

INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

t: 18.816

Recebido em 05/07/99

Nidia

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

23808

ESTUDO QUÍMICO DE  
*Xylopa emarginata* e *Xylopa brasiliensis*

Isabel Craveiro Moreira  
Tese de Doutorado

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nidia Franca Roque  
Orientadora

São Paulo  
1999

T  
547.7

M838e

# **“Estudo Químico de *Xylopi*a emarginata e *Xylopi*a brasiliensis”.**

## **ISABEL CRAVEIRO MOREIRA**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Orgânica.

**Aprovada por:**

**Profa. Dra. NÍDIA FRANCA ROQUE**  
IQ - USP  
(Orientadora e Presidente)

**Profa. Dra. DAISY DE BRITO REZENDE**  
IQ -USP

**Prof. Dr. MÁRIO GERALDO E CARVALHO**  
UFRRJ

**Profa. Dra. JOANA D' ARC FELICÍO**  
IB

**Profa. Dra. PAULETE ROMOFF**  
MACKENZIE

**SÃO PAULO**  
**16 DE DEZEMBRO DE 1999.**

## Agradeço

À minha mãe pelo carinho de toda vida

À Profa. Nidia Franca Roque pela orientação

Aos amigos do B-11, Ana Paula Danelute, Ana Paula Santos, Ana Luisa, Andréa Luzia, Ana Cristina, Alberto, Beto, Betão, Cecília, Claudinha, Dulce, João, Leandro, Lucianona, Luce, Mara, Mariana, Melânia, Patrícia, Paulo Benevides, Sérgio, Sérgio Galdino, pela amizade e os momentos de descontração que passamos juntos.

À Fernanda, Walmir e Dirceu, pela grande amizade e coleta da planta *Xylopiia emarginata*.

À Maria Claudia Marx Young pela coleta da planta *Xylopiia brasiliensis*.

Aos funcionários da central analítica, em especial ao Fernando pela boa vontade e prontidão em ajudar.

À Clara Miti, Rozanna, André e Elias, com um carinho muito especial, pela amizade e compreensão em todos os momentos.

Aos Prof.s. Massayoshi Yoshida, Massuo Jorge Kato e Paulo Roberto H. Moreno, pela amizade e discussões interessantes.

À FAPESP pela bolsa concedida

Dedico esta tese aos meus três amores,

Meu eterno amor, papai.

Meu grande amor, Rodrigo.

Meu novo amor, César.

## Índice geral

Índice de tabelas	I
Índice de esquemas	III
Índice de figuras	IV
Abreviaturas e símbolos	VIII
Resumo	IX
Abstract	X
1. Introdução	1
2. A Planta e seus constituintes	28
2.1. <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i>	28
2.2. <i>Xylopi</i> a <i>brasiliensis</i>	30
2.3. Bibliografia	31
2.4. Substâncias isoladas de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i> e <i>Xylopi</i> a <i>brasiliensis</i> .	32
2.4.1. Estruturas das substâncias isoladas	33
3. Parte Experimental	36
3.1. Estudo de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i> .	36
3.1.1. Folhas e galhos.	36
3.1.1.1. Estudo do extrato hexânico das folhas de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i> .	36
a. Estudo da fase hidroalcoólica do extrato hexânico das folhas de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i> .	36
b. Estudo da fase hexânica do extrato hexânico das folhas de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i>	38
3.1.1.2. Estudo do extrato etanólico das folhas de <i>Xylopi</i> a <i>emarginata</i>	38
a. Estudo da fase de acetato de etila.	38
a.1. Estudos da coluna isocrática da fração 74/83.	39
3.1.1.3. Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de	

<i>Xylopi</i> <i>emarginata</i> .	42
3.1.2. Frutos	44
3.1.2.1. Estudo do extrato hexânico dos frutos de <i>Xylopi</i> <i>emarginata</i>	44
a. Estudo da fase hidroalcoólica	44
3.1.2.2. Estudo do extrato etanólico dos frutos de <i>Xylopi</i> <i>emarginata</i>	45
3.2. Estudo de <i>Xylopi</i> <i>brasiliensis</i> .	48
3.2.1. Folhas e galhos	48
3.2.1.1. Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de <i>Xylopi</i> <i>brasiliensis</i> .	48
3.2.1.3. Estudo do extrato diclorometânico das folhas de <i>Xylopi</i> <i>brasiliensis</i> .	49
4. Determinação estrutural das substâncias isoladas.	
4.1. Introdução	54
4.2. Sesquiterpenos	55
4.2.1. Identificação de <b>1</b>	55
4.2.2. Identificação de <b>3</b>	56
4.2.3. Identificação de <b>14</b>	58
4.2.4. Identificação de <b>16</b>	60
4.3. Aromadendranos e Aloaromadendranos	63
4.3.1. Identificação de <b>2</b>	63
4.3.2. Identificação de <b>19</b>	64
4.3.3. Identificação de <b>20</b>	66
4.3.4. Identificação de <b>21</b>	70
4.3.5. Identificação de <b>23</b>	72
4.4. Diterpenos caurânicos	77
4.4.1. Identificação de <b>4</b>	77
4.4.2. Identificação de <b>7</b>	79

---

4.4.3. Identificação de <b>10</b>	81
4.4.4. Identificação de <b>17</b>	84
4.4.5. Identificação de <b>22</b>	87
4.5. Adutos Diterpênicos	90
4.5.1. Identificação da mistura <b>8 e 9</b>	90
4.6. Alcalóides	95
4.6.1. Identificação de <b>15</b>	95
4.6.2. Identificação de <b>18</b>	97
4.7. Flavonóides	99
4.7.1. Identificação de <b>12</b>	99
4.7.2. Identificação de <b>13</b>	101
4.8. Esteróides	103
4.8.1. Identificação de <b>5 e 6</b>	103
4.8.2. Identificação de <b>11</b>	104
4.9. Graxas	106
4.9.1. Identificação de <b>24</b>	106
4.9.2. Identificação de <b>25</b>	107
4.9.3. Identificação de <b>26</b>	108
4.10. Bibliografia	109
5. Resultados e discussão	201

