

- ¹⁰ J. Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **40**, (1966).
¹¹ J. Nahuys, B. Alpern, J.P. Ybert, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **46**, (1968).
¹² J. Nahuys, M.R. de S. Câmara, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **59**, (1972).
¹³ C.A. Bortoluzzi, B.C. Bittencourt e J. Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **58**, (1971).
¹⁴ P. Duncumb, P.K. Shields-Mason and C. da Casa, Vth Intern. Cong. on X-Ray Optics and Microanalysis, Spring-Verlag, p. 146-150, 171, 1968, Berlin-Heidelberg.
¹⁵ D.R. Arantes, C.A. Luengo and W. May, IIIth Int. Cong. of Carbon, p. 250-252, 461, (1980).

ARTIGO

¹³C NMR AND STEREOCHEMISTRY OF 1- β -PHENYLETHYLCYCLOHEXANOL DERIVATIVES OBTAINED BY SYNTHESIS*

Octavio A.C. Antunes**

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Cidade Universitária, 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

Roderick A. Barnes

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

R. Braz Filho

Departamento de Química – Universidade Rural do Rio de Janeiro

ABSTRACT

1- β -Phenylethylcyclohexanol derivatives substituted in position 2 have been synthesized and analyzed by ¹³C-NMR spectroscopy. Their stereochemistry have been considered as *cis* (hydroxyl in C-1 and substituent in C-2) which is in agreement with the pertinent literature. Derivatives obtained were 2- β -phenylethyl-2-allylcyclohexanol, 1- β -phenylethyl-2-methylcyclohexanol, 7a- β -phenylethylperhydrobenzo(b)furan, and 1- β -phenylethyl-2- β -hydroxyethylcyclohexanol.

Tem sido descrito na literatura que a reação de Grignard é estereoespecífica¹, sendo que o produto da reação com cetonas substituídas na posição 2 deve apresentar estereoquímica *cis* (hidroxila e substituinte), quando a reação é efetuada em éter etílico.

Como parte de nosso trabalho na síntese de 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octaidrofenantrenos²⁻⁶ objetivada a obtenção de 1- β -feniletilciclohexanóis (substituídos na posição 2), que seriam submetidos a ciclização ácida, decidimos comprovar a estereoquímica dos produtos formados, via reação de Grignard, utilizando para isto RMN ¹³C, pela comparação com modelos descritos na literatura.

Para obtenção destes derivados foram utilizadas como substrato 2-metilciclohexanona (I) e ciclohexanona (II). Assim, a reação de Grignard entre 2-metilciclohexanona (I) e brometo de β -feniletilmagnésio resultou em 1- β -feniletil-2-metilciclohexanol (III)^{2,4}.

A enamina resultante da reação entre ciclohexanona (II) e pirrolidina⁸⁻¹⁰, foi submetida a reação com brometo de alila e forneceu, após hidrólise, a 2-alilciclohexanona (IV).

