

## Obtenção de 3-oxo-16-metilfriedel-16-eno via rearranjo de Nemetkin e sua caracterização por RMN 1D e 2D

Lucienir Pains Duarte (PQ)<sup>1,\*</sup>, Roqueline Rodrigues Silva de Miranda (PQ)<sup>2</sup>, Salomão Bento Vasconcelos Rodrigues (IC)<sup>1</sup>, Grácia Divina de Fátima Silva (PQ)<sup>1</sup>, Sidney Augusto Vieira Filho (PQ)<sup>3</sup> e Glória Del Carmen Meléndez Salazar (PQ)<sup>4</sup>. \*[lucienir@ufmg.br](mailto:lucienir@ufmg.br)

<sup>1</sup> NEPLAM – Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais.

<sup>2</sup> NEProNat - Departamento de Química – FACESA, UFVJM, Campus II, Diamantina, Minas Gerais.

<sup>3</sup> DEFAR, Escola de Farmácia, UFOP, Ouro Preto, Minas Gerais.

<sup>4</sup> Departamento de Química – UESB, Jequié, Bahia.

Palavras Chave: Triterpenos, *Salacia elliptica*, rearranjo de Nemetkin.

### Introdução

Durante o fracionamento do extrato hexânico dos galhos de *Salacia elliptica* alguns triterpenos<sup>1</sup> foram isolados, dentre eles a 16 $\alpha$ -hidroxifriedelina (**1**). Após a obtenção dos dados de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, o composto **1** foi mantido no tubo de RMN por uma semana em solução de CDCl<sub>3</sub>. Após este período foram obtidos os espectros de RMN 2D. De posse dos dados de 2D, verificou-se que **1** sofreu modificação estrutural originando o 3-oxo-16-metilfriedel-16-eno (**2**). A estrutura e a estereoquímica destes dois triterpenos foram estabelecidas através dos dados de RMN 1D e experimentos em 2D (HSQC, HMBC, COSY e NOESY). A estrutura química de **1** e de **2** também foi confirmada por espectrometria de massas (CG-EM). Os dados de RMN de 1D/2D de **1** e **2** são pela primeira reportados.

### Resultados e Discussão

A elucidação estrutural de **1** (PF = 278,7-280,0 °C) e **2** (PF = 240,2-242,0 °C) foi baseada nos deslocamentos químicos obtidos dos dados de RMN 1D/2D e CG-EM. No espectro de RMN de <sup>13</sup>C de **1**, o sinal em  $\delta_C$  212,12 foi atribuído a um carbono carbonílico, e em  $\delta_C$  75,70, a carbono ligado a um grupo hidroxila. Comparando os dados da literatura<sup>2</sup>, de composto semelhante, a estrutura de **1** foi estabelecida como sendo 16 $\alpha$ -hidroxifriedelina. Após uma semana dentro do tubo de RMN, dissolvido em CDCl<sub>3</sub>, **1** foi submetido aos experimentos de 2D para confirmação da sua estrutura. Mas, a análise do espectro mostrou que **1** sofreu uma modificação estrutural. No espectro de RMN de <sup>13</sup>C o sinal em  $\delta_C$  75,70 desapareceu e apareceram sinais em  $\delta_C$  122,57 e  $\delta_C$  129,50, indicando a presença de carbonos olefínicos. O composto modificado foi chamado de **2**. Análise dos dados de RMN 1D e 2D indicou que **1** sofreu desidratação, provavelmente devido a presença de DCl no CDCl<sub>3</sub>, levando a formação de uma dupla ligação entre os carbonos C-16 e C-17, seguida de rearranjo do grupo metila do carbono C-28. (Figura

1). Análise dos dados espectrais permitiu identificar **2** como sendo o 3-oxo-16-metilfriedel-16-eno. No espectro de massas de **1** não se observou o íon molecular (m/z 442), mas o pico em m/z 411 (M-OH, -CH<sub>2</sub>) e m/z 273 confirmaram tratar-se de um derivado friedelânico. O espectro de **2** apresentou o pico do íon molecular (m/z 424), confirmando a fórmula molecular como sendo C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O.

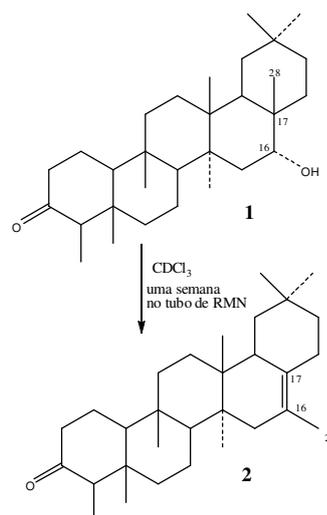


Figura 1. Obtenção de **2** via rearranjo de Nemetkin.

### Conclusões

Constatou-se a desidratação de **1**, seguida de rearranjo de Nemetkin, induzido pela presença de DCl no CDCl<sub>3</sub>; ocorrida dentro do tubo de RMN. A completa descrição dos dados de RMN de 1D e 2D dos triterpenos **1** e **2** é apresentada<sup>3</sup>.

### Agradecimentos

FAPEMIG

<sup>1</sup> Duarte, L.P. et al., *Constituintes químicos isolados dos galhos de Salacia elliptica*, In: 31<sup>a</sup> RASBQ, 2008, PN

<sup>2</sup> Mahato SB, Kundu AP. *Phytochemistry*. 1994; 37: 1517

<sup>3</sup> Duarte, L.P. et al., *Stereochemistry of 16 $\alpha$ -Hydroxyfriedelin and 3-Oxo-16-methylfriedel-16-ene Established by 2D NMR Spectroscopy Molecules* 2009, 14, (no prelo).