

TELMA LEDA GOMES DE LEMOS

FOTOXIDAÇÕES E TRANSFORMAÇÕES DE ARILPROPANÓIDES

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química Orgânica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - Ceará

1 9 8 0

À minha mãe, a memória de meu
pai e ao Erivando.

" Nenhum trabalho, por modesto que seja é fruto do esforço exclusivo de uma única pessoa. Geralmente ele é uma somatória de muitas parcelas contribuintes, uma parte das quais difícil de identificar."

J.W.ALENCAR

O trabalho apresentado nesta dissertação foi realizado sob a orientação do Prof. Afrânio Aragão Cra-veiro.

AGRADECIMENTOS

Ao Comitê de Tese constituído pelos professores Afrânio Aragão Craveiro, José Wilson de Alencar e Carlos Humberto de Sousa Andrade, em particular ao primeiro, responsável direto pela orientação do trabalho, mestre e amigo que muito nos estimulou na carreira científica.

Aos professores dos Cursos de Graduação e Pós-Graduação que contribuíram para a nossa formação acadêmica, especialmente ao professor Paulo Auber Rouquayrol pelo incentivo fornecido no início do estudo de Química Orgânica.

Aos professores Afrânio Gomes Fernandes e Fco. José de Abreu Matos pela coleta e classificação botânica do material e a profa. Ma. Iracema Lacerda Machado pelas sugestões valiosas.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica, em particular aos amigos Edilberto Rocha Silveira e Selene Maia de Moraes pela parcela de colaboração à realização deste trabalho.

Aos funcionários da Central Analítica e dos laboratórios de Química Orgânica destacando ao José Arimatéia Nunes Vasconcelos e Maria de Fátima Muniz Soares pelos auxílios prestados nas mais diversas tarefas e a Maria Vilani Alen

car responsável pela apresentação datilográfica.

A CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas duran
te todo o desenvolvimento do trabalho.

L I S T A D E F I G U R A S

	Página
FIGURA 1 - Cromatograma (CGL) do óleo essencial das folhas de <u>Croton zehntneri</u>	16
FIGURA 2 - Espectro de massa de mirceno.....	17
FIGURA 3 - Espectro de massa de 1,8-cineol.....	17
FIGURA 4 - Espectro de massa de car-3-eno.....	18
FIGURA 5 - Espectro de massa de estragol.....	18
FIGURA 6 - Espectro de massa de <u>trans</u> -anetol.....	19
FIGURA 7 - Espectro de massa de metileugenol.....	19
FIGURA 8 - Espectro de massa de metiliso Eugenol....	20
FIGURA 9 - Espectro de massa de γ -elemeno.....	20
FIGURA 10- Gráfico da fotólise "in planta".....	22
FIGURA 11- Gráfico da fotólise "in vitro".....	23
FIGURA 12- Cromatograma (CGL) do t-anetol..... fotolisado.....	27
FIGURA 13- Espectro de massa de <u>cis</u> -anetol.....	28
FIGURA 14- Espectro de RMN ^1H de t-anetol.....	29
FIGURA 15- Espectro de RMN ^1H de <u>cis</u> -anetol.....	30
FIGURA 16- Espectro de massa de anis cetona	31
FIGURA 17- Espectro de RMN ^1H de anis cetona.....	31
FIGURA 18- Espectro de RMN ^1H de <u>trans</u> -anetol dupla ressonância.....	37

FIGURA 19 - Espectro de RMN ^1H de <u>cis</u> -aneto1 dupla ressonância.....	37
FIGURA 20 - Espectro de RMN ^1H de <u>trans</u> -isosafrol dupla ressonância.....	38
FIGURA 21 - Espectro de RMN ^1N de <u>cis</u> -isosafrol dupla ressonância.....	38
FIGURA 22 - Espectro de RMN ^1H de <u>trans</u> -isoeugenol dupla ressonância.....	39
FIGURA 23 - Espectro de RMN ^1H de <u>cis</u> -isoeugenol. dupla ressonância.....	39
FIGURA 24 - Espectro de RMN ^1H de <u>trans</u> -propenilben zeno. Dupla ressonância.....	40
FIGURA 25 - Espectro de RMN ^1H de <u>cis</u> -propenilbenze no. Dupla ressonância.....	40
FIGURA 26 - Cromatograma(CGL) de <u>trans</u> -isosafrol fo tolisado 30 horas.....	42
FIGURA 27 - Espectro de massa de <u>cis</u> -isosafrol.....	43
FIGURA 28 - Espectro de massa de <u>trans</u> -isosafrol....	43
FIGURA 29 - Espectro de massa de 3,4-metilenodioxí- fenil-propanona-2.....	44
FIGURA 30 - Espectro de RMN ^1H de <u>trans</u> -isosafrol...	45
FIGURA 31 - Espectro de RMN ^1H de <u>cis</u> -isosafrol.....	45
FIGURA 32 - Cromatograma (CGL) de <u>trans</u> -isoeugenol fotolisado 30 horas.....	47

	Página
FIGURA 33 - Espectro de massa de <u>cis</u> -isoeugenol....	48
FIGURA 34 - Espectro de massa de <u>trans</u> -isoeugenol..	48
FIGURA 35 - Espectro de massa de vanilina.....	49
FIGURA 36 - Espectro de massa de 4-hidroxi-3-metoxi- fenil-propanona-2.....	49
FIGURA 37 - Espectro de RMN ¹ H de <u>trans</u> -isoeugenol..	50
FIGURA 38 - Espectro de RMN ¹ H de <u>cis</u> -isoeugenol....	50
FIGURA 39 - Cromatograma (CGL) de <u>trans</u> -propenilbenze no fotolisado 40 horas.....	57
FIGURA 40 - Espectro de massa de <u>cis</u> -propenilbenzeno.	58
FIGURA 41 - Espectro de massa de <u>trans</u> -propenilbenze no.....	58
FIGURA 42 - Espectro de massa de benzil.....	59
FIGURA 43 - Espectro de RMN ¹ H de <u>trans</u> -propenilbenze no.....	60
FIGURA 44 - Espectro de RMN ¹ H de <u>cis</u> -propenilbenzeno.	60
FIGURA 45 - Espectro de RMN ¹ H de óxido de 1-fenil- 2-metil-etileno.....	61
FIGURA 46 - Espectro de massa de óxido de 1-fenil-2- metil-etileno.....	62

L I S T A D E T A B E L A S

		Página
TABELA	I - Correlação estrutural com os picos do cromatograma(I) do óleo essencial das folhas de <u>Croton zehntneri</u>	21
TABELA	II - Componentes da fotólise do t-anetol...	76
TABELA	III - Componentes da fotólise do t-anetol...	77
TABELA	IV - Propenilbenzenos obtidos de alilbenzenos.....	78
TABELA	V - Componentes de fotólise de t-isosafrol	80
TABELA	VI - Componentes da fotólise de t-isoeugenol	80
TABELA	VII - Componentes da fotólise de t-propenilbenzeno.....	82
TABELA	VIII - Dados espectrométricos de t-anetol.....	84
TABELA	IX - Dados espectrométricos de <u>cis</u> -anetol....	85
TABELA	X - Dados espectrométricos de anis-cetona...	86
TABELA	XI - Dados espectrométricos de t-isosafrol...	87
TABELA	XII - Dados espectrométricos de <u>cis</u> -isosafrol.	88
TABELA	XIII - Dados espectrométricos de t-isoeugenol..	89
TABELA	XIV - Dados espectrométricos de <u>cis</u> -isoeugenol	90
TABELA	XV - Dados espectrométricos de t-propenilbenzeno.....	91
TABELA	XVI - Dados espectrométricos de c-propenilbenzeno.....	92
TABELA	XVII - Dados espectrométricos de óxido de l-fenil-2-metil-etileno.....	93

L I S T A D E Q U A D R O S

	Página
QUADRO I - Propenilbenzenos obtidos por isomeri <u>z</u> ação de compostos alílicos em meio básico.....	33
QUADRO II - Fragmentação de óxido de 1-fenil-2-me <u>t</u> il-etileno.....	63

S U M Á R I O

	Página
AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE QUADROS	xi
RESUMO	01
ABSTRACTS	02
PARTE I	
Introdução.....	
1.1. Considerações sobre autoxidação de compostos orgânicos.....	04
1.2. Considerações sobre autoxidação em óleos essenciais.	09
PARTE II	
2. Discussão da Parte Experimental	
2.1. Considerações sobre transformações de fenilpropânoides em óleos essenciais de <u>Croton aff. zehntneri</u> Pax et Hoff.....	13
2.2. Considerações sobre fotólises de propenilbenzenos..	
2.2.1. Fotólise de t-anetol.....	24
2.2.2. Isomerização de compostos alílicos em meio básico.....	32

	Página
2.2.3. Estudo de dupla ressonância em propenil benzenos.....	34
2.2.4. Fotólise de <i>t</i> -isosafrol.....	41
2.2.5. Fotólise de <i>t</i> -isoeugenol.....	46
2.2.6. Fotólise de <i>t</i> -propenilbenzeno.....	51
PARTE III	
3. Resultados e Conclusões.....	64
PARTE IV	
4. Parte Experimental	
4.1. Introdução.....	69
4.2. Estudo da parte volátil.....	
4.2.1. Extração do óleo essencial.....	72
4.2.2. Análise cromatográfica gás-líquido do óleo essencial das folhas.....	72
4.3. Fotólise de <u>Croton</u> aff. <u>zehntneri</u> "in planta" e "in vitro".....	73
4.3.1. Fotólise "in planta".....	73
4.3.2. Fotólise "in vitro".....	75
4.4. Fotólise de <i>t</i> -anetol.....	75

	Página
4.5. Isomerização de compostos alílicos.....	77
4.6. Dupla ressonância em propenilbenzenos.....	78
4.7. Fotólise de t-isosafrol e t-isoeugenol.....	79
4.8. Fotólise de t-propenilbenzeno.....	81
4.9. Fotólise de benzaldeído.....	82
4.10. Epoxidação de t-anetol.....	83
PARTE V	
5.1. Referências Bibliográficas.....	94

R E S U M O

O óleo essencial das folhas de Croton aff. zehntneri apresenta como principais constituintes: mirceno, 1-8 cineol, car-3-eno, estragol, t-anetol, metil-eugenol, metil-isoeugenol e γ -elemeno.

Experimentos de fotólise realizados "in planta" (material vegetal triturado) com casca do caule e "in vitro" com o óleo essencial revelam a transformação de trans em cis-anetol no experimento "in vitro" e transformação de t-anetol em estragol no experimento "in planta".

Experiências de fotólises com propenilbenzenos (t-anetol, t-isosafrol, t-isoeugenol, t-propenilbenzeno) mostraram como principais transformações a isomerização da forma trans em cis em todos os casos estudados. Foi também observada a formação da β -propiofenona (fenil-propanona-2) para os propenilbenzenos para substituídos e formação do epóxido no caso de propenilbenzeno não substituído. No texto são formuladas explicações para os novos fatos experimentais observados.

Dupla ressonância com os propenilbenzenos cis e trans em estudo permitiu calcular a ocorrência de Efeito Overhauser

Nuclear nos isômeros trans.

As identificações das estruturas foram realizadas através de métodos espectroscópicos (IV, RMN ^1H , EM) cromatografia gás-líquido e cromatografia gás-líquido acoplado à espectrometria de massa.

SUMMARY

Essential oil from *Croton aff. zehntneri* Pax et Hoff. leaves presents as major constituents: myrcene, 1,8-cineol, car-3-ene, estragole, t-anethole, methyl-eugenol, methyl-isoeugenol and γ -elemene.

Sunlight exposition of barks and isolated essential oil produced the isomerization of trans to cis-anethole in the "in vitro" experiment and transformation of trans-anethole to estragole "in planta" (ground plant material). The late transformation was demonstrated to be not light dependent.

Irradiation of propenylbenzenes with light in open air has shown that the isomerization trans-cis is the major process involved in all cases studied (t-anethole, t-isosafrole, t-isoeugenol, t-propenylbenzene). Also was observed the formation of phenyl-propa none-2 with para-substituted propenylbenzene, whereas 1-phenyl-2-methylethylene oxide was formed with non substituted propenylbenzene. Explanations are formulated in the text for the experimental facts observed.

Double resonance studies on propenylbenzenes (cis and trans) allowed the calculation of Nuclear Overhauser Effect occurring in the trans isomers.

Structural determinations were made by spectroscopic methods (IR, PMR, MS), and GLC/MS coupled to computer system.

I. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE AUTOXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

É completamente desnecessário enfatizar a importância dos processos de oxi-redução para os seres vivos, tal a relevância dos mesmos nos diversos mecanismos vitais de plantas e animais.

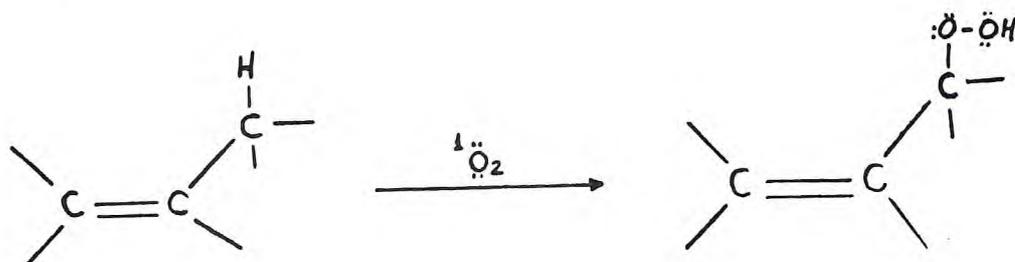
Talvez o exemplo mais enfático de convivência complementar na natureza seja o processo de fotossíntese de CO_2 a açúcares nas plantas e a oxidação de açúcares a CO_2 nos animais.

Apesar da importância destes processos muitos fenômenos de oxidação permanecem por serem esclarecidos talvez devido ao próprio caráter do oxigênio molecular que ora participa de reações como um diradical no estado tripleto ou no estado singlete simplesmente como dienófilo.

Apesar de fartamente documentada na literatura(1,2) a autooxidação apresenta mecanismos ainda pouco esclarecidos. O termo autooxidação geralmente se aplica a oxidações lentas pelo oxigênio livre à temperatura moderadas.(1,2). Produtos de autooxidação foram encontrados primeiramente por Criegee (2) por volta do ano de 1936 que isolou o hidroperóxido(I), como resultante da reação de ciclohexeno com oxigênio e luz, verificando que o ataque se dava na posição alílica e não na dupla

ligação.

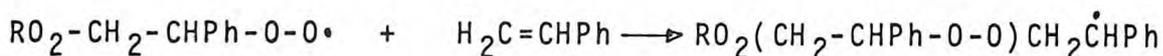
Estudos sôbre autoxidação de compostos orgânicos de monst_ram que a etapa inicial se caracteriza pela formação dos hidroperóxidos que se decompõem em mistura complexa de produtos mais estáveis (6,7). Estes peróxidos frequentemente formam compostos explosivos, especialmente durante sua destilação (1).



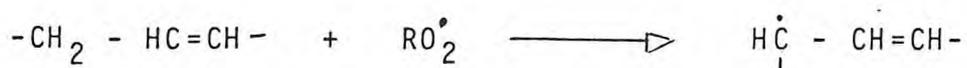
Os hidrocarbonetos parafínicos são mais resistentes a autoxidações que as olefinas porê_m as cadeias adjacentes aos núcleos aromáticos são atacadas com mais facilidade. As ramificações ligadas a núcleos aromáticos reagem na posição alfa para produzir radicais benzílicos onde o elétron desemparelhado pode hibridizar-se com os elétrons π do anel benzênico.



Um grande número de olefinas de importância comercial como o estireno, butadieno e acetato de vinila por não contê_rem hidrogênios alílicos podem absorver oxigênio à temperatura ambiente produzindo polímeros oxigenados (1).



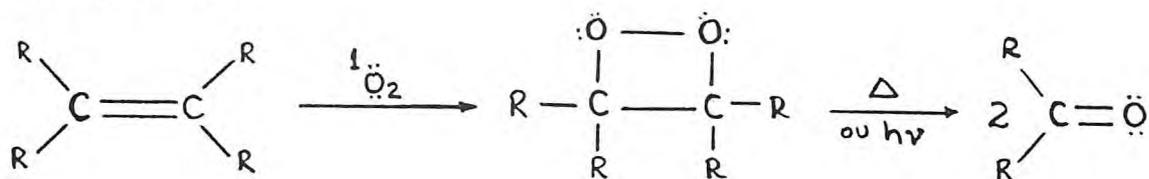
Nas autoxidações de substâncias olefínicas que apresentam hidrogênios alílicos os radicais peróxidos (R-O-O.) tendem a eliminar o hidrogênio alílico (8), porque a formação de um radical nesta posição resulta numa menor energia de ativação do que a adição do radical à dupla ligação (1).



As reações de olefinas com oxigênio molecular no estado do singlete podem ser classificadas em 3 categorias (9) descritas abaixo:

a - ciclo adição (2+2) resultando na formação de dioxetano que se fragmenta termo e fotoliticamente em compostos carbonílicos.

Adição 1,2



b - o segundo tipo envolve fotoxidação de olefinas que apresentam hidrogênios alílicos para produção de hidroperóxidos alílicos no qual a dupla ligação migra para o carbono

adjacente à dupla original.

Adição 1,3



c - o terceiro tipo envolve adição do oxigênio singlete a sistemas que apresentam dienos conjugados para produção de endoperóxidos.

Adição 1,4 (tipo Diels-Alder)



É interessante observar que os endoperóxidos são geralmente mais estáveis que os dioxetanos, entretanto também se decompõem termo e fotoliticamente resultando na formação de diepóxidos(9).

1.2. CONSIDERAÇÕES SÔBRE AUTOXIDAÇÃO EM ÔLEOS ESSENCIAIS

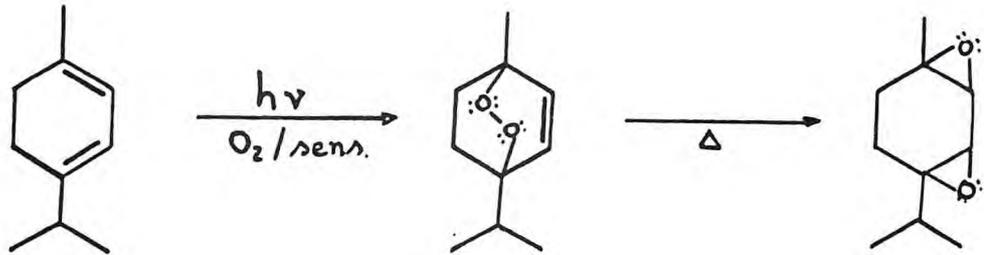
Dentre os constituintes susceptíveis à fácil oxidação destacam-se os componentes de óleos essenciais, sendo comum o registro de produtos de autoxidação destes óleos na literatura(10).

A luz, o ar, o calor, são fatores externos suficientes para promoverem modificações químicas como: polimerização, resinificação, oxidação, hidrólise, interação de grupos funcionais, enfim uma gama de reações responsáveis pelo aparecimento de substâncias, muitas vezes identificadas como constituintes de óleos essenciais e que na realidade são simplesmente produtos naturais modificados.

Não há dúvida que os óleos essenciais que apresentam alto teor de terpenos, são particularmente susceptíveis de autoxidação,(4) em virtude da presença de duplas ligações e hidrogênios alílicos apresentarem alta reatividade com oxigênio.

A título de ilustração podemos citar o ascaridol principal constituinte do óleo de Chenopodium ambrosioides, substância ainda largamente empregada na indústria farmacêutica como anti-helmíntica. Este endoperóxido é facilmente preparado expondo-se o α -terpineo à luz ultra-violeta em presença de oxigênio e um sensibilizador(11,12). O ascaridol é um peróxido instável à temperatura de 130-150°C decompondo-se no

seu diepóxido.



Acredita-se que no vegetal processo semelhante este já envolvido vez que α -terpineno co-ocorre com ascaridol e este último já foi preparado expondo-se o primeiro à luz na presença do oxigênio e clorofila como sensitizador.

Em alguns casos o aparecimento de produtos de autoxidação podem apresentar efeitos benéficos como no caso do eugenol cujas preparações farmacêuticas "melhoram" gradativamente à medida que se dilata o tempo a partir da abertura do frasco. Um estudo laboratorial foi feito para observar as alterações sofridas por esta droga após oxidação natural, Não há dúvida de que tal processo altera definitivamente certas propriedades físico-químicas do produto, inclusive em alguns casos pode melhorar as suas propriedades antissépticas(13).

Óleos essenciais com alto teor de ésteres são impróprios para armazenagem em virtude de sofrerem hidrólise parcial transformando-se nos seus ácidos correspondentes(4). O teor de aldeídos em alguns óleos diminui gradualmente com o

tempo, entretanto tais compostos resistem bem mais à transformação de que os aldeídos isolados.

Óleos essenciais ricos em álcoois são ideais para estocagem e alguns destes óleos especialmente aqueles usados em perfumarias melhoram consideravelmente de odor com o tempo. Normalmente estes óleos são usados pelas indústrias de perfumarias somente após alguns anos de estocagem(4), provavelmente em virtude da formação de produtos de autoxidação que apresentam aromas mais agradáveis.

Dentre os muitos constituintes de óleos essenciais suscetíveis a autoxidação estudaremos com mais detalhes a classe dos arilpropanóides, pois são relativamente raros os estudos com estes compostos e os mecanismos envolvidos ainda não bem esclarecidos.

O interesse por arilpropanóides deve-se ao fato de existirem no Nordeste Euforbiáceas produtoras de óleos essenciais(14,16) em cuja composição aparecem os dois isômeros alil e propenilbenzeno(estragol e t-anetol)(17), onde detectou-se também os seus produtos de autoxidação.

Desta forma tornou-se interessante analisar as possíveis alterações que viessem a ocorrer nos óleos essenciais destes vegetais, em condições variadas(18), pois sabe-se que óleos essenciais ricos em propenilbenzenos são particular

mente sensíveis à ação da luz e oxigênio em virtude da facilidade de autoxidação e pela formação de produtos tóxicos por fotólise(19,22).

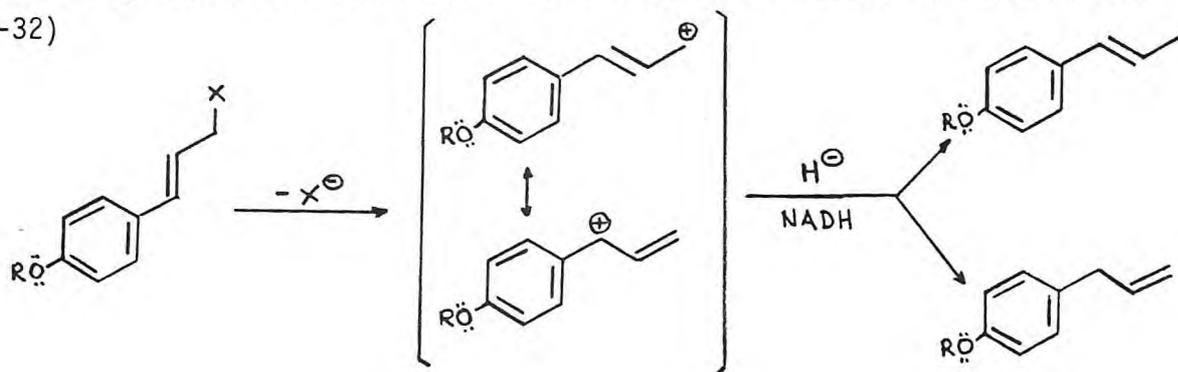
II. DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRANSFORMAÇÕES DE FENILPROPANÓIDES EM ÓLEOS ESSENCIAIS DE Croton aff. zehntneri Pax et Hoff.

São inúmeros os exemplos de plantas cujo óleo essencial contém arilpropanóides como componentes principais, entre as famílias com esta característica podemos citar Lauracea, Myrtaceae, Umbelliferae (23,24).

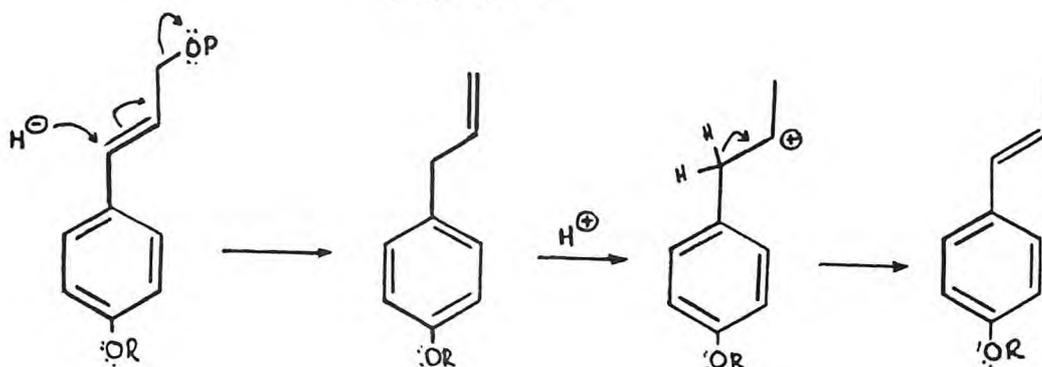
Já a co-ocorrência de alil e propenilbenzenos é um fenômeno que parece ser mais exceção do que regra geral (25). Do ponto de vista biossintético estas observações ganham relevância, tendo em vista que não existem divergências, quanto ao fato de que um ácido cinâmico seja precursor dos arilpropanóides, entretanto os autores se dividem quanto a formação dos tipos estruturais alil e propenilbenzenos (26,28).

Uns aceitam duas rotas independentes (esquema 1), enquanto outros postulam a interconversão de alil-propenil naqueles vegetais que possuem a necessária isomerase (esquema 2). (29-32)



Esquema 1

Esquema 2



A presença inédita de arilpropanóides na família das Euforbiáceas foi verificada pela análise do óleo essencial de Croton aff. zehntneri (17); vulgarmente chamado Canela de cunhã, planta nativa da caatinga nordestina. Este fato aliado a co-ocorrência de estragol e trans-anetol nos estimulou a analisar o efeito do tempo e da luz solar sobre estes constituintes na planta e no óleo essencial isolado.

Antes decidimos reexaminar o óleo essencial, desta feita utilizando C.G.L. equipado com coluna capilar acoplado a espectrômetro de massa, para identificação de constituintes minoritários.

As identificações foram realizadas em sistema de processamento de dados usando PROGRAM-SEARCH e BIBLIOTECA-FINNIGAN sendo comprovadas posteriormente por comparação visual dos espectros de massa obtidos com espectros de substâncias autênticas descritos na literatura(34-36).

No cromatograma (I)(fig.1)obtido estão relacionados os picos de "A a H"(fig.2-9)que foram correlacionados com as estruturas apresentadas na tabela (I) pag.21.

Tanto o óleo essencial isolado quanto a planta pulverizada foram submetidos a ação da luz solar por determinado período de tempo, tendo uma alíquota da planta pulverizada permanecido à sombra. O objetivo era observar as possíveis modificações nos constituintes do óleo isolado e comparar com os produtos observados pela fotólise do óleo na planta.

A fig. (10), ilustram a transformação de trans-anetol em estragol "in planta"(casca) num período de 80 dias, onde se verifica uma redução de trans-anetol e um aumento de estragol. Esta transformação também foi verificada na análise do óleo essencial da alíquota do vegetal que permaneceu à sombra.

A fig. (11), referente ao óleo essencial "in vitro" mostra claramente um aumento de cis-anetol e uma diminuição de trans-anetol.

A fotólise dos principais constituintes isolados (estragol e t-anetol) fez-se necessário para verificar os possíveis produtos resultante de suas fotólises.

Estragol foi submetido à luz solar durante 40 dias não se observando nenhuma modificação significativa, apenas um

F0131
RGC

ÓLEO DE CANELA DE JUNHA (TIRANGUA) FOLHAS 19/12/79

AMP.: 00563240

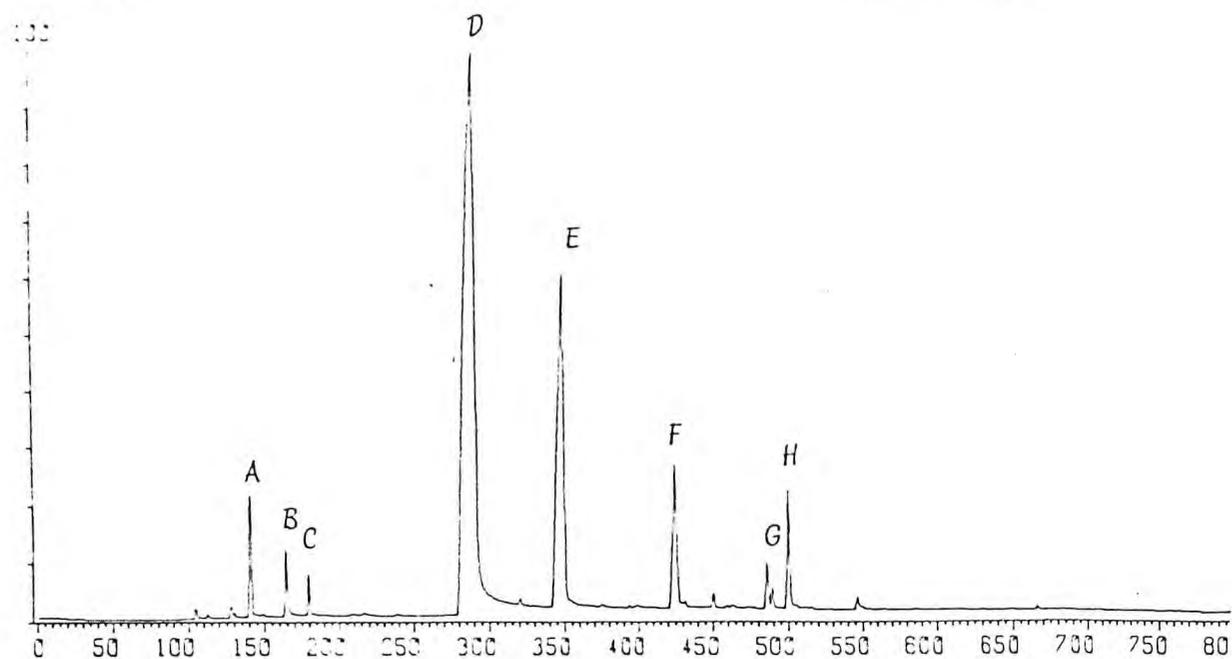


Fig. 1 - Cromatograma(I) do óleo essencial das folhas de
Croton zehntneri

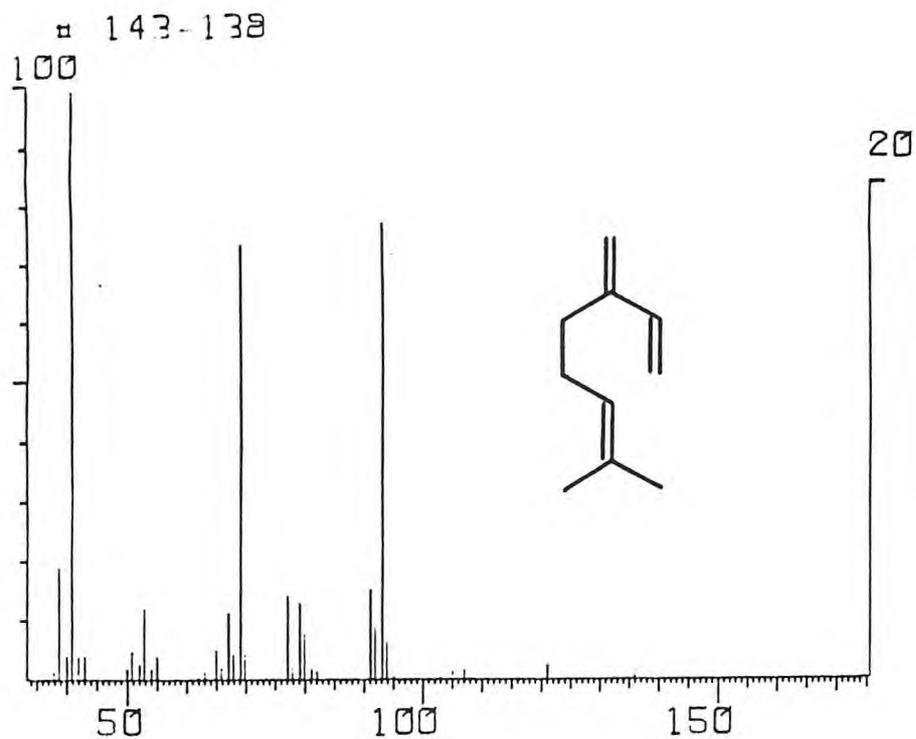


Fig. 2 - Espectro de massa relacionado ao pico A do cromatograma(I) (mirceno).