<b>Índice de tabelas</b>	<b>pág</b>
<b>Tabela 1:</b> Descrição sucinta da origem das substâncias isoladas	32
<b>Tabela 2:</b> Nomes das substâncias isoladas de <i>Xylpia emarginata</i> e <i>Xylophia brasiliensis</i>	35
<b>Tabela 3 :</b> Comparação dos dados RMN de <b>3</b> com os dados da literatura	57
<b>Tabela 4:</b> comparação dos dados RMN de <b>14</b> com os dados da literatura.	59
<b>Tabela 5:</b> dados de RMN de <b>16</b>	61
<b>Tabela 6:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>19</b> com os da literatura	65
<b>Tabela 7 :</b> comparação dos dados de RMN de <b>20</b> com os dados da literatura.	67
<b>Tabela 8:</b> Dados de HMQC e HMBC de <b>20</b> .	68
<b>Tabela 9:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>21</b> com os dados da literatura	71
<b>Tabela 10:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>23</b> com os dados da literatura.	74
<b>Tabela 11 :</b> Dados de HMQC e HMBC de <b>23</b>	75
<b>Tabela 12:</b> Dados de HMQC e HMBC de <b>23-OAc</b>	76
<b>Tabela 13:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>4</b> com os dados da literatura	78
<b>Tabela 14:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>7</b> com os dados da literatura	80
<b>Tabela 15:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>10</b> com os dados da literatura.	83
<b>Tabela 16:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>17</b> com os dados da literatura	85
<b>Tabela 17:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>22</b> com os dados da literatura	88
<b>Tabela 18:</b> comparação dos dados da mistura <b>8 e 9</b> com os dados	



---

da literatura	93
<b>Tabela 19:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>15</b> com os dados da literatura	96
<b>Tabela 20:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>18</b> com os dados da literatura.	98
<b>Tabela 21:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>12</b> com os dados da literatura	100
<b>Tabela 22:</b> Comparação dos dados de RMN de <b>13</b> com os dados da literatura.	102
<b>Tabela 23:</b> Comparação dos dados RMN de <b>11</b> com os dados da literatura	105

<b>Índice de esquemas</b>	<b>pág</b>
<b>Esquema 1</b> : Estudo do extrato hexânico das folhas de <i>Xylopiia emarginata</i>	40
<b>Esquema-2</b> : Estudo do extrato etanólico das folhas de <i>Xylopiia emarginata</i>	41
<b>Esquema 3</b> : Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de <i>Xylopiia emarginata</i>	43
<b>Esquema 4</b> : Estudo do extrato hexânico dos frutos <i>Xylopiia emarginata</i>	46
<b>Esquema-5</b> : Estudo do extrato etanólico do fruto <i>Xylopiia emarginata</i>	47
<b>Esquema-6</b> : Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de <i>Xylopiia brasiliensis</i>	51
<b>Esquema-7</b> : Estudo do extrato diclorometânico das folhas de <i>Xylopiia brasiliensis</i>	52
<b>Esquema 8</b> : Proposta de fragmentação para <b>16</b>	62
<b>Esquema 9</b> : Proposta de fragmentação para <b>20</b>	69
<b>Esquema 10</b> : Proposta de fragmentação pra a substância <b>17</b>	86
<b>Esquema 11</b> : Proposta de fragmentação para <b>22</b>	89
<b>Esquema 12</b> :Proposta de fragmentação da substância <b>8</b>	94

Índice de figuras	pág
Figura 1: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>1</b>	111
Figura 2: Identificação de <b>1</b> por comparação de CG	112
Figura 3: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>3</b>	113
Figura 4: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>3</b>	114
Figura 5: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT 135 $^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>3</b>	115
Figura 6: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>14</b>	116
Figura 7: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>14</b>	117
Figura 8: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, DEPT 135 $^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>14</b>	118
Figura 9: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>16</b>	119
Figura 10: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>16</b>	120
Figura 11: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT 135 $^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>16</b>	121
Figura 12: Espectro de Massa por IE (70 eV) de <b>16</b>	122
Figura 13: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>2</b>	123
Figura 14: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>19</b>	124
Figura 15: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>19</b>	125
Figura 16: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT 135 $^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>19</b>	126
Figura 17: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>20</b>	127
Figura 18: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>20</b>	128
Figura 19: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, DEPT 135 $^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>20</b>	129
Figura 20: Espectro de RMN $^1\text{H}$ & $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, HMQC, $\text{CDCl}_3$ ) (0,5 $\delta$ a 2,5 $\delta$ ) de <b>20</b>	130
Figura 21: Espectro de RMN $^1\text{H}$ & $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) (0,4 $\delta$ a 2,5 $\delta$ ) de <b>20</b>	131
Figura 22: Espectro de Massa por IE (70 ev) de <b>20</b>	132
Figura 23: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>20</b> e <b>21</b>	133
Figura 24: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>20</b> e <b>21</b>	134

Figura 25: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	135
Figura 26: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	136
Figura 27: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	137
Figura 28: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (0,3 $\delta$ a 2,6 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (15,0 $\delta$ a 60,0 $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	138
Figura 28a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (3,2 $\delta$ a 7,6 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (60,0 $\delta$ a 130,0 $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	139
Figura 29: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (0,3 $\delta$ a 2,2 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (10,0 $\delta$ a 85,0 $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	140
Figura 29a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (3,3 $\delta$ a 3,9 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (20,0 $\delta$ a 82,0 $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23</b>	141
Figura 30: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	142
Figura 31: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	143
Figura 32: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	144
Figura 33: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (0,6 $\delta$ a 2,4 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	145
Figura 34: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (0,1 $\delta$ a 2,4 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (17,5 $\delta$ a 85,0 $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	146
Figura 34a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (3,3 $\delta$ a 3,9 $\delta$ ) & $^{13}\text{C}$ (155,0 $\delta$ a 195,0 $\delta$ ) (125,5 MHz, HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>23-OAc</b>	147
Figura 35: Espectro de Massa por Electro Spray de <b>23</b>	148
Figura 36: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>4</b>	149
Figura 37: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>4</b>	150
Figura 38: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>4</b>	151
Figura 39: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>7</b>	152
Figura 40: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>7</b>	153
Figura 41: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>7</b>	154
Figura 42: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>10</b>	155

