

A ELABORAÇÃO DE UM ANEL PENTAGONAL EM 3-CARBOMETOXI-1-INDANONAS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE MICHAEL⁴. ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS DE RMN¹³C DOS PRODUTOS OBTIDOS

José A. S. Cabral^a, Gouvan C. de Magalhães^b

*a. Departamento de Produtos Naturais – INPA
Caixa Postal 478
69.000 Manaus – Amazonas*

*b. Departamento de Química
Universidade Federal do Ceará
Caixa Postal 935
60.000 – Fortaleza – Ceará*

(Recebido em 07/02/83)

1 – INTRODUÇÃO

Ao fazermos reagir 3-carbometoxi-5-metoxi-1-indanona com vinilcetonas em meio básico forte observamos a formação de novos anéis pentagonais⁴. (Figuras 1 e 2).

2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pretendíamos preparar o oxofluoreno (II), como um intermediário adequado à síntese de giberelinas. Fizemos reagir 3-carbometoxi-5-metoxi-1-indanona¹ com 3-hexeno-2,5-diona² em meio básico forte; obtivemos ao invés da clássica anelação de Robinson³, uma adição cíclica inesperada que levou à formação de um anel de cinco carbonos⁴ (figura 1).

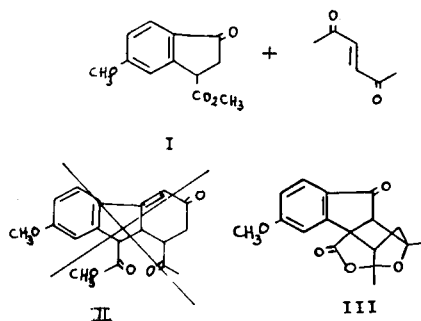


Figura 1

Tentamos então comprovar a generalidade dessa reação. Escolhemos para tanto duas outras vinilcetonas: metilvinilcetona e 2-ciclo-hexenona, que levaram, através de reação com o mesmo substrato, às moléculas IV e V (figura 2).

Comprovamos a estereoquímica relativa de III através da difração de raios-X⁴. A estereoquímica relativa de IV fica estabelecida numa das etapas do mecanismo de sua formação por imposição geométrica (figura 3). Verificamos que a estereoquímica do álcool oriundo da carbonila das vinilcetonas, achava-se invertida em III relativamente a IV.

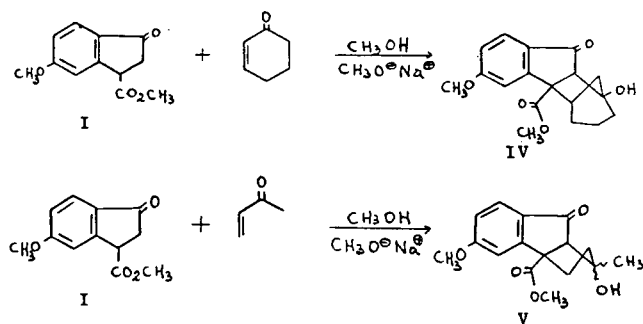


Figura 2

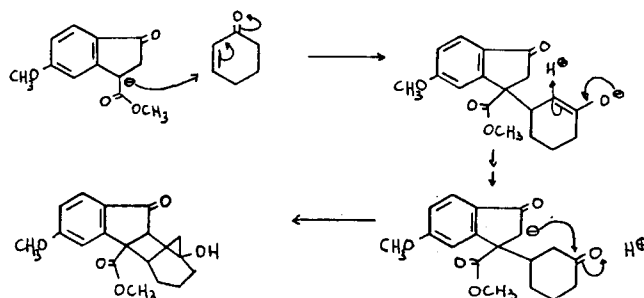


Figura 3

Na formação de V há a possibilidade de havermos obtido os epímeros V-A e/ou V-B (Figura 4).