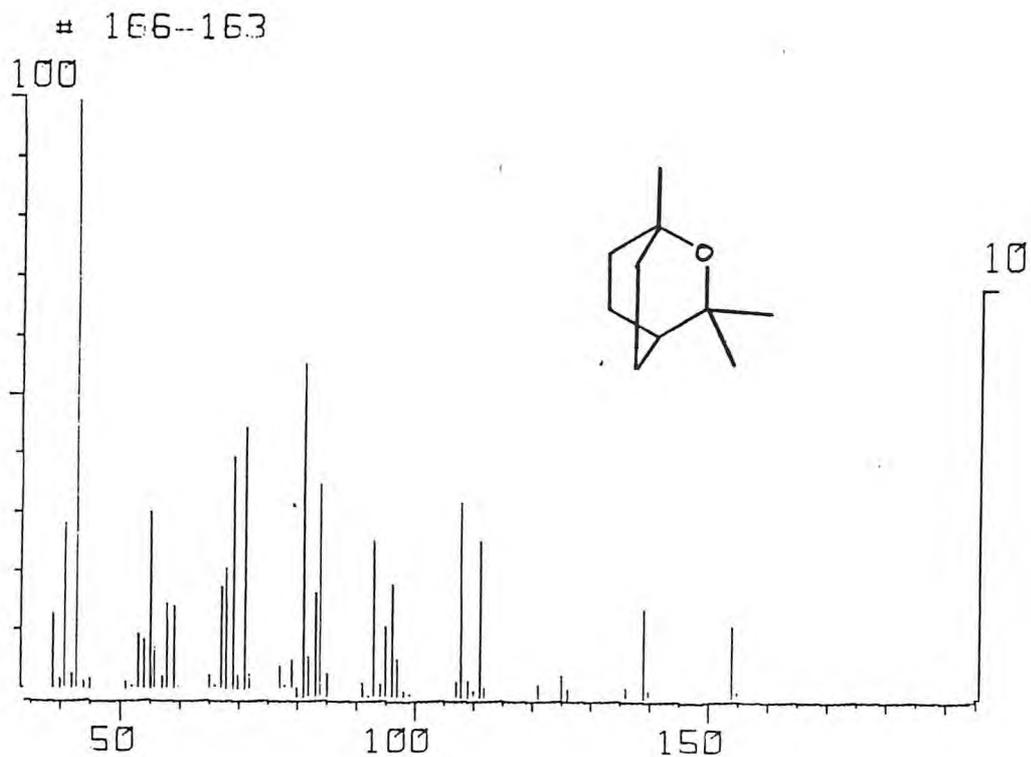


Fig. 3 - Espectro de massa relacionado ao pico A do cromatograma(I). (1,8-cineol).

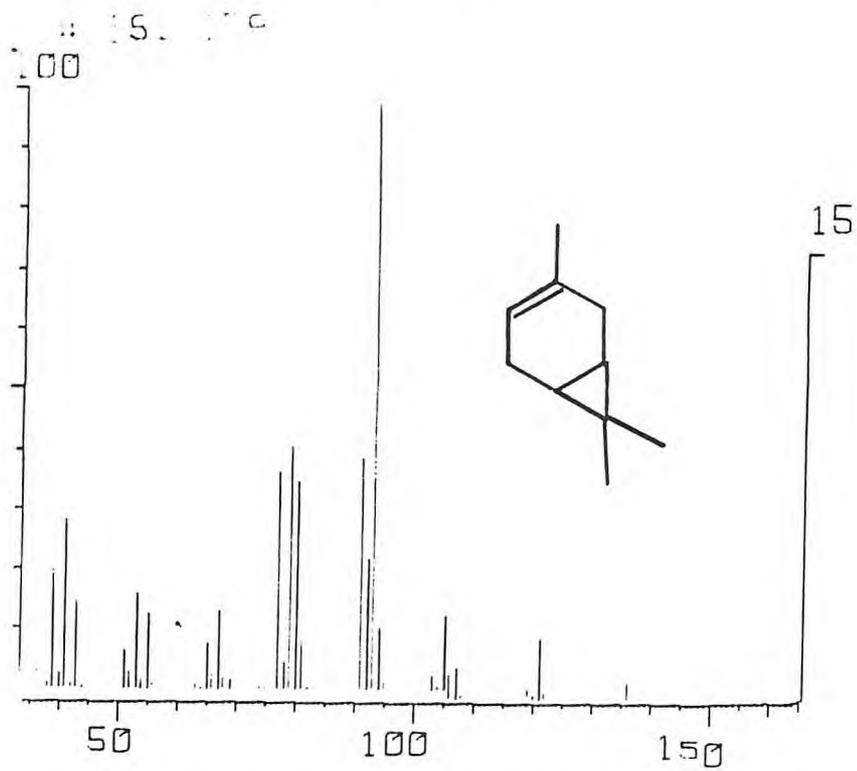


Fig. 4 - Espectro de massa relacionado ao pico C do cro-
matograma (I). (car-3-eno).

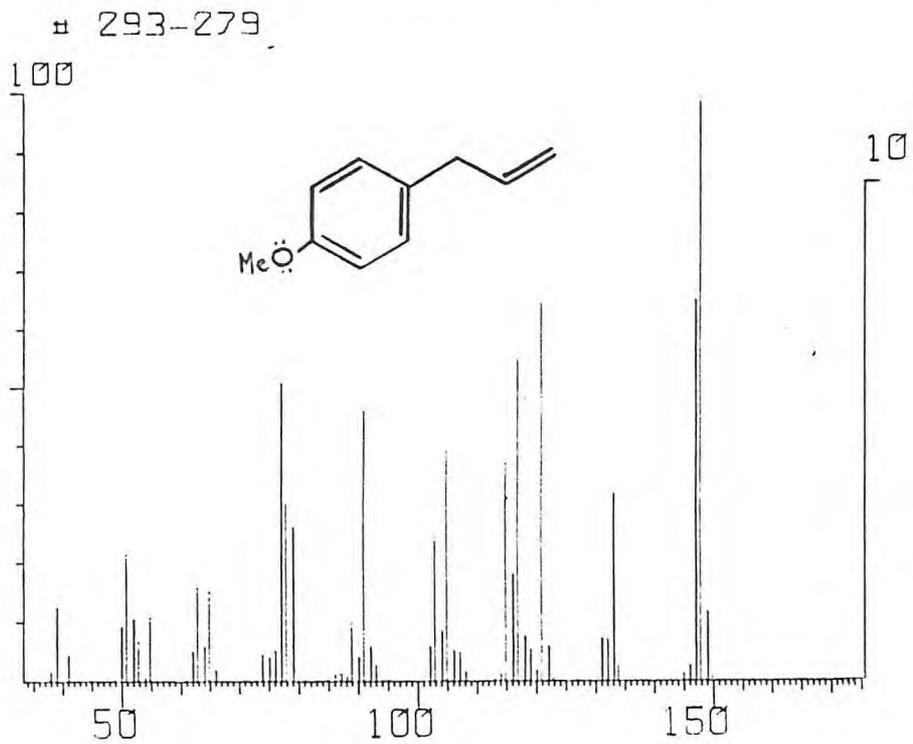


Fig. 5 - Espectro de massa relacionado ao pico D do cro-
matograma (I). (estragol).

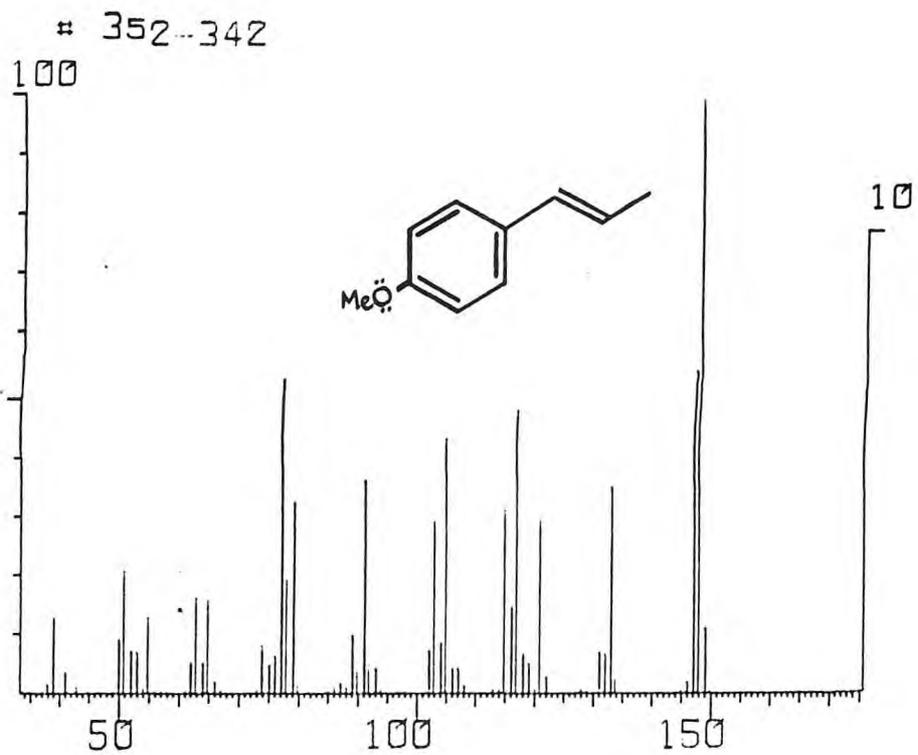


Fig. 6 - Espectro de massa relacionado ao pico E do cromatograma (I). (trans-anetol)

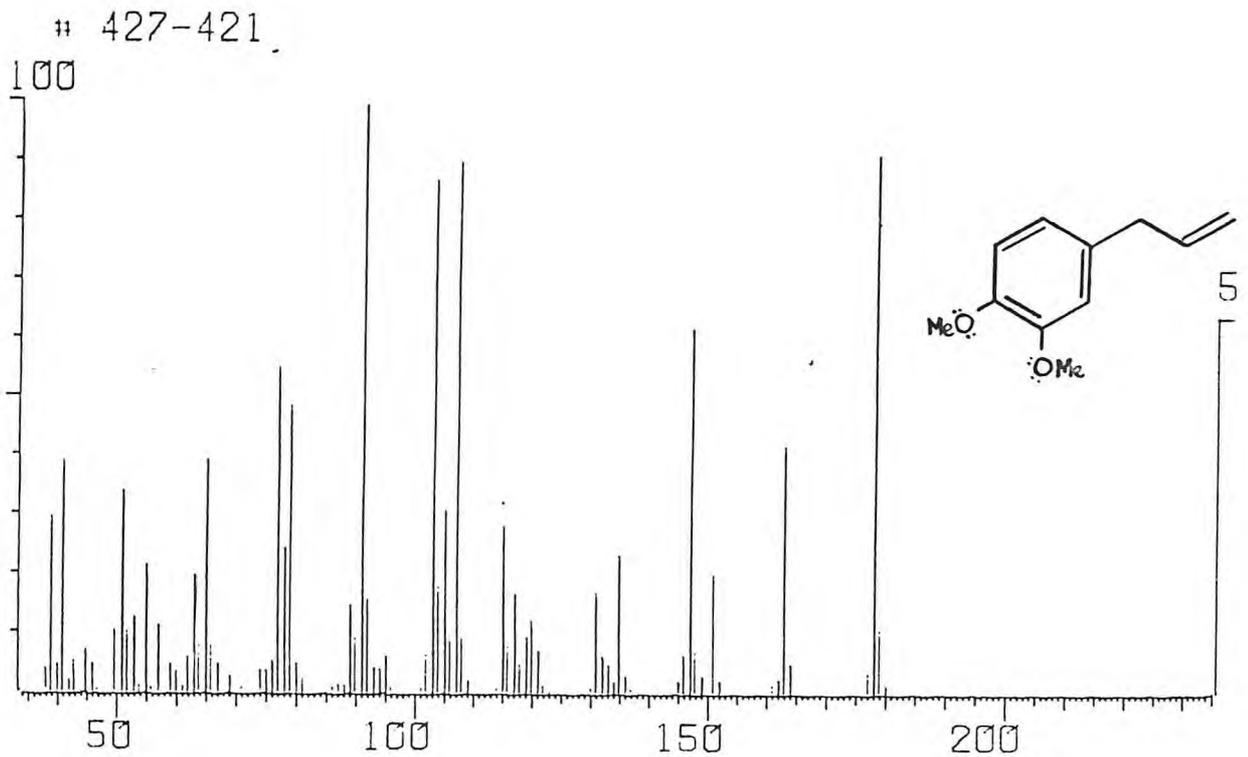


Fig. 7 - Espectro de massa relacionado ao pico F do cromatograma (I). (metil-eugenol).

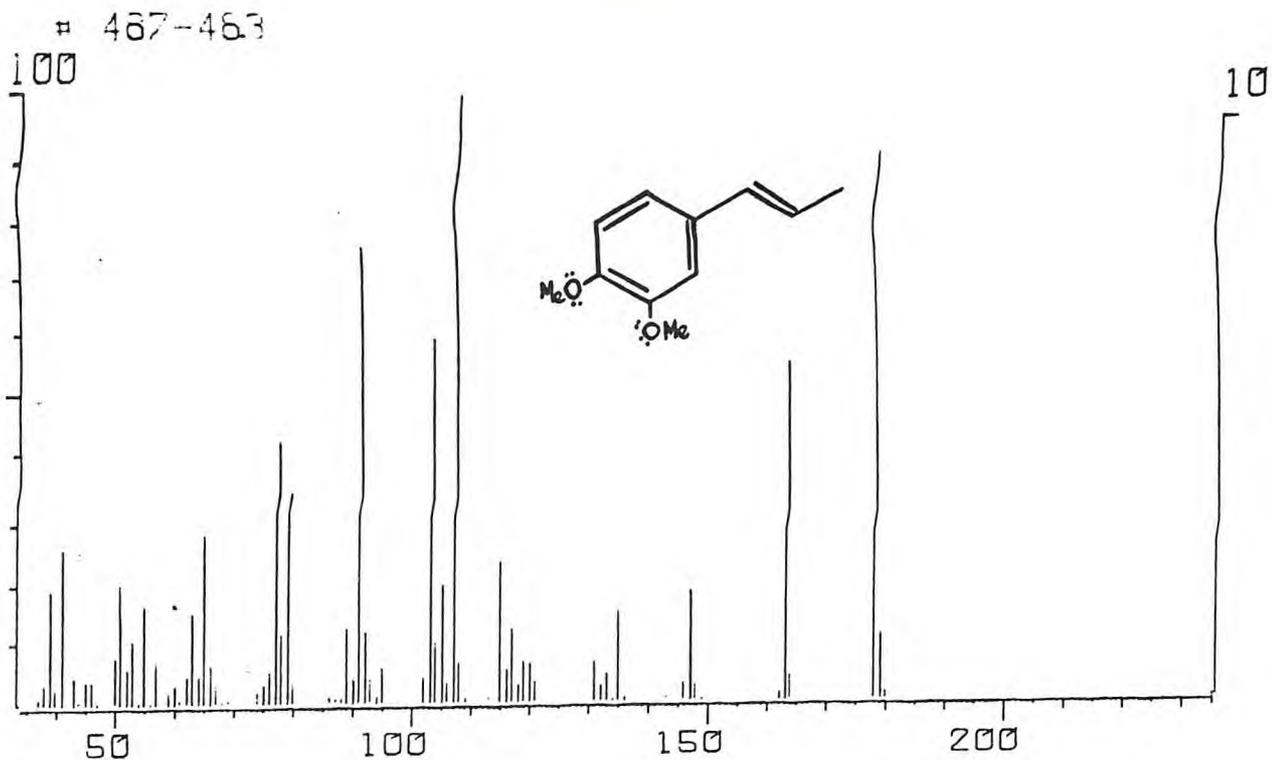


Fig. 8 - Espectro de massa relacionado ao pico G do cromatograma (I). (metil-isoeugenol).

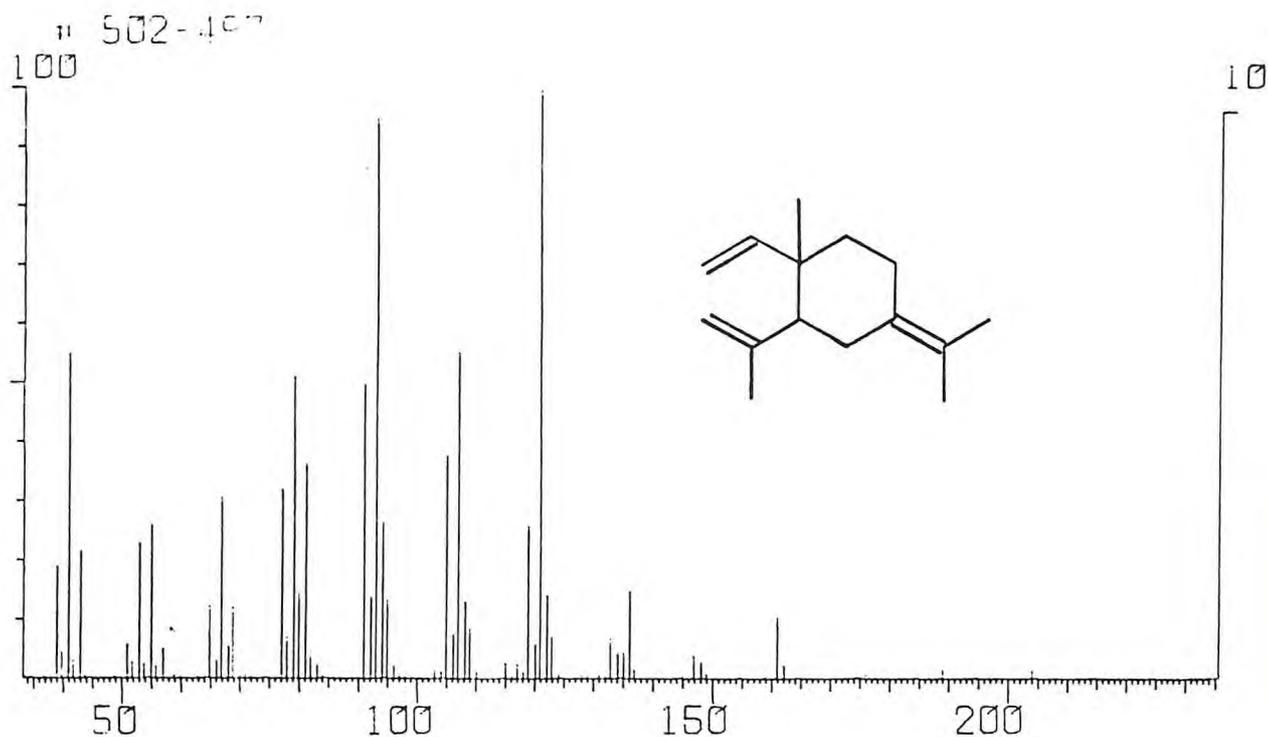


Fig. 9 - Espectro de massa relacionado ao pico H do cromatograma (I). (γ -elemeno).

escurecimento da amostra fotolisada, o mesmo não ocorrendo em relação ao t-anetol cujos resultados são relatados na pag.24.

TABELA I

PICO	P.MOLECULAR	ESPECTRO FIGURA	CORRELAÇÃO ESTRUTURAL	REF. 34
A	136	2	mirceno	276-1
B	154	3	1,8-cineol	426-6
C	136	4	car-3-eno	277-5
D	148	5	estragol	373-7
E	148	6	t-anetol	373-8
F	178	7	metileugenol	699-1
G	178	8	metilisoeuge- nol	699-2
H	204	9	γ -elemeno	1024-6

FOTÓLISE
"IN PLANTA"

CASCA

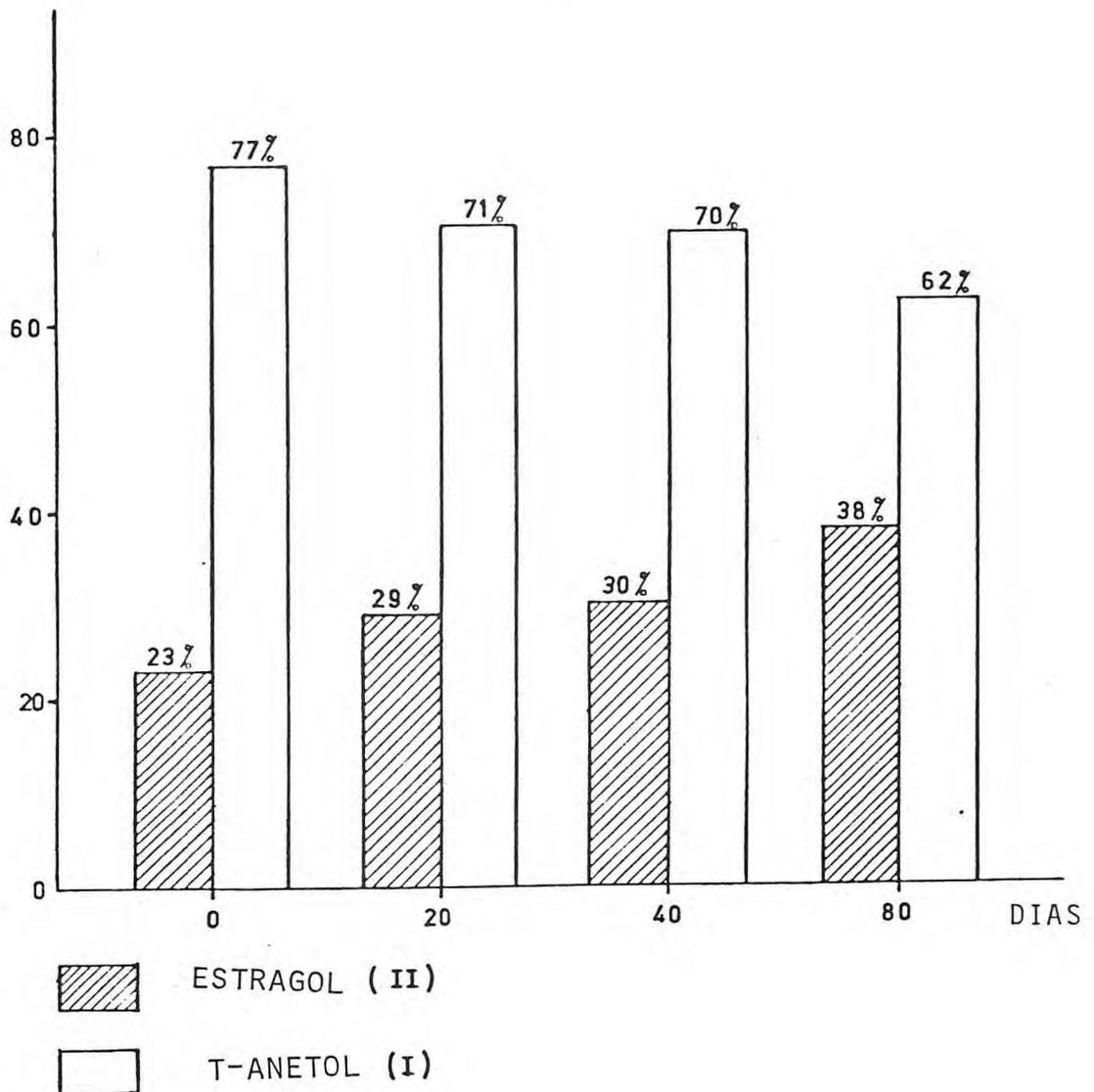
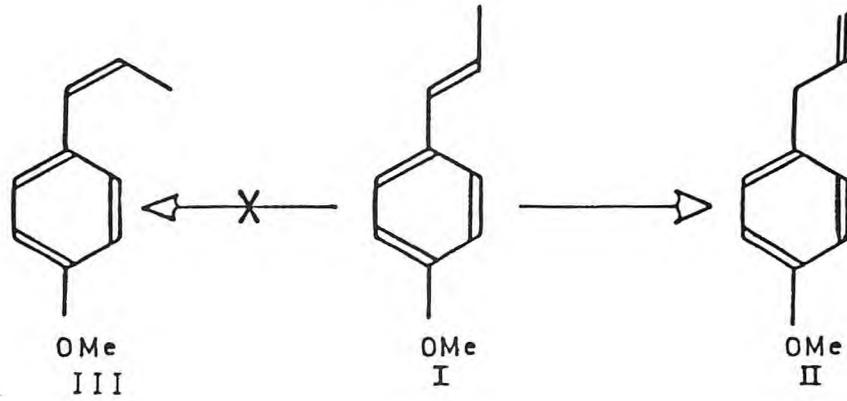


Fig.10

FOTÓLISE
 'IN VITRO'
 ÓLEO ESSENCIAL

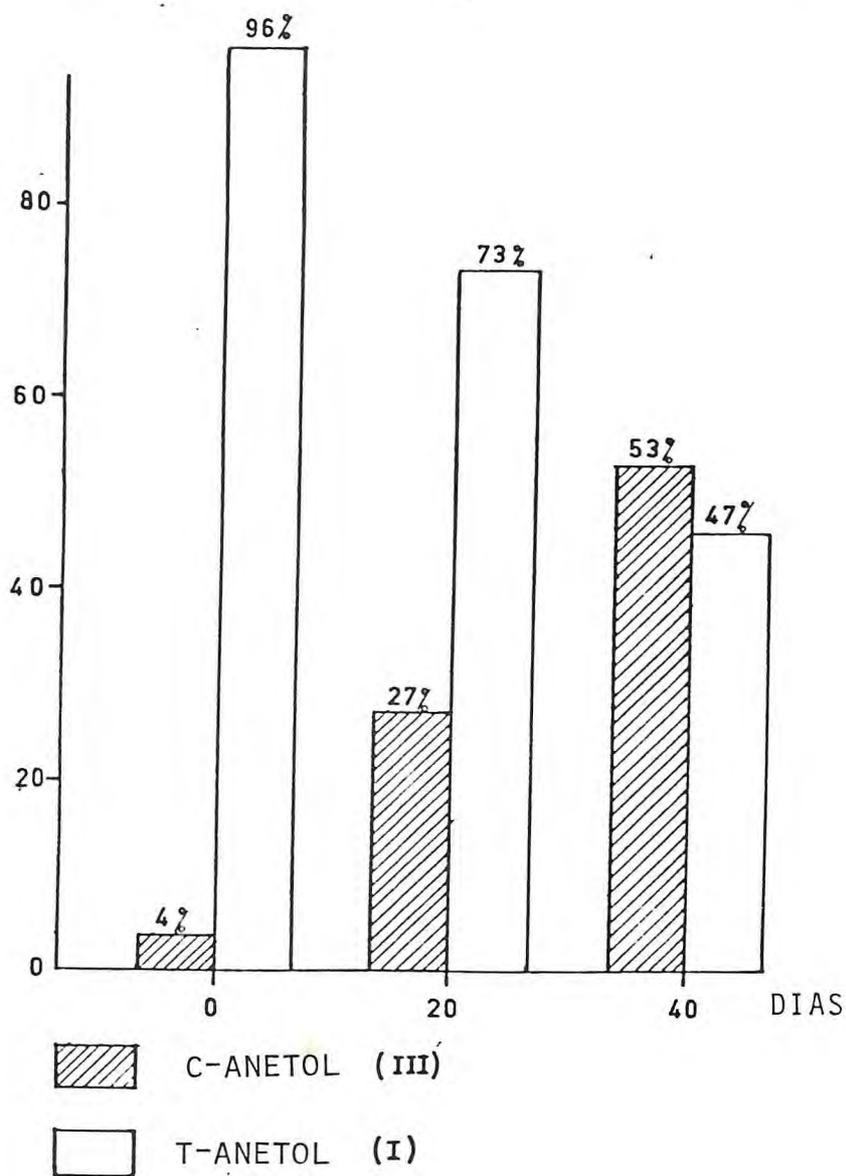
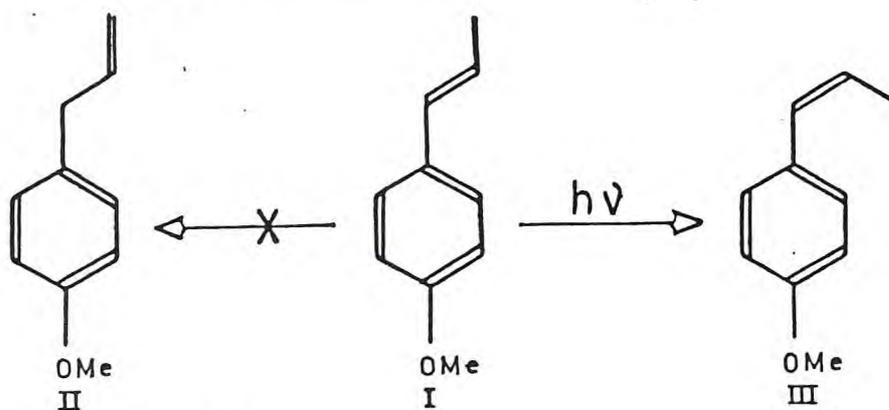


Fig.11

2.2. CONSIDERAÇÕES SÔBRE FOTÓLISE DE PROPENILBENZENOS

2.2.1. FOTÓLISE DE TRANS-ANETOL

Durante o estudo de óleos essenciais ricos em fenilpropanóides tornou-se evidente o interesse em analisar a ação da luz sôbre t-anetol(37,38) para verificar se constituintes não identificados no óleo eram derivados quimicamente desta substância como postulado em estudo congênere anterior(33,39). Além do mais, tornou-se necessário obter uma amostra de cis-anetol para comparações parecendo a fotólise do t-anetol o método mais simples de sua isomerização(19,33).