Figura 43: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>10</b>	156
Figura 44: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>10</b>	157
Figura 45: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ e $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de <b>17</b>	158
Figura 46: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, PND, DMSO) de <b>17</b>	159
Figura 47: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , DMSO) de <b>17</b>	160
Figura 48: Espectro de Massa por IE (70 eV) de <b>17</b>	161
Figura 49: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>22</b>	162
Figura 50: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, PND,) de <b>22</b>	163
Figura 51: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (125,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>22</b>	164
Figura 52: Espectro de Massa por IE (70 ev) de <b>22</b>	165
Figura 53: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>8 e 9</b>	166
Figura 54: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>8 e 9</b>	167
Figura 55: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>8 e 9</b>	168
Figura 56: Espectro de Massa por IE (70 ev) da mistura <b>8 e 9</b>	169
Figura 57: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>15</b>	170
Figura 57a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (5,2 $\delta$ a 8,4 $\delta$ ) (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>15</b>	171
Figura 58: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>15</b>	172
Figura 59: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>15</b>	173
Figura 60: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>18</b>	174
Figura 60a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (7,4 $\delta$ a 9,2 $\delta$ ) (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>18</b>	175
Figura 61: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>18</b>	176
Figura 62: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>18</b>	177
Figura 63: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>12</b>	178
Figura 63a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (5,1 $\delta$ a 8,3 $\delta$ ) (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>12</b>	179

Figura 64: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>12</b>	180
Figura 65: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>12</b>	181
Figura 66: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>13</b>	182
Figura 67: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>13</b>	183
Figura 68: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>13</b>	184
Figura 69: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>5 e 6</b>	185
Figura 70: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>5 e 6</b>	186
Figura 71: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (75,5 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) da mistura <b>5 e 6</b>	187
Figura 72: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>11</b>	188
Figura 73: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ e DMSO) de <b>11</b>	189
Figura 74: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>24</b>	190
Figura 74a: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (4,5 $\delta$ a 6,3 $\delta$ ) (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>24</b>	191
Figura 75: Espectro de Massa por IE (70 ev) de <b>24</b>	192
Figura 76: Espectro de I. V. (KBr) de <b>25</b>	193
Figura 77: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>25</b>	194
Figura 78: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>25</b>	195
Figura 79: Espectro de Massa por IE (70 ev) de <b>25</b>	196
Figura 80: Espectro de I. V. (KBr) de <b>26</b>	197
Figura 81: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>26</b>	198
Figura 82: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, PND, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>26</b>	199
Figura 83: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (50,6 MHz, DEPT $135^\circ$ , $\text{CDCl}_3$ ) de <b>26</b>	200

**Abreviaturas e Símbolos.**

CC	- Cromatografia em coluna
CCDC	- Cromatografia em camada delgada comparativa
CCDP	- Cromatografia em camada delgada preparativa
CGCC	- Cromatografia de gotas em contra corrente
CG-EM	- Cromatografia com fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
DEPT	- Distortionless enhancement by polarization transfer
EM	- Espectrometria de massas
HETCOR	- Heteronuclear chemical shift correlation
HMBC	- Heteronuclear multiple bond coherence
HMBC	- Heteronuclear multiple-quantum coherence
IV	- Espectrofotometria no infravermelho
<i>j</i>	- Constante de acoplamento (em Hertz)
<i>m/z</i>	- Relação massa/carga
Me	- Metila
OH	- Hidroxila
OMe	- Metoxila
RMN <sup>1</sup> H	- Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN <sup>13</sup> C	- Ressonância magnética nuclear de carbono-13
$\delta$	- Deslocamento químico de próton e carbono em ppm

## Resumo

O presente trabalho relata o estudo das plantas *Xylopi*a *emarginata* Mart. (Campo Grande, MS) e *Xylopi*a *brasiliensis* Spreng. (São Paulo, SP) da família Annonaceae, visando o isolamento e a identificação ou elucidação estrutural de seus metabólitos secundários majoritários.

Os extratos obtidos com solventes orgânicos de diferentes polaridades da planta *Xylopi*a *emarginata* forneceram: cinco sesquiterpenos (*trans*-1(10)-epóxi-4(15)-cariofileno, espatulenol, alismol, 1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diidróxi-4(15)-eudesmano e 4 $\alpha$ -hidróxi-1,15-peróxi-eudesmano), quatro diterpenos (ácido (+) caur-16-eno-19-óico, ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico, derivado diidropirazolina do ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico, ácido 16 $\alpha$ ,17-diidroxicaurenóico), três esteróides (sitosterol, estigmasterol, sitosterol 3-O-galactopiranosídeo), dois flavonóides (quercetina 3-O-arabinofuranosídeo e quercetina 3-O-ramnose), um alcalóide (anonaína) e dois adutos diterpênicos inéditos. Da planta *Xylopi*a *brasiliensis* foram isolados sete sesquiterpenos (espatulenol, alismol, 1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diidróxi-4(15)-eudesmeno, 4 $\beta$ ,10 $\alpha$ -aromadendranodiol, 4 $\alpha$ ,10 $\beta$ -aromadendranodiol, 4 $\alpha$ ,10 $\beta$ -aloaromadendrano e 4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,15-aromadendranotriol), um alcalóide (O-metilmoscatoлина), um nor-diterpeno (ruilopezol), dois diterpenos (ácido caur-16-eno-19-óico, ácido 16 $\alpha$ ,17-diidroxicaurenóico) e três esteróides (sitosterol, estigmasterol, sitosterol 3-O-galactopiranosídeo).

As substâncias foram identificadas com base na análise de dados espectrométricos de IV, EM e RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .



## Abstract

This work reports the study of the plants *Xylopi*a *emarginata* Mart. (Campo Grande, MS) and *Xylopi*a *brasiliensis* Spreng. (São Paulo, SP) from Annonaceae family, with the goal of the isolating and identifying or structural elucidation of its major secondary metabolites.

From different polarity extracts of organic solvents, were isolated from *Xylopi*a *emarginata* five sesquiterpenoids (*trans*-1(10)-epoxi-4(15)-cariofilene, spatulenol, alismol, 1 $\beta$ , 6 $\alpha$ -dihydroxy-4(15)-eudesmane and 4 $\beta$ -hydroxy-1,15-peroxy-eudesmane) four diterpenes (caur-16-ene-19-oic-acid, 15-oxy-caur-16-ene-19-oic acid, the dihydro pirazoline detivative of 15-oxy-caur-16-ene-19-oic acid and the 16- $\alpha$ -17dihydroxycarenoic acid), three steroids (sitosterol, stigmasterol and sitosterol-3-O-galactopyranoside), two flavonoids (3-O-arabnofuranoside-quercitine and 3-O-rhamnose-quercitine), one alkaloid (anonaine) and two diterpene aducts. From *Xylopi*a *brasiliensis*, were isolated seven sesquiterpenes (espatulenol, alismol, 1 $\beta$ , 6 $\alpha$ -dihydroxy-4(15)-eudesmane, 4 $\beta$ , 10 $\alpha$ -aromadendranediol, 4 $\alpha$ , 10 $\beta$ -aromadendranediol, 4 $\alpha$ , 10 $\beta$ -alloaromadendrane and 4 $\alpha$ , 10 $\beta$ -aromadendranetriol), one alkaloid (O-methylmoscatoline), one nor-diterpene (ruilopeziol), two diterpenes (caur-16-ene-19-oic acid and 16 $\alpha$ ,17-dihydroxycarenoic acid) and three steroids (sitosterol, stigmasterol and stigmasterol and sitosterol-3-O-galctopyranoside).

The compounds were identified by analisys of of IR, MS and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrometric data.

## 1. Introdução

Os recursos vegetais naturais brasileiros nunca estiveram tão ameaçados de extinção como agora. Madeireiros inescrupulosos, bem como pecuarista gananciosos, entre outros, arrasam impunemente grande parte de nossas reservas naturais. Quando se apropria dos recursos vegetais que a natureza lhe oferece, o homem esquece de um princípio vital: o equilíbrio que deve existir entre animais e plantas. Através da pesquisa, estudiosos buscam entender esta relação, na tentativa de amenizar os problemas ambientais surgidos com a devastação da cobertura vegetal da Terra.

A fitoquímica é o estudo de plantas, que procura conhecer a composição química das espécies vegetais e consiste no isolamento e caracterização de seus constituintes. Por sua vez, esses constituintes podem ser usados como fonte de matéria-prima para produção de fármacos, inseticidas, perfumes, corantes, etc. Tais constituintes entram na composição destes materiais da forma como são isolados ou com algumas modificações estruturais. Eles também fornecem novas idéias para o entendimento de processos biossintéticos e são fonte de dados para taxonomia química. Por esses, além de outros motivos, inúmeras famílias de plantas já foram e continuam sendo estudadas, como, por exemplo, a família Annonaceae.

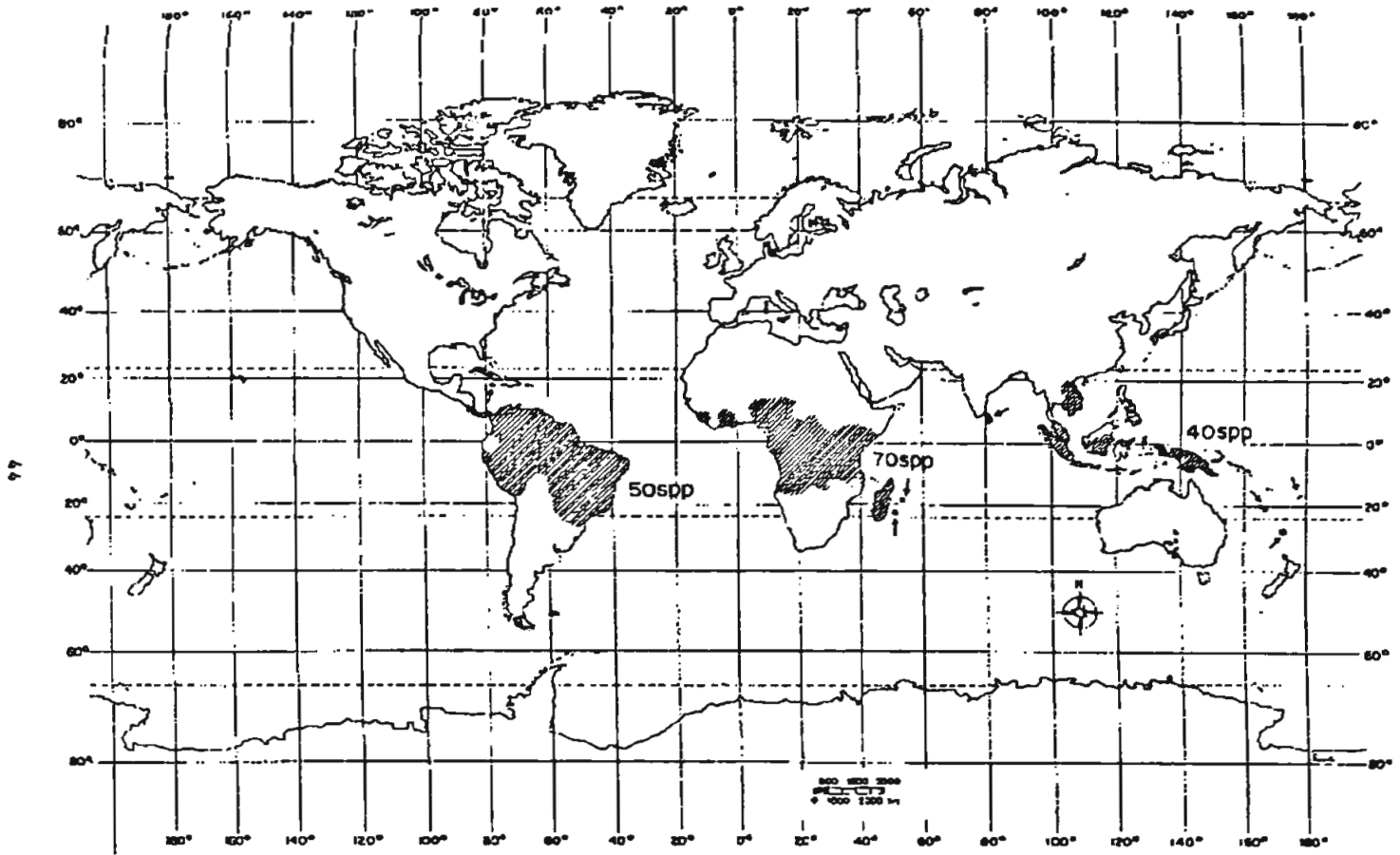
A família Annonaceae Juss é composta por cerca de 130 gêneros e 2300 espécies [1 e 2] com distribuição pantropical. Esta família apresenta uma apreciável importância, do ponto de vista econômico, pois algumas plantas desta família são fontes de frutos comestíveis como, por exemplo, a fruta do conde (*Annona squamosa* L.) e a graviola (*Annona muricata* L.). Algumas espécies de Annonaceae fornecem óleos usados na culinária (dos frutos) e álcool (da madeira), além de essências de perfumes (das flores) [3].

