

R.M.N. ^{13}C de Diterpenos com Esqueleto Isopimarano. Parte 2.¹ Efeitos envolvendo a ligação dupla $\Delta^{8(9)}$.

Angelo C. Pinto e Anibal de Lima Pereira.

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, CCS, Bloco H, 21941 Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ.

Recebido em 20/12/83

Abstract: Several effects of the $\Delta^{8(9)}$ double bond on the ^{13}C nmr data of isopimarane diterpenoids are discussed.

Em trabalhos anteriores^{1,2}, foram discutidos os deslocamentos químicos dos carbonos de uma série de diterpenos com esqueleto isopimarano (Figura 1) e de alguns de seus derivados.

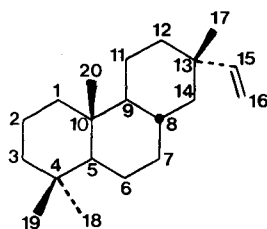


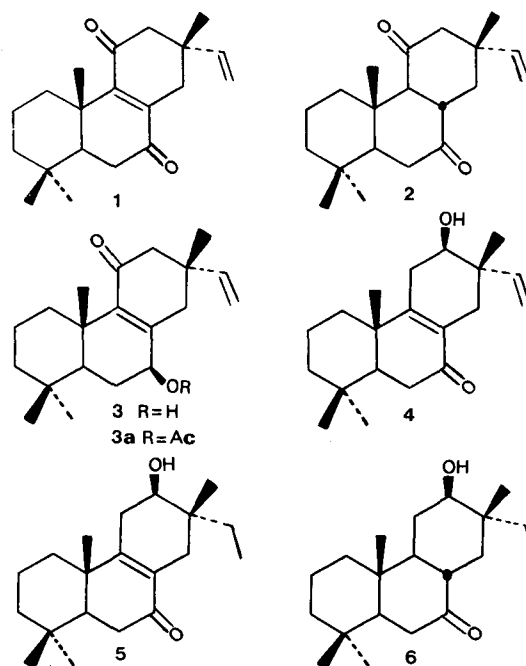
Figura 1

Dando continuidade a estes estudos, com o objetivo de auxiliar futuros trabalhos na área de elucidação estrutural de diterpenos, analisam-se nesta comunicação os efeitos causados pela introdução de uma ligação dupla $\Delta^{8(9)}$ nos deslocamentos químicos de ^{13}C de isopimaranos.

Preparação das substâncias analisadas por RMN ^{13}C . Redução de 1, isolado de *Vellozia compacta* Martius ex Schultes³, com Zn em ácido acético forneceu 2 como único produto. Quando 1 foi reduzido com boroidreto de sódio em metanol, obteve-se 3, o qual por acetilação, na presença de quantidade catalítica de 4-dimetilaminopiridina, forneceu 3a.

Hidrogenação catalítica de 4, igualmente isolado de *V. compacta*^{3,4}, em acetato de etila, à pressão de 5 psi de hidrogênio e na presença de Pd/C 10% como catalisador, conduziu a 5. Quando a hidrogenação de 4 é efetuada à pressão de 25 psi de hidrogênio, nas mesmas condições acima descritas, forma-se o produto 6. Conquanto se esperasse a adição de hidrogênio pela face α menos impedida espacialmente em consequência da estereoquímica β da

metila angular C-20, o produto obtido apresenta o sistema de anéis trans-anti-trans (H-8 β , H-9 α) em decorrência de uma isomerização espontânea do produto de adição cis inicialmente formado.



Análise dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C . Quando se comparam os deslocamentos químicos de 1-2 e 5-6 (Tabela 1), observam-se vários efeitos de proteção e desproteção nos carbonos vizinhos à junção dos anéis B-C (C-8, C-9).

Os carbonos alílicos C-10 e C-14 sofrem efeitos variados conforme o seu padrão de substituição. O metileno C-14 (nos pares 1-2 e 5-6) é protegido pela ligação dupla $\Delta^{8(9)}$. Estes dados estão de acordo com o observado para ligações duplas cis em derivados de cicloexenos.⁵ O efeito sobre o carbono quaternário C-10 é de desproteção. Os carbonos de carbonila são protegidos pela ligação dupla, coerentemente com a delocalização eletrônica.

Os carbonos homoalílicos C-1, C-5, C-6, C-12 e C-13 sofrem efeito de proteção. Este efeito é denominado de homoalílico endocíclico⁶, quando o átomo de carbono pertence ao anel que possui a ligação dupla (C-5, C-6, C-12 e C-13). No caso do carbono C-1, o efeito denomina-se homoalílico exocíclico. A proteção dos referidos carbonos independe do seu grau de substituição (Tabela 1).

Outro efeito interessante surge sobre as

metilas C-20 e C-17 que aparecem desprotegidas quando da presença da ligação dupla $\Delta^{8(9)}$. Tal efeito é resultado da remoção da interação γ -gauche entre H-8 β e as supracitadas metilas (Figura 2).