Para tanto purificou-se trans-anetol por destilação a pressão reduzida e submeteu-se à ação da luz sob duas diferentes condições:

1. usando diclorometano como solvente e atmosfera ambiente;
2. usando-se diclorometano-benzil e atmosfera de oxigênio(40).

As reações foram acompanhadas por C.G.L. verificando-se o aparecimento de três produtos além do produto de partida(fig.12). O pico 1 do cromatograma(II) foi identificado como sendo anisaldeído, o segundo(prodoto principal) era um isômero do trans-anetol(fig. 6)com fragmentografia de massa a ele muito semelhante que foi identificado inicialmente como sendo cis-anetol(fig.13). Entretanto o espectro de RMN ¹H da mistura reacional não mostrava a presença do duplete referente ao grupo metil-propenílico($\delta = 1,23$) registrado na literatura(33)

para este composto. Esta significativa diferença em deslocamento químico em relação ao grupo CH_3 análogo no isômero trans ($\delta = 1,78$) (fig. 14) foi atribuída a não coplanaridade do esqueleto carbônico do isômero cis devido a impedimento estérico.

Cromatografia preparativa permitiu a separação dos principais constituintes e a caracterização final como segue. A análise do composto com menor tempo de retenção (pico 2 do cromatograma II) por espectrometria de RMN ^1H revelou o aparecimento dos sistemas $\text{AA}'\text{BB}'$, ABX_3 e um pico simples devido à metoxila, que são compatíveis com a estrutura dos cis-anetol (fig. 15).

A presença de um duplo duplete centrado em $\delta = 1,78'$ referente ao acoplamento do CH_3 com o hidrogênio geminado $J = 7,6\text{Hz}$ e acoplamento a longa distância com o hidrogênio em trans com $J = 2,0\text{Hz}$ caracteriza o sistema ABX_3 com dupla cis (41). Experimento de dupla ressonância em cis e trans-anetol (figs. 18, 19) confirmam os valores esperados nos dois sistemas, como segue. Irradiação do grupo metila simplifica o sistema ABX_3 para um sistema AB com constantes de acoplamento $J = 17,8\text{Hz}$ para o trans e $J = 12,0\text{Hz}$ para o isômero cis (fig. 19) compatível com acoplamentos esperados para estes sistemas (42).

A não coplanaridade do cis-anetol foi demonstrada pelo cálculo de sua energia de excitação apresentando uma inclinação 30° em relação ao eixo do isômero trans planar (43)

Tal fato entretanto parece não ser significativo para modificar a vizinhança eletrônica em torno dos grupos metilas propenílicos, pois os dois CH_3 apresentam praticamente o mesmo deslocamento químico nos dois isômeros (figs. 13 e 14).

Finalmente para comprovação da estrutura dos cis-anetol foi feita isomerização de estragol com hidróxido de potássio sólido para produção de isômeros cis e trans. Isolamento e posterior comparação do isômero cis assim obtido, com aquele derivado da fotólise do trans-anetol revelou inteira identidade, mostrando que a posição correta de absorção para o grupo metila propenílico é $\nu = 1,78$.

O outro principal constituinte foi identificado inicialmente pela análise do espectro de massa que apresentou um pico molecular de 164 u.m.a. e como pico base 121 u.m.a. referente a perda de 43 u.m.a. que é indicativo da presença do grupo $\text{CH}_3\text{-CO}$ (fig. 16). O seu espectro de RMN ^1H mostra o sistema AA'BB', um pico simples devido a uma metoxila em $\delta = 3,80$, um pico em $\delta = 3,52$ referente aos protons metilênicos e outro pico simples em $\delta = 2,05$ correspondente a grupo metil ligado à carbonila (fig. 17). Os dados acima permitem propor para o isolado a estrutura da aniscetona (4-metoxi-fenil-propanona-2) cujos espectros não foram comparados com a literatura em virtude da não localização dos dados espectrais para este composto.

A anis-cetona segundo a literatura é um dos produtos de autoxidação do trans-anetol (44,45).

ANETOL
RGC

ANETOL+CHCL2 FOT. 22/6/79

AMP.: 0000809

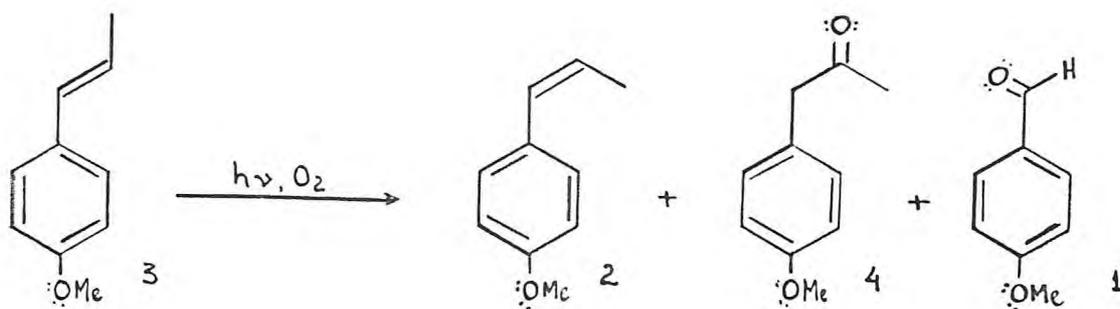
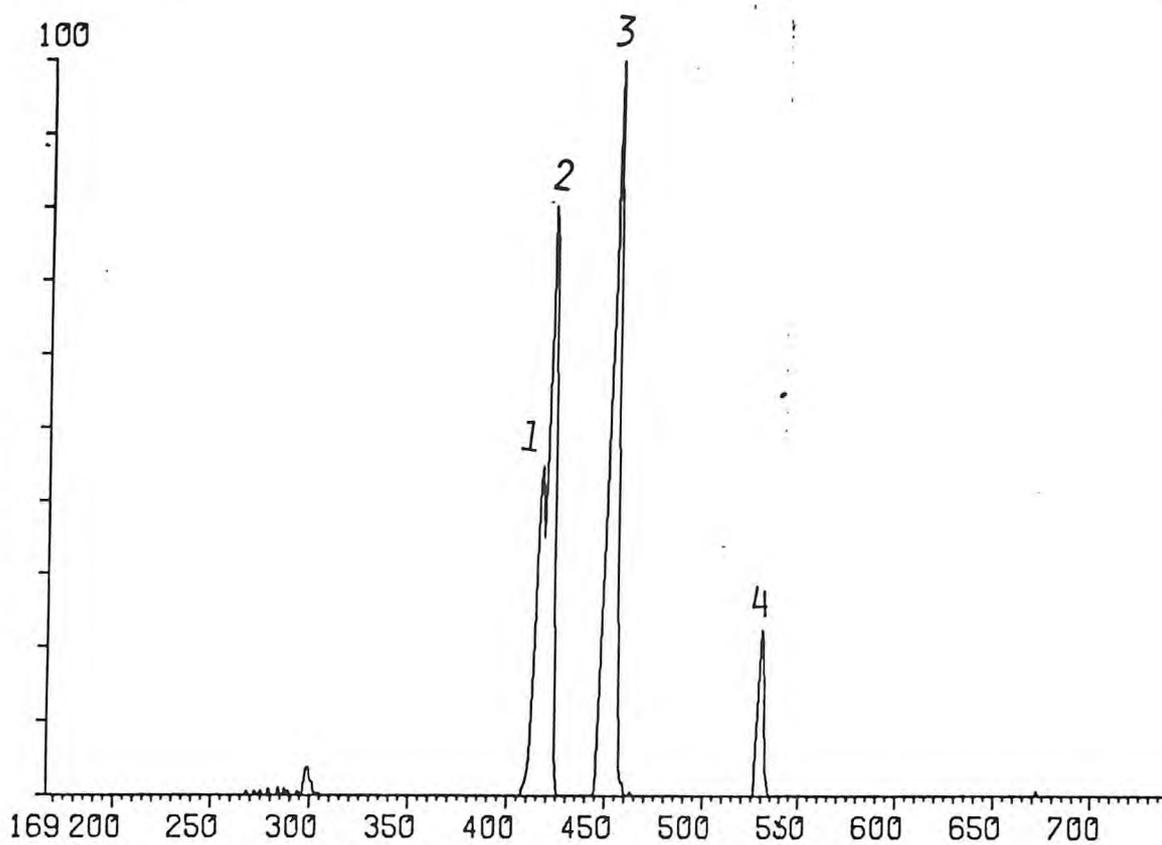


Fig. 12 - CGL(II) t-anetol fotolisado 100 horas

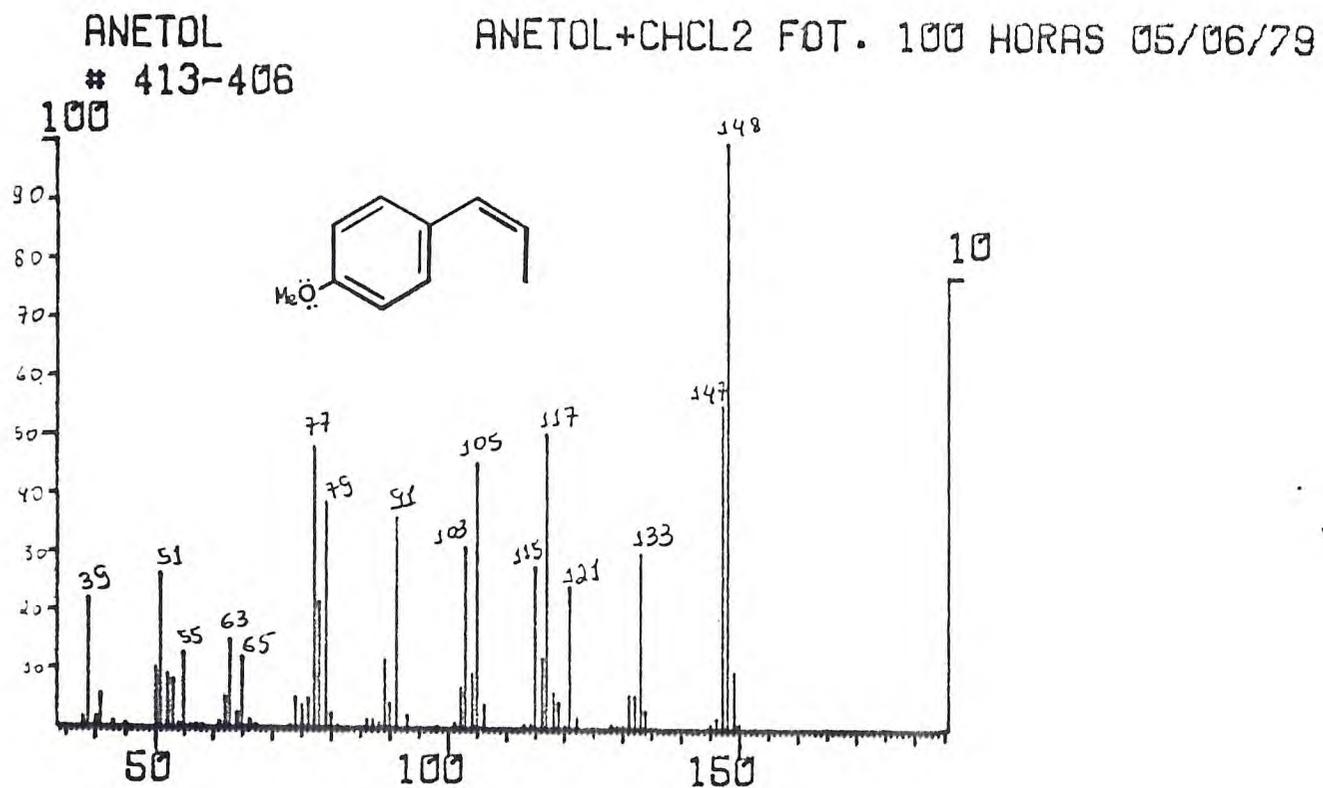


Fig. 13 - Espectro de massa relacionado ao pico 2 do cromatograma (II). (cis-anetol).

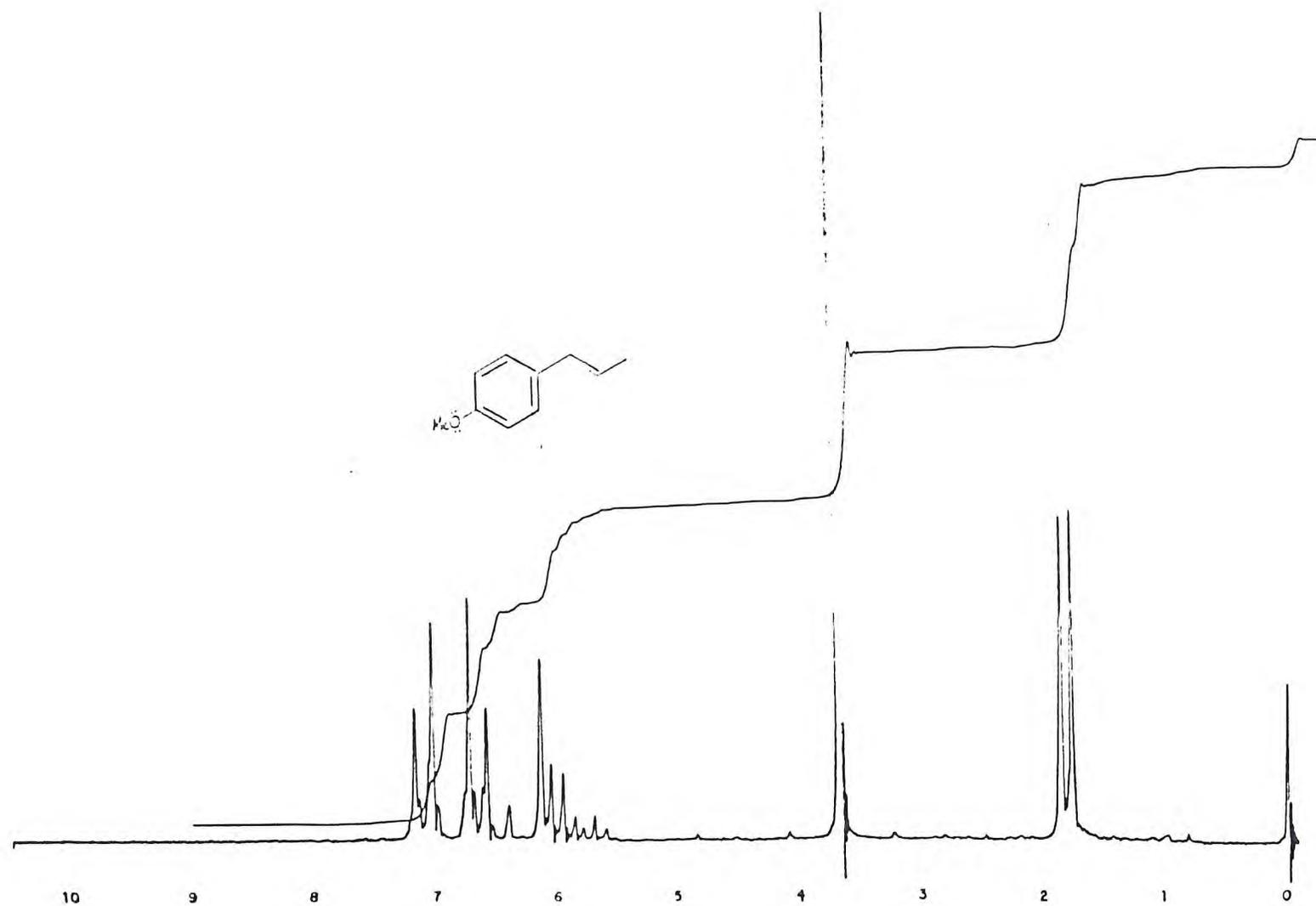


Fig. 14 - RMN ^1H - 60MHz (CCl_4) - *trans*-anetol.

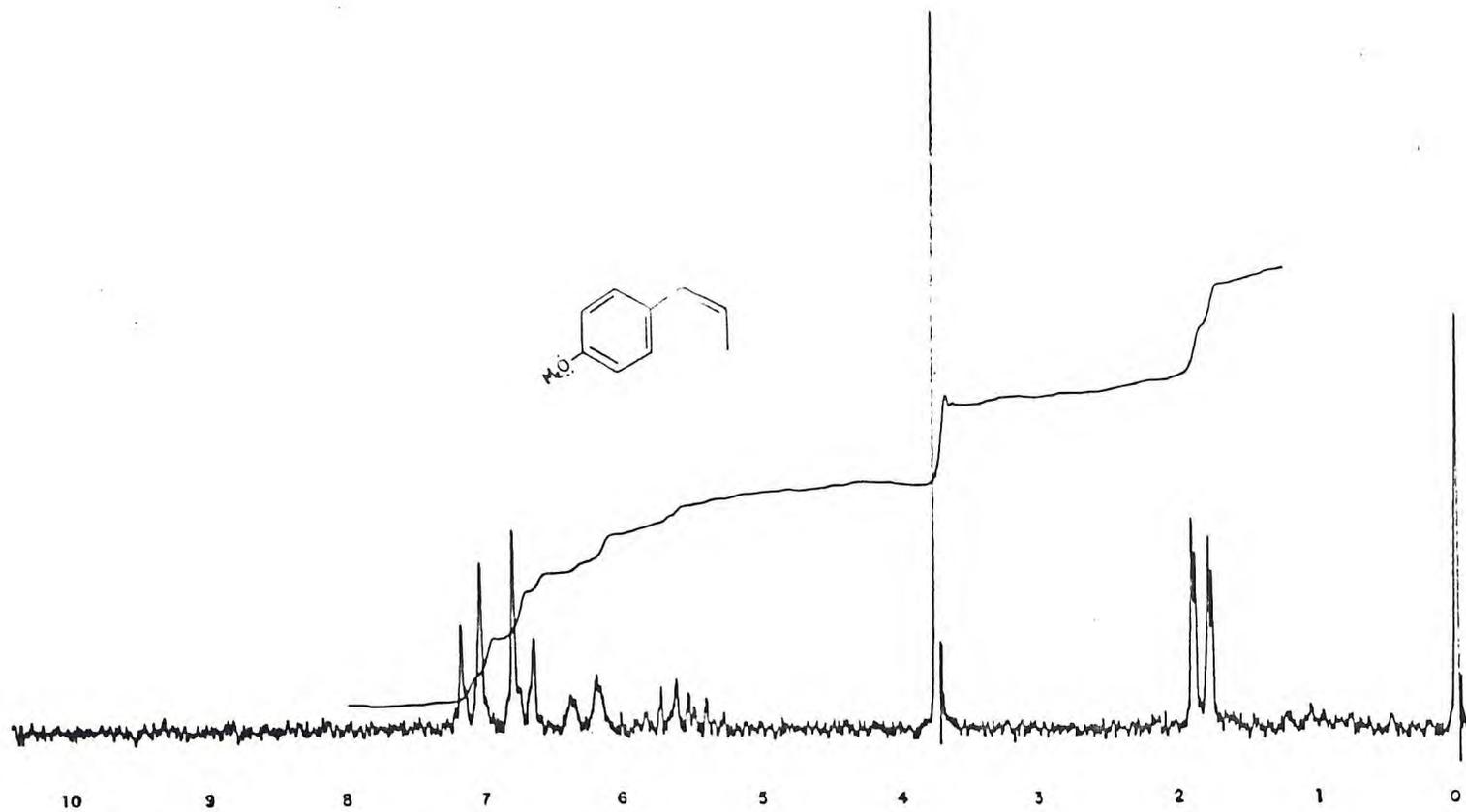


Fig. 15 - RMN ^1H - 60MHz (CCl_4) - cis-anetol.

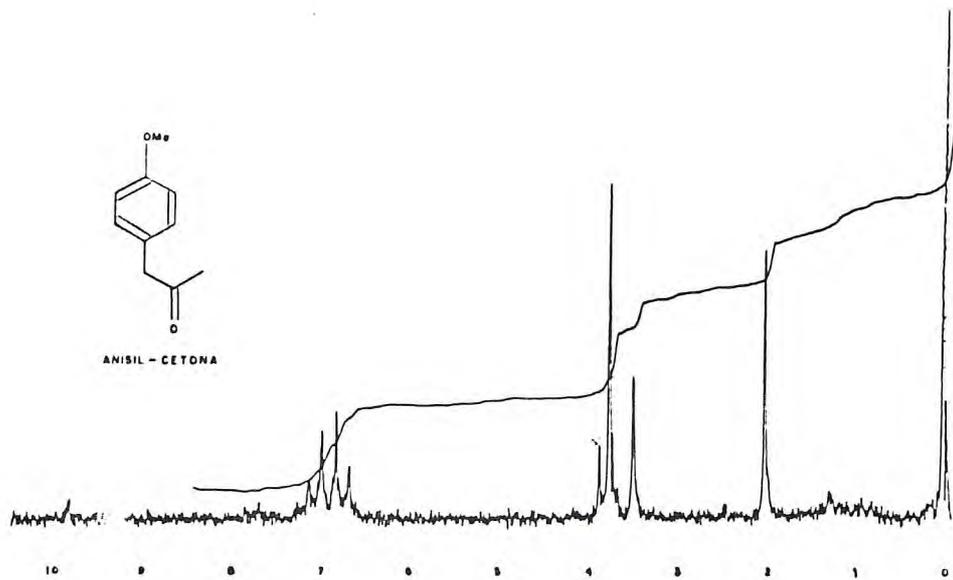


Fig. 16 - RMN ^1H -60Hz(CDCl_3)-(4-metoxi-fenil-propanona-2).

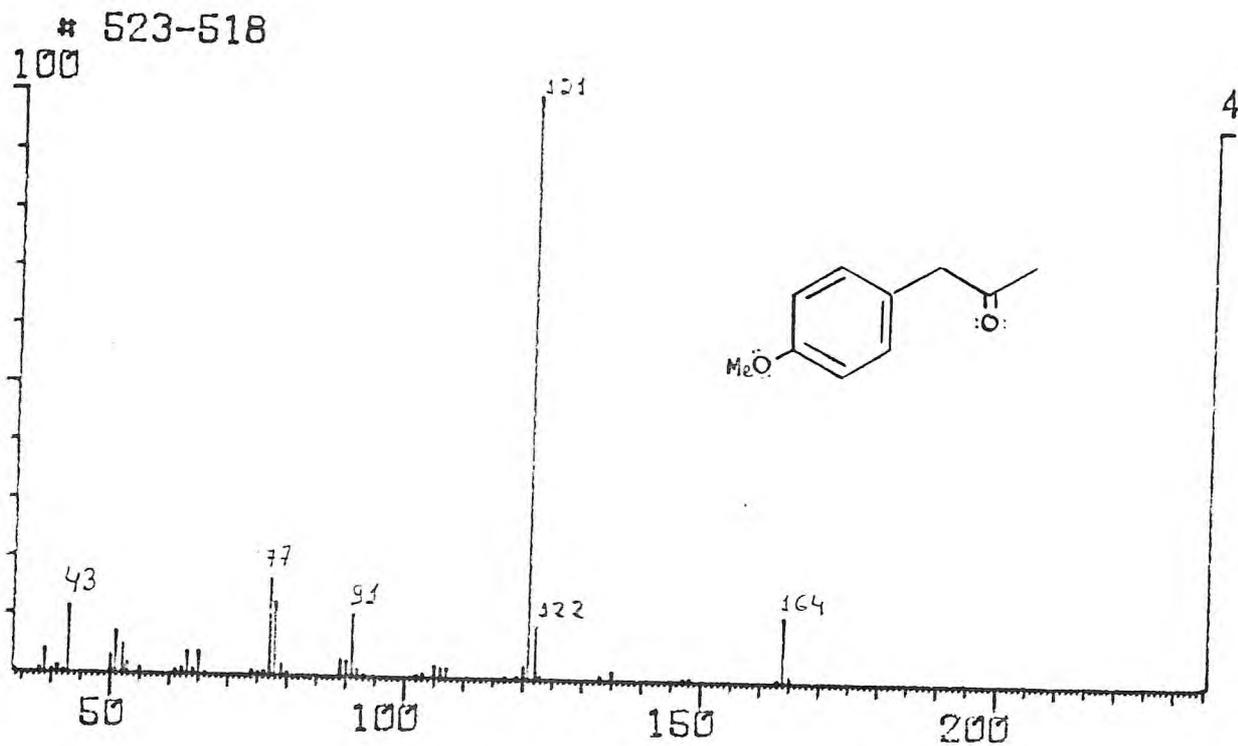


Fig. 17 - Espectro de massa relacionado ao pico 4 do cromatograma(II).(4-metoxi-fenil-propanona-2)

2.2.2. ISOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ALÍLICOS EM MEIO BÁSICO

A isomerização de estragol em presença de hidróxido de potássio sólido para obtenção do anetol e a presença de aniscetona(4-metoxi-fenil-propanona-2) entre os produtos de fotoxidação do mesmo, nos estimulou a verificar a ocorrência destes fenômenos em substâncias análogas(46). Como os propenilbenzenos não são de fácil aquisição(com exceção do anetol) resolvemos obtê-los a partir dos alilbenzenos correspondentes. Para tanto selecionamos eugenol, safrol e alilbenzeno que deveriam compor o quadro de informações necessárias à observação da generalidade dos fenômenos ocorridos com o anetol.

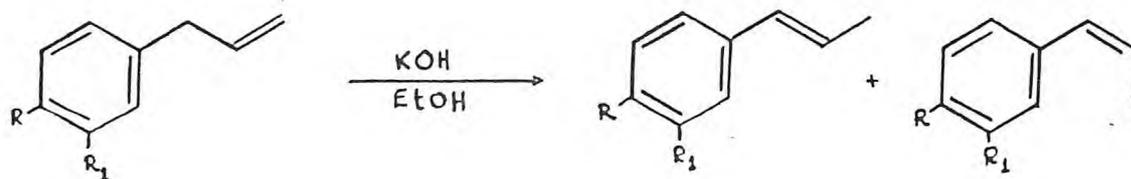
Todos estes compostos forma isomerizados sob as mesmas condições em presença de hidróxido de potássio e etanol sob refluxo durante 10 horas, resultando sempre uma mistura de cis e trans propenilbenzenos, onde a predominância do isômero trans (mais estável) ficou patente.

As proporções obtidas para os produtos isomerizados foram as seguintes: anetol(trans=86% e cis=14%); isosafrol(trans = 91% e cis = 9%); isoeugenol(trans=59% e cis=28%); propenilbenzeno(trans=93% e cis= 7%) (ver quadro I).

A separação dos isômeros foi realizada por cromato

grafia gás-líquido preparativo e as identificações foram feitas por RMN ^1H ; I.V. e C.G.L.-E.M.

Nas determinações estruturais dos experimentos de dupla irradiação (RMN ^1H) para determinação de constantes de acoplamento foi evidenciado Efeito Overhauser Nuclear digno de menção, a seguir relatado.



	R	R ₁	Rend. produtos	
			trans	cis
Estragol	-OMe	-H	86%	14%
Eugenol	-OH	-OMe	59%	28%
Safrol	-R=R ₁ =	-OCH ₂ O-	91%	9%
Alilbenzeno	-H	-H	93%	7%

Quadro I

2.2.3. ESTUDO DE DUPLA RESSONÂNCIA EM PROPENILBENZENOS

Visando determinar diferenças de constantes de acoplamento em sistemas AB de isômeros cis e trans para comprovação da estrutura do cis-anetol, decidiu-se efetuar experimentos de desacoplamento nos grupamentos metilas dos isômeros cis e trans anetol (figs.14,15).

Os isômeros foram submetidos a dupla ressonância irradiando-se posição de absorção referente ao grupamento metila propenílico, a fim de obter uma simplificação do sistema ABX_3 para um sistema AB (figs.18,19).

No isômero cis observou-se o aparecimento de dois dupletos simétricos para o sistema AB enquanto que no isômero trans o mesmo sistema não apresentava a simetria esperada.

Para verificar a generalidade deste fato os experimentos de dupla ressonância foram então estendidos aos outros propenilbenzenos(47) obtidos a partir dos alilbenzenos correspondentes conforme descrito anteriormente, pag.22.

Isosafrol(cis e trans) fig.20 e 21; isoeugenol (cis e trans) fig.22 e 23; propenilbenzeno(cis e trans)fig. 24 e 25 ;foram submetidos aos mesmos experimentos de dupla irradiação.

Os espectros dos isômeros cis e trans assim obtidos apresentaram novamente assimetria para os dupletos relativos ao sistema AB dos isômeros trans não ocorrendo o mesmo com os isômeros cis que apresentavam sistemas AB simétricos.

