

TRANSFORMAÇÃO DO ÁCIDO 16-HIDROXI-18-ATISANÓICO NO 18-NOR-ATISA-4,15-DIENO

Miguel P. L. de Moraes

Departamento de Química - FUFMT - Cuiabá - MT

Nídia F. Roque

Instituto de Química - USP - Cx. P. 20.780 - 01498-970 - São Paulo - SP

Recebido em 12/4/93; cópia revisada em 2/2/94

16-Hydroxy-18-atisanoic acid (1) submitted to reflux in benzene with p-TsOH gave two products, 18-nor-atisa-4,15-diene (2) and 18-nor-atisa-4,16-diene (3).

Keywords: diterpene; atisanoic acid.

INTRODUÇÃO

A espécie *Xylopia aromática* Lam. Martius pertencente à família Annonaceae é de vasta ocorrência no Brasil, nas regiões de cerrado. Do extrato hexânico de seus frutos foram isolados vários diterpenos dos tipos labdano, caurano, traquilobano e atisano^{1,2}, entre eles o ácido 16-hidroxi-18-atisanóico (1).

Para confirmar a estrutura proposta para esse ácido (1), através de comparações com dados de RMN de ¹³C de outros atisanos existentes na literatura³, 1 foi submetido a uma reação de desidratação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Refluxo de 1 em benzeno na presença do ácido p-tolueno sulfônico produziu, como esperado, dois produtos 2 e 3, na proporção de 4:1. Surpreendentemente, estes produtos contêm uma ligação dupla entre os átomos de carbono 4 e 5. A eliminação *sin* se dá por um mecanismo iônico, uma vez que os produtos não são formados quando o ácido 16-hidroxi-18-atisanóico é refluxado em benzeno na ausência de catálise ácida. A única transformação análoga encontrada na literatura refere-se a descarboxilação, seguida de rearranjo, do ácido abiético e isômeros, na presença de ácido sulfúrico concentrado^{4,5}.

As estruturas moleculares de 2 e 3 foram estabelecidas através da análise de dados espectroscópicos de IV e RMN de ¹H e ¹³C (NOISE, espectro totalmente desacoplado, e APT, espectro com inversão de fases dos carbonos metínicos e metílicos). A Tabela 1 mostra os valores dos deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos de 1, 2 e 3 e do modelo 4³.

Os autores não encontraram uma explicação para a transformação do ácido 16-hidroxi-18-atisanóico no 18-nor-atisa-4,15-dieno nas condições descritas neste trabalho. No entanto, pode-se observar através da comparação dos deslocamentos químicos de 1, 2 e 3 que os carbonos (notadamente C-20, C-11 e C-13) dos dois últimos mostram uma diminuição de efeitos gama (efeitos decorrentes da compressão estérica) sugerindo que estes produtos sejam mais estáveis que o ácido de partida (1). Cálculos da energia das moléculas, utilizando o programa PC Model versão 4, confirmam esta observação através dos valores obtidos para a conformação de menor energia de cada uma das três moléculas (1:59,06; 2:38,38 e 3:39,54 Kcal/mol).

Os ácidos 18- (5) e 19-cauranóico (6) e 18-labdanoíco (7) foram submetidos às mesmas condições de reação e a eliminação não foi observada. Estes fatos sugerem que a eliminação, seja de ácido fórmico ou de monóxido de carbono e água,

aqui descrita em diterpenos pela primeira vez, deve ser favorecida pela atenuação da compressão estérica que ocorre na molécula do ácido 16-hidroxi-18-atisanóico.

Tabela 1 - Dados de deslocamentos químicos de RMN de ¹³C de 1-4 (CDCl₃, TMS, 20 MHz).

	1*	2	3	4
1	38,5+	39,1	38,6+	39,6
2	17,3	22,8	21,9	18,3
3	36,9	32,8	32,8	42,3
4	47,4	123,4	123,8	33,1
5	50,7	136,9	135,8	56,4
6	21,5	18,4	18,4	18,8
7	39,0+	37,0	38,4+	39,5
8	34,0	37,8	33,4	33,5
9	51,7	52,0	50,7	52,9
10	37,1	37,3	38,0	37,8
11	23,0	26,9	29,1	28,7
12	38,0	35,9	36,6	36,6
13	24,0	27,8	27,7	28,7
14	27,0	27,5	27,2	27,4
15	57,5	135,5	47,7	48,4
16	72,0	140,0	152,8	152,7
17	30,5	19,2	104,4	104,2
18	179,4	-	-	33,7
19	16,5	19,3+	19,3++	21,7
20	14,3	19,6+	19,6++	13,9
OMe	51,3	-	-	-