O estudo químico de Annonaceae tem-se intensificado nos últimos anos, uma vez que as espécies desta família estudadas quimicamente mostraram-se ricas em várias classes de metabólitos secundários. Os alcalóides ocupam um

lugar de destaque, porém outras classes como carboidratos, aminoácidos, proteínas, terpenos, são encontradas [3]. Dentro da família Annonaceae, o gênero *Xylopia* L. ,objetivo deste trabalho, é um dos maiores, abrangendo cerca de 160 espécies [4], as quais estão distribuídas em regiões tropicais e subtropicais da América, África, Ásia e Oceania [2].

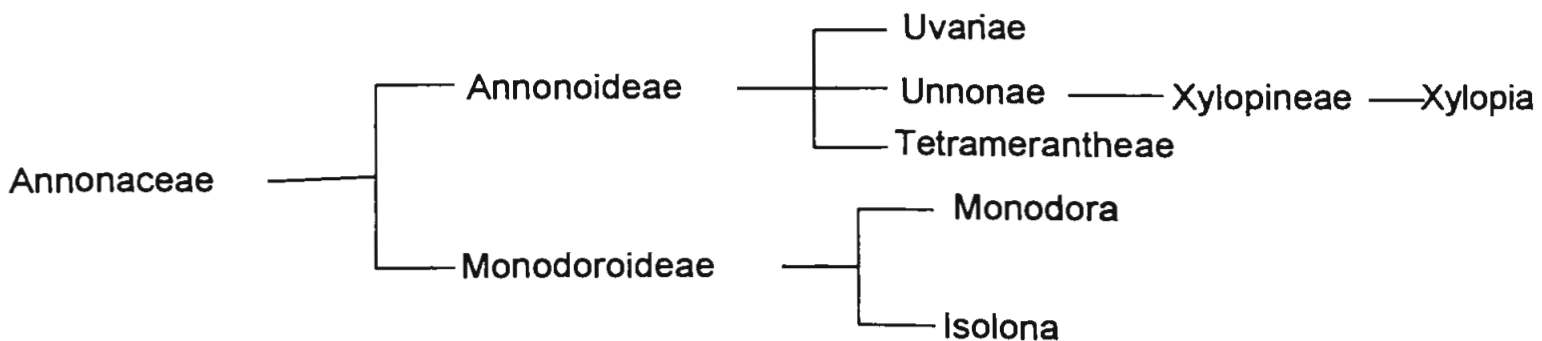
## O gênero *Xylopia*.

Na América, o gênero *Xylopia* é constituído por 50 espécies, sendo que a maioria está concentrada desde a Amazônia legal até seu limite, ao norte, na América Central. Os limites de distribuição na América são Cuba, no hemisfério norte e até o Estado de Santa Catarina no sul. Na África existem cerca de 70 espécies, sendo que 10 estão concentradas na ilha de Madagascar. Os limites nesse continente são, ao norte, a Nigéria, Costa do Marfim e Serra Leoa e, ao sul, Angola e Ilhas Madagascar, Maurício e Mascarenhas. Na Ásia e Oceania, ocorre um número menor de espécies, em torno de 40, cujos limites são, ao norte, Laos, Vietnã e Camboja e, ao sul, as ilhas Nova Caledônia, Fiji e Norfolk. No Brasil, *Xylopia* ocorre em todas as regiões, não havendo registro de coleta apenas nos estados do Rio Grande do Norte e do Rio Grande do Sul. Ao todo foram identificadas 25 espécies de *Xylopia* no Brasil, sendo que, destas, 16 estão concentradas na Amazônia. Constatou-se que a Amazônia é a região de maior diversidade de *Xylopia* no Brasil, seguida pela região sudeste com 8 espécies e 1 subespécie, Nordeste com 6 espécies e no Sul e Centro-Oeste , há apenas 4 espécies(Quadro 1) [2].



Quadro 1: Distribuição geográfica de *Xylopia* ssp.

Este gênero foi descrito por Linnaeus em 1759 [5] em sua obra “Systema Naturae” e está localizado na subtribo Xylopineae, tribo Unonae da subfamília Annonoideae [1] (Quadro.2).



Quadro 2: Localização botânica de *Xylopia*.