Esta diferença de intensidade sugere a ocorrência de efeito overhauser nuclear entre o hidrogênio em alfa e o grupamento metila nos isômeros trans dos propenilbenzenos(48,49).

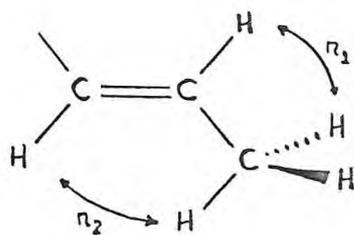
Efeito Overhauser nuclear pode ser definido como sendo um efeito de dupla ressonância observado em ressonância magnética nuclear que resulta na troca de intensidade de absorção de um núcleo, quando um segundo núcleo não equivalente nas proximidades é irradiado(48).

Bell e Saunders(48)desenvolveram uma expressão empírica para calcular a fração de Efeito Overhauser Nuclear em função de distância internuclear.

$$f_1(S) = \frac{1}{Ar^6}$$

$A = 1,8 \times 10^{-2}$ (constante para interação H-H)

r = distância internuclear em angstroms.

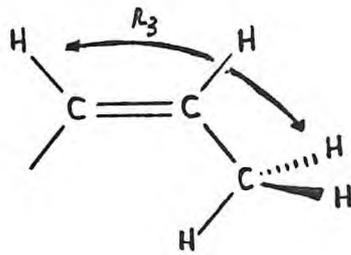


$$r_1 = 2,43 \text{ \AA}$$

$$f_1(S) = 0,26$$

$$r_2 = 2,25 \text{ \AA}$$

$$f_2(S) = 0,42$$



$$r_3 = 4,3 \text{ \AA}$$

$$f_3(S) = 0,0087$$

De acordo com os cálculos efetuados, observamos que a maior fração de EON é sentida com o proton que se encontra em posição α ao grupo metila irradiado ($f_2(S) = 0,42$), no isômero trans, comprovando a presença de EON apenas nos isômeros trans dos propenilbenzenos.

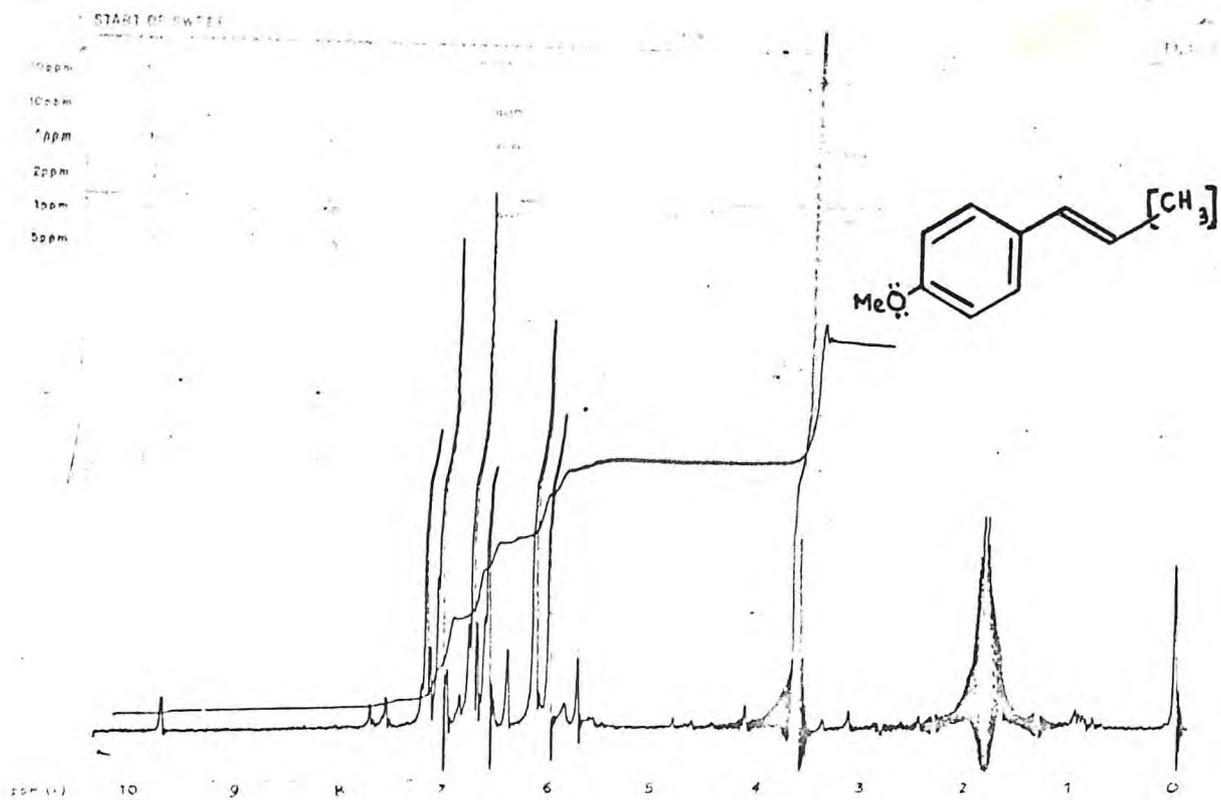


Fig. 18 - RMN ^1H -60MHz(CCl_4)-trans-anetol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta=1,78$.

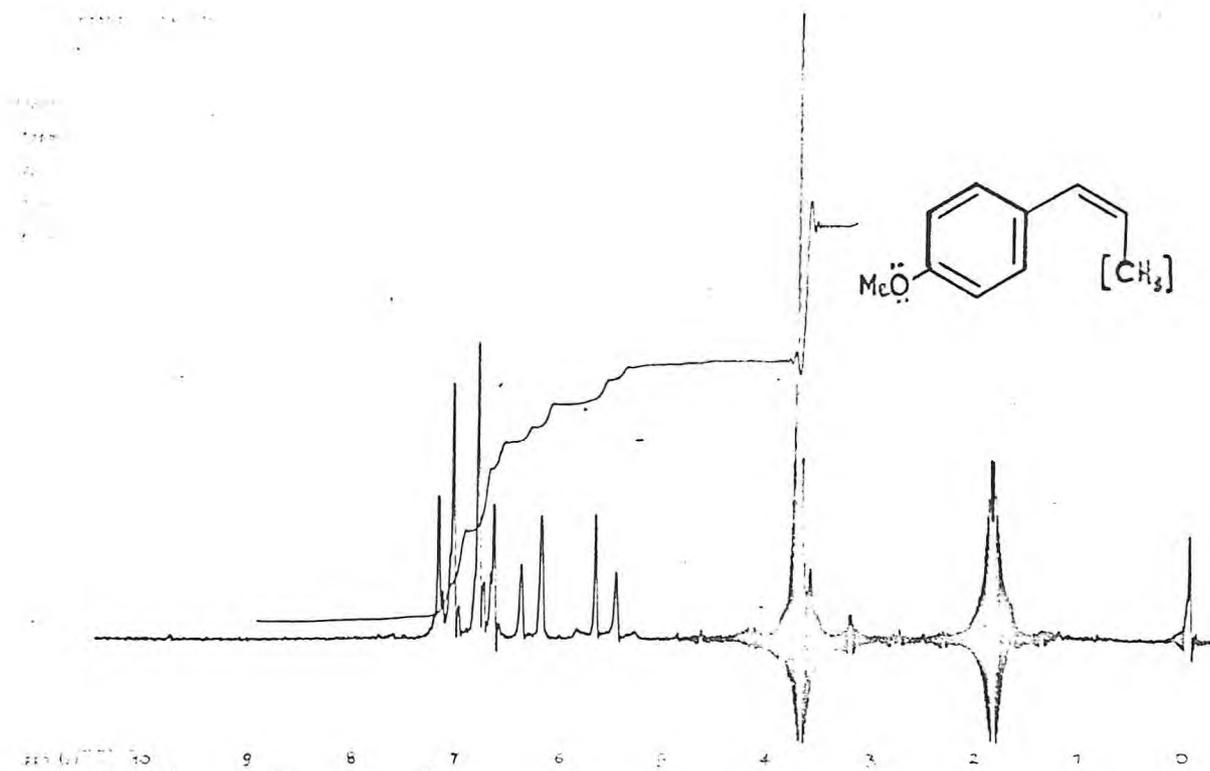


Fig. 19 - RMN ^1H -60MHz(CCl_4)-cis-anetol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta=1,78$

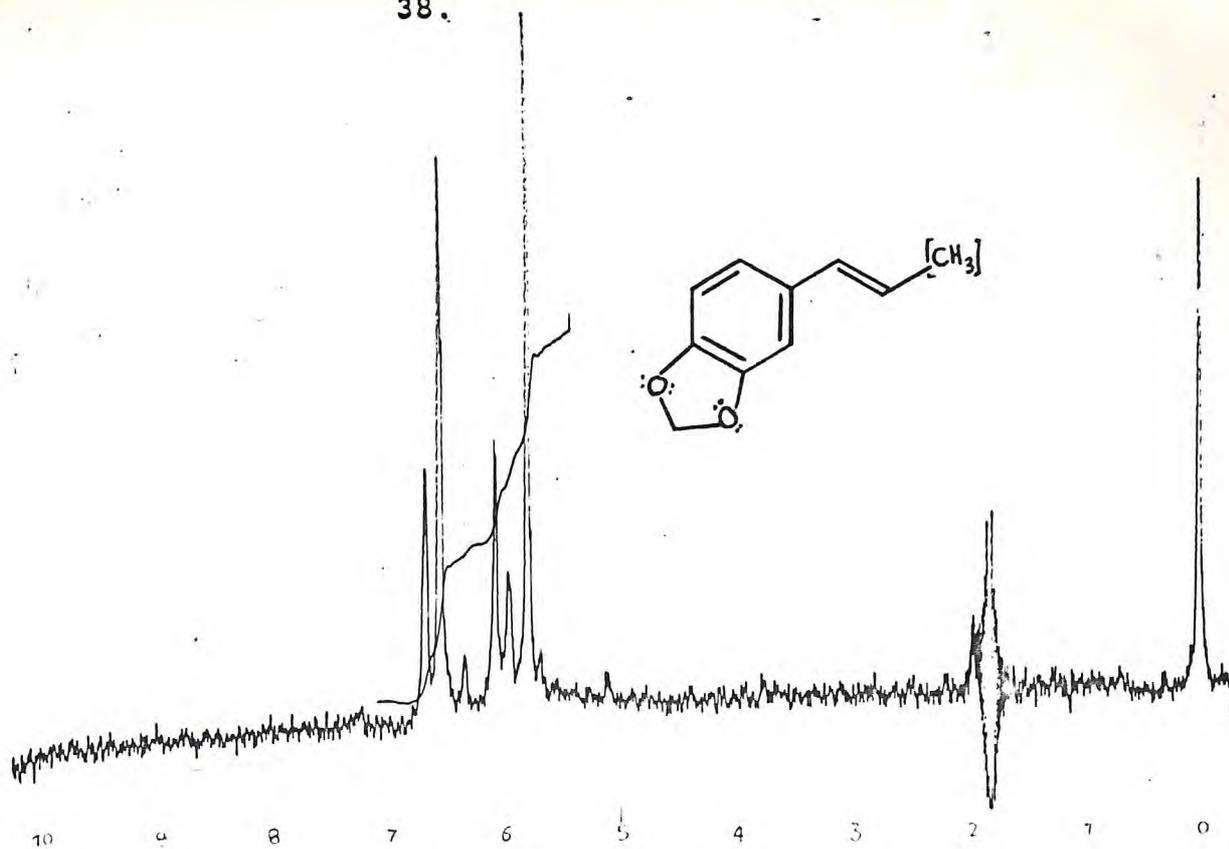


Fig. 20 - RMN ^1H -60MHz(CDCl_3) - *trans*-isosafrol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta = 1,82$.

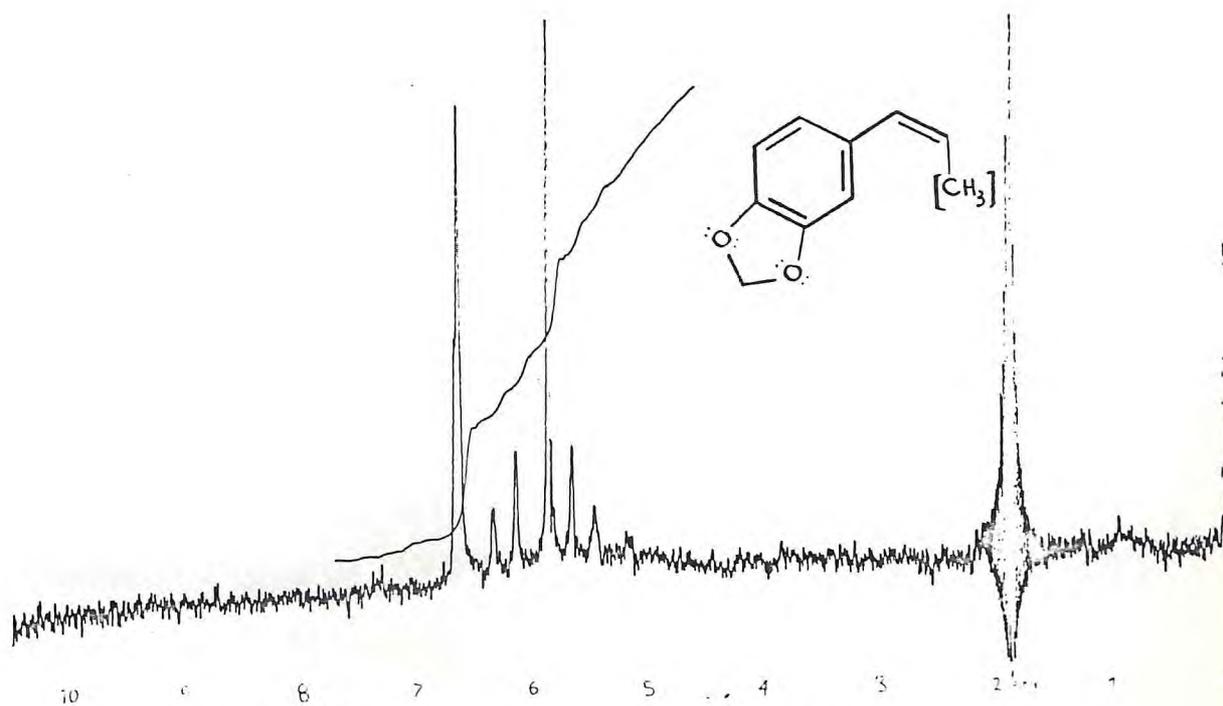


Fig. 21 - RMN ^1H - 60MHz(CDCl_3) - *cis*-isosafrol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta = 1,84$.

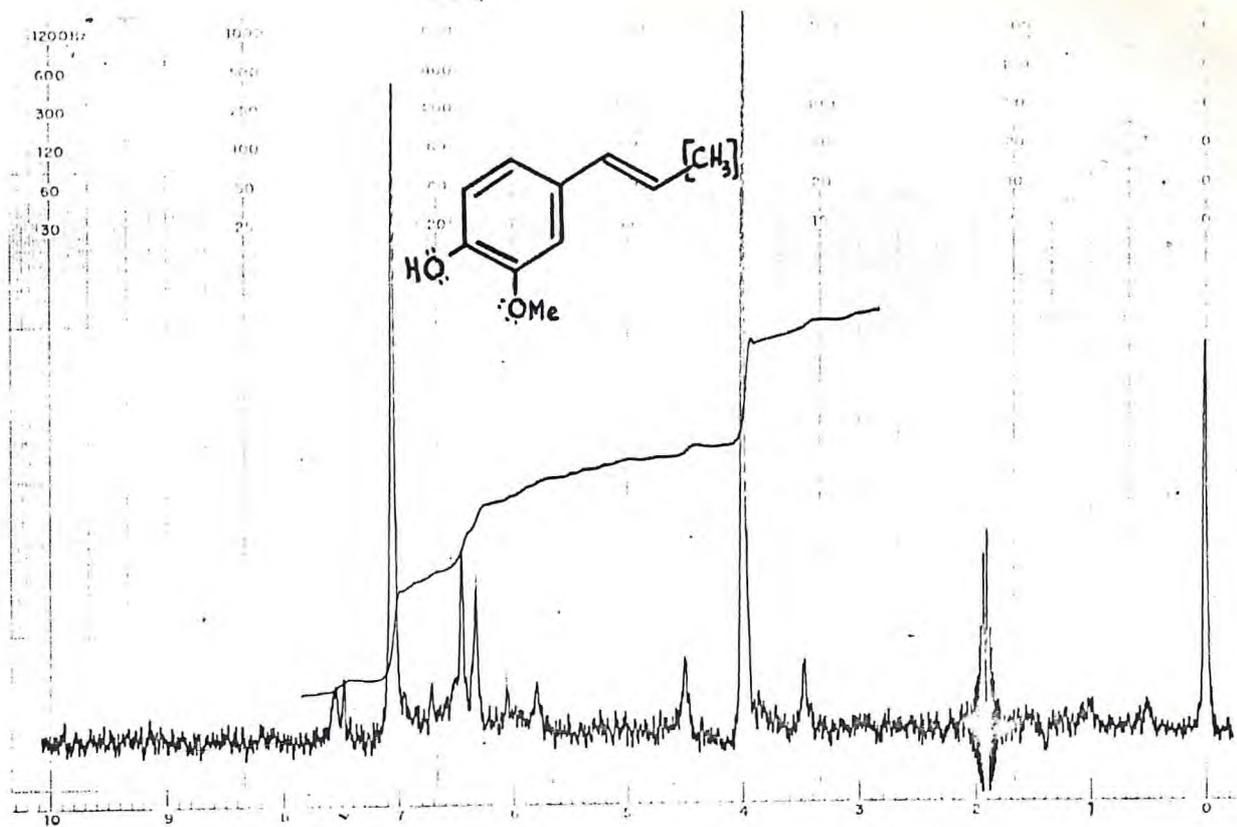


Fig. 22 - RMN ^1H -60MHz(CDCl_3)-trans-isoeugenol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta = 1,84$.

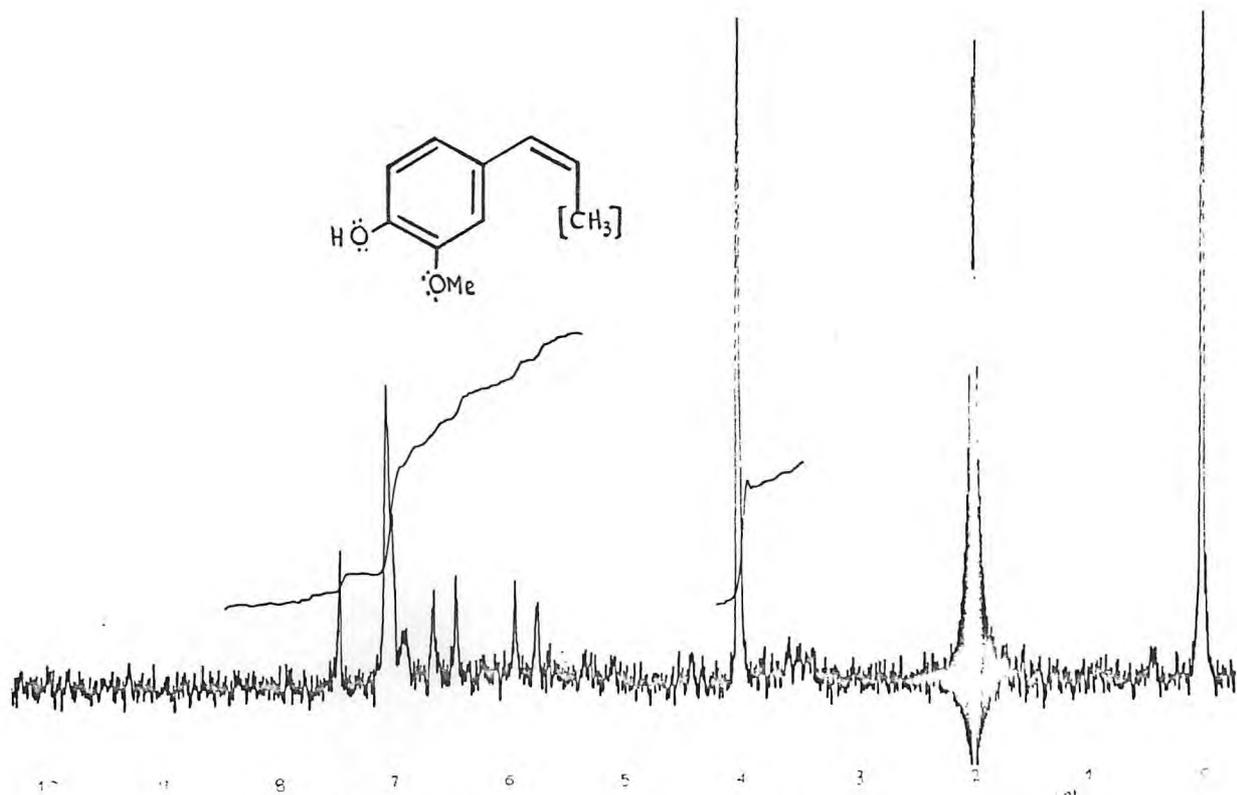


Fig. 23 - RMN ^1H -60MHz(CDCl_3)-cis-isoeugenol. Dupla ressonância, região irradiada $\delta = 1,90$.

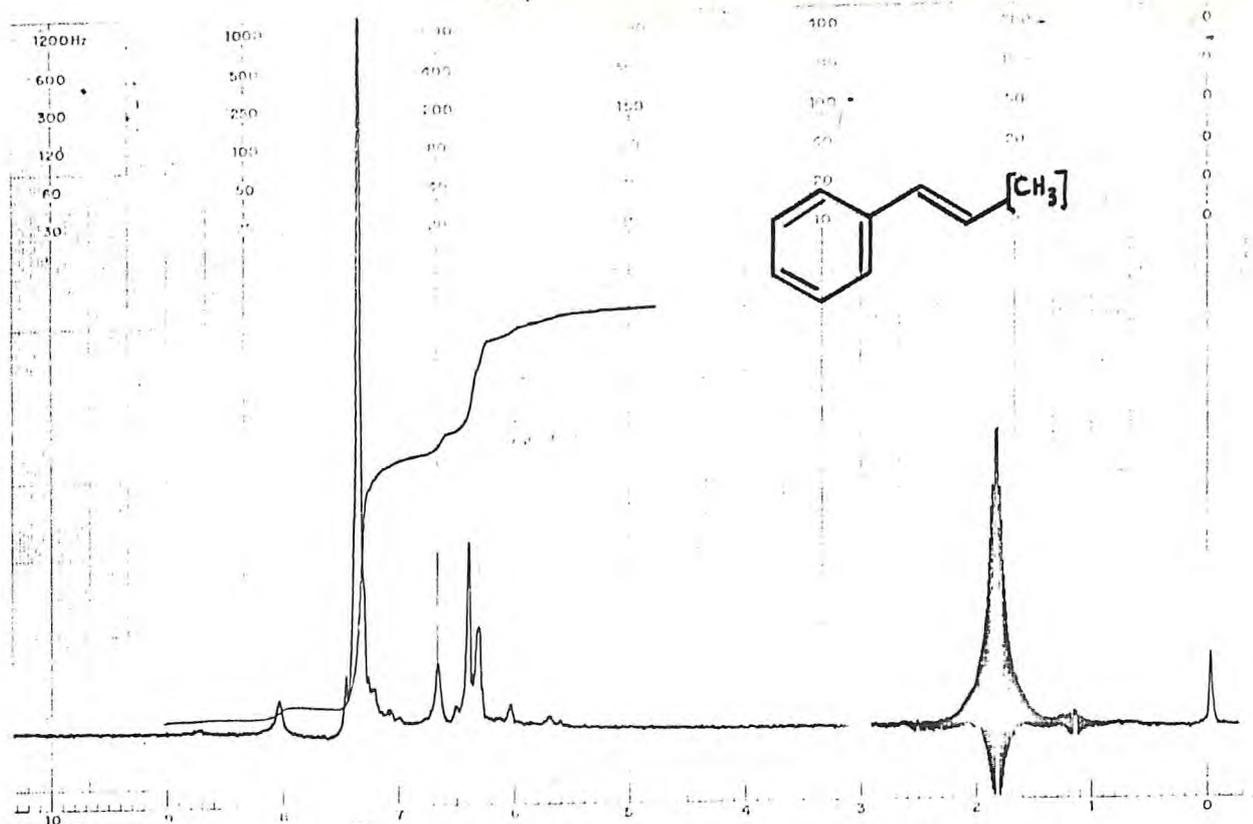


Fig. 24 - RMN ^1H -60MHz(CCl_4)-trans-propenilbenzeno. Dupla ressonância, região irradiada $\delta=1,83$.

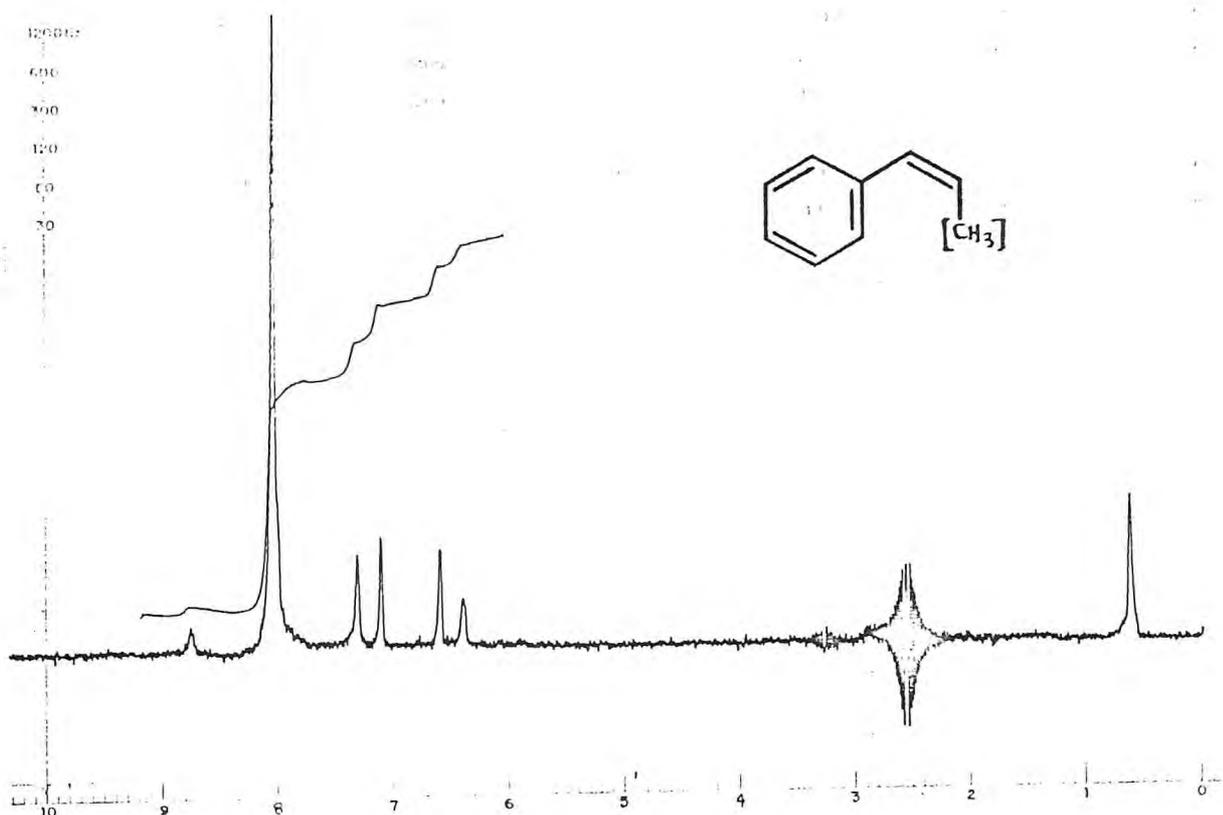


Fig. 25 - RMN ^1H -60MHz(CCl_4)-cis-propenilbenzeno. Dupla ressonância, região irradiada $\delta=1,91$.

2.2.4. Fotólise de trans-isosafrol

Em analogia ao experimento de fotólise do trans-anetol descrito anteriormente (pag.24) resolvemos estender estes estudos aos outros propenilbenzenos obtidos por isomerização básica dos alilbenzenos correspondentes. O intuito era investigar se a formação da cetona na posição β , era um fenômeno geral de autoxidação dos propenilbenzenos ou um caso específico para a molécula do t-anetol.

Fotolisou-se trans-isosafrol nas mesmas condições usadas para o t-anetol. Acompanhou-se o progresso da reação por C.G.L. analítico. Três constituintes principais foram identificados por C.G.L./E.M. (fig.26): a substância correspondente ao pico 5 foi identificada como cis-isosafrol sendo sua estrutura confirmada por RMN ^1H (fig.31); E.M. (fig.27).

A substância referente ao pico 6 correspondente ao trans-isosafrol (produto de partida) RMN ^1H (fig.30); E.M. (fig.28).

O composto referente ao pico 7 apresentou espectro de massa compatível com a β -fenil-propanona (3,4-metileno-dioxifenil-propanona-2) íon molecular m/e 178 u.m.a. e pico base m/e 135 u.m.a. (fig.29), com padrão de fragmentação análogo à anis-cetona (fig.17).