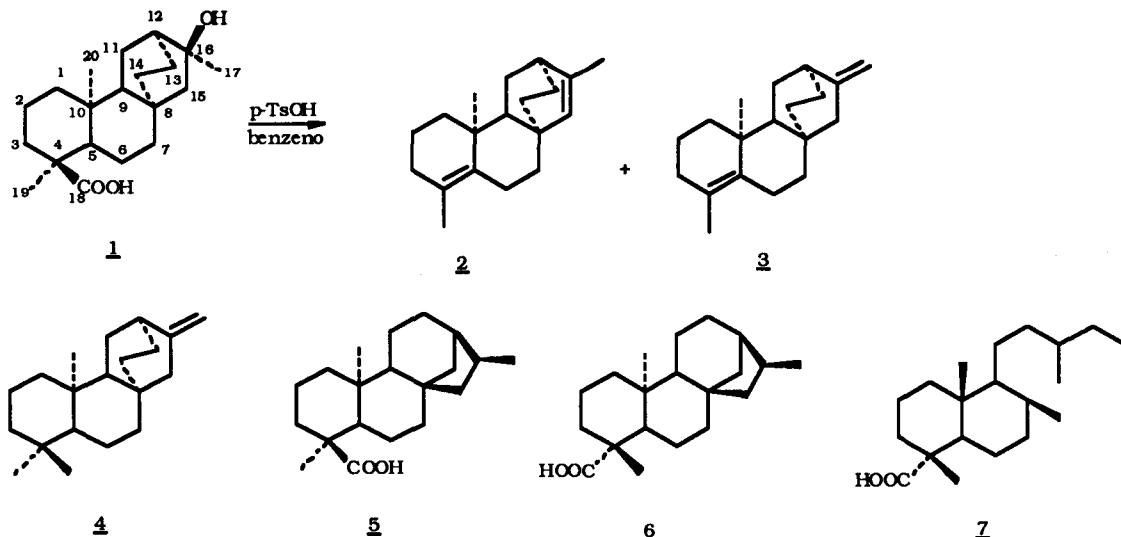
* Os dados de 1 são do seu éster metílico.

+ Valores em uma mesma fila podem ser trocados.

++ Valores podem ser trocados.

EXPERIMENTAL

Reação de desidratação. O ácido 16-hidroxi-18-atisanóico (100 mg) foi refluxado em benzeno (15 ml) anidro na presença do ácido para-tolueno sulfônico (5 mg) durante duas horas, usando-se um "Dean-stark" para retirar água do meio reacional. Após lavagem com solução aquosa de NaHCO₃, o solvente foi evaporado para fornecer 92 mg de um resíduo oleoso. Este material submetido a cromatografia em camada delgada preparativa de sílica gel eluída com hexano levou ao isolamento do 18-nor-atisa-4,15-dieno (65 mg) e do 18-nor-atisa-4,16-dieno (15 mg). O produto de partida foi totalmente consumido, não tendo sido observada a presença de outras substâncias.



18-nor-atisa-4,15-dieno (2). RMN de ^1H (60 MHz, CDCl_3): 5,58 (s, 1H), 1,58 (s, 3H), 1,48 (s, 3H), 1,05 (s, 3H). IV (ν_{max} , cm^{-1}) 2920, 2860, 1640, 1430, 1370, 1190, 1020, 960, 905, 810, 790.

18-nor-atisa-4,16-dieno (3). RMN de ^1H (60 MHz, CDCl_3): 4,68 (s, 1H), 4,34 (s, 1H), 1,58 (s, 3H), 0,90 (s, 3H).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelas bolsas concedidas e à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Moraes, M.P.L. e Roque, N.F.; *Phytochemistry* (1988), **27**, 3205.
2. Vestri, S.A., Moraes, M.P.L. e Roque, N.F.; *Quím. Nova* (1992) **15**, 295.
3. Rodrigues, B., Alemany, A. e Pinar, M.; *Tetrahedron Lett.* (1978) 3069.
4. Mehta, G., Pattnaik, N. e Kapover, S.K.; *Tetrahedron Lett.* (1972) 4947.
5. Mehta, G. e Kapover, S.K.; *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2385.

Publicação financiada pela FAPESP