

RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C DE DUAS β-HIDROXICALCONAS  
ISOLADAS DE UM TIMBÓ - *Dahlstedtia pinnata* (Benth.) Malme

Shirlei SCRAMIN<sup>1</sup>  
Antônio J.R. da SILVA<sup>2</sup>  
Walter B. MORS<sup>2</sup>

RESUMO

As substâncias I e II (fig. 1) foram isoladas dos extratos hexânico e etéreo da casca da raiz de *D.pinnata*, sendo purificadas por cromatografia em coluna em gel de sílica e recristalizações sucessivas. As estruturas destas substâncias foram determinadas por métodos físicos (através da interpretação dos espectros no U.V. e I.V., dos espectros de massas e dos espectros de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C). Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear apresentaram singularidades indicativas da existência de um equilíbrio ceto-ecólico para ambas as estruturas. Serão discutidas as evidências da existência deste equilíbrio bem como a proposta para o arranjo estrutural predominante em solução de clorofórmio.

ABSTRACT

Compounds I and II were obtained from the hexane and diethyl ether extracts of the roots of *D.pinnata*. Although already mentioned as isolated from other plants, no previous record of their <sup>13</sup>CNM Spectra exists. In this paper the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>Cnmr spectra of the two compounds are discussed and a proposal is suggested for the structures involved in the keto-enol tautomerism present in chloroform solutions.

INTRODUÇÃO

A substância I foi isolada pela primeira vez das sementes de *Pongamia glabra*, tendo recebido o nome de pongamol (NARAYANASWAMY, 1954). A substância II também se encontra citada na literatura, tendo sido isolada das sementes e caule de *Pongamia glabra* e das sementes de *Millettia ovalifolia*, recebendo os nomes de glabra-I e ovalitenona (GUPTA, 1977; SHARMA, 1977 e GARG, 1978).

Durante o processo de elucidação estrutural destas substâncias, foi detectada a existência de um equilíbrio ceto-enólico para as mesmas, quando em solução. A ressonância magnética nuclear é um método poderoso para o estudo de equilíbrios tautoméricos, uma vez que a escala de tempo para estes equilíbrios é lenta se comparada com a escala de tempo da r.m.n.

No presente trabalho apresentamos uma discussão dos espectros de rnm de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C e mostramos como a interpretação destes dados nos conduziram à formulação de uma proposta estrutural para as formas envolvidas no equilíbrio ceto-enólico.

RESULTADOS

Os esqueletos de ambas as estruturas foram caracterizados como sendo chalconas a partir dos espectros no U.V. obtidos em etanol. As absorções típicas re-

1 - Centro Nacional de Pesquisa de Defensivos Agrícolas (CNPDA/EMBRAPA), Campinas - Pesquisa financiada pelo CNPq e FINEP.

2 - Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais (NPPN/UFRJ), Rio de Janeiro.

gistradas para o sistema  $\beta$ -dicetona no I.V., bem como as fragmentações observadas no espectro de massas serviram para o delineamento geral destas estruturas. Os espectros de mm de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de I e II apresentaram sinais (vide Tabelas A e B) que foram interpretados como se segue.

Os sinais simples a 4,11 $\delta$ , integração para três hidrogênios cada, presentes nos espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de I e II, foram atribuídos às metoxilas presentes nas estruturas. Os sinais para os hidrogênios dos resíduos benzofurânicos apresentaram-se praticamente superponíveis conforme pode ser verificado na Tabela A. O padrão de substituição para este sistema foi determinado a partir das constantes de acoplamento entre os hidrogênios 5 e 6 do anel A e os  $\alpha$  e  $\beta$  do anel furânico, bem como a partir de experimentos de desacoplamento de spin. A presença do grupamento metilenodioxí nas posições 3' e 4' do anel B da substância II, resultou em diferenças significativas entre os padrões de absorção para os hidrogênios deste anel nas substâncias em discussão.

Os hidrogênios do sistema ceto-enólico presente em ambas estruturas, originaram sinais que, embora apresentassem pequenas diferenças de deslocamentos químicos entre os espectros, puderam ser identificados inequivocamente a partir das integrações obtidas para os mesmos (vide Tabela A).