As plantas deste gênero são basicamente árvores variando de 5 a 30 m de altura, porém podem-se encontrar espécies arbustivas de 1,5 a 3 m de altura. O primeiro relato de estudo químico de *Xylopi*a foi feito por Fahim et al em 1953 [6], onde os autores relatam o isolamento de diterpenos, porém durante algum tempo, fitoquímicos centralizaram seus estudos em *Xylopi*a buscando alcalóides como metabólitos principais. À medida que um maior número de espécies de *Xylopi*a foi estudado observamos que outros tipos de substâncias ocorriam em grande quantidade neste gênero, como, por exemplo: terpenóides, flavonóides e acetogeninas.

Para uma melhor visão sobre a composição química das espécies do gênero *Xylopi*a este trabalho apresenta um levantamento bibliográfico, o qual foi iniciado por Vilegas [7] e agora complementado.

## **Composição química de espécies do gênero *Xylopi*a.**

Das espécies de *Xylopi*a, a mais estudada até o momento é a *X. aethiopi*ca, a qual é originária da África e usada amplamente na medicina popular em tratamento de bronquite, disenteria e esterilidade feminina. Algumas substâncias isoladas de *X. aethiopi*ca Dunal apresentaram atividade bactericida, fungicida e anti-cancerígena (Tab.1).

Em segundo lugar está a *X. arom*atica (Lam.) Mart., que é uma planta amplamente distribuída na América do Sul, ocorrendo desde o Amazonas até o Paraná. Foi alvo de estudo de muitos pesquisadores brasileiros. Das espécies brasileiras é a mais conhecida e ocorre principalmente em matas ciliares de cerrados nas regiões centro-oeste e sudeste. No Brasil, seus frutos são usados popularmente como condimento, em substituição à pimenta do reino [8]. Na região amazônica da Colômbia, índios utilizam o chá das folhas como diurético potente, que é tomado para reduzir edemas nas pernas e nos pés [9].

Outra planta do gênero usada comumente como medicamento popular é a *X. sericeae* St. Hil. Seus frutos são usados para tratamento de perturbações gástricas [10]. O que não é relatado na literatura e sim comentado por usuários\*, é que no estado do Maranhão a tintura destes frutos (infusão alcoólica) é indicada para inflamações na garganta e que esta possui um sabor acentuadamente amargo. Esta atividade pode ser atribuída à grande quantidade de ácidos diterpênicos existentes nesta planta [10], que são agentes bactericidas [11]. A observação com relação ao sabor é condizente com a denominação do gênero, pois o nome *Xylopi*a é originário do grego e significa lenho amargo [12].

---

\* Informação pessoal fornecida pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nidia Franca Roque.

Tabela 1: Levantamento sobre as espécies do gênero *Xylopia* estudadas quimicamente

ESPÉCIE	LOCAL DE COLETA	PARTE ESTUDADA	CLASSE DE SUBSTÂNCIA	USO GERAL	SUBSTÂNCIAS ISOLADAS	REF
<i>X. acutiflora</i> (Dunal)	Camarões	casca	diterpenos		33-37	24
	Camarões	casca	bis-diterpenos			13
<i>X. aethiopica</i> (Dunal)	Camarões	casca	diterpenos	medicina popular, agente flavorizante	24-27; 64-67	21
	Nigéria	fruto	diterpenos			48
	Nigéria	fruto	diterpenos			49
	África	casca	diterpenos	antimicrobial bactericida		62
	Gana	fruto	diterpenos			54
	África	semente	ác. graxos			45
	África	pericarpo	diterpenos			6
		fruto	óleo essencial		bronquite	56
	Camarões	fruto	monoterpenos e hidrocarbonetos			65
		casca	diterpenos		anti-câncer	67
	África	folha e casca	alcalóides		anti-câncer	30
	Gana	parte aérea	diterpenos			22
	Gana	fruto e semente	diterpenos e amidas			20
		semente	óleo essencial			80
	Guiné	fruto	óleo essencial			79
	Nigéria	fruto e folha	óleo essencial			81
	Nigéria	fruto	óleo essencial			82
Nigéria	semente	óleo essencial		alimento, contra bronquite, disenteria e esterilidade	83	
Nigéria	semente	óleo essencial		armazenamento de grãos	84	
Gana	folha	extr. bruto		fungicida	86	
Nigéria	folha	óleo essencial		medicina popular e alimento		
	fruto e semente	óleo essencial		medicina popular e fragrância	40	
Camarões	fruto	óleo essencial		contra bronquite, disenteria	87	
Camarões	casca	diterpenos			25	
	fruto	óleo essencial		bactericida e fungicida	89	
	fruto	óleo essencial		bactericida e fungicida	90	
	raiz	diterpenos			91	
África	fruto e semente	graxas e glicérides		cremes, resinas e tintas	92	

<i>X. africana</i> (Benth.)	África	raiz	flavanonas C-benziladas	atividade anti-inflamatória e bactericida	125; 127	70
					128; 129	71
						72
						33
						34
<i>X. amazonica</i> (R. E. Fries)	Amazonas Amazonas	raiz	chalconas C-benziladas	bactericida	124; 126	32
		raiz	xanteno		130	35
		fruto madeira	bis-diterpenos diterpenos e alcalóides		4 18; 28; 29; 32; 78- 81; 85-87; 88-90	15 19
<i>X. aromatica</i> (Lam.) Mart.	Minas Gerais Amazonas São Paulo	fruto	diterpenos	condimento		63
		madeira	carboidratos			53
		fruto	diterpenos		31; 42; 57-63; 68- 70	23
	Venezuela	casca	acetogeninas	anti-câncer		37
		casca	acetogeninas	citotóxica	132-134 135; 136	38
		casca	acetogeninas		137-139	39
	SP, MG e Ba	casca e frutos	óleo essencial			74
		madeira	diterpenos e alcalóides		18; 28; 29; 32; 78- 81; 85-87; 88-90	19
Venezuela Minas Gerais	casca	acetogeninas	Citotóxica e anti-tumoral		76	
	casca	acetogeninas	anti-câncer		85	
	folha	bis-sesquiterpeno e diterpenos		8	17	
Minas Gerais	casca	bis-diterpenos e diterpenos		5; 6; 7	16	