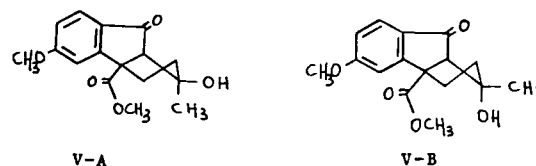


Figura 4

3 – ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS DE RMN¹³C DOS PRODUTOS DE SÍNTESE III, IV E V (quadro 1):

Do estudo comparativo dos espectros de RMN¹³C da indanona I, substrato da reação, e dos produtos de síntese III, IV, e V, construímos o quadro nº 1. Observando esse quadro podemos tirar conclusões sobre o deslocamento químico dos sinais correspondentes aos átomos de carbono comuns às quatro substâncias.

a) o carbono C-3, ao passar de trissubstituído, na indanona, produto de partida da reação, para tetrassubstituído em III apresenta uma desproteção da ordem de 13 ppm. Este mesmo carbono tem absorções próximas em III e V e apresenta-se mais desprotegido em IV; isto evidencia uma semelhança maior entre as estruturas III e V; esta semelhança poderia ser a nível da estereoquímica relativa dos grupos hidroxila, metila e carboxila.

b) o carbono C-2, ao passar de dissustituído na indanona para trissubstituído em III, apresenta uma desproteção de 23,5 ppm. O fato de que em IV o mesmo carbono esteja ligeiramente protegido em relação a III e que em V esteja igualmente desprotegido não dá margem a nenhuma conclusão de maior interesse.

c) o carbono C-2 experimenta uma forte proteção ao passar de cetálico em III para parafínico em IV.

d) o carbono C-3, que em III absorve na mesma região que o carbono C-3, muda para campo mais forte, devido ao fato de ter cessado em IV o efeito indutivo do grupo cetálico. A forte proteção do mesmo carbono em V é devida ao fato de ter passado de trissubstituído para dissustituído.

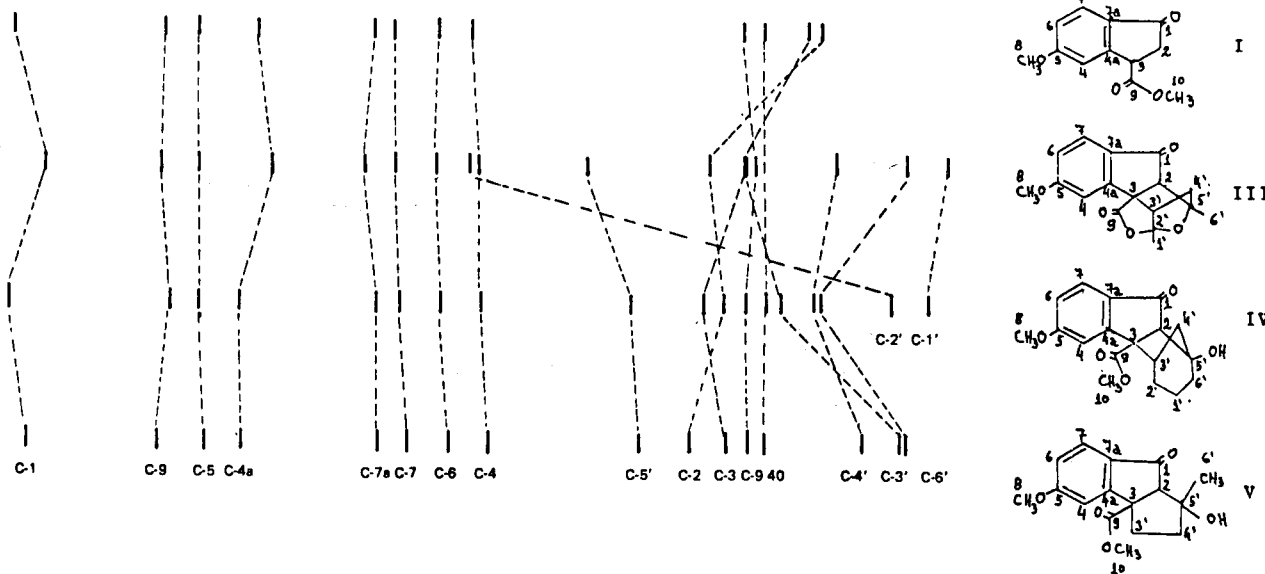
e) A posição das absorções de C-4 – desprotegido em II e protegido em III, relativamente a I – deve-se provavelmente a efeitos conformacionais.