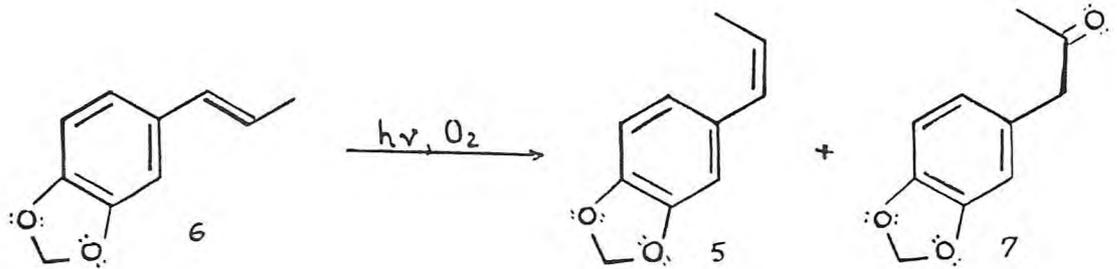
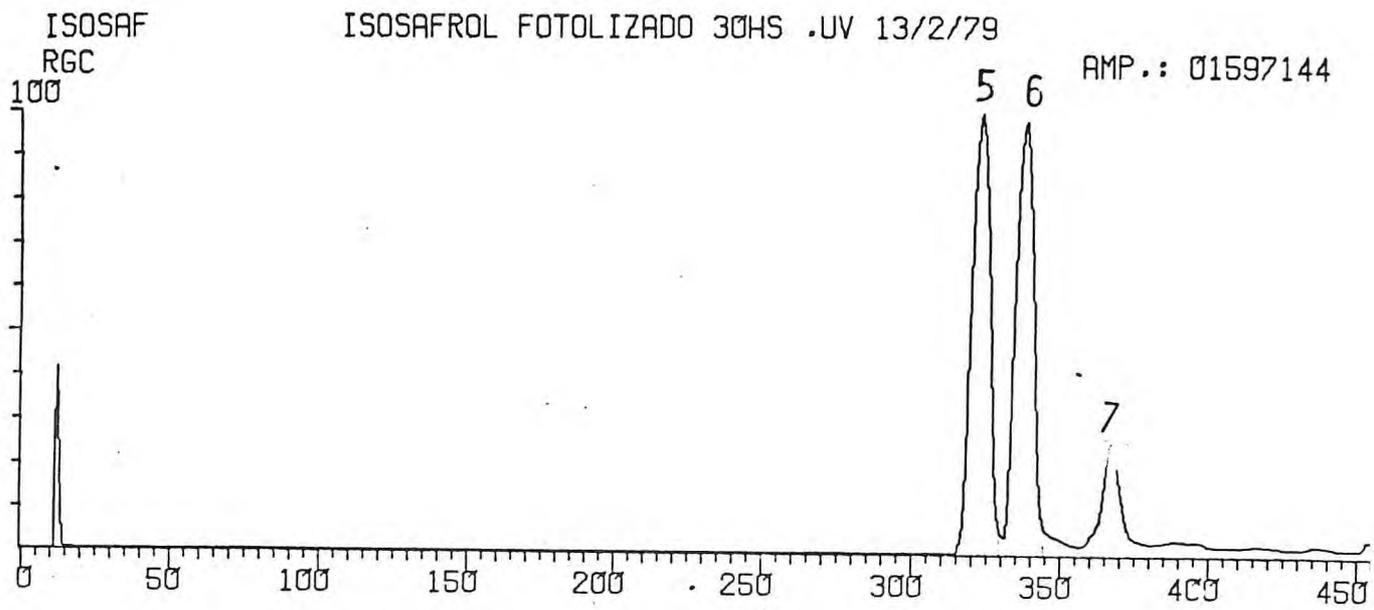


Fig. 26 - CGI (III) t-isosafrol fotolisado 30 horas.

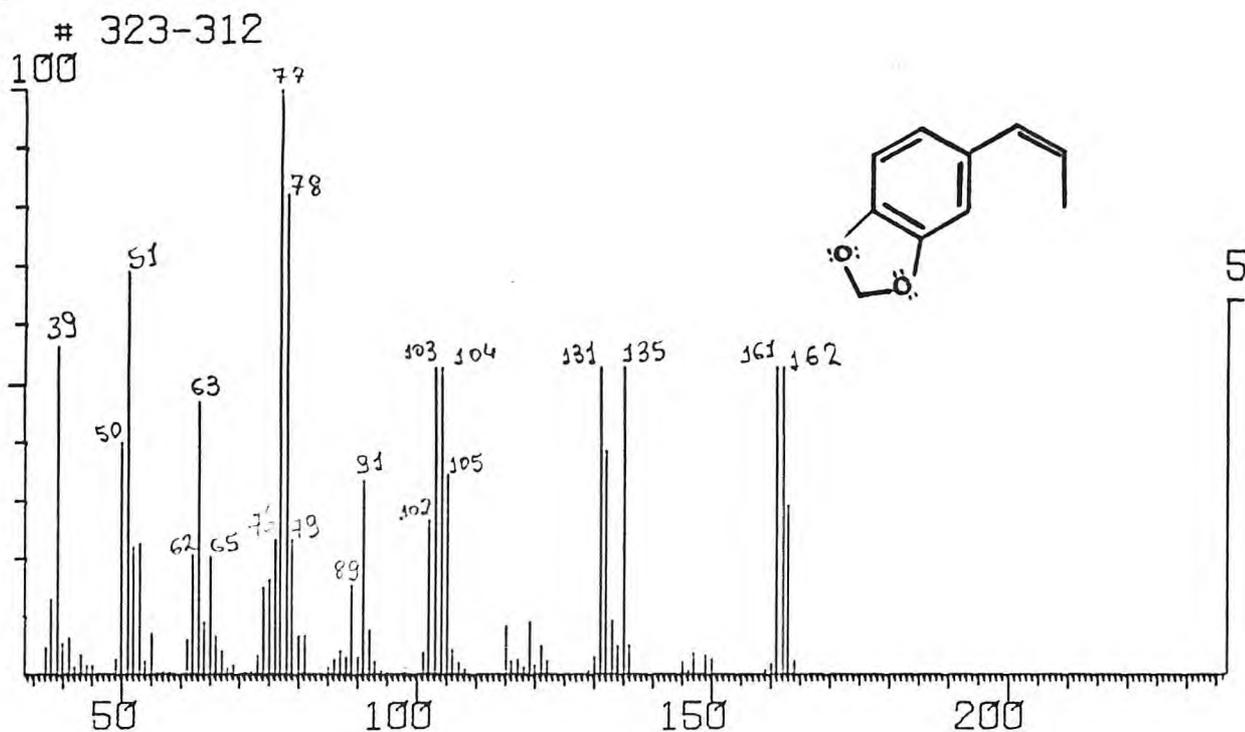


Fig. 27 - Espectro de massa relacionado ao pico 6 do cromatograma (III). (*cis*-isosafrol)

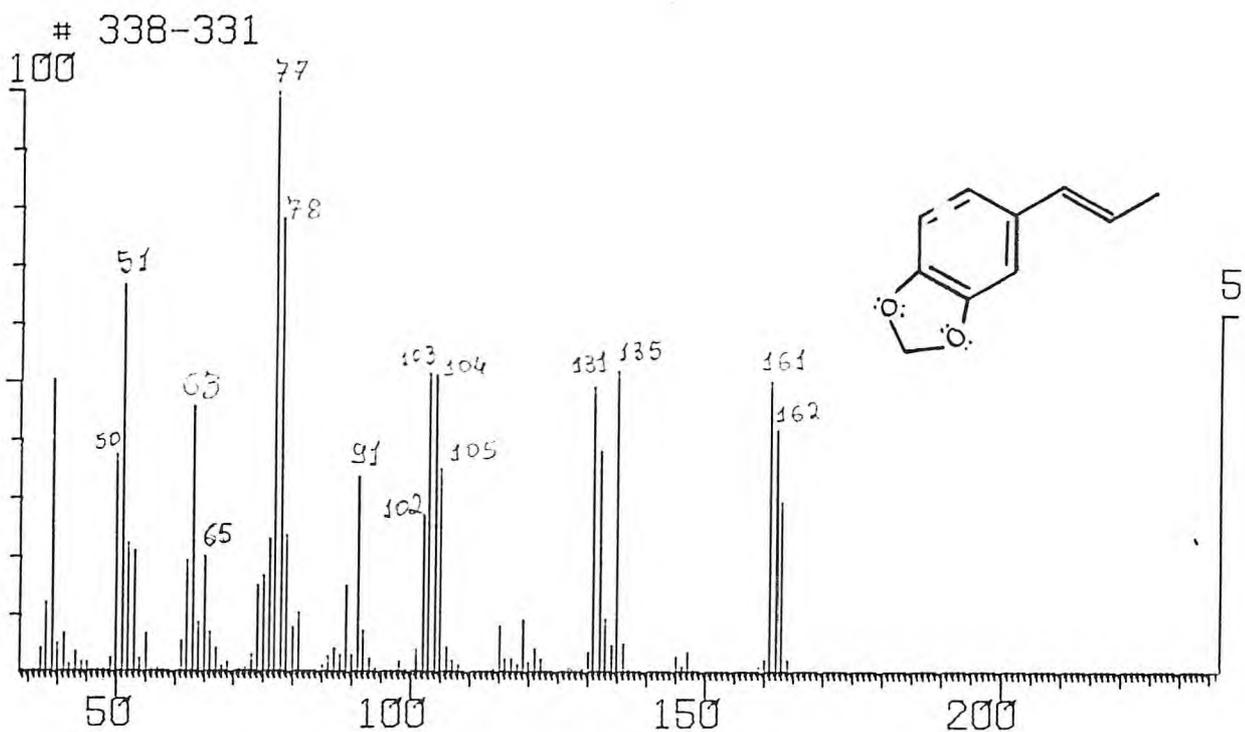


Fig. 28 - Espectro de massa relacionado ao pico 6 do cromatograma (III). (*trans*-isosafrol).

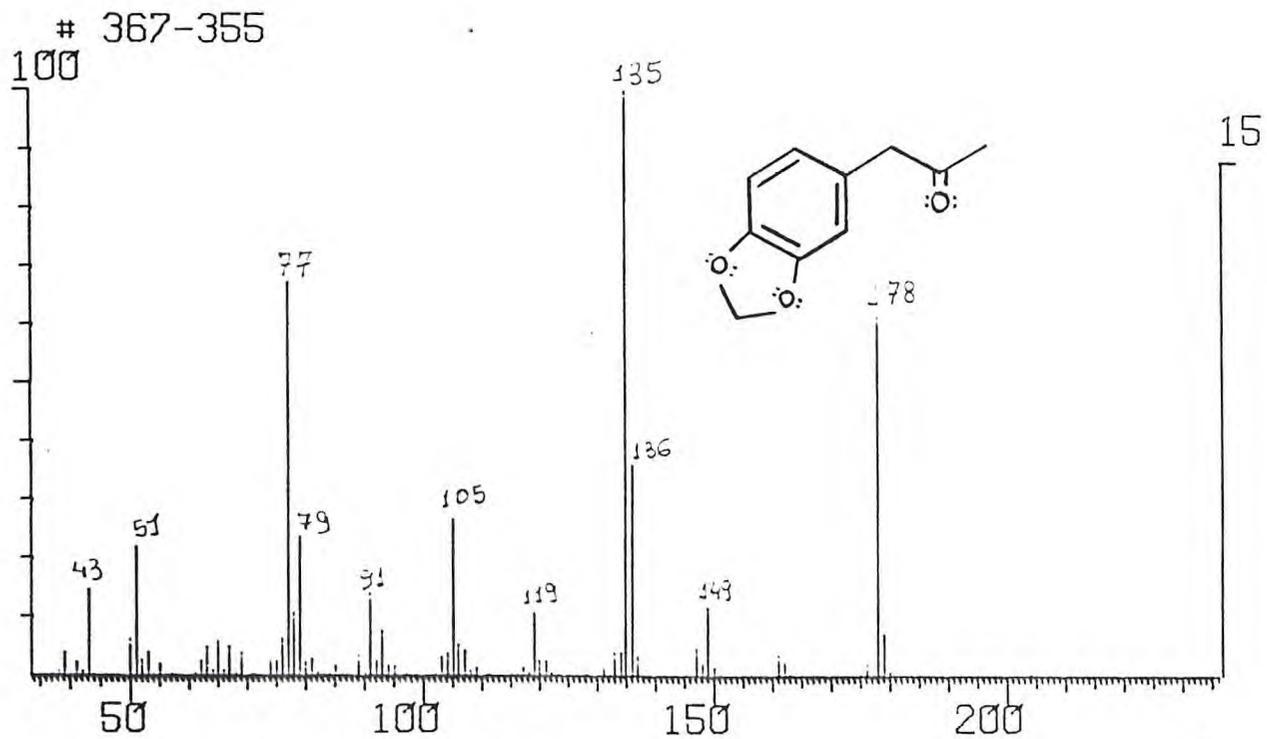


Fig. 29 - Espectro de massa relacionado ao pico 7 do cromatograma (III). (3,4-metilenodioxifenilpropanona-2).

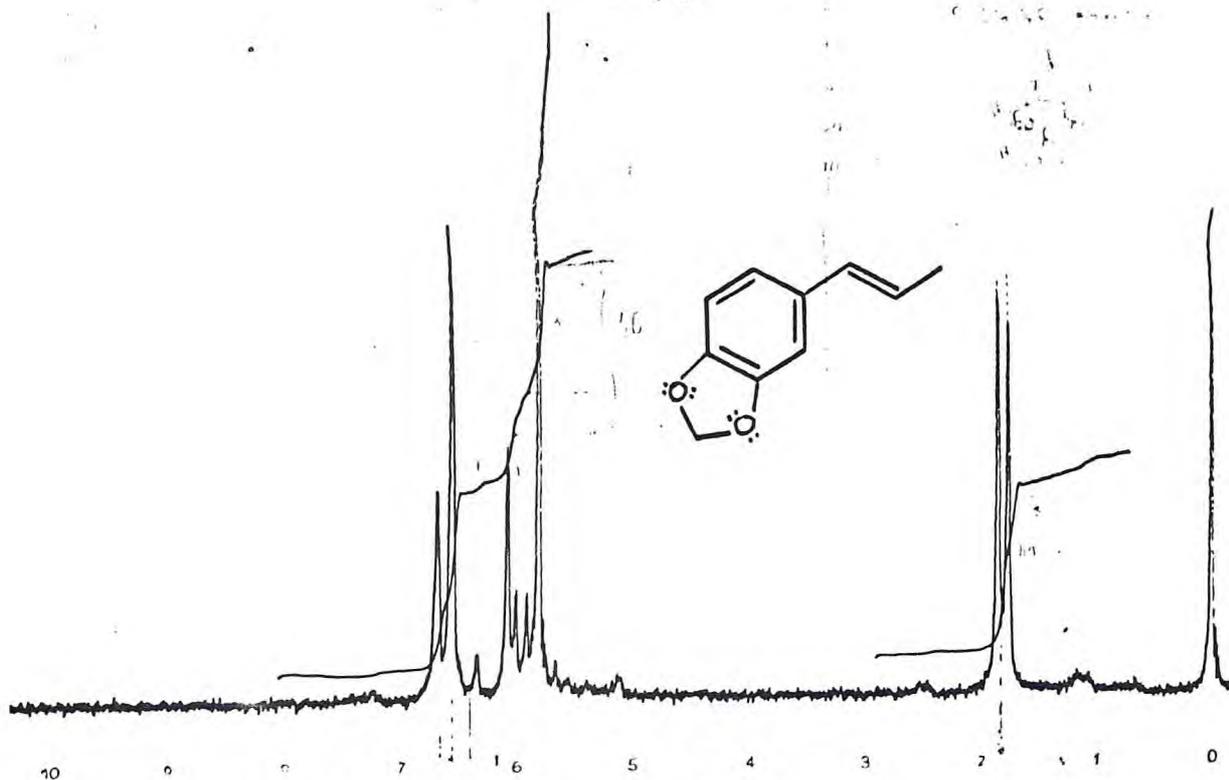


Fig. 30 - RMN ^1H -60MHz(CDCl_3) - trans-isosafrol.

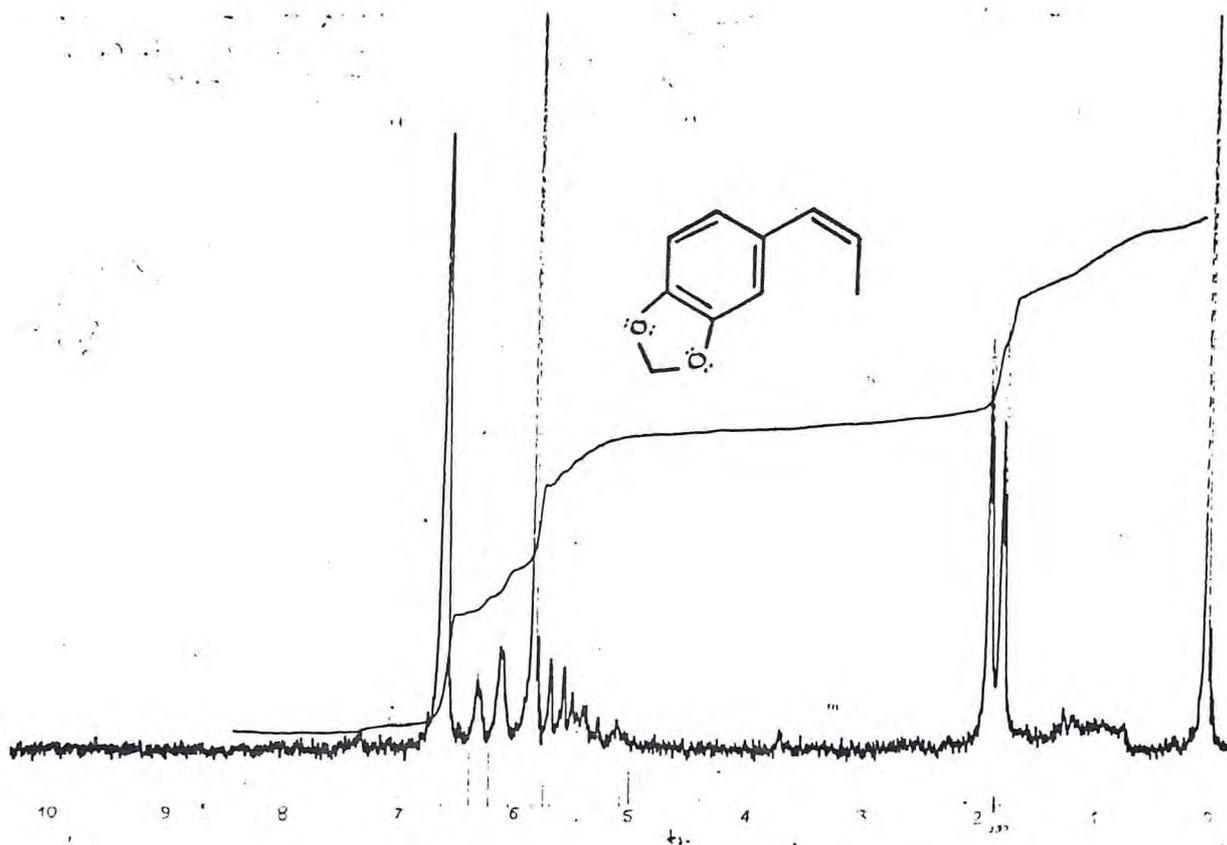


Fig. 31 - RMN ^1H -60MHz (CDCl_3)- cis-isosafrol.

2.2.5. Fotólise de trans-isoeugenol

Decidiu-se ampliar o estudo da formação de produtos de autooxidação dos propenilbenzenos desta vez fotolizando uma alíquota de t-isoeugenol, procurando mais uma vez observar a formação da cetona na posição beta, já encontrada nas reações de fotólise de t-anetol e t-isosafrol.

Sob condições análogas às anteriores preparou-se uma amostra de t-isoeugenol e submeteu-se à fotólise em presença de oxigênio, obtendo-se 4 picos no cromatograma gás-líquido para os produtos da reação (fig.32).

Cromatografia gás-líquido acoplada à espectrometria de massa em coluna capilar permitiu a identificação de: vanilina (pico 8) (E.M.fig.35); cis-isoeugenol (pico 9) (E.M.fig.33); (RMN ^1H fig.38) e trans-isoeugenol (pico 10, material de partida (E.M.fig.34 e RMN ^1H fig.37); a substância correspondente ao pico 11 foi identificada como 4-hidroxi-3-metoxi-fenil-propanona-2 (β -propiofenona) (E.M.fig.36). Todas as substâncias tiveram suas estruturas confirmadas com auxílio de computador usando PROGRAMA-SEARCH, biblioteca FINNIGAN: A estrutura do cis-isoeugenol foi confirmada por RMN ^1H e I.V.

TRANS-ISO EUGENOL 30/04/79

AMP.: 002

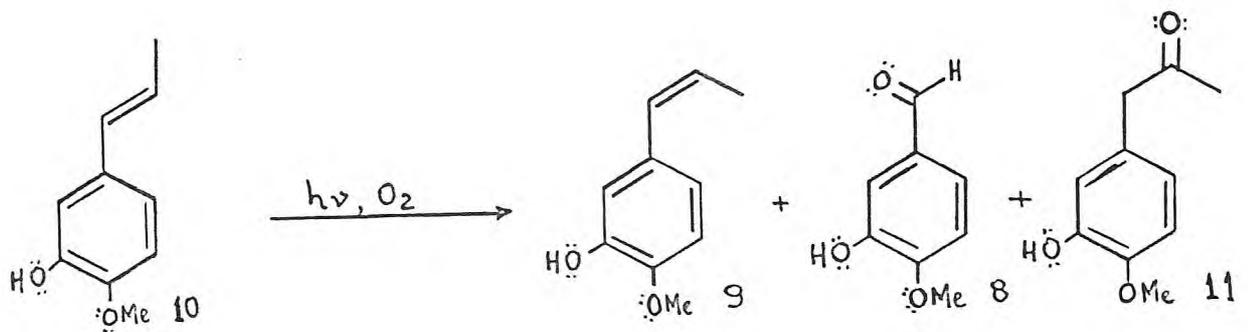
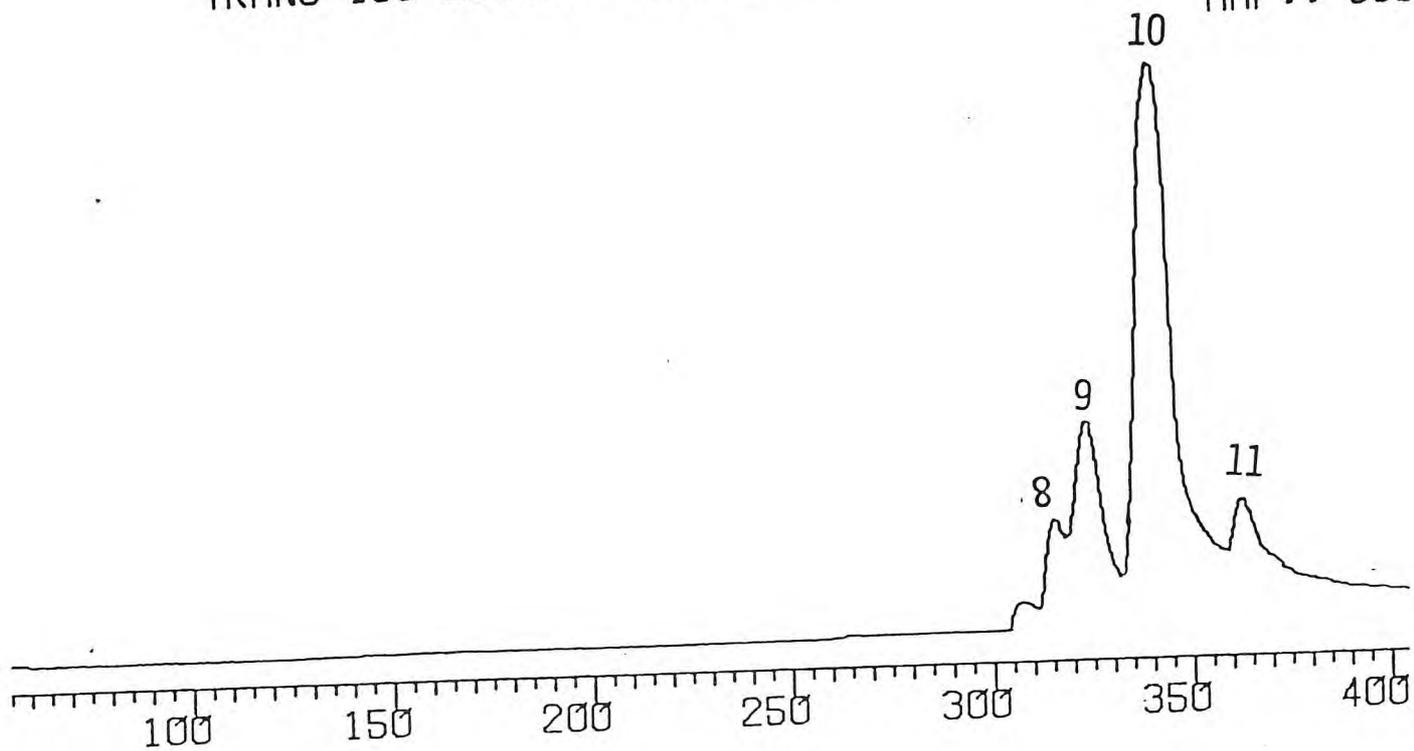


Fig. 32 - CGL (IV) t-iso-eugenol fotolisado 30 horas

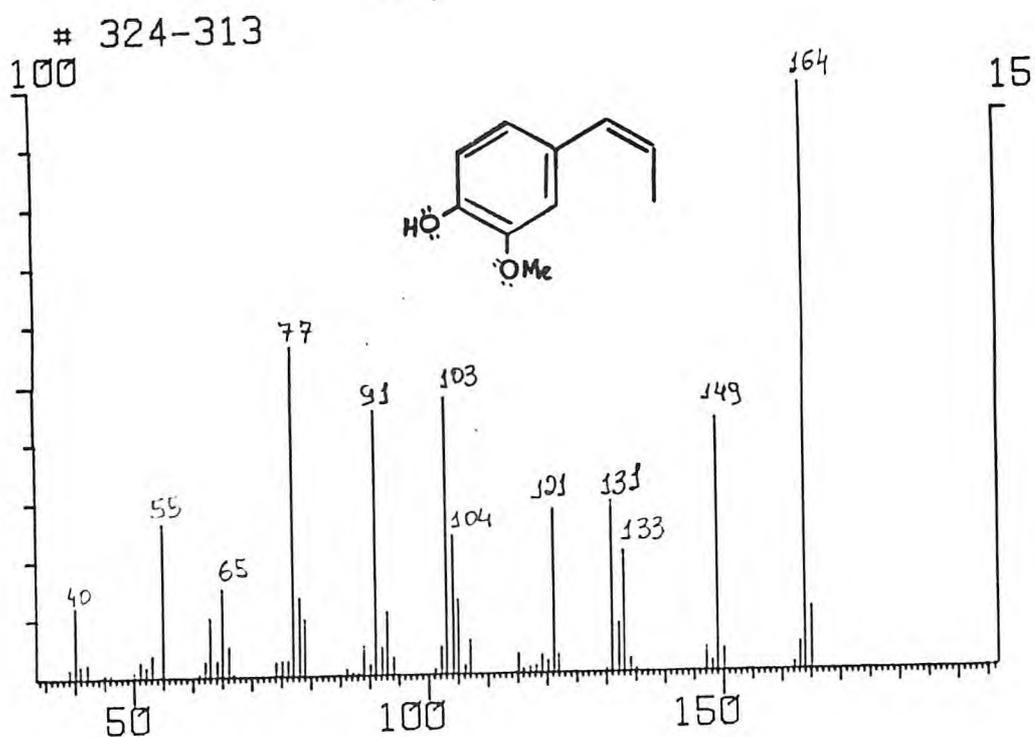


Fig. 33 - Espectro de massa relacionado ao pico 9 do cromatograma (IV). (cis-isoeugenol).

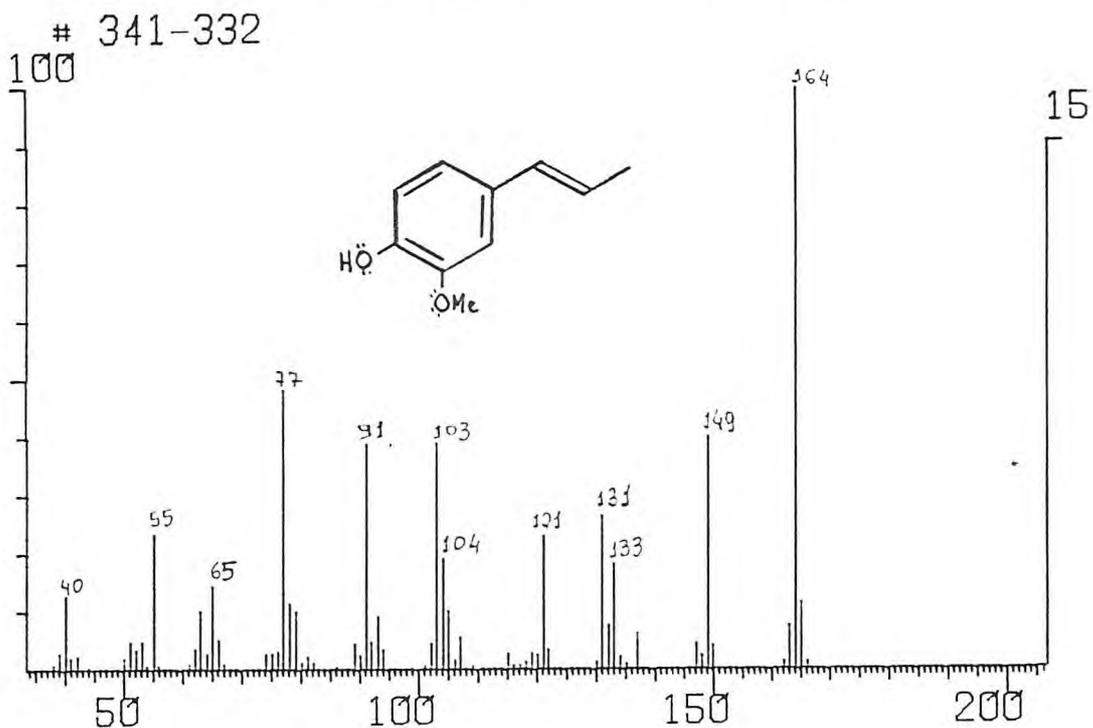


Fig. 34 - Espectro de massa relacionado ao pico 10 do cromatograma (IV). (trans-isoeugenol).