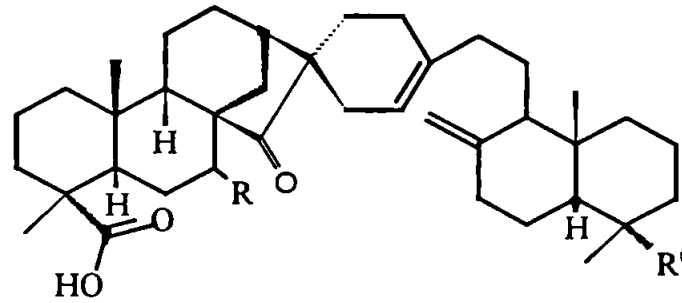


<i>X. benthamii</i> (R. E. Fries)	Amazonas	madeira	carboidratos			55
<i>X. brasiliensis</i> (Spreng.) ou <i>X. parviflora</i> (Schlecht.)	Brasil	casca	alcalóides	atividade sedativa e analgésica condimento	14-18	50
	São Paulo	folha	mono e sesquiterpenos			61
	São Paulo	fruto	diterpenos			18
	São Paulo	fruto	óleo essencial, resina e ác.graxos			47
<i>X. buxifolia</i> (Baill)	Camarões	fruto	óleo essencial	medicina popular e fragância	82-84; 91-96 131	66
	Camarões	fruto	óleo essencial			87
<i>X. buxifolia</i> (Baill)	Malásia Madagascar	casca	alcalóides neolignana			4 36
<i>X. championii</i> (Hook & Thoms)	Siri Lanka	casca	alcalóides	anti-câncer	109; 110	31
<i>X. danguyella</i>	Malásia	tronco	alcalóides			4
<i>X. discreta</i> (L. Fil.)	Suriname	casca	alcalóides	medicina popular	72-77; 100-103;117	28
<i>X. emarginata</i> (Mart.)	Amazonas	casca	bis-diterpenos		3	15
	São Paulo	fruto e folha	óleo essencial			144; 147-150
<i>X. frutescens</i> (Aubl.)	Bahia	fruto	óleo essencial	fungicida e bactericida	141; 145;146;151-153	57
		diversas				60
	casca		41			
	Pará	fruto, casca e folha	bis-diterpenos e diterpenos			2; 9-13
<i>X. lemurica</i> (Diels)	Madagascar	casca e folha	alcalóides	tônico e aperitivo		52
<i>X. longifolia</i> (A. DC)		casca, folha e raiz				58
<i>X. maccraeae</i> (F. Muell)	Austrália	diversos	óleo essencial		154	44

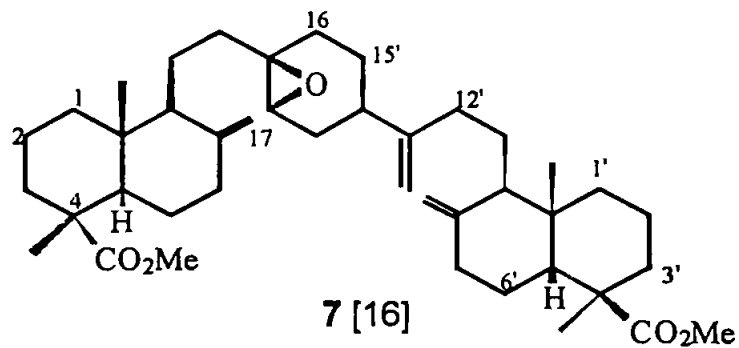
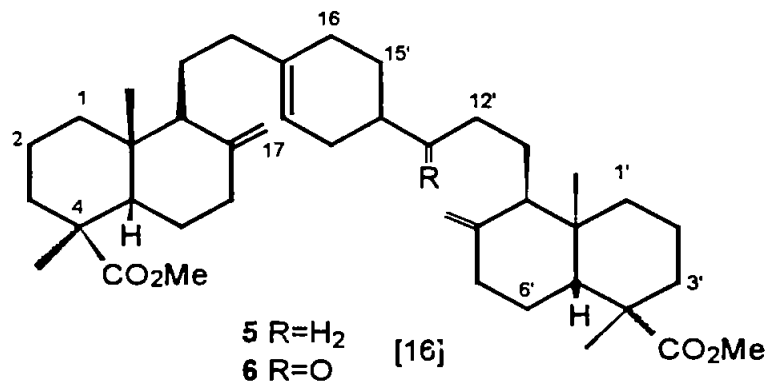
<i>X. nitida</i> (Dunal)		folha								69
<i>X. pancher</i> (Baill.)	Nova Caledônia	folha casca	alcalóides alcalóides						97-99; 111-116; 118;119	29
<i>X. papuana</i> (Diels)	Nova Guiné	folha casca raiz	alcalóides alcalóides alcalóides				indutor de dopamina			46 76
<i>X. polycarpa</i>			alcalóides							3
<i>X. polyantha</i> (R. E. Fries)	Belém do Pará	folha	óleo essencial							59
<i>X. pynaertii</i> (De Wild.)	Zaire	raiz e casca	óleo essencial				fungicida e bactericida			41
<i>X. quintasii</i> (Engl & Diels)	África Camarões	raiz casca	alcalóides diterpenos				antiespasmódica Construções de habitações	44-56		53 26
<i>X. seńceae</i> St. Hil.	Piauí/Maranhão	fruto	ác. graxos, sesqui e diterpenos				perturbações gástricas			10
	Ceará	fruto	óleo essencial				perturbações gástricas			64
	Guiana Francesa	raiz	óleo essencial				fungicida e bactericida			41
	Ceará	folha, raiz, fruto e madeira	óleo essencial				medicina popular	142;143;155-157		42
<i>X. sericophilla</i>	Costa Rica		alcalóides				anti-malário			88
<i>X. staudtii</i>	África	casca	sesquiterpenos							68
<i>X. vieillardii</i>	N. caledônia		alcalóides					71		27
<i>X. vielana</i>							anti-malário			51
<i>Xylopi</i> sp		fruto	diterpenos				anti-HIV			78

Substâncias isoladas de *Xylopia*.