f) o carbono C-5 acha-se desprotegido em III relativamente a IV e V, o que era esperado, já que em IV e V está ligado a uma hidroxila enquanto em I o oxigênio faz parte de um anel.

g) o carbono C-6 apresenta aproximadamente o mesmo deslocamento em III e V, sugerindo configuração espacial semelhante nas duas estruturas.

h) os carbonos C-1 e C-2 são comuns aos produtos sintetizados e, portanto, não têm relevância em nosso estudo.

i) os demais carbonos da indanona comuns aos produtos sintetizados não sofrem mudanças significativas.



Quadro 1 – Observação: a numeração adotada para os carbonos de I, II, IV e V é arbitrária, mas conveniente para o estudo comparativo em questão.

4 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTEREOQUÍMICA DE V COM BASE NO ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS DE RMN¹³C DOS PRODUTOS DE SÍNTESE

As observações obtidas do RMN¹³C não são suficientes, por si só, para concluir que obtivemos na reação de 3-carbometoxi-1-indanona (I) com metil-vinilcetona, uma

mistura dos epímeros V-A e V-B ou somente um dos epímeros.

5 – PARTE EXPERIMENTAL

Em um balão de três bocas, de 125 ml, adaptado com condensador de refluxo e um funil conta-gotas, de 50 ml, preparamos uma solução de metóxido de sódio, fazendo

reagir sódio (1,18g) e metanol (50 ml). Refrigeramos o sistema até a temperatura de 0°C. Adicionamos 5,5g (0,025 mol) da indanona (I), com agitação e sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida adicionamos gota a gota e sob forte agitação, (0,075 moles) da vinilcetona dissolvida em metanol, após o que deixamos a mistura a temperatura ambiente durante uma noite. No dia seguinte adicionamos à mistura reacional 5 ml de ácido acético e 2 ml de água e removemos o solvente a vácuo. Obtivemos em todos os casos sólidos brancos, que após metilação e purificação, foram cristalizados (Tabela I).

Produtos	PF°	Rendimento %
III	204-5	42
IV	162-3	88
V	89-90	65

Tabela I

6 – NOMENCLATURA

III: (3R*, 3aS*, 5R*, 10bS*) - 3a, 4, 5, 5a - Tetrahydro - 9 - metoxi - 3,5 - dimetil - 3,5 - epoxi - 1H - benzo [5,6] pentaleno [1,6a-c] furan - 1,6(3H) - diona, ou (1R*, 3S*, 4S*, 4aS*, 9aR*) - 3, 4, 9a - Tetrahydro - 3 - hidroxí - 6 - metoxi - 1,3 - dimetil - 9 - oxo - 1.4, metanoindeno [2,1 - c] piran - 4a(1H) - ácido carboxílico, δ - lactona.

IV: (4bR*, 5R*, 9R*, 9aS*) - 6, 7, 8, 9, 9a, 10 - Hexahidro - 9 - hidroxí - 3 - metoxi - 10 - oxo - 5,9 - metanobenz - [a] - azuleno - 4b[5H] - carboxilato de metila.

V: (3aR*, 8aS*) - 2, 3, 8, 8a - tetrahydro - 1 - hidroxí - 5 - metoxi - 1 metil - 8 - oxociclopenta - indeno - 3a[1H] - carboxilato de metila.