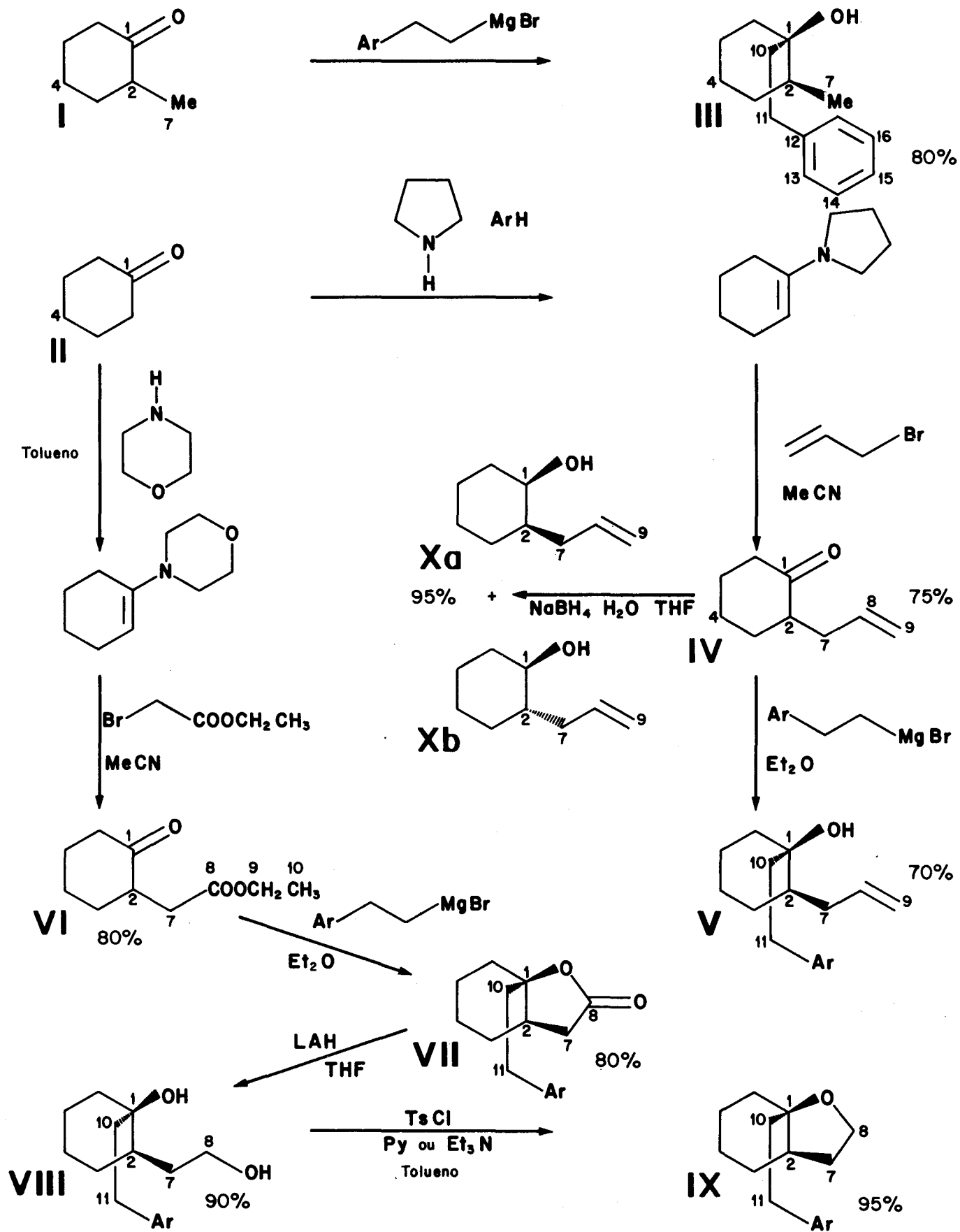
Este produto foi submetido a reação com brometo de β -feniletilmagnésio, obtendo-se o 1- β -feniletil-2-alilciclohexanol (V)¹¹.

A reação entre bromoacetato de etila e N-1'-ciclohexenil-morfolina, esta última obtida a partir da reação entre ciclohexanona (II) e morfolina^{9,10}, produziu, após hidrólise, o 2-oxociclohexilacetato de etila (VI). O cetoéster VI foi então submetido a reação de Grignard com brometo de β -feniletilmagnésio, para produzir a lactona do ácido 2-(1- β -feniletil-1-hidroxíciclohexil) acético (VII). É importante assinalar que neste caso o reagente de Grignard foi adicionado ao cetoéster VI em condições adequadas para que a reação ocorresse apenas na carbonila cetônica, como de fato ocorreu.

A lactona VII foi, então, submetida a redução com hidreto de alumínio e lítio, fornecendo o 1- β -feniletil-2- β -hidroxietilciclohexanol (VIII)^{2,3}. Tentativas de obtenção do monotossilato do diol VIII, com cloreto de tosila, tanto em piridina como em trietilamina, resultaram na formação imediata de 7a- β -feniletilperidrobenzo(b)furano (IX).

* Trabalho apresentado no I Encontro de Química, Regional Rio, da Sociedade Brasileira de Química, 1982.

** Endereço Atual: – CIA. DE CIGARROS SOUZA CRUZ – Dept^o de Pesquisas e Desenvolvimento
 Av. Suburbana, n^o 2066 – Caixa Postal, 1051 – 21050 – RIO DE JANEIRO (RJ).



Ar = C₆H₅

J. E. PRADO

Para possuímos mais um modelo estereoquímico, 2-alilciclohexanona (IV) foi submetida a redução com hidreto de boro e sódio, o que resultou na formação de uma mistura de isômeros *cis*, *trans* do 2-alilciclohexanol (Xa e Xb)¹², a qual foi também analisada por RMN¹³C.

A comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos dos isômeros *cis/trans* do 2-metilciclohexanol¹³ e dos álcoois Xa e Xb (Tabela I) permitiu deduzir a estereoquímica dos componentes da mistura obtida (Xa e Xb). Esta análise comparativa possibilitou ainda reconhecer a presença de Xb em maior produção, com base na intensidade dos sinais correspondentes aos carbonos.

Para a atribuição dos deslocamentos químicos dos carbonos da 2-alilciclohexanona (IV) e do 2-oxociclohexilacetato de etila (VI) utilizou-se dados descritos na literatura¹³⁻¹⁵ para 2-metilciclohexanona (I), ciclohexanona (II), 3-metilciclohexanona, acetato de etila, acetato de metila e butanona, além da comparação entre os espectros dos dois compostos obtidos (IV e VI) (Tabela I).

Com base nos deslocamentos químicos dos carbonos dos compostos acima descritos, considerando-se também os do etilbenzeno e η -butilbenzeno¹³⁻¹⁵, tornou-se possível interpretar os dados de RMN¹³C das substâncias III e V, sendo os valores dos deslocamentos químicos dos carbonos C-1, C-3, C-4 e C-5 utilizados para deduzir a estereoquímica *cis* entre a hidroxila e o substituinte em C-2 (Tabela II).

Assim, foi também possível interpretar os deslocamentos químicos dos carbonos das substâncias VII, VIII e IX. A atribuição dos deslocamentos químicos dos carbonos C-7 e C-8 baseou-se na comparação^{13,14} de VII com χ -butirolactona, de VIII com propanol e butanol, e de IX com tetraidrofurano. Os deslocamentos químicos dos carbonos 1, 3, 4 e 5 sugeriram, também, estereoquímica *cis* entre a hidroxila e o substituinte em C-2.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao CEPG-UFRJ pelo auxílio para a realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- LAMBERT, Y., DARIS, J.P. e MONKOVIC, I. (1978). *Can. J. Chem.* 55, 2523.
- ANTUNES, O.A.C. (1978). Estudo de Métodos de Síntese de 1,2,3,4,4a,9,10 e 10a-Octahidrofenantrenos. Tese de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia.
- ASHBY, B.A. (1954). Octahydrophenanthenes Related to Morphinan. Tese de Doutorado. Rutgers University the State University of New Jersey.
- BARNES, R.A. e BEACHEM, M.T. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5388.
- BARNES, R.A. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3004.
- BARNES, R.A. OLIN, A.D. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3830.
- Os espectros de RMN de ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian XL-100 (25,2 MHz) ou em um CFT-20 (20 MHz) no NPPN-UFRJ.
- HUNIG, S., LUCKE, E. e BRENINGER, W. (1961). *Org. Syn.* 41, 65.
- STORK, G., BRIZZOLARA, A., LANDESMAN, H., SZMUSZKOVICZ, J. e TERRELL, R. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 207.
- SZMUSZKOVICZ, J. (1963). *Adv. Org. Chem.* 4, 1.
- GREWE, R. (1943). *Chem. Ber.* 76, 1072.
- A mistura foi obtida numa proporção de isômeros de 1:4, conforme análise por cromatografia com fase gasosa de alta resolução.

TABELA I

Dados de RMN de ¹³C de derivados da ciclohexanona e do ciclohexanol, registrados a 25,2 MHz (IV e VI) e 20 MHz (Xa e Xb) em CDCl₃ e TMS como referência interna. Os deslocamentos químicos foram anotados em δ (ppm). As multiplicidades dos sinais observados nos espectros com acoplamento residual estão descritas entre parênteses (s = singleto, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto).

