

OBTENÇÃO DO ÁCIDO *NEO*-TRUXÍNICO ATRAVÉS DA EPIMERIZAÇÃO DE UM DERIVADO β -TRUXÍNICO

Sebastião F. Fonseca* (PQ), Charles M. Chinelato (PG) e Caroline C. S. Gonçalves (IC)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6154, Campinas, SP, CEP 13083-970, sfonseca@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: fotodimerização, epimerização, ácido *neo*-truxínico,

Introdução

O produto de fotodimerização do ácido *E*-cinâmico no estado sólido depende do sistema cristalino, mas também da temperatura de irradiação, e pode originar um derivado β -truxínico (1) ou α -truxílico (2), mas dificilmente fornecerá um derivado *neo*-truxínico (3), Figura 1.

O (*E*)-cinamato de 4-nitrofenila (4) foi obtido em um arranjo cristalino que favoreceu a formação de um derivado ciclobutânico com orientação 1 β ,2 β dos grupos carbonila e 3 α ,4 α dos anéis aromáticos, característica de substâncias β -truxínicas (5). Entretanto, o tratamento de 5 com base em excesso, e posterior acidificação, levou à formação do ácido *neo*-truxínico (3).

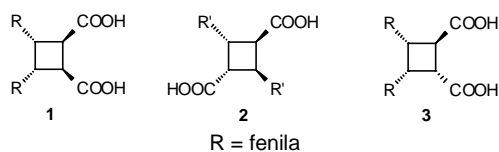


Figura 1. Diácidos ciclobutânicos 1, 2 e 3.

Resultados e Discussão

O *E*-cinamato de 4-nitrofenila (4) foi irradiado no estado sólido, com lâmpada de mercúrio, e o produto obtido foi o diéster β -truxinato de 4-nitrofenila (5), Figura 2, de acordo com os sinais em 4,2 e 4,6 ppm do espectro de RMN ^1H , referentes aos hidrogênios do anel ciclobutânico formado.

O éster β -truxínico 5 foi submetido à hidrólise, com excesso de base, durante de 4 horas, seguida de acidificação. O precipitado obtido, depois de tratamentos sucessivos com solução de diclorometano/metanol, forneceu um material sólido de ponto de fusão e espectro de infravermelho compatíveis com os do ácido *neo*-truxínico (3). A metilação desse material com diazometano forneceu o diéster 6, que foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel eluída com hexano-acetato de etila 5-10%.

O espectro de RMN de ^1H de 6 mostrou sinais para os hidrogênios do anel ciclobutânico em 4,02 (1H) e 4,28 ppm (3H), além de dois sinais de grupos metoxila em 3,31 e 3,77 ppm.

A obtenção do diéster *neo*-truxínico 6 também foi evidenciada pelos sinais de RMN de ^{13}C dos carbonos ciclobutânicos, que ocorreram em 42,61, 42,71, 43,49 e 46,42 ppm, indicando a ausência da simetria existente em 5.

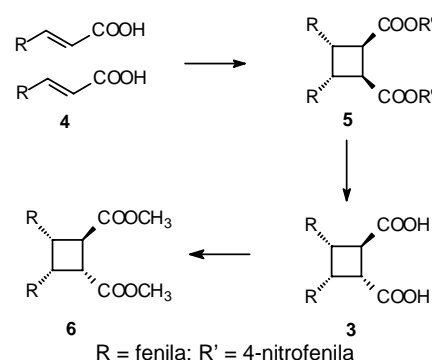


Figura 2. Obtenção de 3 e 6.

De forma que, além da hidrólise do diéster 5, ocorreu epimerização de um dos hidrogênios α a um dos grupos carbonila, levando à formação inicial do ácido *neo*-truxínico 3, que foi posteriormente metilado. Epimerizações similares nesses sistemas ciclobutânicos são geralmente realizadas através de anidridos.

Conclusões

A fotodimerização do (*E*)-cinamato de 4-nitrofenila originou um dímero do tipo β -truxínico.

O dímero β -truxínico quando foi submetido à hidrólise com excesso de base, seguida de acidificação, forneceu um produto com ponto de fusão compatível com o do ácido *neo*-truxínico.

A metilação com diazometano do ácido obtido forneceu um diéster *neo*-truxínico, de acordo com os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

O tratamento com base do diéster β -truxínico com grupos 4-nitrofenila promoveu, portanto, além da hidrólise, epimerização a um derivado *neo*-truxínico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao FAEP-UNICAMP as bolsas concedidas a C. M. Chinelato e C. C. S. Gonçalves, respectivamente.