

Atribuição total de dados de RMN de ^1H e de ^{13}C de um eudesmanolídeo e um novo derivado, isolados de *Dimerostemma arnottii*.

Márcio A. de Menezes¹ (PG)*, Sérgio R. Ambrósio¹ (PQ), Ricardo Stéfani² (PQ), Gustavo O. Morais¹ (IC), Antonio G. Ferreira³ (PQ), Paulo G. B. D. Nascimento⁴ (PQ), Mara A. G. Magenta⁵ (PQ), Fernando B. da Costa⁴ (PQ), Vladimir C. G. Heleno¹ (PQ). mandemenezes@bol.com.br

¹Núcleo de Pesquisas em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca - UNIFRAN; ²Laboratório de Química Bio-Orgânica do Araguaia, UFMT; ³Departamento de Química, UFSCar; ⁴Departamento de Ciências Farmacêuticas, FCFRP-USP; ⁵Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade Santa Cecília – UNISANTA.

Palavras Chave: RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , eudesmanolídeos, *Dimerostemma arnottii*.

Introdução

Dimerostemma Cass. (Asteracea) é um gênero endêmico da América do Sul, concentrado na região centro-oeste do Brasil.¹ O gênero, que passou recentemente por uma nova classificação, foi quimicamente pouco estudado, mas se sabe que apresenta predominância de lactonas sesquiterpênicas do tipo eudesmanolídeo.¹⁻³ Como parte de nosso interesse no estudo de lactonas sesquiterpênicas através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN),^{4,5} realizamos um trabalho de atribuição completa de dados de RMN de ^1H e de ^{13}C para um eudesmanolídeo conhecido e um derivado deste inédito, isolados de *Dimerostemma arnottii*.

Resultados e Discussão

Os compostos **1** e **2** (figura 1) foram isolados de *D. arnottii* e foram submetidos a análises de RMN de ^1H ; RMN de ^{13}C { ^1H }; COSY; HMQC e HMBC para atribuição dos sinais de ^1H e de ^{13}C . Experimentos de NOEDIFF foram realizados para total determinação da estereoquímica relativa, confirmando as estruturas da figura 1.

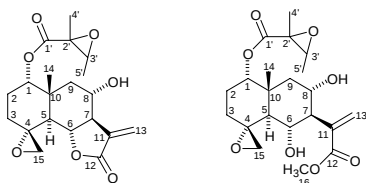


Figura 1. Estruturas das substâncias **1** e **2**.

Os resultados obtidos para as duas substâncias estão relacionados na tabela 1, com atribuição total dos dados de RMN de ^1H e de ^{13}C , esclarecimento total das multiplicidades e medida de todas as constantes de acoplamento homonucleares de hidrogênio. Todas as correlações $^1\text{H}/^1\text{H}$ foram observadas no COSY e todas as correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a uma ligação foram observadas no HMQC. Os

dados de HMBC foram decisivos na atribuição dos carbonos quaternários.

Tabela 1. Dados de RMN* das substâncias **1** e **2**.

Posição		δH em ppm (int., mult.) J em Hz	δC (ppm)
C	H		
1	1	4.82 (1H, dd) $J_{1/2a}=2.4$, $J_{1/2b}=2.6$	76.3
2	2a	2.06 (1H, dddd) $J_{2a/1}=2.6$, $J_{2a/2b}=4.8$, $J_{2a/3a}=14.2$, $J_{2a/2c}=15.3$	25.4
	2b	1.93 (1H, dddd) $J_{2b/1}=1.7$, $J_{2b/2a}=2.4$, $J_{2b/3a}=5.3$, $J_{2b/2c}=15.3$	---
3	3a	2.22 (1H, dddd) $J_{3a/15a}=1.8$, $J_{3a/2a}=5.3$, $J_{3a/3b}=13.2$, $J_{3a/2b}=14.2$	30.1
	3b	1.26 (1H, ddd) $J_{3b/2a}=1.7$, $J_{3b/2b}=4.8$, $J_{3b/2c}=13.2$	---
4	---	---	61.1
5	5	2.42 (1H, d) $J_{5/6}=9.7$	47.7
6	6	3.87 (1H, t) $J_{6/5}=J_{6/7}=9.7$	68.1
7	7	2.51 (1H, dddd) $J_{7/13b}=2.6$, $J_{7/13a}=3.0$, $J_{7/6}=9.7$, $J_{7/8}=11.5$	54.6
8	8	3.99 (1H, ddd) $J_{8/9a}=4.4$, $J_{8/7}=11.5$, $J_{8/9b}=11.6$	75.5
9	9a	1.90 (1H, dd) $J_{9a/8}=11.6$, $J_{9a/9b}=11.9$	38.6
	9b	1.83 (1H, dd) $J_{9b/8}=4.4$, $J_{9b/9a}=11.9$	---
10	---	---	42.8
11	---	---	136.9
12	---	---	170.1
13	13a	6.16 (1H, d) $J_{13a/12}=3.0$	121.1
	13b	5.98 (1H, d) $J_{13b/12}=2.6$	---
14	14	1.12 (3H, s)	20.4
15	15a	3.22 (1H, dd) $J_{15a/14}=1.8$, $J_{15a/15b}=3.2$	51.9
	15b	2.90 (1H, d) $J_{15b/14}=3.2$	---
16	16	3.74 (3H, s)	51.8
1'	---	---	169.2
2'	---	---	60.1
3'	3'	3.12 (1H, q) $J_{3'/4}=5.4$	60.0
4'	4'	1.35 (3H, d) $J_{4'/3}=5.4$	14.1
5'	5'	1.66 (3H, s)	19.6
OH	---	4.00 (1H, s)	---

* 400 MHz, CDCl_3 .

Conclusões

O trabalho com os experimentos de RMN foi minucioso e suficiente para uma inequívoca atribuição dos dados das duas substâncias, esclarecendo até a estereoquímica relativa.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq.

¹ De Moraes, M. D. et al. *Phytologia* **2007**, 89, 115.

² Stefani, R. et al. *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 401.

³ Bohlmann, F. et al. *Phytochemistry* **1981**, 20, 838.

⁴ Heleno, V. C. G. et al. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, 364.

⁵ Heleno, V. C. G. et al. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, 46, 576.