7 – DADOS ESPECTROMÉTRICOS

	I	III	IV	V
U.V. (nm)	230 (15.700) 268 (15.600) 285 (11.700) 293 (9.800)	223 (15.000) 268 (15.600) 285 (11.700) 293 (9.800)	227 (15.000) 272 (14.300) 285 (11.300) 296 (9.600)	209 (8.500) 227 (6.500) 270 (9.500) 285 (7.500) 296 (7.000)
I.V. (cm ⁻¹)	1.750 1.720	1.780 1.710	1.730 1.690	1.740 1.690
RMN ¹ H (δ) (CDCl ₃)	7,81 (1H d; J=9 cps) 7,5 - 6,8 (2H m) 4,5 - 4,0 (1H dd) 3,95 (3H s) 3,02 (2H m)	7,80 (1H d; Jam = 9 cps) 7,11 (1H dd; Jam = 9 cps e Jmx = 3 cps) 7,05 (1H d; Jmx = 3 cps) 3,96 (3H s) 3,11 (1H t; Jax = Jay = 1,5 cps) 3,01 (1H d; Jbx = 2 cps) 1,85 (1H dt; Jax = 1,5 cps; jbx = 2,0 cps e Jxy = 12,0 cps) 1,48 (1H dd; jay = 1,5 cps e Jxy = 12,0 cps) 1,73 (3H s) 1,69 (3H s)	7,70 (1H d; J=9 cps) 7,07 (1H dd; J=9 e J=3 cps) 6,99 (1H d; J'=3 cps) 3,90 (3H s) 3,70 (3H s) 3,40 (1H s) 3,21 (1H s) 2,70 (1H m) 2,10 (8H m)	7,60 (1H d; J=9 cps) 7,00 (1H dd; J=9 e J'=3 cps) 6,80 (1H d; J'=3 cps) 3,93 (3H s) 3,76 (3H s) 3,30 (1H s) 3,2 - 1,3 (4H m) 1,5 (3H s) 1,83 (1H s)
RMN ¹³ C (cps) (CD ₃ COCD ₃)	202,2 (s; C=O) 172,4 (s; C=O do éster) 165,6 (s; C-5) 154,1 (s; C-4a) 129,8 (s; C-7a) 125,6 (d; C-7) 116,5 (d; C-6) 110,2 (d; C-4) 55,9 (q; C-8) 52,9 (q; C-10) 43,7 (d; C-3) 39,8 (t; C-2)	197,3 (s; CO) 175,3 (s; CO da lactona) 166,1 (s; C-5) 150,9 (d; C-4a) 132,0 (s; C-7a) 126,1 (d; C-7) 117,9 (d; C-6) 111,5 (s; C-2') 109,0 (d; C-4) 88,3 (s; C-5') 63,3 (d; C-2) 56,5 (s; C-3) 55,8 (q; C-9) 38,4 (q; C-4') 21,9 (q; C-6') 16,1 (q; C-1')	204,5 (s; CO) 172,3 (s; CO de éster) 166,1 (s; C-5) 158,4 (d; C-4a) 130,7 (s; C-7a) 125,3 (d; C-7) 117,0 (d; C-6) 109,0 (d; C-4) 79,0 (s; C-5') 63,4 (s; C-3) 60,3 (d; C-2) 56,1 (q; C-9) 52,7 (q; C-10) 44,2 (d; C-3') 42,1 (t; C-4') 41,3 (t; C-6') 27,5 (t; C-2') 20,0 (t; C-1')	201,4 (s; C=O) 173,6 (s; C=O do éster) 165,6 (s; C-5) 158,0 (s; C-4a) 129,5 (s; C-7a) 124,6 (d; C-7) 116,6 (d; C-6) 108,5 (d; C-4) 78,8 (s; C-5') 68,0 (d; C-2) 60,4 (s; C-3) 55,9 (q; C-9) 52,5 (q; C-10) 33,4 (t; C-4') 25,0 (t; C-3') 24,0 (q; C-6')