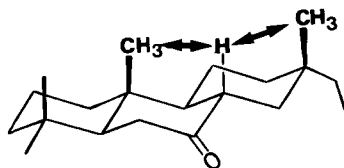


Figura 2

Efeito da acetilação da hidroxila de C-7 sobre a ligação dupla $\Delta^{8(9)}$. A acetilação da hidroxila β -orientada ligada ao carbono C-7 em 3 causa a proteção de C-8 (efeito β de acetilação) e a desproteção de C-9 (Tabela 2). O efeito sobre este átomo de carbono é denominado efeito de acetilação alílico.⁷ A desproteção de C-9 é da mesma magnitude que a observada para C-8 nos compostos com o sistema 11- β -OH- $\Delta^{8(9)}$ -7-ceto-isopimarano estudados anteriormente.^{1,2}

Tabela 1. Deslocamentos químicos de ^{13}C dos carbonos dos isopimaranos 1, 2, 5 e 6*

C.Nº	<u>1</u>	<u>2</u>	Efeito**	<u>5</u>	<u>6</u>	Efeito
1	32,5	37,6	+ 2,4	39,5	38,5	+ 2,6
2	18,5	18,3	-	18,5	18,6	-
3	40,8	41,6	-	41,1	41,6	-
4	32,8	33,6	-	33,1	33,5	-
5	49,7	54,0	+ 4,3	50,0	54,8	+ 4,8
6	35,0	39,0	+ 4,0	35,3	39,2	+ 3,9
7	200,4	209,8	+11,6	199,6	212,3	+12,7
8	141,5	46,8	-	128,4	44,8	-
9	154,9	65,2	-	162,9	54,5	-
10	39,0	36,6	-2,4	39,4	36,6	- 2,8
11	201,6	207,8	-	30,8	34,0	+ 3,2
12	50,5	53,5	+ 3,0	71,5	75,0	+ 3,5
13	37,8	39,9	+ 2,1	35,3	37,2	+ 1,9
14	34,8	36,2	+ 1,4	30,9	33,0	+ 2,1
15	144,5	146,8	+ 2,3	30,3	29,7	-
16	112,3	110,6	- 1,7	7,7	7,5	-
17	26,4	22,8	- 3,6	19,0	16,2	- 2,8
18	32,8	32,9	-	32,3	32,2	-
19	21,2	21,1	-	21,3	21,1	-
20	17,3	13,7	- 3,6	17,9	13,6	- 4,3

Observações: *- 25,2 MHz, CDCl_3 , TMS como padrão interno.

** - O sinal positivo indica desproteção do carbono considerado.

Tabela 2. Deslocamentos químicos de ^{13}C dos carbonos dos isopimaranos 3 e 3a*

C.Nº	<u>3</u>	<u>3a</u>	Efeito**
1	35,7	35,5	-
2	18,7	18,6	-
3	41,1	41,1	-
4	32,9	33,0	-
5	49,5	49,3	-
6	28,7	24,7	- 4,0
7	73,3	74,8	+ 1,5
8	152,5	147,8	- 4,7
9	143,2	145,3	+ 2,1
10	38,4	38,2	-
11	198,8	197,8	-
12	50,2	50,1	-
13	37,9	37,9	-
14	39,6	39,5	-
15	144,3	144,0	-
16	112,4	112,7	-
17	27,4	27,4	-
18	33,3	33,3	-
19	21,8	21,7	-
20	19,5	19,3	-
CO	-	170,3	-
CH ₃	-	21,1	-

Observações: * - Vide Tabela 1.
** - Vide Tabela 1.

Referências bibliográficas

- W.S. Garcez, A.L. Pereira, P.P.S. Queiroz, R.S. Silva, L.M.M. Valente, E.M. Peixoto e A. C. Pinto, *Química Nova*, **4**, 116 (1981).
- A.C. Pinto, W.S. Garcez, R.S. Silva, L.M.M. Valente, E.M. Peixoto, P.P.S. Queiroz e A.L. Pereira, *J. Chem. Res. (S)*, **154**, (M) 1701 (1982).
- A.C. Pinto e C. Borges, *Phytochemistry*, **22**, 2011 (1983).
- A.C. Pinto, L.M.M. Valente, R.S. Silva, W. S. Garcez e P.P.S. Queiroz, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **53**, 73 (1981).
- J.B. Stothers, "Carbon-13 Nmr Spectroscopy", Academic Press, p. 83 (1972).
- E. Wenkert, D.W. Cochran, E.W. Hagaman, F. M. Schell, N. Neuss, A.S. Katner, P. Potier, C. Kan, M. Plat, M. Koch, H. Mehri, J. Poisson, N. Kunesh e Y. Rolland, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4990 (1973).
- M. Sangaré, Tese de Doutorado - L'Université de Paris - Sud Centre D'Orsay (1977).