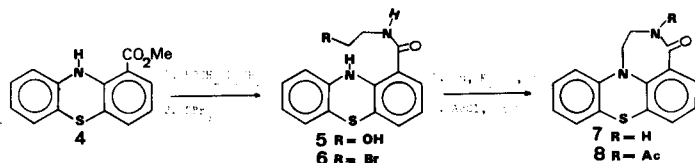
Uma das condições fundamentais para que uma droga fenotiazínica tenha ação neuroléptica (depressora do sistema nervoso central) é a presença de três átomos de carbono entre o nitrogênio do núcleo e o átomo de nitrogênio da extremidade da cadeia. Essa condição estrutural é satisfeita em (2).



A outra característica estrutural de (2) é a presença de um núcleo triptamina (3)⁶, que apresenta atividade estimulante do Sistema Nervoso Central. Assim, a mesma substância possui características estruturais potencialmente antagonistas, ou seja, estimulante e depressora do S.N.C.

As sínteses descritas na literatura para fenotiazinas com um anel ligando as posições 1 e 10 são todas, sem exceção, resultantes da alquilação do átomo de nitrogênio do sistema tricíclico seguida de ciclização em condições de Friedel-Crafts.⁷⁻⁹

Neste trabalho apresentamos a síntese de um novo sistema heterocíclico incorporando uma ponte entre as posições 1 e 10 do núcleo fenotiazínico: 5-oxo-1,2,3,4-tetraidro-[1,4]-azepin-[6,7,1-k]-fenotiazina (7), a partir de 1-carbometoxi-fenotiazina (4)¹⁰, o que constitui uma nova estratégia para obtenção desses sistemas.



Condensação de (4) com etanolamina em etanol seco, sob refluxo, forneceu a amida (5) como único produto de reação, em 93% de rendimento (C=O em 1630 cm^{-1} e O-H em 3250 cm^{-1}).

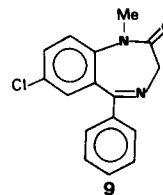
Tratamento de (5) com tribrometo de fósforo, em benzeno, originou o brometo (6) em 95% de rendimento, o qual, depois de isolado e sem qualquer purificação foi convertido em (7) (84%), na presença de cobre-bronze, dimetilformamida e carbonato de potássio.

O espectro de nm^1H de (7) apresentou um sinal simples largo, trocável com D_2O , em 3,4 δ (N-H), um padrão A_2B_2 entre 3,98 e 4,42 δ relativo aos metilenos do núcleo azepino, um sinal múltiplo complexo entre 6,43 e 7,02 δ (6H, Ar-H) e um duplo dubleto em 7,40 δ (1H, $J = 7,5$ e 2,5Hz, Ar-H). Esses dados espectrais confirmam a estrutura (7).

Acetilação de (7) com cloreto de acetila na presença de trietilamina levou à formação de (8).

Este novo sistema heterocíclico apresenta como particularidade estrutural a incorporação ao núcleo fenotiazínico da parte azepino, semelhante à estrutura dos benzodia-

zepínicos (9), substâncias reconhecidamente depressoras do S.N.C.⁶



Agradecimentos

Agradecemos à FINEP, CNPq, PICD-CAPES e CEPG-UFRJ pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Bibliografia

- 1 A. C. Pinto, P. Schirch e R. A. Hollins, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 467 (1983).
- 2 Numeração utilizada pelo Chemical Abstracts.
- 3 M. Gordon, "Psychopharmacological Agents", Academic Press, London, Vol II (1967).
- 4 R. A. Hollins e A. C. Pinto, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 711 (1978).
- 5 R. T. Gampe, Jr., G. E. Martin, A. C. Pinto e R. A. Hollins, *ibid.*, **18**, 155 (1981).
- 6 L. S. Goodman e A. Gilman, "The Pharmacological Basis of Therapeutics" Macmillan Publishing Co., Fifth Edition, N. Y. (1975).
- 7 S. P. Massie, *Chem. Rev.*, **54**, 797 (1954).
- 8 S. H. Kim e A.R. Martin, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1503 (1978), *ibid.* **15**, 1507 (1978).
- 9 C. J. Grol, D. Dijkstra, W. Schunselar, B. H. C. Westerink e A. R. Martin, *J. Med. Chem.*, **25**, 5 (1982).
- 10 V. Boekelheide e R. A. Hollins, *J. Org. Chem.*, **36**, 2437 (1971).

NOTA TÉCNICA

TÉCNICA ESPECIAL DE ESPECTROMETRIA DE MASSA APLICADA A PESTICIDAS≠

Roberto S. Camargo, Antonio C. H. Braga, Marçal Q. Paulo,
Maria H. Sarragiotto e Concetta Kascheres*

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas – S.P. Brasil – C.P. 6154 – CEP. 13.100

(Recebido em 25/03/83)

INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa tem sofrido um grande desenvolvimento, seja na utilização desta técnica como ferr-

menta na determinação estrutural de uma substância, seja no desenvolvimento de métodos para análise de misturas complexas. No espectrômetro de massa, a amostra a ser analisada pode ser introduzida numa câmara de ionização na

≠ A execução deste trabalho fez parte de um curso de pós-graduação avançado de Aplicações de Espectrometria de Massas, ministrado por C. Kascheres, que envolveu uma parte teórica e uma parte experimental.

* Autor a quem dirigir correspondência.