Agradecemos: aos professores Jean Marie Bernassau, da Escola Politécnica em Palaiseau; Anita Marsaioli e Aderbal Magalhães, da UNICAMP; Nídia Franca Roque e Luis Carlos Roque, da USP, pelos espectros de RMN¹³C. Ao Dr. Kurt L. Loening, Diretor do "Chemical Abstracts Service", por haver dado nome a III, IV e V com base nas regras de nomenclatura da IUPAC. Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

- ¹ H. O. House, J. K. Larson e H. C. Muller, *J. Org. Chem.*, **33**, 961 (1968).
- ² S. Kowai, S. Tanaka e T. Nishiwaski, *Chem. Abst.*, **54**, 24260 a (1960).
- ³ F. J. Quillin and R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1097 (1938).
- ⁴ Gouvan C. de Magalhães, José A. S. Cabral e Thierry Prangé, *Tetrahedron Lett.*, 4655 (1980).

NOTA TÉCNICA

DISPOSITIVO PARA A INJEÇÃO DE REAGENTES EM AUTOCLAVES DE ALTA PRESSÃO

William G. Dodd

*Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da UFMG
Caixa Postal 702 – CEP 30000 – Belo Horizonte (MG), Brasil*

(Recebido em 23/09/82)

I – INTRODUÇÃO

A introdução de reagentes nas reações a alta pressão em autoclaves é complexa, em virtude da necessidade de vencer a pressão interna. Uma das dificuldades encontradas é dosar a quantidade do reagente, devido a sua retenção nas tubulações e válvulas. Dispositivos para este fim não são encontrados no comércio, em nosso País, e a alternativa é desenvolvê-los com nossos próprios recursos.

Nesta Nota Técnica descrevemos um dispositivo de injeção de reagentes líquidos em autoclaves de alta pressão capaz de operar com líquidos até 250°C e de dosar, com excelente precisão, a quantidade de reagente injetado. O dispositivo foi construído a partir de componentes de baixo custo e de uso corrente na indústria automotiva, podendo operar até pressões de 100 atmosferas. O dispositivo injetor dosador foi usado para introduzir uma solução aquosa de cianeto de sódio quando se efetuou a síntese da N-fenilaminoacetnitrila (produto intermediário na síntese do corante índigo blue) em um reator tipo PARR, série 4500, a 3 atm. e 70°C.

II – DESCRIÇÃO TÉCNICA

O dispositivo é mostrado esquematicamente na Figura 1. Na entrada da válvula de alívio de gás B, do reator A, é rosqueada a válvula de retenção de pressão C. Esta é mostrada na Figura 2 e descrita em detalhe mais abaixo.

Um tubo metálico, capaz de resistir a alta pressão, interliga a válvula de retenção C à saída E da bomba injetora H. A bomba H foi obtida de Robert Bosch do Brasil, sendo utilizada industrialmente no teste de bicos injetores de óleo diesel. Esta bomba foi adaptada, removendo-se o manômetro para evitar retenção indevida do reagente. Seu depósito de óleo foi também retirado, adaptando-se em seu lugar uma bureta G, que serve como depósito e medidor da quantidade de reagente injetada. A bureta é interligada à bomba injetora por meio de uma mangueira F, de latex ou plástico.

III – OPERAÇÃO DO DISPOSITIVO

A operação do dispositivo de injeção de reagente é extremamente simples e prática. Após cuidadosa lavagem e limpeza da bomba e tubulações com solvente apropriado, introduz-se o reagente na bureta. Estando a válvula B de alívio da autoclave fechada, desatarracha-se parcialmente a válvula de retenção C e atua-se a bomba manual, para realizar a purga da bomba e das tubulações. Após assegurar-se que o dispositivo está totalmente purgado, e que não há bolhas de ar retidas nas tubulações, reaperta-se a válvula de retenção C. Estas operações tornam o sistema