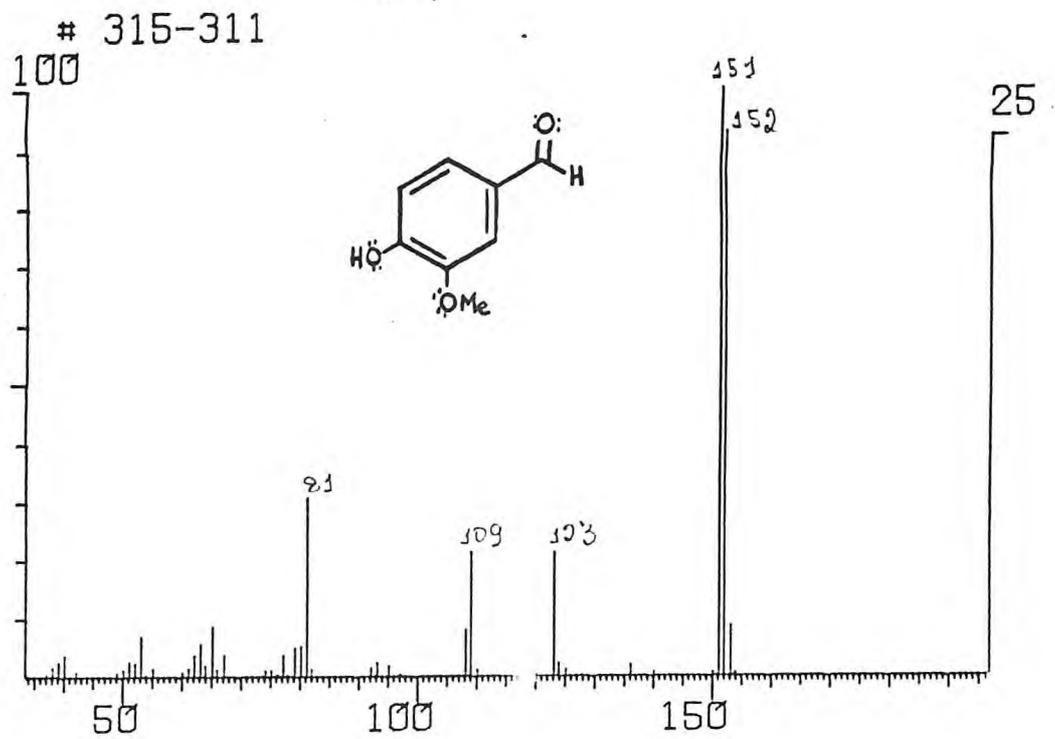


Fig. 35 - Espectro de massa relacionado ao pico 8 do cromatograma (IV). (vanilina).

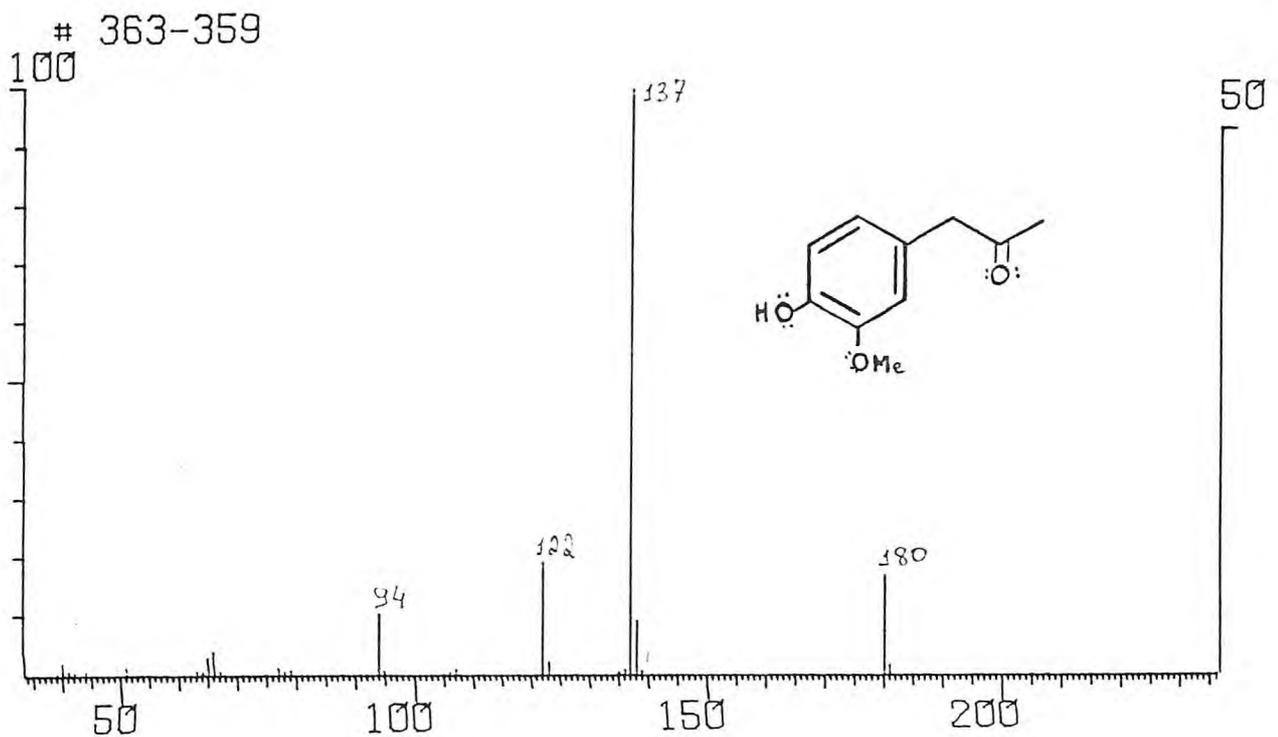


Fig. 36 - Espectro de massa relacionado ao pico 11 do cromatograma (IV). (4-hidroxi-3-metoxifenil-propanona-2).

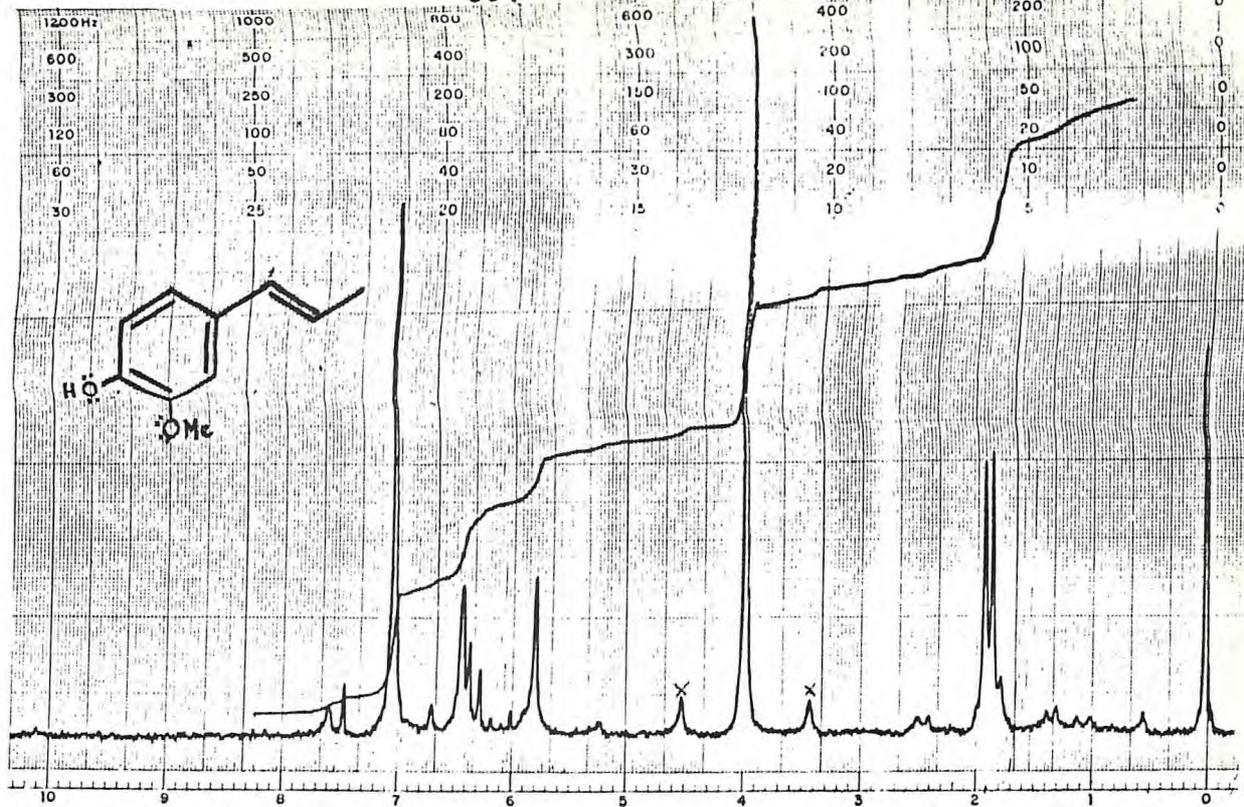


Fig. 37 - RMN ¹H-60MHz (CDCl₃)- trans-isoeugenol.

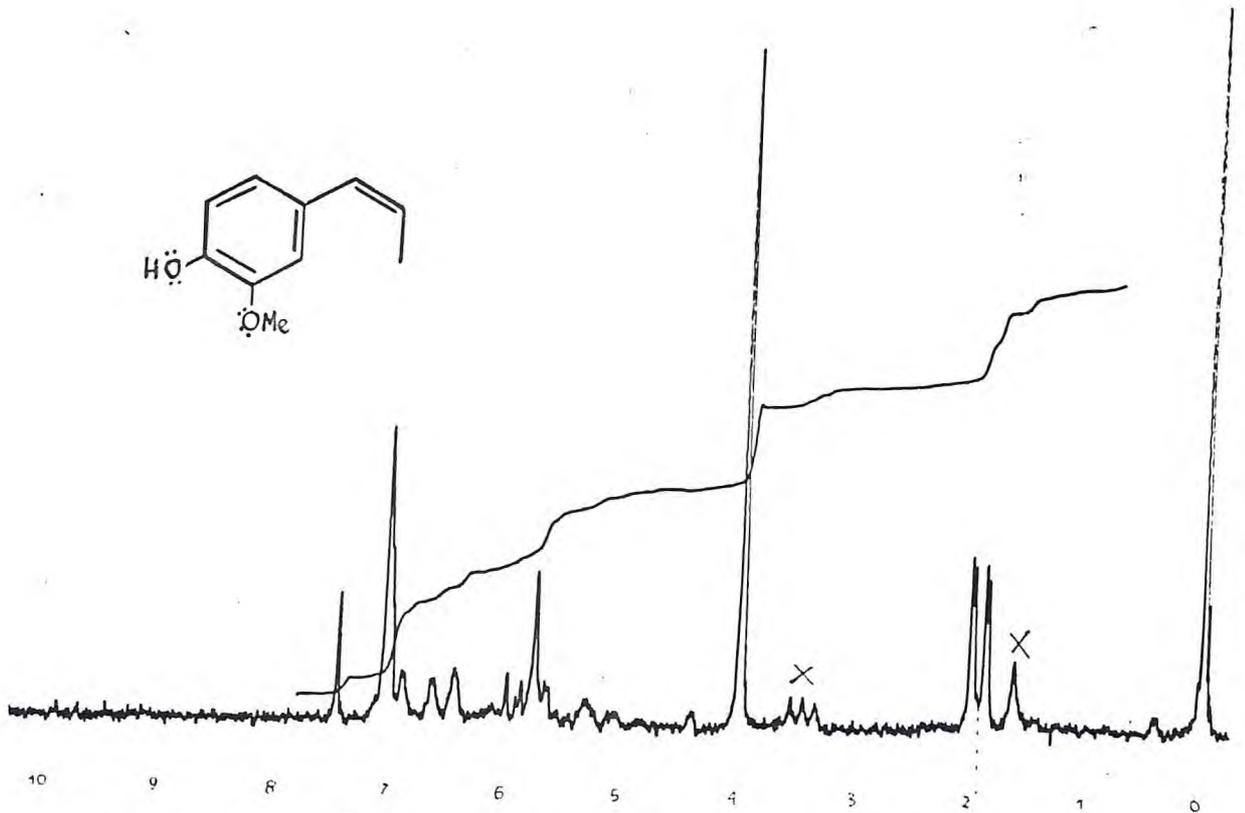


Fig. 38 - RMN ¹H-60MHz (CDCl₃)- cis-isoeugenol.

2.2.6. Fotólise de trans-propenilbenzeno

O próximo experimento foi a fotólise com trans-propenilbenzeno, que resultou o aparecimento de cinco constituintes, (fig.39) que foram identificados como segue:

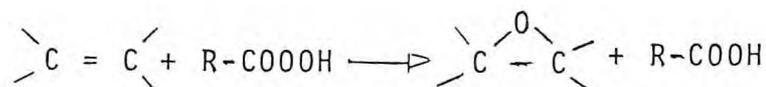
O primeiro (pico nº 12) teve sua estrutura determinada por E.M.(fig.40); RMN ^1H (fig.44) como sendo cis-propenilbenzeno. O composto referente ao pico 13 corresponde ao produto de partida RMN ^1H (fig 43); E.M.(fig.41).

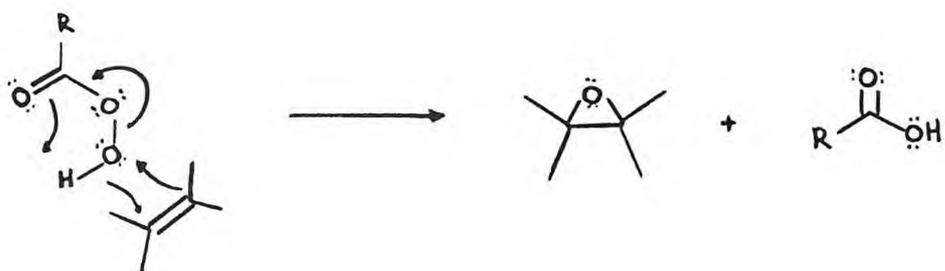
A terceira substância (pico nº 14) foi facilmente identificada como benzaldeído. Já o produto principal da reação (pico 15), cujo tempo de retenção seria da β -propiofenona, forneceu pela análise do espectro de massa um íon molecular de 134 u.m.a. que corresponde ao peso molecular da cetona esperada. Entretanto o padrão de fragmentação desta substância apresentou-se completamente diferente da fragmentação apresentada pelas cetonas anteriormente preparadas, apresentando como pico básico m/e 90 u.m.a. correspondendo a perda de 44 u.m.a. provavelmente referente a saída de acetaldeído (fig. 46).

Análise comparativa de espectros de massa com a literatura permitiu sugerir para a substância a estrutura do óxido de 1-fenil-2-metil-etileno, cuja fragmentação no espectrômetro de massa enquadra-se perfeitamente nesta proposição' (quadro II).

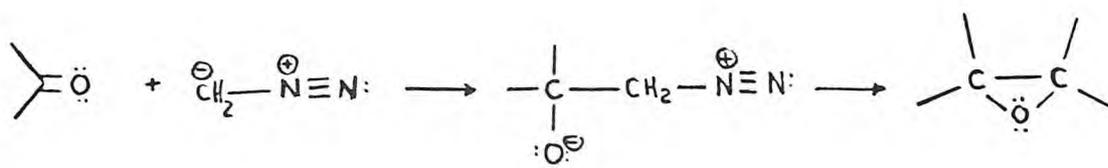
A substância foi isolada por cromatografia gás-líquido em escala preparativa permitindo a obtenção de RMN ^1H . (fig.45). Análise do referido espectro nos forneceu um pico simples referente aos protons aromáticos em $\delta = 7,56$, um duplete centrado em $\delta = 3,69$ com $J = 2,0\text{Hz}$ referente a sistema de protons $\underline{\text{CH}}$, um multiplete em $\delta = 2,96-3,30$ referente a outro proton $\underline{\text{CH}}$, um duplete em $\delta = 1,51$ com $J = 5,4\text{Hz}$ de grupamento CH_3 que juntos formam um sistema ABM_3 com anel de três membros confirmando-se tratar-se de uma mistura cis e trans do epóxido (óxido de 1-fenil-2-metil-etileno) onde a absorção do grupo CH_3 (duplete) $\delta = 1,13$ no isômero cis cairia em campo mais alto em virtude do efeito de proteção do anel aromático nesta configuração (50). Os dados de RMN ^1H desta proposição foram conferidos com a literatura (51).

A formação deste epóxido em substituição β -cetona é de certa forma surpreendente vez que a análise não exaustiva dos principais processos de formação destes compostos revela que os mesmos são normalmente preparados pela ação de perácidos α dupla (52). Normalmente os perácidos usados são os ácidos perbenzônicos, monoperoxftálico e peracético. A sequência de formação de epóxidos por perácidos segue o caminho mostrado a seguir.





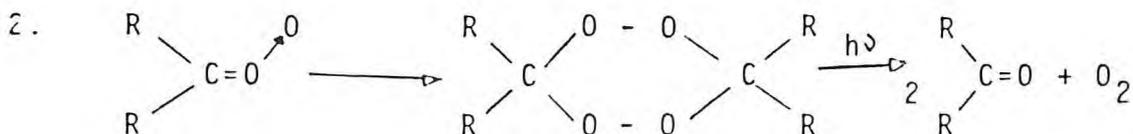
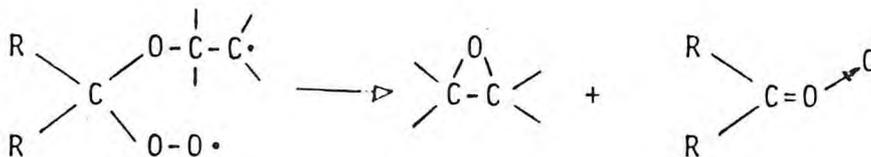
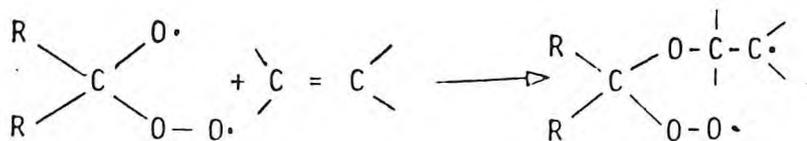
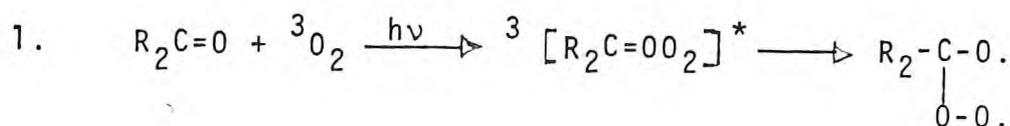
Outro processo comum de preparação de epóxidos envolve a reação de compostos carbonílicos com diazometano. A reação é iniciada por uma adição à carbonila seguida de uma reação do tipo S_N2 interna (53).

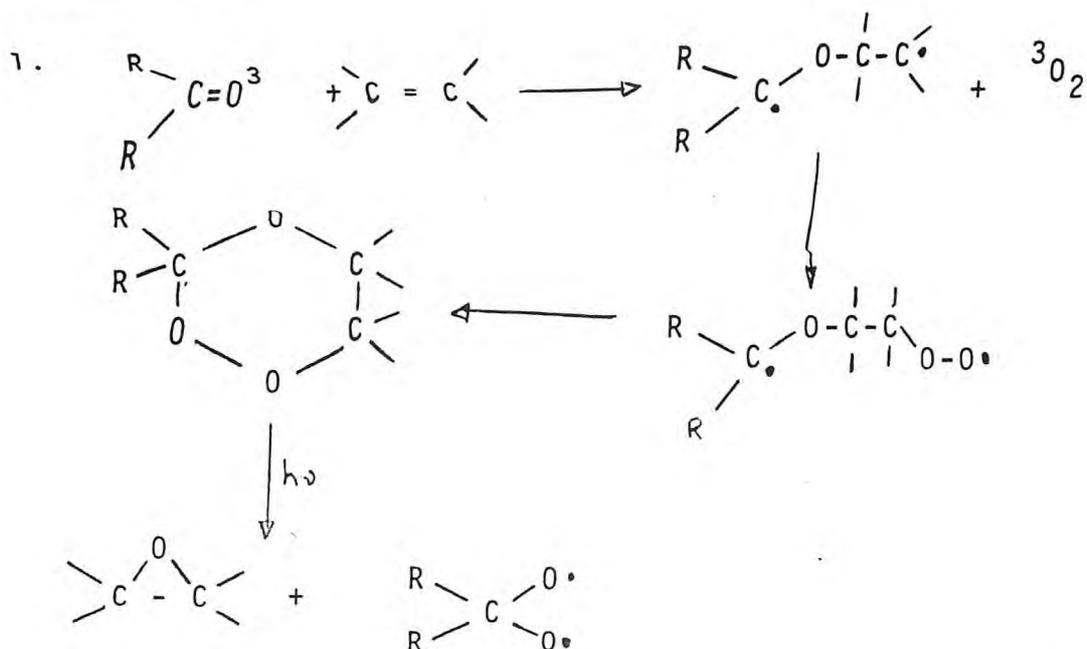


Recentemente uma maneira eficiente de formação de epóxidos foi descrita na literatura por Bartlett e Shimizu (54). Trabalhando com olefinas em presença de oxigênio, sensibilizador e luz obtiveram epóxidos em alto rendimento pela primeira vez por esta via.

Os autores propuseram dois possíveis mecanismos (A e B) onde a presença do oxigênio e do sensibilizador são elementos indispensáveis (54). Os sensibilizadores usados são dicetonas vicinais, entre as quais benzil e biacetil, ressaltam os autores não saber exatamente o porque da atividade destas dicetonas nas reações de fotoepoxidações.

Mecanismo "A"



Mecanismo "B"

Existe uma certa analogia entre a reação de Bartlett e col. e a reação de formação do epóxido do trans-propenilbenzeno pois também neste último caso usou-se quase as mesmas condições (luz, oxigênio e olefina) para obtenção deste produto. Entretanto uma diferença crítica e fundamental existe entre as duas reações, no presente caso de formação de epóxido não se usou sensibilizador e em ambos mecanismos propostos (54) a participação deste catalizador é absolutamente necessária.

A resposta apareceu claramente quando a substância referente ao pico 16 do cromatograma (V) foi analisada e identificada. O íon molecular de 210 u.m.a. e o padrão de fragmentação e comparação do padrão de fragmentação com

a literatura (34) permitiu a identificação da substância como benzil(etanodiona difenil). Comparação em cromatografia de camada delgada com amostra sintética, preparada por oxidação da benzoina com ácido nítrico(55) comprovou a proposição.

A reação de fotólise foi repetida a fim de se confirmar os resultados e novamente obtivemos os mesmos produtos.

TRANS-PROPENILBENZENO "UV-40HS" 09/05/79

AMP.: 00055104

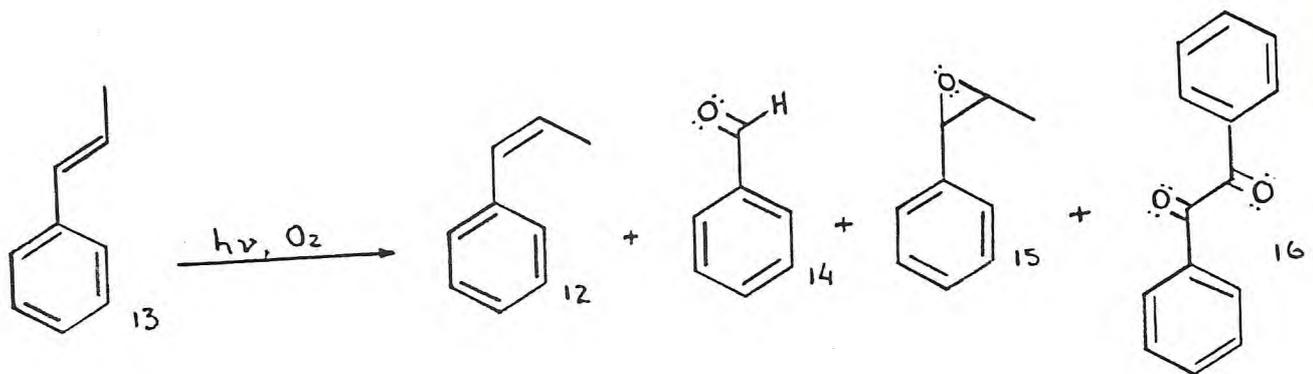
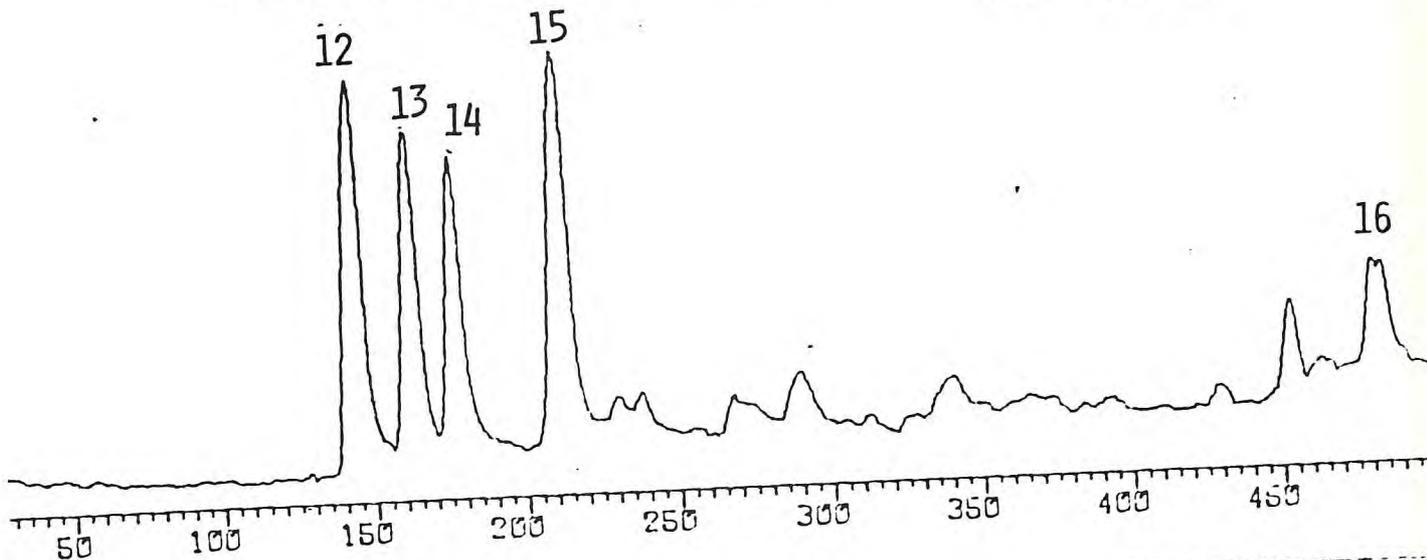


Fig. 39 - CGL (V) t-propenilbenzeno fotolisado 40 horas

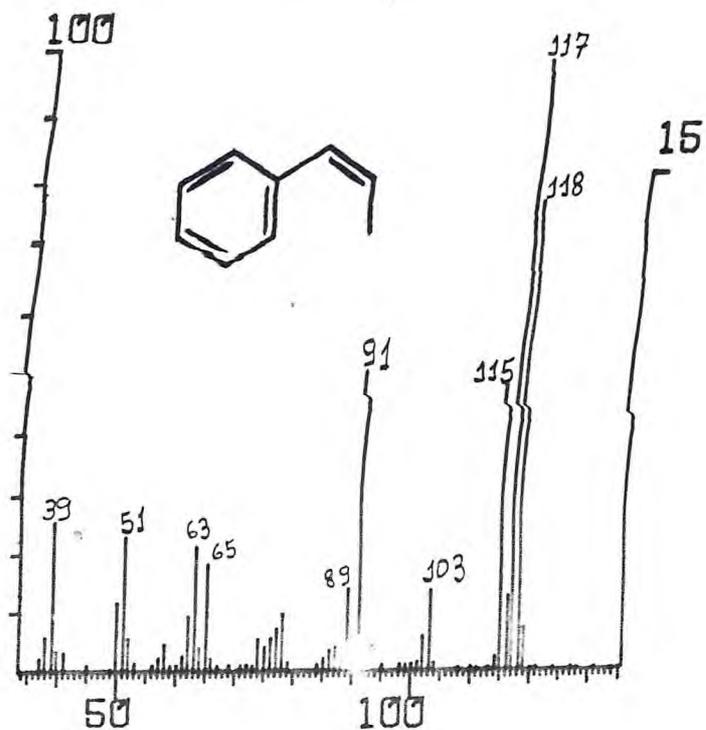


Fig.40 - Espectro de massa relacionado ao pico 12 do cromatograma(V) (cis-propenilbenzeno).

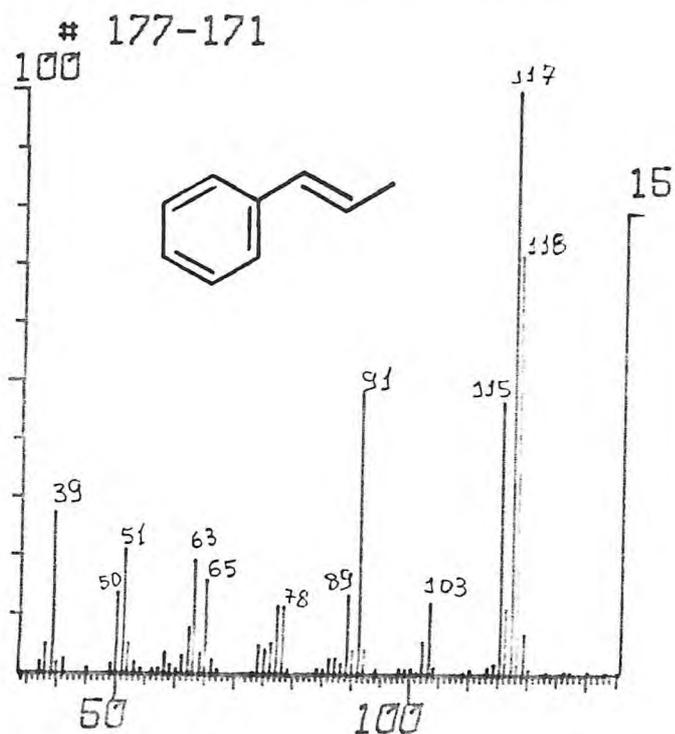


Fig. 41 - Espectro de massa relacionado ao cromatograma(V). (trans-propenilbenzeno).

59.