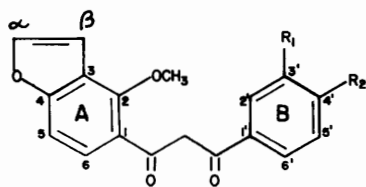
Os deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  para I e II encontram-se presentes na Tabela B. Os espectros de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  destas substâncias apresentaram sinais praticamente idênticos para os carbonos do resíduo benzofurânico, mostrando que ambas possuem o mesmo padrão de substituição para o anel A. As atribuições dos deslocamentos químicos para os carbonos deste resíduo foram baseadas em dados relatados na literatura (BOSE, 1979). Para os carbonos do anel B de ambas as substâncias, as atribuições dos deslocamentos químicos foram feitas a partir das similitudes existentes entre este fragmento estrutural e o anel B de flavonóides, uma classe de substâncias da qual se dispõe de grande quantidade de dados de deslocamentos químicos já citados (AGRAWAL, 1981).

Os sinais para os carbonos carbonílicos bem como os sinais para os carbonos metilênicos, olefínicos e para os carbonos  $\text{sp}^2$  oxigenados, pertencentes ao sistema ceto-enólico das substâncias I e II, apresentaram diferenças pouco significativas entre seus deslocamentos químicos.

Os espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  das substâncias em discussão apresentaram sinais simples, em torno de 4,0 $\delta$  e 4,6 $\delta$ , com integrações proporcionalmente inferiores a um hidrogênio para cada um dos sinais, em ambos os casos. Os derivados de dibenzozilmetano podem existir em formas tautoméricas (KHAN, 1974; GUPTA, 1977 e GARG, 1978), o que explica a existência dos sinais simples acima descritos, bem como dos sinais simples nas vizinhanças de 7,10 $\delta$  e 16,9 $\delta$ .

Nas formas enólicas Ia e IIa (fig. 2), o anel A, substituído pela metoxila em 2 e pelo anel furânico em 3 e 4, encontra-se forçado para fora do plano da ligação dupla. Isto coloca os hidrogênios olefínicos de Ia e IIa na região de proteção deste anel, que fica perpendicular a eles, enquanto que o anel B os desprotege. Desde que estes dois sinais simples (a 3,96 $\delta$  e a 4,03 $\delta$ ) apresentam uma integração proporcionalmente inferior a um hidrogênio, em cada caso, as formas enólicas predominantes devem ser as representadas pelas formas enólicas Ib e IIb, onde os hidrogênios olefínicos estão desprotegidos pelos dois anéis aromáticos. Neste caso, os sinais aparecem a 7,13 $\delta$  e a 7,08 $\delta$ , respectivamente. A maior estabilidade das formas enólicas Ib e IIb deve-se ao fato destas estruturas serem totalmente planar, com o consequente aumento da deslocalização eletrônica. O mesmo não ocorre nas formas Ia e IIa, onde o anel A está fora do plano da dupla ligação e do outro anel.

Evidências para a existência deste equilíbrio foram também observadas nos espectros de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , pela presença dos sinais a 54,1 $\delta$  e 54,0 $\delta$ ; 97,7 $\delta$  e 97,1 $\delta$ , as quais confirmaram as presenças dos carbonos metilênicos e olefínicos nas estruturas de I e II. Estes sinais apresentaram intensidades indicativas da predominância das formas enólicas acima descritas.



I -  $R_1 = R_2 = H$

II -  $R_1, R_2 = -OCH_2O-$

Fig. 1 - Estruturas das substâncias I e II.