C	I ^d	II ^d	IV	VI	XIa ^d	XIb ^d	Xa ^e	Xb ^e
1	210,0(s)	208,5(s)	211,5(s)	210,1(s)	71,1(d)	76,6(d)	69,1(d)	74,1(d)
2	44,0(d)	40,4(t)	50,4(d)	47,0(d)	35,8(d)	39,7(d)	41,6(d)	44,9(d)
3	35,2(t)	26,5(t)	33,6(t)	33,8(t)	29,3(t)	34,0(t)	30,4(t)	35,8(t) ^c
4	24,2(t)	23,8(t)	25,2(t)	25,2(t)	24,2(t)	25,8(t)	25,1(t)	26,5(t)
5	27,0(t)	—	28,2(t)	27,8(t)	21,5(t)	25,3(t)	20,8(t)	25,7(t)
6	40,6(t)	—	42,1(t)	41,7(t)	31,8(t)	35,1(t)	33,1(t)	36,4(t) ^c
7	13,5(q)	—	34,1(t)	34,4(t)	16,2(q)	18,7(t) ^c	35,8(t) ^c	37,2(t)
8	—	—	136,8(d)	172,0(s)	—	—	137,5(d)	137,5(d)
9	—	—	116,4(t)	60,1(t)	—	—	115,8(t)	115,8(t)
10	—	—	—	14,2(q)	—	—	—	—

XI — 2-metilciclohexanol; a) *cis*; b) *trans*; c) os sinais podem estar trocados; d) extraídos da referência 13. e) espectro da mistura.

TABELA II

Dados de RMN de ^{13}C de derivados do 1- β -fenetilciclohexanol substituídos na posição 2, registrados a 25,2 MHz, em CDCl_3 e TMS como referência interna, os deslocamentos químicos foram anotados em δ (ppm). As multiplicidades dos sinais observados nos espectros em acoplamento residual estão descritos entre parênteses (s = singlete, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto)

C	III	V	VII	VIII	IX
1	72,8(s)	73,2(s)	86,5(s)	72,5(s)	81,9(s)
2	38,4(d)	43,3(d)	38,8(d)	41,2(d)	41,3(d)
3	30,1(t) ^a	31,0(t)	20,7(t)	31,8(t)	22,5(t)
4	25,7(t)	25,3(t)	26,0(t)	25,3(t)	27,2(t)
5	21,9(t)	21,8(t)	21,7(t)	21,9(t)	22,5(t)
6	43,0(t)	42,9(t)	39,6(t)	42,7(t)	40,2(t)
7	149,9(q)	33,8(t) ^b	34,6(t)	26,8(t)	30,8(t)
8	—	138,1(d)	176,3(s)	59,4(t)	64,6(t)
9	—	115,7(t)	—	—	—
10	36,0(t)	36,3(t)	32,1(t)	35,8(t)	31,6(t)
11	30,6(t) ^a	30,1(t)	29,7(t)	30,0(t)	30,2(t) ^c
12	142,8(s)	142,6(s)	141,4(s)	142,6(s)	143,2(s)
13,17	128,3(d)	128,2(d)	128,1(d)	128,1(d)	128,3(d)
14,16	128,3(d)	128,2(d)	128,3(d)	128,3(d)	128,3(d)
15	125,7(d)	128,6(d)	125,9(d)	125,4(d)	125,5(d)

a) os sinais podem estar trocados;

b) aparece um sinal (t) em 35,3 ppm que poderia ser correspondente a C-7 de V,

c) aparece um sinal (t) em 29,8 ppm que poderia ser correspondente a C-11 de IX.

¹³ BREITMAIER, E. e VOELTER, W. (1978) ^{13}C -NMR Spectroscopy, 2nd. Ed. Verlag Chemie, New York, p. 140.

¹⁴ LEVY, G.C. e NELSON, G.L. (1972). Carbon-13 Nu-

clear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Wiley Interscience, New York, 1972.

¹⁵ WEHRLI, F.W. e WIRTHLIN, T. (1976). Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra. Heiden & Son Ltd.

ARTIGO

ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ORIGEM SEDIMENTAR.

I. ISOLAMENTO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS

Maria Regina Bastos Loureiro, Francisco Radler de Aquino Neto e
Jari Nóbrega Cardoso

In Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
C. Postal 1573; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

INTRODUÇÃO

O estudo sistemático da composição da matéria orgânica fóssil (sedimentos, carvões, petróleos) está associado ao crescente interesse em assuntos como, por exemplo, a prospecção de petróleo, que pode ser enormemente auxiliada pelo uso de indicadores geoquímicos (hidrocarbonetos saturados)¹, e a tentativa de estabelecer a evolução de estru-

ras biológicas e, conseqüentemente, as próprias origens da vida no nosso planeta, através do exame de rochas e sedimentos antigos².

Um grande impulso vem sendo dado a esse estudo pelo desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais, que permitem a caracterização de misturas extremamente complexas dos compostos presentes nos extratos orgânicos, geralmente em quantidades muito pequenas.