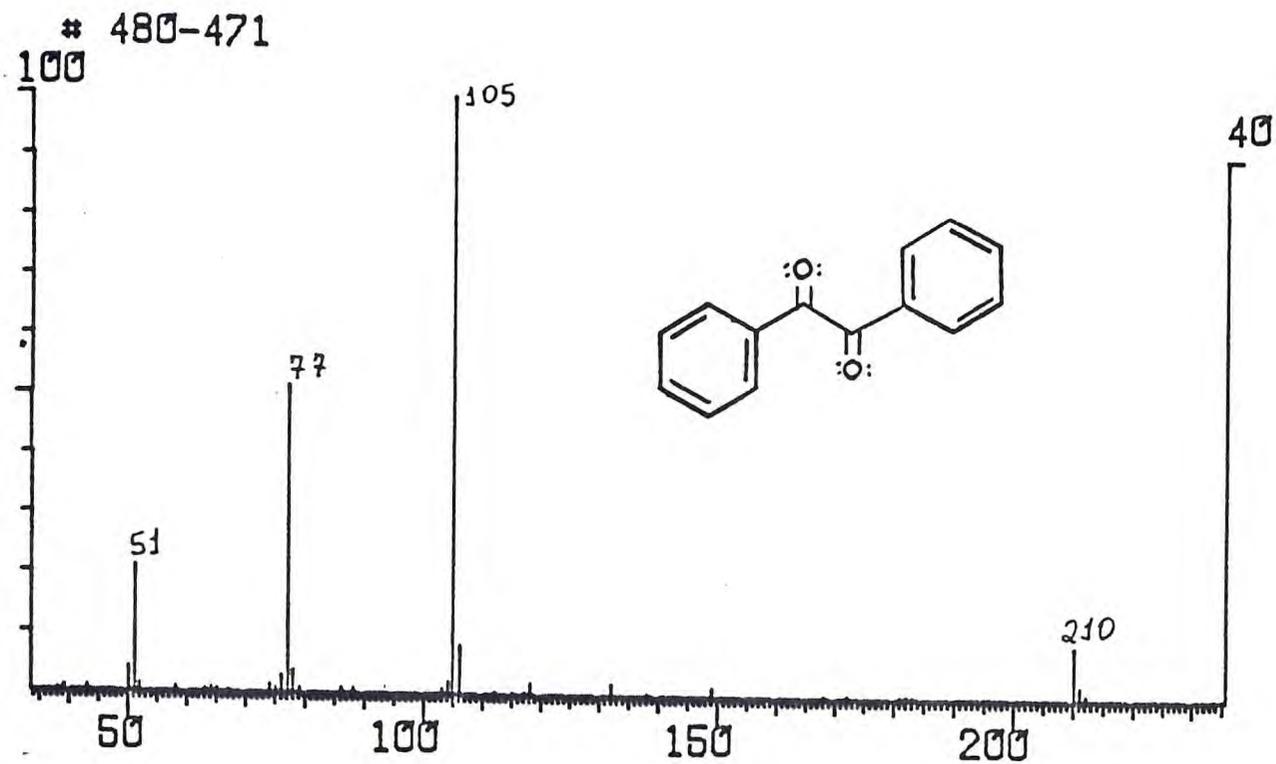


Fig. 42 - Espectro de massa relacionado ao pico 16 do cromatograma (V). (benzil).

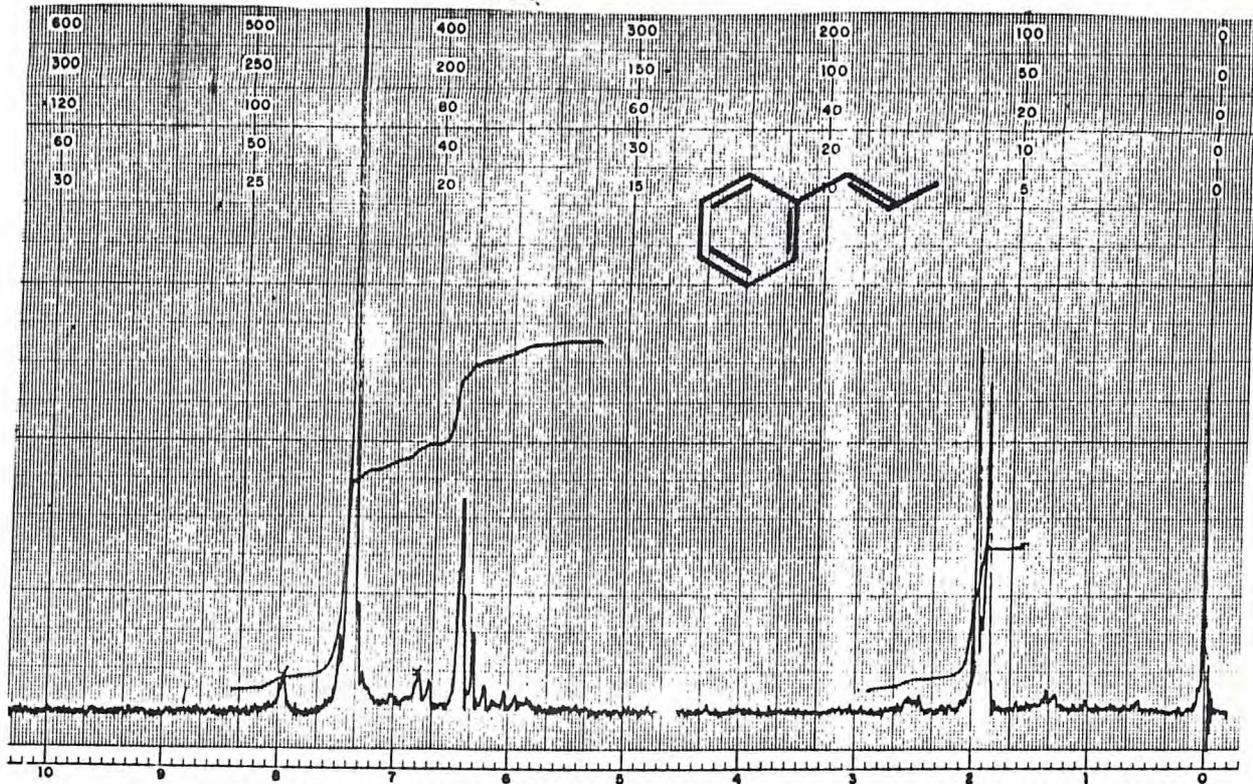


Fig. 43 - RMN ^1H -60MHz (CCl_4) - trans-propenilbenzeno.

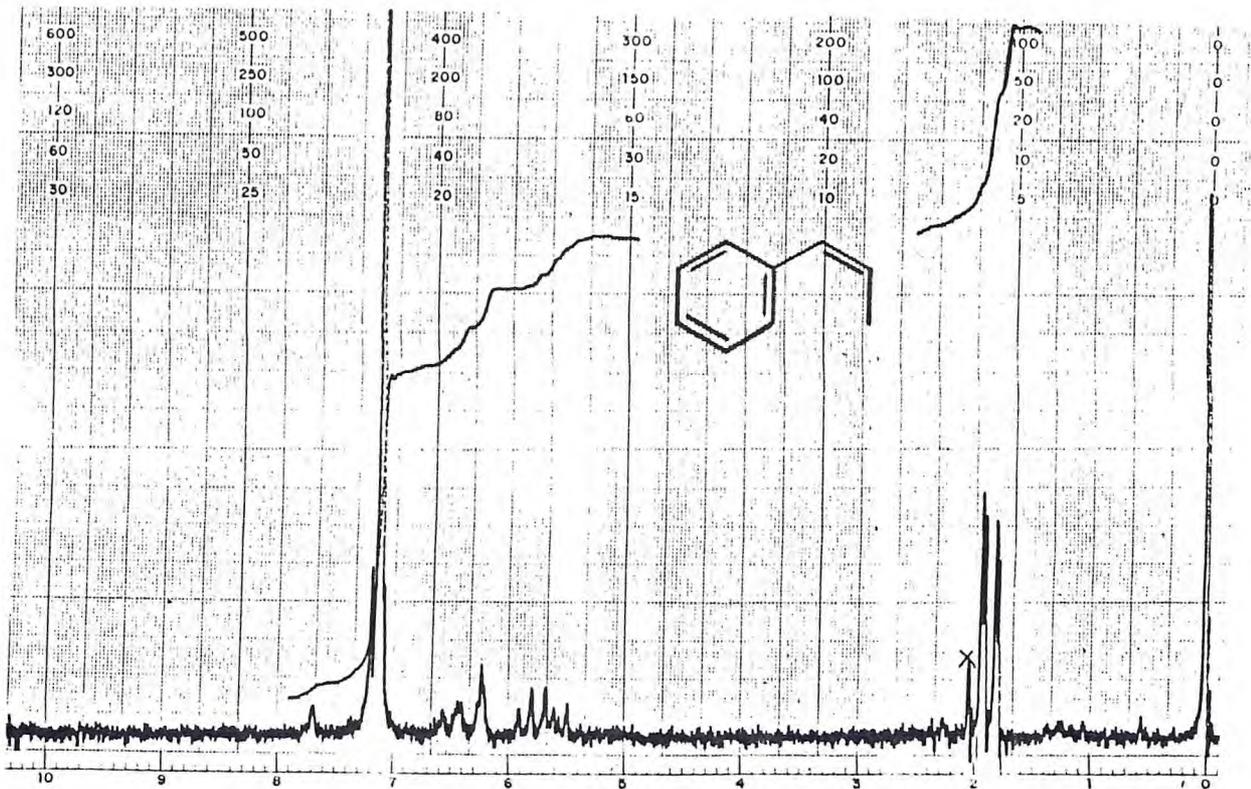


Fig. 44 - RMN ^1H -60MHz (CCl_4) - cis-propenilbenzeno

61.

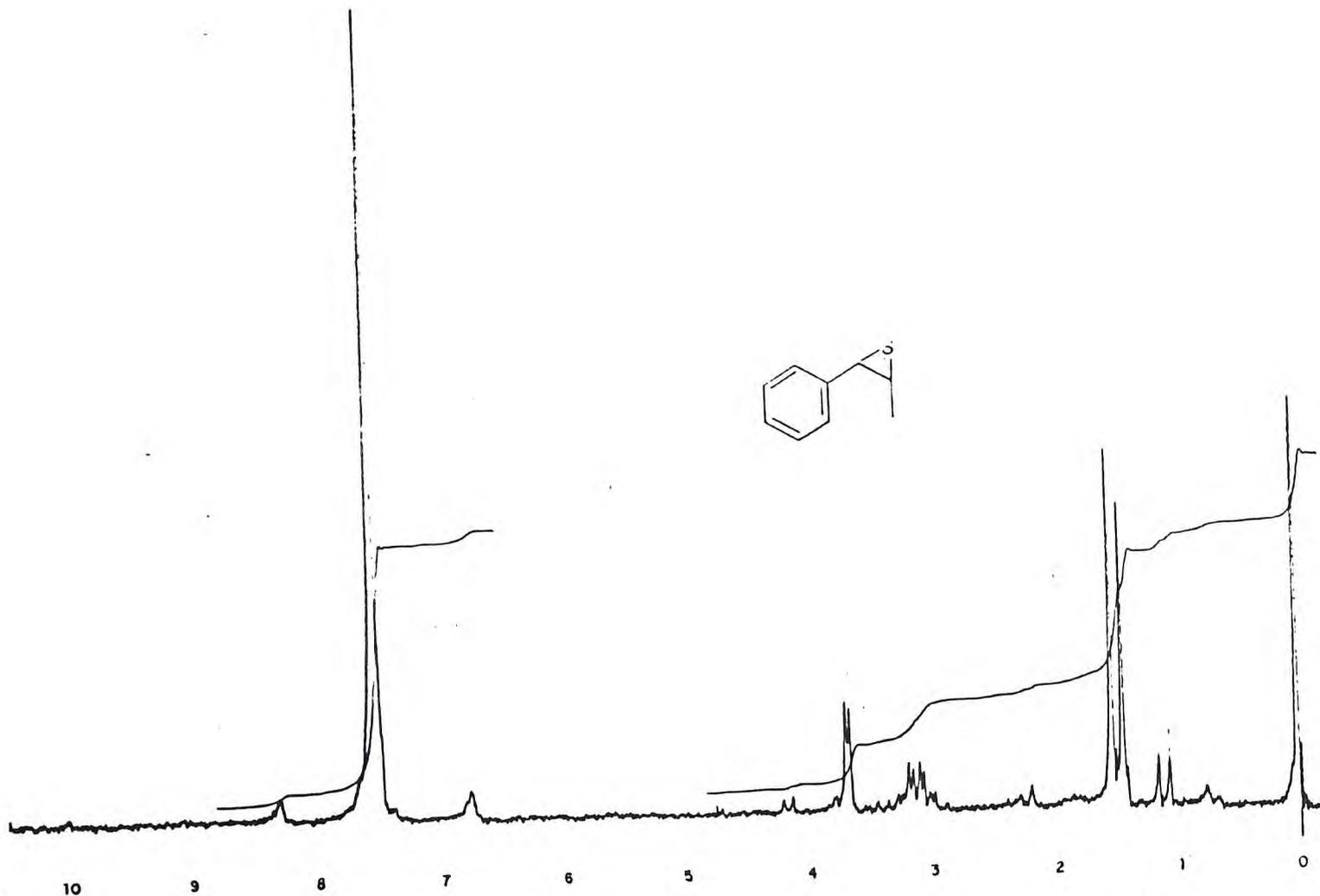


Fig. 45 - RMN ^1H - 60MHz (CCl_4) - óxido de 1-fenil-2-metil-etileno.

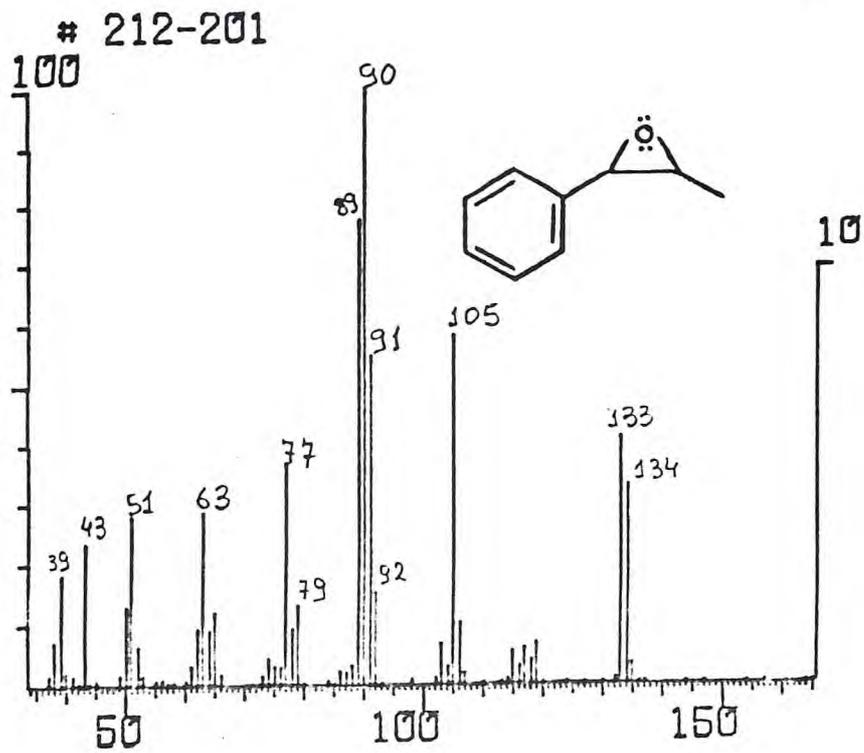
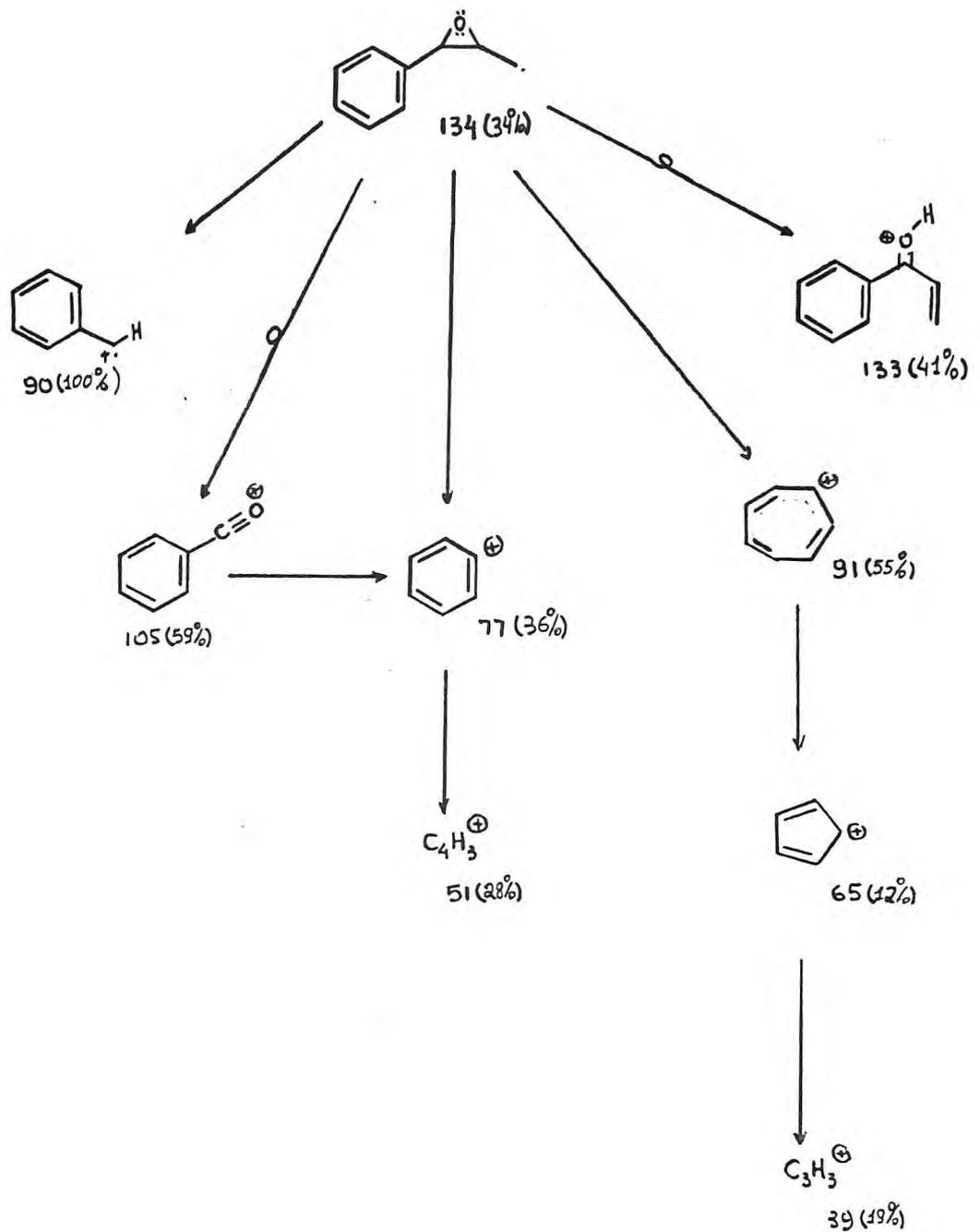


Fig.46 - Espectro de massa relacionado ao pico 15 do cromatograma (V). (óxido de 1-fenil-2-metil-etileno).



QUADRO II - Algumas rotas de fragmentação de óxido de 1-fenil-2-metil-etileno no espectrômetro de massa.

III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

3. Com relação a transformação de fenilpropanóides em óleos essenciais de Croton zehntneri verificou-se que a ação da luz solar exerce efeito diferente no óleo essencial da planta. "In vitro" observa-se claramente a transformação de trans em cis-anetol, enquanto que nas cascas("in planta") não ocorre a isomerização mas sim a interconversão de propenil em alilbenzeno, provavelmente por ação enzimática, pois tal fenômeno ocorre também na ausência de luz.

O primeiro fato é de importância fundamental na indústria de óleos essenciais, vez que cis-anetol por suas propriedades tóxicas(56,57) é um componente indesejável. O não aparecimento desta substância na fotólise "in planta" indica que a célula vegetal continua "protegendo" o trans-anetol contido no óleo essencial dos efeitos da luz.

O segundo fato indica possivelmente uma interconversão direta de t-anetol em estragol evidenciando que a hipótese biossintética de interconversão destes arilpropanóides em uma rota única pode ocorrer neste vegetal.

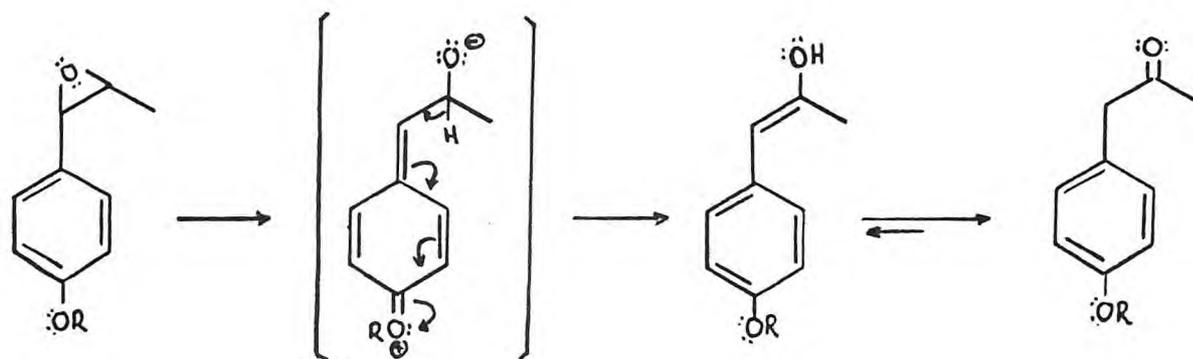
Com relação à segunda parte do trabalho em que foram estudadas as fotoxidações de alguns propenilbenzenos, tornou-se evidente para o caso específico da fotólise do trans-propenilbenzeno que estejam possivelmente envolvidos quatro processos: (40).

- a - *isomerização cis-trans*
- b - *formação do benzaldeído por ação do oxigênio no estado singleto(40).*
- c - *benzaldeído reagiria formando benzil que passaria a atuar como sensibilizador da reação.*
- d - *propenilbenzeno frente a este sensibilizador seria levado a epóxido por oxigênio e luz.*

Entretanto todas as tentativas de se obter benzil a partir da fotólise do benzaldeído isolado, reação não documentada na literatura ainda não levou a nenhum resultado conclusivo.

No caso dos propenilbenzenos substituídos observou-se que nos compostos com oxigenações nas posições para do anel aromático não se formava epóxidos. Nas reações de fotoxidação o produto principal em cada caso eram sempre as beta-propiofenona que são consideradas produtos normais de autoxidação, pelo menos no caso do t-anetol(44,45).

Tornou-se atrativo levantar a hipótese de que o efeito mesomérico doador de elétrons nesta posição seria o responsável pela não formação dos epóxidos. A abertura destes seria facilitada pela presença de grupos doadores de elétrons, originando desta forma as cetonas correspondentes, conforme esquema mostrado a seguir.



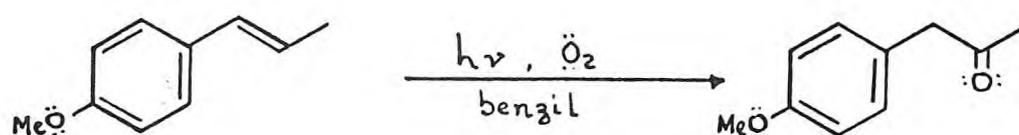
Para verificar este aspecto decidiu-se epoxidar o t-anetol usando reação convencional no intuito de estabelecer se os epóxidos formados seriam ou não instáveis, ou se os mesmos dariam as beta cetonas correspondentes por reações posteriores.

Neste sentido reagiu-se t-anetol com ácido meta cloroperbenzôico a frio (58), analisando-se a mistura reacional por RMN ¹H. Ficou evidente a formação dos epóxidos cis e trans entre os produtos da reação. Entretanto ao se tentar purificar por cromatografia de adsorção em sílica ou em alumina, verificou-se rápida decomposição levando a formação de novos produtos, entre os quais não se detectou-se a presença da anis-cetona (beta-propiofenona).

Tal fato deixa evidente que o epóxido provavelmente não seria o intermediário na formação das cetonas, pelo menos de conversão direta no meio reacional acima testado.

Para verificar a comprovação desta hipótese decidiu-se submeter t-anetol às condições normais de fotoxidação desta fei-

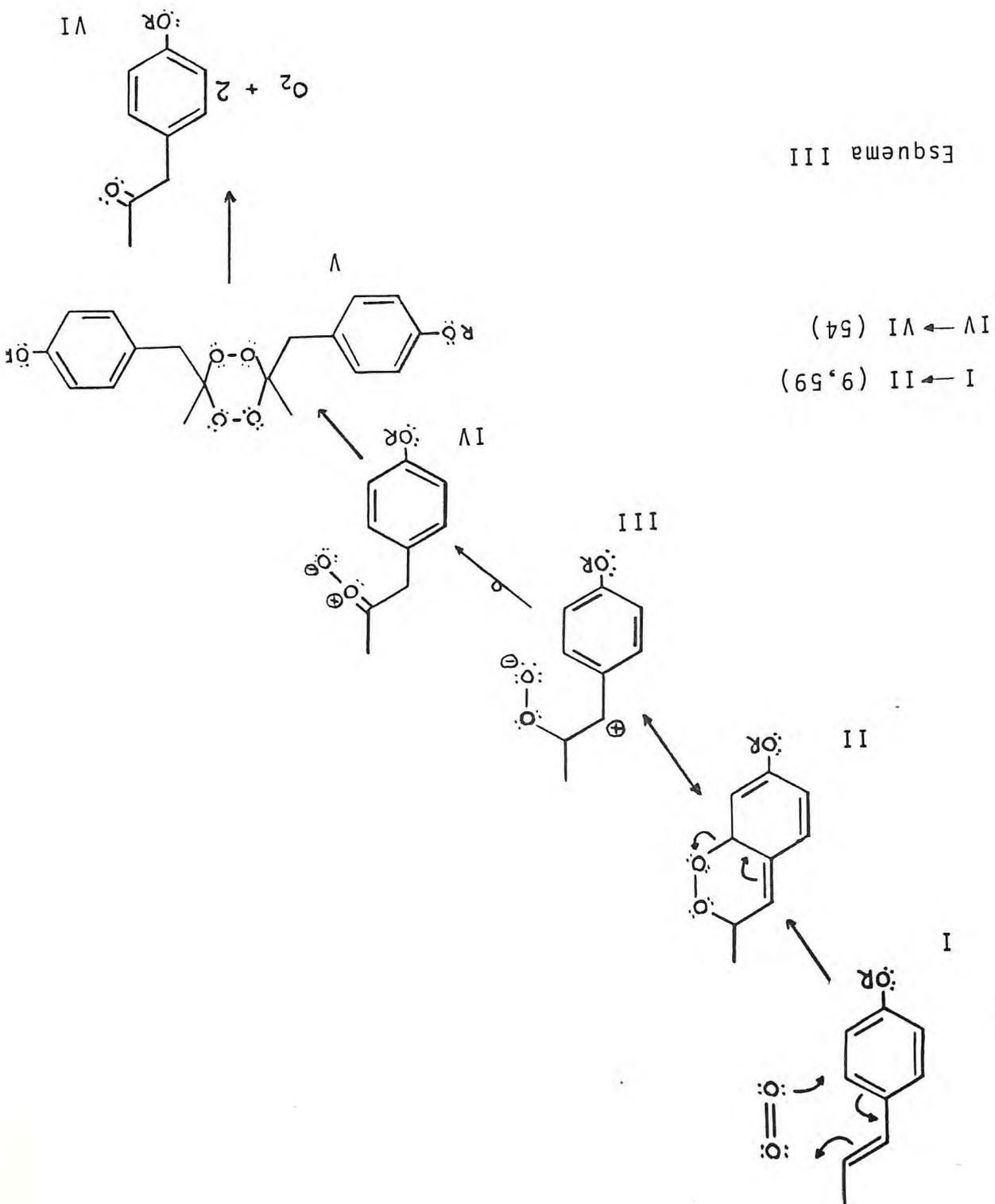
ta usando benzil como sensibilizador para decidir se esta substância levaria à formação de epóxido(54). Fotólise da amostra nas condições padrões com a presença do sensibilizador, levou à formação de anis-cetona(beta propiofenona) não tendo sido detectada a presença de produtos epoxidados pela análise do espectro de RMN ^1H .



Esta última reação comprova que as cetonas de propenilbenzenos para oxigenados são formadas por mecanismo diferente sem a intermediação dos epóxidos correspondentes. En tretanto a oxigenação em para deve ter um papel significan te na formação das cetonas, vez que com propenilbenzenos não substituídos não se conseguiu detectar a presença de compos tos carbonilados.

A proposição mecanística final que se pode dar a presente série de reações é apresentada no esquema (III).

Tal sequência de intermediários já foram postulados em trabalhos congêneres(9,54,59) e justificam a forma ção exclusiva de β -cetonas na fotoxidação de propenilbenzenos' para-oxigenados.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

Todos os espectros foram obtidos na Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Os reagentes e solventes são produtos analiticamente puros das marcas Merck, Aldrich e Reagen.

4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Os espectros de ressonância 60Hz foram obtidos em instrumento VARIAN modelo EM-360. Como solventes foram utilizados CCl_4 , CDCl_3 , e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades δ e as constantes de acoplamento em Hertz (Hz).

Foram utilizadas as seguintes siglas: s (singlete); d (duplete); dd (duplo duplete); m (multiplete), dq (duplo quarteto).

Os experimentos de dupla ressonância foram realizados no mesmo aparelho, utilizando-se TMS como padrão interno e CDCl_3 e CCl_4 como solventes. Usou-se soluções aproximadamente de 5 a 10% das amostras em relação ao solvente.

4.1.2. Cromatografia Gás-líquido acoplada a Espectrometria de Massa. (CGL-EM)

Os espectros de massa foram registrados em espectrômetro de massa Finnigan 3300F.