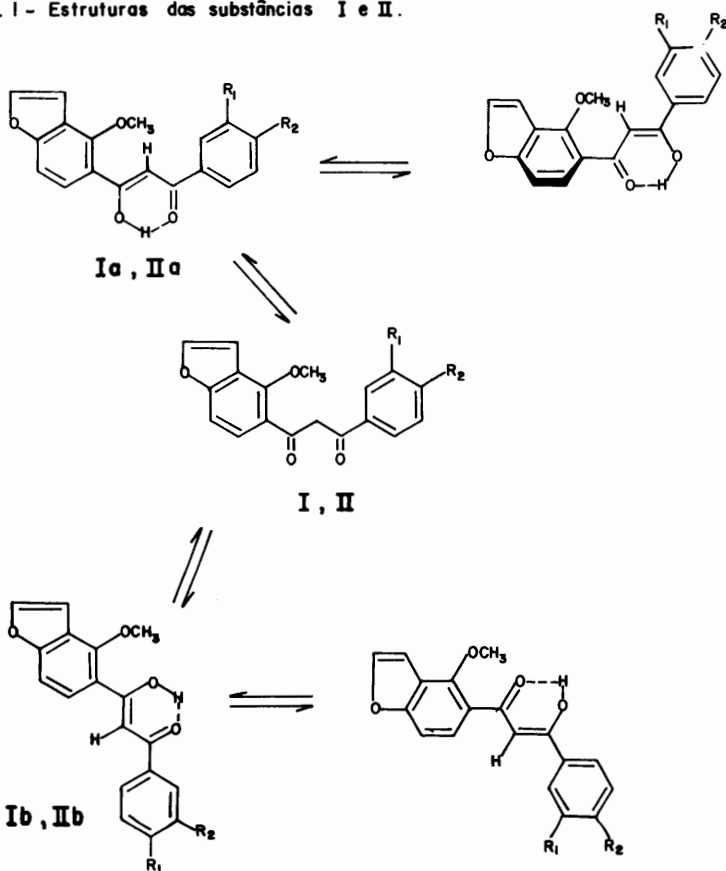


Fig. 2 - Representação das formas tautoméricas das substâncias I e II.

TABELA A - Deslocamentos químicos dos hidrogênios das substâncias, em  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ )

	H-5	H-6	H-2'	H-3	H-4'	H-5'	H-6'	H- $\alpha$	H- $\beta$	CH <sub>2</sub>	C=C-H	C=C-OH	-O-CH <sub>2</sub> -O-
I	7,27	7,85	7,84-8,0	7,40	-	7,52	7,84-8,0	7,59	6,97	3,96	4,63 7,13	16,86	-
II	7,33	7,79	7,48	-	-	6,90	7,54	7,64	7,01	4,03	4,59 7,08	16,95	6,08

TABELA B - Deslocamentos químicos dos carbonos das substâncias, em  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ )

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	C- $\alpha$	C- $\beta$
I	121,9	153,5	119,4	158,5	106,8	126,3	135,5	126,9	128,2	131,9	128,2	126,9	144,6	105,1
II	121,7	153,4	119,4	158,4	107,1	126,2	130,2	106,7	148,0	151,0	108,0	122,6	144,6	105,1

	CH <sub>2</sub>	C=C-H	C=C-OH	C=O	C=O	OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>
I	54,1	97,7	184,0	184,0	185,6	-	61,0
II	54,0	97,1	183,6	183,6	184,6	101,0	60,8

## CONCLUSÃO

Os espectros de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para as substâncias I e II, referidas na literatura como pongamol e ovalitenona, foram analisados. Embora já se tenha uma análise precedente do espectro de RMN $^1\text{H}$  de ovalitenona, nenhum estudo foi feito dos espectros de RMN $^{13}\text{C}$  para as mesmas. Da análise destes espectros foi sugerida a existência de equilíbrio tautomérico, com predominância de uma das formas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Pontos de fusão foram determinados em platina aquecedora de Kofler e não sofreram correções. Espectros no ultravioleta foram registrados em espectrofotômetro Beckman DB-GT em etanol. Espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 137-B. Espectros de massas de baixa resolução foram determinados a 70 eV em aparelho VG Micromass MM.12F, com representação automática dos espectros por computador. Espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em aparelho Varian XL-100.

A casca da raiz de *D.pinnata* (5,5 kg) foi extraída, exaustivamente, por maceração em hexano a frio. O extrato total hexânico foi filtrado e concentrado em evaporador rotatório a pressão reduzida, fornecendo um resíduo oleoso de coloração marrom (60g). O pó residual foi secado à temperatura ambiente e, a seguir, extraído exaustivamente com éter etílico, também a frio, sendo o extrato total etéreo concentrado sob pressão reduzida, fornecendo um material viscoso amarelo-escuro (30g). Os extratos hexânico e etéreo (30g de cada) foram fracionados, um de cada vez, em colunas cromatográficas em gel de sílica, empacotadas com hexano e a eluição foi feita usando misturas de solventes com polaridades crescentes.

As substâncias I e II foram encontradas tanto no extrato hexânico como no etéreo. A substância I foi eluída das colunas em hexano/acetato de etila a 2% na forma de um óleo. Cromatografia preparativa do óleo, desenvolvida com hexano/acetona (7:3), deu origem a uma substância cristalina, que através de recristalizações em hexano/acetato de etila (3:1) forneceu cristais vermelhos em forma de agulhas (200mg) de p.f. 134-137°C. Esta substância foi identificada como 2-metoxi | 2", 3" : 3,4 | furana  $\beta$ -hidroxichalcona.

I.V.  $\nu_{\text{KBr max}}$   $\text{cm}^{-1}$  1.588, 1450, 978, 809, 780, 751.

U.V.  $\lambda_{\text{EtOH max}}$  nm (log $\epsilon$ ) 221(4,18); 239(4,29) e 350(4,24)

RMN $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,96(s); 4,11(3H,s); 4,63(s); 6,97(1H,d,J=3Hz); 7,13(1H,s); 7,27(1H,d,J=9Hz); 7,40-7,52(3H,m); 7,59(1H,d,J=3Hz); 7,85(1H,d,J=9Hz); 7,84-8,0 (2H,m) e 16,86(1H,s).

RMN $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 54,1(t); 61,0(q); 97,7(d); 105,1(d); 106,8(d); 119,4(s); 121,9(s); 126,3(d); 126,9(d); 128,2(d); 131,9(d); 135,5(s); 144,6(d); 153,5(s); 158,5(s); 184,0(s) e 185,8(s).

EM. 70eV) m/z (% ab.rel.): 294M $^+$ (10); 263(100); 175(68); 160(20); 105(28) e 77(32).

A substância II foi eluída das colunas cromatográficas em hexano/acetato de etila a 5%. Após a concentração do solvente obteve-se uma massa cristalina amarelo-esverdeada. Dissolução desta em etanol a quente e posterior resfriamento originou cristais amarelo-esverdeados (200mg) de p.f. 120-123°C. Esta foi identificada como 2-metoxi-3',4'-metilenodioxil | 2", 3" : 3,4 | furana  $\beta$ -hidroxichalcona.

I.V.  $\nu_{\text{KBr max}}$   $\text{cm}^{-1}$  1601, 1439, 928, 908, 792, 774 e 748.

U.V.  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm (log $\epsilon$ ) 221(4,06), 240(4,24) e 367(4,19).

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH+NaOH}}$  nm (log $\epsilon$ ) 221(4,50) e 350(4,25).

RMN<sup>1</sup>H (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,03(s); 4,11(3H,s); 4,59(s); 6,08(2H,s), 6,90(1H, d, J=8Hz); 7,01(1H, d, J=3Hz); 7,08(1H, s); 7,33(1H, d, J=9Hz); 7,48(1H, d, J=2Hz); 7,54(1H, dd, J=8 e 2Hz); 7,64(1H, d, J=3Hz); 7,79(1H, d, J=9Hz) e 16,95(1H, s).

RMN<sup>13</sup>C (25,2MHz, CDCl<sub>3</sub>): 54,0(t); 60,8(q); 97,1(d); 101,0(t); 105,1(d); 106,7(d); 107,1(d); 108,0(d); 119,4(s); 121,7(s); 122,6(d); 130,2(s); 144,6(d); 148,0(s); 151,0(s); 153,5(s); 158,4(s); 183,6(s) e 184,6(s).

E.M. (70eV) m/z (% ab.rel.): 338 M<sup>+</sup> (18), 307(100); 175(76); 160(21); 149(41) e 121(13).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRWAL, P.K. & RASTOGI, R.P. 1981. *Heterocycles*, 16:2181.
2. BOSE, A.K.; FUJIWARA, H.; KAMAT, V.S.; TRIVEDI, G.K.; BHATTACHARYA, S.C. 1979, *Tetrahedron*, 35:13.
3. GARG, G.P.; SHARMA, N.N.; KHANA, R.N. 1978. *Indian J.Chem.*, 16B:658.
4. GUPTA, R.K. & KRISHNAMURTI, 1977. *Phytochemistry*, 16:1104.
5. KHAN, H. & ZAMAN, A. 1974. *Tetrahedron*, 30:2811.
6. NARAYANASWAMY, S.; RANGASWAMY, S.; SESHADRI, T.R. 1954. *J.Chem.Soc.*, 1871.
7. SHARMA, P. & PARITHASARTHY, M.R. 1977. *Indian J.Chem.*, 15B:866.