As separações foram feitas em cromatógrafo de gás modelo 9500 usando-se coluna capilar SP-2100 (metil-silicona), (30m X 0,25mm) temperatura programada de 50 a 250°C. 4°C/min. acoplado a sistema de processamento de dados Finnigan 6115 usando Hélio como gás de arraste. A fragmentação das substâncias foram obtidas a 70 eV. Usou-se também coluna em "U" de vidro (1,5m X 3,0mm) empacotada com 3% de OV-101 em Cromossorb W, temperatura programada 50 a 250°C. 4°C/min.

4.1.3. Cromatografia Gás-Líquido (CGL)

As cromatografias em escala analítica foram obtidas em instrumento VARIAN-FID modelo 2440, com detector de ionização de chama equipado com coluna de aço inoxidável (1,5 X 3,0mm) empacotada com 3% de OV-101 em Cromossorb W. A temperatura programada entre 50 a 250°C. 4°C/min. temperaturas do injetor de detector 250°C e 270°C respectivamente, sensibilidade do instrumento 10^{-10} , atenuação 64 e velocidade do papel 1,0cm/min, e nitrogênio como gás de arraste.

As cromatografias em escalas preparativas foram feitas em instrumento VARIAN-FID modelo 1440 adaptado para esta finalidade com um divisor de fluxo 1:1000 com detetor de ionização de chama e equipado com colunas de alumínio (6,6m X 9mm) empacotadas com 20% de OV-210 em Cromossorb W, temperatura programada de 80 a 250°C. 1°C/min. e nitrogênio como gás de arraste. As demais condições operacionais foram mantidas idênticas as da cromatografia analítica.

4.1.4. Infra-Vermelho (IV)

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos em aparelho PERKIN-ELMER modelo 720 em filme líquido.

4.2. ESTUDO DA PARTE VOLÁTIL

4.2.1. Extração do óleo essencial

A planta foi coletada no Município de Tianguã-Ceará e foi identificada pelos profs. A.G. Fernandes e F.J.A. Matos (Universidade Federal do Ceará) e confirmada pelo prof. G.L. Webster (Universidade da Califórnia, Davis, USA).

O material coletado foi separado em folhas, casca e lenho do caule.

As folhas foram submetidas diretamente a arraste com vapor d'água em dispositivo desenvolvido em nosso laboratório (60), o rendimento variando entre 0,5 a 1,5%.

4.2.2. Análise Cromatográfica Gás-Líquido do Óleo Essencial das Folhas

O óleo essencial das folhas foi submetido a cromatografia gás-líquido acoplada a espectrômetro de massa. Os resultados são relatados na pag. 13.

As identificações das substâncias foram realizadas por análise dos espectros de massa em sistema de processamento de dados usando PROGRAM-SEARCH desenvolvido na UFC(61).

e programa FINNIGAN sendo comprovadas posteriormente por inspeção visual, com espectros análogos descritos na literatura (34,35) e comparação com amostras autênticas quando disponíveis.

4.3. Fotólise de Croton aff. zehntneri "in planta" e "in vitro"

Os experimentos de fotólise "in planta" e "in vitro" foram realizados com casca do caule e em óleo essencial de Croton aff. zehntneri extraído do mesmo material.

Experimentos "in planta" são considerados aqueles realizados com partes trituradas do vegetal. O termo foi criado para definir processo que ocorre dentro da célula vegetal mas que podem ser distintos dos chamados processos "in vivo". Experimentos "in vitro" foram aqueles realizados com o óleo essencial extraído do vegetal por arraste com vapor.

4.3.1. Fotólise "in planta"

As cascas do caule foram secas ao ar durante sete dias, divididas em porções de aproximadamente 100g, colocadas em invólucros transparentes de plásticos e expostas à luz solar. O dia zero foi considerado aquele da amostra após a secagem do material triturado, ou seja aproximadamente um período de 8(oito) dias após a coleta.

Alíquotas (100g) foram retiradas em dias prē-determinados (0,20,40,80) para serem submetidas ao processo de arraste com vapor d'água. As amostras dos óleos essenciais foram armazenadas em ampolas de cor ambar, seladas em atmosfera de nitrogênio e mantidas a baixas temperaturas. Completados os 80 dias as amostras foram todas analisadas em CGL e CGL-EM quando foram feitas as identificações dos constituintes e observados os principais processos de alterações em relação ao dia inicial de exposição à luz.

Os resultados cromatográficos estão expressos na fig.10, onde na ordenada temos a percentagem relativa dos dois principais constituintes e na abcissa o número de dias de exposição das amostras à luz. A percentagem dos constituintes foi feita em relação ao dia zero, usando dados de integração de um mini processador modelo CDS 111 acoplado ao cromatôgrafo de gás, considerando a área de integração do dia zero como padrão e as restantes normalizadas em relação a esta.

Os principais constituintes do óleo essencial identificados (estragol e t-anetol) foram fotolisados isoladamente. A fotólise do t-anetol está relatada na pag.75, item 4.4. A fotólise de estragol foi realizada dissolvendo o material em hexano e expondo à luz solar durante 40 dias, não se observando nenhuma alteração no produto de partida ao

final da reação.

4.3.2. Fotólise "in vitro"

O óleo essencial proveniente da casca do caule foi selado em ampola transparente e submetido à luz solar. Alíquotas foram retiradas em dias pré-determinados (0, 20, 40) para serem analisadas por CGL e CGL-EM. O dia zero deste experimento corresponde ao mesmo do processo "in planta".

Os resultados cromatográficos foram analisados por processo idêntico ao processo "in planta" fig. 11. As injeções foram feitas sob as mesmas condições no mesmo dia usando-se sempre a mesma quantidade de amostra (0,05 u 1).

4.4. Fotólise de trans anetol

Uma amostra de t-anetol foi dissolvida em dicloro metano (40) fazendo-se passar uma corrente de oxigênio durante cinco minutos, após este período a ampola foi selada e submetida à ação da luz. Usou-se aparelho de fotólise adaptado (62) com lâmpada vapor de mercúrio de 125W irradiando-se a amostra por um período de 100 horas, a uma temperatura aproximada de 35°C.

Foram detectados quatro produtos (tabela II) que foram identificados por espectroscopia de massa acoplada a CGL analítico (fig. 12) usando-se coluna capilar SP-2100 (metil-silicona) a uma temperatura programada de 50 a 250°C. 4°C/min.

Tabela II

Pico	Substância	%	P. Molecular
1	anisaldeído	5,0	136
2	<u>cis</u> -anetol	28,0	148
3	<u>trans</u> -anetol	60,0	148
4	anis-cetona	7,0	164

De maneira semelhante fotolisou-se trans-anetol (5mmol) usando-se diclorometano como solvente e etanodiona difenil (1m mol) como sensibilizador em atmosfera de oxigênio, durante um período de 100 horas.

Foram detectados quatro produtos (tabela III) que foram identificados por CGL e CGL-EM.

Tabela III

Pico	Substância	%	P.Molecular
1	anisaldeído	5,0	136
2	<u>cis</u> -anetol	30,0	148
3	<u>trans</u> -anetol	48,0	148
4	anis- cetona	10,0	164
5	benzil	6,0	210

4.5. Isomerização de Compostos Alílicos

Os alilbenzenos foram isomerizados aos respectivos' propenilbenzenos, usando-se essencialmente uma técnica adaptada de dados da literatura(32). A amostra(1,5ml)foi tratada com KOH (6,0g) em etanol sêco(15,0ml) sob refluxo por 10 horas. Após este período adicionou-se ácido clorídrico até pH ácido, extraído-se em seguida com éter etílico, secou-se com sulfato de sódio anidro e removeu-se o solvente por evaporação, os re s í d u o s foram então analisados por CGL.

Estragol foi isomerizado para anetol, eugenol para isoeugenol, safrol para isosafrol, e alilbenzeno para propenilbenzeno. Em todos os casos obteve-se uma mistura de isôme-

ros cis e trans, cujas relações foram quantificadas pela análise CGL (tabela IV) usando-se coluna de aço inox OV-101 e as demais condições operacionais mantidas de acordo com as descrições feitas na pag.70. A mistura dos isômeros foi separada por CGL preparativa, usando-se coluna OV-210, temperatura programada de 50 a 250°C 1°C/min e os componentes foram identificados por EM, CGL-EM, RMN ^1H e IV.

Tabela IV

Substância	trans(%)	cis(%)
propenilbenzeno	93,0	7,0
anetol	86,0	14,0
isoeugenol	59,0	27,0
isosafrol	91,0	9,0

4.6. Dupla Ressonância em Propenilbenzenos

Anetol(cis e trans); isoeugenol(cis e trans); isosafrol(cis e trans); propenilbenzeno(cis e trans), obtidos por isomerização em meio alcalino dos respectivos alilbenzenos e separados por cromatografia preparativa nos isômeros

cis e trans, foram submetidos a experimentos de dupla ressonância, irradiando-se a região de absorção do grupamento metila propenílico no espectro de RMN ^1H 60MHz.

Os desacoplamentos foram detectados por observação de simplificação do sistema ABX_3 para sistema AB. Medidas de integrações foram realizadas durante os desacoplamentos. Os gráficos 18 a 25, mostram os resultados obtidos nestes experimentos.

4.7. Fotólises de trans-isosafrol e trans-isoeugenol

Trans-isosafrol e t-isoeugenol foram fotolisados em condições análogas à fotólise de t-anetol (pag.24) obtendo-se como resultado final para a primeira reação o aparecimento de três constituintes que foram identificados inicialmente por EM acoplado a CGL. sendo as estruturas dos isômeros cis e trans confirmadas por RMN ^1H (fig.30 e 31). (63)

De maneira semelhante foram analisados os quatro produtos da fotólise de t-isoeugenol que tiveram suas estruturas confirmadas também com o auxílio do PROGRAM-SEARCH e FINNIGAN (tabela VI).

Tabela V

Pico	Substância	%	P.Molecular
5	<u>cis</u> -isosafrol	46,0	162
6	<u>trans</u> -isosafrol	45,0	162
7	3,4-metilenodioxi fenil-propanona-2	9,0	178

Tabela VI

Pico	Substância	%	P.Molecular
8	vanilina	7,0	152
9	<u>cis</u> -isoeugenol	18,0	164
10	<u>trans</u> -isoeugenol	64,0	164
11	4-hidroxi-3-metoxi- fenil-propanona-2	10,0	180

4.8. Fotólise de trans-propenilbenzeno

Trans-propenilbenzeno (0,5ml) purificado por CGL em escala preparativa foi dissolvido em hexano(5,0ml) colocado em ampola transparente de vidro pyrex, passando-se em seguida uma corrente de oxigênio durante 10 minutos e expondo à ação da luz, em ampola fechada durante 40 horas. Usou-se lâmpada vapor de mercúrio(125W) a uma temperatura aproximada de 35°C.

Alíquotas foram retiradas e analisadas por CGL usando-se coluna de aço inoxidável OV-101 a uma temperatura programada de 50 a 250°C. 4°C/min. Foram detectados a presença de seis constituintes (tabela VII) dos quais cinco foram identificados inicialmente por espectrometria de massa acoplada a cromatografia de gás.

O produto de fotólise foi submetido a CGL preparativo usando-se coluna de aço inoxidável OV-210, temperatura programada de 80 a 250°C. 1°C/min, separando-se seus constituintes em quantidades que permitiram a comprovação de suas estruturas por RMN ¹H.

Tabela VII

Pico	Substância	%	P.Molecular
12	benzaldeído	29,0	106
13	<u>cis</u> -propenilbenzeno	21,0	118
14	<u>trans</u> -propenilbenzeno	16,0	118
15	Óxido de 1-fenil-2-metil-etileno	30,0	134
16	etanodiona difenil(benzil)	4,0	210

4.9. Fotólise de benzaldeído

Em condições análogas ao item 4.8. uma amostra de benzaldeído foi submetida a ação da luz por um período de 100 horas. Obteve-se como produto um sólido branco em rendimento aproximado de 70% com ponto de fusão 120 a 123°C. A amostra foi identificada por espectrometria de massa e RMN ^1H como ácido benzóico. Os outros produtos da reação não foram identificados conclusivamente.

4.10. Epoxidação do trans-anetol

Trans-anetol foi epoxidado usando-se ácido metacloroperbenzôico seguindo técnica descrita por Hanzlik (58). O solvente foi evaporado por destilação à pressão reduzida e o resíduo foi cromatografado em coluna de alumina neutra, sob pressão. A coluna foi eluída inicialmente com hexano e em seguida com acetona. Cromatografia gás-líquido da principal fração mostra a presença de 3 constituintes. Na análise do RMN ¹H da fração principal foi possível detectar-se a presença do epóxido (óxido de 1-(4-metoxi-fenil)-2-metil-etileno cujas absorções foram comparadas com o óxido de 1-fenil-2-metil-etileno.

Tabela VIII

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE TRANS-ANETOL

E- 1-metoxi-4-(1-propenil)-benzeno

Óleo incolor. Lit. (35,63,64)

I.V.:

ν_{max} filme (cm^{-1}): 3090, 3000, 2920, 1625,, 1530, 1470, 1330, 1300,
1250, 1190, 1130, 1050, 980, 850, 760.

RMN ^1H : (60MHz, CCl_4 , δ) : 1,78 (d, $-\text{CH}_3$, $J=5,4\text{Hz}$)
3,64 (s, $-\text{OCH}_3$)
5,60-6,12 (m, ABX_3 , $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$)
6,24 (d, ABX_3 , $J=17,8\text{Hz}$, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$)
6,70 (d, $\text{AA}'\text{BB}'$, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$, $J=9,6\text{Hz}$),
7.14 (d, $\text{AA}'\text{BB}'$, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$, $J=9,6\text{Hz}$).

E.M.: M^+148 (100 %) : m/e(%): 147(55); 133(27); 121(20), 117(20)
115(22); 105(33); 103(33), 91(25);
79(25); 77(40); 65(12); 63(13);
51(18); 39(18).

Tabela IX

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE CIS-ANETOL
 Z-1-metoxi-4-(1-propenil)-benzeno

I.V.:

ν filme (cm⁻¹) : 3078, 2988, 2908, 1613, 1518, 1458,
 max 1378, 1308, 1258, 1178, 1118, 1038,
 938, 838, 758.

RMN ¹H.: (60MHz, CCl₄, δ) : 1,78(dd, -CH₃, J=2,0Hz e J=7,6Hz),
 3,64 (s, -OCH₃),
 5,18-5,83(m, ABX₃, HC=CH-CH₃),
 6,04-6,43(banda dupla complexa,
 ABX₃, HC=CH-CH₃),
 6,70 (d, J=9,6Hz, AA'BB', Ar-H),
 7,08 (d, J=9,6Hz, AA'BB', Ar-H).

E.M.: M⁺148(100 %) : m/e(%): 147(55), 133(30), 121(24), 117(50),
 115(27), 105(46), 103(32), 91(38),
 79(39), 78(22), 77(49), 65(13),
 63(16), 55(13), 51(26), 39(23).

Tabela X

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE ANIS-CETONA
(4-metoxi-fenil-propanona-2)

RMN ^1H : (60MHz, CDCl_3 δ): 2,05 (s, $-\text{CH}_3$)
3,52 (s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)
3,77 (s, $-\text{OCH}_3$)
6,80 (d, Ar- $\underline{\text{H}}$, $J = 9,6\text{Hz}$)
7,08 (d, Ar- $\underline{\text{H}}$, $J = 9,6\text{Hz}$)

E.M.: M^+ 164 (13 %) : m/e (%): 121(100); 91(11);
77(18); 43(11).

Tabela XI

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE TRANS-ISOSAFROL
 E-5-(1-propenil)-1,3-benzodioxol
 Óleo incolor. Lit. (35)

I.V.:

$\nu_{\text{max}}^{\text{filme}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} : 3080, 2960, 2840, 1610, 1490, 1440, 1380,$
 $1350, 1300, 1240, 1190, 1120, 1100, 1030,$
 $960, 930, 860, 810, 770,$

RMN ^1H : (60MHz, CCl_4 , δ): 1,82 (d, $\sim\text{CH}_3$, ABX_3 , $J=5,6\text{Hz}$)
 5,06-6,04 (m, ABX_3 , $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$)
 5,84 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$)
 6,18 (d, ABX_3 , $J=16,0\text{Hz}$, $\underline{\text{HC}}=\text{CH}-\text{CH}_3$)
 6,57 (s, Ar-H)
 6,67 (s, Ar-H)

E.M.: $\text{M}^+ 162(49\%) : m/e (\%) : 161(56); 135(50); 132(33); 131(56)$
 $105(30); 104(58); 103(59); 102(25)$
 $91(34); 78(71); 77(100); 76(21)$
 $65(20); 63(50); 62(21); 52(24)$
 $51(67); 50(37); 39(48),$

Tabela XII

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE CIS-ISOSAFROL
Z-5-(1-propenil)-1,3-benzodioxol

I.V.:

ν filme (cm⁻¹): 3090, 2960, 1610, 1490, 1440, 1360, 1240,
 ν max 1105, 1040, 940, 870, 810.

RMN ¹H. (60MHz, CCl₄, δ): 1,84 (d, d: -CH₃, J=2,0Hz e J=7,2Hz)
 5,10-5,76 (m, ABX₃, HC=CH-CH₃);
 5,84 (s, -O-CH₂-O-);
 6,23 (banda dupla complexa, ABX₃, HC=CH
 J=11,6Hz e J=2,0Hz).
 6,64 (s, Ar-H).

E.M.: M⁺162(53 %) : m/e(%): 161(53), 135(53), 132(38), 131(53)
 105(34), 104(53), 103(53), 102(26)
 91(33), 89(15), 79(23), 78(81)
 77(100), 76(23), 65(20), 63(47)
 62(20) 51(69), 50(40), 39(57).

Tabela XIII

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE TRANS-ISOEUGENOL

E-2-metoxi-4-propenil-fenol

Óleo incolor. Lit. (35,63,64)

I.V.:

ν_{\max} filme (cm⁻¹) : 3540, 3070, 2990, 2910, 1600, 1510, 1455,
 1430, 1370, 1260, 1230, 1200, 1145, 1120,
 1030, 960, 910, 850, 820, 780, 750.

RMN ¹H: (60MHz, CCl₄, δ) : 1,84 (d, -CH₃, ABX₃, J=5,0Hz);
 3,80 (s, -OCH₃)
 5,52-6,02 (m, ABX₃, HC=CH-CH₃)
 6,18 (d, ABX₃, J=16,0Hz, HC=CH-CH₃)
 6,68 (s, Ar-H);
 5,02-5,42 (banda arredondada, -OH).

E.M.: M⁺164(100 %) ; m/e(%): 149(40), 133(18), 131 (27);
 121(23); 104(20), 103 (40);
 91(39); 77(48); 60 (15);
 55(23);

Tabela XIV

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE CIS-ISOEUGENOL
Z-2-metoxi-4-propenil-fenol

I.V.:

filme
 ν (cm⁻¹): 3540, 3070, 2990, 2910, 1600, 1510, 1455,
 max 1430, 1370, 1260, 1230, 1200, 1145, 1120,
 1030, 910, 850, 820, 790, 750.

RMN ¹H. (60MHz, CDCl₃, δ): 1,90 (dd, -CH₃, ABX₃, J=2,0Hz, J=7,2Hz)
 3,94 (s, -OCH₃)
 5,00-6,10(m, ABX₃, -HC=CH-CH₃)
 5,72 (s, -OH)
 6,30-6,70(m, ABX₃, -HC=CH-CH₃)
 6,80-7,50(m, Ar-H)

E.M.: M⁺ 164(100%):m/e(%): 149(43), 133(21), 131(30), 121(28);
 104(25), 103(48), 91(47); 77(57);
 65(15); 55(27).

Tabela XV

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE TRANS-PROPENILBENZENO

E - 1 - propenilbenzeno

Óleo incolor Lit.(35,63,64)

I.V.:

$\nu_{\text{max}}^{\text{filme}}$ (cm^{-1}): 3128, 3078, 3028, 2978, 1608, 1498,
1443, 1388, 1078, 958, 808, 728, 688,

RMN ^1H : (60MHz, CCl_4 δ): 1,83 (d, $-\text{CH}_3$, ABX_3 , $J=5,4\text{Hz}$);
5,54-6,39 (m, ABX_3 , $\text{HC}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$)
6,50 (d, ABX_3 , $J=17,0\text{Hz}$, $\underline{\text{HC}}=\text{CH}-\text{CH}_3$)
7,38 (s, $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$).

E.M.: M^+ 118 (72%) ; m/e (%): 117(100); 115(47); 103 (12) ;
91(48) ; 89(13); 65 (15) ;
63(20) ; 51(21); 39 (27) .

Tabela XVI

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE CIS-PROPENILBENZENO

Z-1-propenilbenzeno

I.V.:

filme (cm⁻¹): 3110, 3080, 2980, 1605, 1490, 1440, 1410,
 v max 1370, 1080, 910, 790, 750, 680.

RMN ¹H.: (60MHz, CCl₄ δ): 1,91 (d,d;-CH₃, J=2,0Hz e J=7,4Hz)
 5,52-6,16 (m, ABX₃, HC=CH-CH₃);
 6,58 (banda dupla complexa, ABX₃,
 HC=CH-CH₃);
 7,40 (s, Ar-H).

E.M.: M⁺ 118(78,00%): m/e (%): 117(100), 115(48), 103 (13),
 91(50), 89(14), 65 (19),
 63(21), 51(22), 39(26).

Tabela XVII

DADOS ESPECTROMÉTRICOS DE:
 Oxido de 1-fenil-2-metil-etileno

Óleo incolor. Lit.(51)

E.M.: $M^+ 134$ (34%); m/e (%): 133(41), 105(59); 92 (15);
 91(55); 90(100); 89 (78);
 79(12); 77(36); 63 (29);
 51(28); 43(25); 39 (19).

RMN 1H .: (CCl_4 , δ): 1,13(d, $-CH_3$, $J=5,4$ Hz , isômero cis)
 1,51(d, $-CH_3$, $J=5,4$ Hz , isômero trans)
 2,96-3,30(dq, $J=5,4$; $J=2,0$ Hz, ABM_3) $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ HC-CH-CH_3 \end{matrix}$
 7,56 (s, Ar-H).
 3,69 (d, $J=2,0$ Hz, ABM_3 , $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ HC-CH-CH_3 \end{matrix}$)

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. W.A. WATERS- "Mecanismos de Oxidacion de Compuestos Orgânicos", Ed. Grijalbo, Barcelona, (1967)
02. R. WILLSTATTER - *J. Chem. Educ.*, 56, 370 (1979).
03. K.L.RINEHART - "*Oxidation and Reduction of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. York, USA., pag. 50 (1973).
04. E. GUENTHER - "The Essential Oils", vol.I, Robert E. Krieger Publishing Co. Huntington, pag.373 (1950).
05. K. ABE, M. ITO - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52(1), 261 (1979).
06. C. TANIELIAN, J. CHAINEAUX - *J. Photochem.*, 9(1), 19 (1978).
07. W. ADAM, N. CARBALHEIRA, C.C. CHENG, K.SAKANISHI - *J. Org. Chem.*, 44(5), 851(1979).
08. B.M. MONROE - *J. Phys. Chem.*, 82(1), 15(1978).
09. A.A.FRIMER - *Chem. Reviews*, 79(5), 359(1979).
10. J. GARNERO, J. ROUSTAN - *Flavors & Frangrances*, 21, 3 (1979).
11. W. HERZ, R.C. LIGON, J.A. TURNER, J.F. BLOUNT - *J.Org. Chem.*, 42 (11), 1855(1977).
12. A. COX, T. J. KEMP - "Introduction Photochemistry" , McGraw-Hill. London, pag.133(1970).
13. M.S. NAHAS, M.R.O.Filho, L.B.S.Vale, M. ISSAO - *An. Farm. Quim.*, 16 (1), 52(1976).

14. A.A. CRAVEIRO, A.G. FERNANDES, C.H.S. ANDRADE, F.J.A. MATOS, J.W. ALENCAR, M.I.L. MACHADO - "Óleos Essenciais de Plantas do Nordeste", Relatório Técnico, BNB(1980).
15. E.R. SILVEIRA - "Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas Nativas do Nordeste". Tese de Mestrado. U.F.C. (1979).
16. T.N.C. DANTAS - "Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste". Tese de Mestrado. UFC.(1979).
17. A.A.CRAVEIRO, C.H.S. ANDRADE, F.J.A. MATOS, J.W. ALENCAR J. Agric. Food Chem., 26, 772 (1978).
18. A.A. CRAVEIRO, M.I.L. MACHADO, T.L.G. LEMOS - Ciência e Cultura, 30 (7) supl. 326 (1978).
19. E. MARTIN, C. BERNER - Trav. Chim. Alim. Hyg., 63, 127(1972)
20. E. MARTIN, C. BERNER - Trav. Chim. Alim. Hyg., 63, 132 (1972).
21. Y.R. NAVES - Helv. Chim. Acta, 43, 230 (1960).
22. E.FERRONI, A. FICALBI, M. SECCI - Gazz. Chim. Ital. 92 (11), 1199(1962).
23. H.FRIEDER - Lloydia, 39, 1(1976).
24. L.MORHY, J.C.GOMES, L.G. LABORIAU - An. Acad. Brasil.Ci-ênc., supl. 42, 147 (1970).
25. M.C. MARX - "Arilpropanóides em Embryobionta". Tese de Mestrado, UFRRJ. (1975).
26. K. KANEKO - Chem. Pharm. Bull. (Japan), 10, 1085(1962).
27. Y.R. NAVES, P. ARDIZIO, C. FAVRE - Bull. Soc.Chim., 566 (1958).

28. P. MANITTO, P. GRAMÁTICA, D.MONTI - Gazz. Chim. Ital., 108 579 (1978).
29. T.A. GEISSMAN, D.H.G. CROUT - "Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism", Freeman, Cooper & Company, São Francisco, USA, pag.142(1969).
30. L. CANÔNICA, P. MANITTO, D. MONTI, M. SANCHEZ - Chem. Commun. 1108(1971).
31. P. MANITTO, D. MONTI, P. GRAMÁTICA - Tet. Lett., 15, 1576' (1974).
32. P. MANITTO, D.MONTI, P.GRAMÁTICA - J. Chem.Soc. Perkin, 1, 1727(1974).
33. O.R. GOTTLIEB, M. KOKETSU, L.L.MOURA, A. MOREIRA, M. T. MAGALHÃES - An. Acad. Brasil. Ciênc. supl., 42, 143 (1970).
34. E.A. STENHAGEN, S. ABRAAHANSSOM, F.W. McLLAFFERTY - "Registry of Mass Spectral Data", John Wiley & Sons, N. York, (1974).
35. Y.MASSADA - "Analysis of Essential Oils by gas chromatography and mass espectrometry" J. Wiley & Sons.Ins. N.York, (1976).
36. Biblioteca de Padrões do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.
37. A.A. CRAVEIRO, T.L.G. LEMOS - An. Acad. Brasil. Ciênc. supl. 51(2), 225(1979).

38. A. A. CRAVEIRO, T.L.G. LEMOS - *Ciência e Cultura* supl. 30(7), 446(1977).
39. R.G.C. CORREIA, O.R. GOTTLIEB, M. KOKETSU, L.L. MOURA, M. T. MAGALHÃES - *An. Acad. Brasil. Ciênc. supl.*, 44, 307 (1972).
40. J.Y. KOO, G.B. SCHUSTER - *J. Org. Chem.*, 44(5), 847(1979).
41. O.R. GOTTLIEB - "Introdução à Espectrometria de Ressonância Magnética Protônica", UFRRJ, pag.47. (1971).
42. R.M. SILVERSTEIN, C.G. BASSLER, T.C. MORRIL - "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, pag. 226 (1974).
43. T. FUENO, K. YAMAGUCHI, Y. NAKA - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3294(1972).
44. J. BELLENATO, A. HIDALGO - "Infrared Analysis of Essential Oils, Heyden & Son. Ltd. Madrid pag. 101 (1971)
45. A. KRAVS, F.J. HAMMERSCHMIDT - *Dragoco Report*, 2, 31 (1980).
46. A.A. CRAVEIRO, T.L.G. LEMOS - *Ciência e Cultura* supl. 31(7), 363(1979).
47. A.A. CRAVEIRO, T.L.G. LEMOS, S.M. MORAIS - *Ciência e Cultura* supl. 31(7), 348(1979).
48. D.W. URRY - *Industrial Research*, 87 (1978).
49. J.B. LAMBERT, H.F. SHURVELL, L. VERBIT, R.G. COOKS, G.H. STOUT - "Organic Structural Analysis", MacMillan Publishing Co., New York, pag. 143 (1976).

50. C.H.S. ANDRADE - "Estudo Químico de Aniba ferrea" " Kubitzki. Tese de Doutorado, USP(1978).
51. M. IMUTA, H. ZIFFER - J. Org. Chem., 44(8), 1351(1979).
52. N. I. ALLINGER, M.P. CAVA, D.C. JONGH, C.R. JOHNSON, N.A. LEBEL, C.L. STEVENS - "Química Orgânica", Guanabara' Dois, Rio de Janeiro, pag. 287(1976).
53. J. MARCH - "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill LTD. México, pag. 720 (1968).
54. N. SHIMIZU, P.D. BARTLETT - J. Amer. Chem. Soc., 4193 (1976).
55. C.R. ROJAHN - "Productos Químicos Y Farmacêuticos", Editorial Atlante, S.A., México, pag. 1039(1946).
56. F. CAUJOLLE, D. MEYNIER - C.R. Hebd. Acad. Sci, 9, 1465 (1958).
57. Y.R. NAVES, J. TUCAKOV - C.R. Hebd. Acad. Sci, 248, 843 (1959).
58. R.P. HANZILIK, J.M. HILBERT - J. Org. Chem., 43(4), 610 (1978).
59. M. MATSUMOTO, S. DOBASHI, K. KONDO - Tet. Lett. 27, 2329 (1977).
60. A.A. CRAVEIRO, J.W. ALENCAR, F.J.A. MATOS - J.Chem.Educ., 53(8), 652 (1976).
61. J.W. ALENCAR, A.A. CRAVEIRO, J. HARRIS - Perfumes & Flavorist, em publicação.
62. M.A. PAOLI, C.F. RODRIGUES - Química-Nova, 16(1978).

63. C.J. POUCHERT - " The Aldrich Library of Infrared Spectra",
Aldrich Chemical Company, USA (1975).
64. C.J. POUCHERT, J.R. CAMPBELL - "The Aldrich Library of
NMR Spectra , Aldrich Chemical Company, USA (1974).