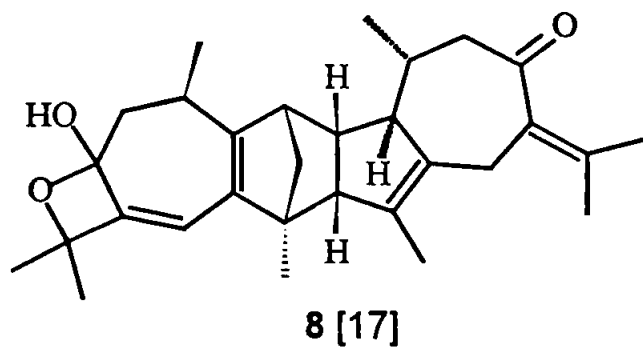
## Adutos diterpênicos

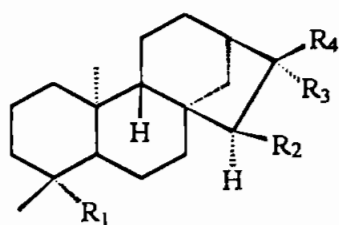


- 1 R=R'= H [13]  
 2 R=OH, R'=H [14]  
 3 R=OAc, R'=H [15]  
 4 R=H, R'=COOH [15]

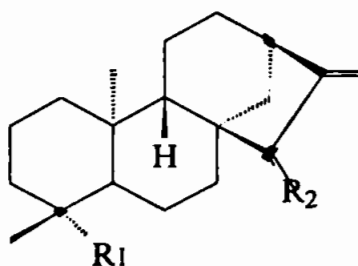


## Adutos sesquiterpênicos

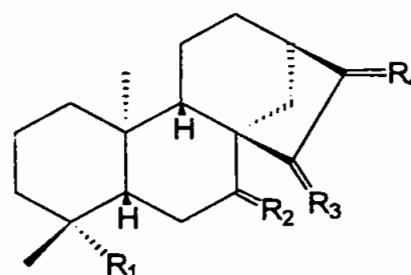
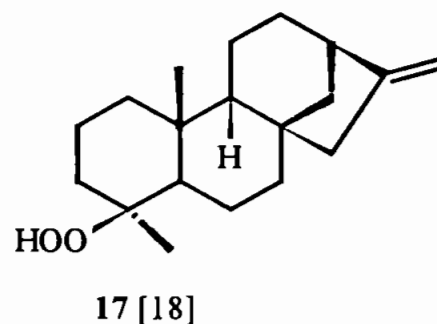


**Diterpenos**


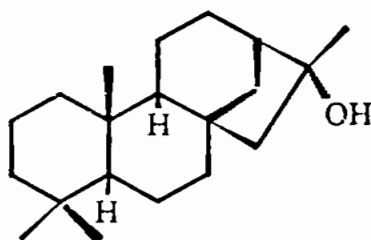
- 9  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=OAc$ ,  $R_3/R_4=CH_2$   
 10  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ ,  $R_4=Me$  [14]  
 11  $R_1=CH_2OH$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3/R_4=CH_2$   
 12  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ ,  $R_4=Me$   
 13  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ ,  $R_4=CH_2OH$



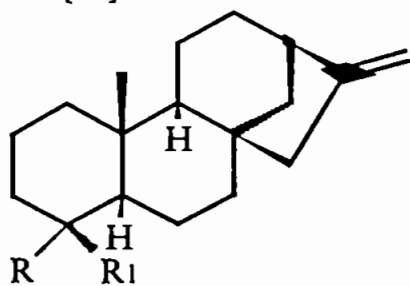
- 14  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=O$   
 15  $R_1=COH$ ,  $R_2=H_2$  [18]  
 16  $R_1=CH_2OAc$ ,  $R_2=H_2$



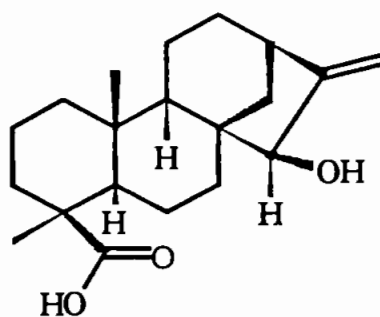
- 19  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=\alpha-H$  e  $\beta-OAc$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$   
 20  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=H_2$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=\alpha-CH_3$  e  $\beta-OH$   
 21  $R_1=CO_2CH_3$ ,  $R_2=\alpha-H$  e  $\beta-OAc$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$  [20]  
 22  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=H_2$ ,  $R_3=O$ ,  $R_4=CH_2$   
 23  $R_1=CH_2OH$ ,  $R_2=H_2$ ,  $R_3=OH$ ,  $R_4=\alpha-CH_3$  e  $\beta-OH$   
 24  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=O$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$   
 25  $R_1=CH_2OH$ ,  $R_2=R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$   
 26  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=\alpha-H$  e  $\beta-OH$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$  [21]  
 27  $R_1=CO_2H$ ,  $R_2=\alpha-OH$  e  $\beta-H$ ,  $R_3=H_2$ ,  $R_4=CH_2$



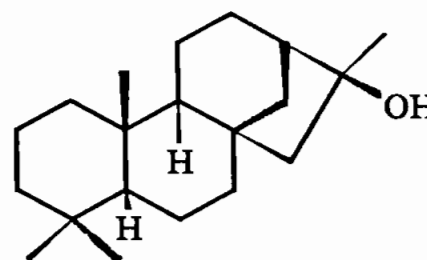
18 [19]



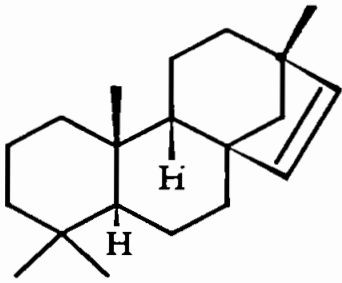
- 28  $R=Me$ ,  $R_1=CO_2H$  [19]  
 29  $R=CO_2H$ ,  $R_1=Me$



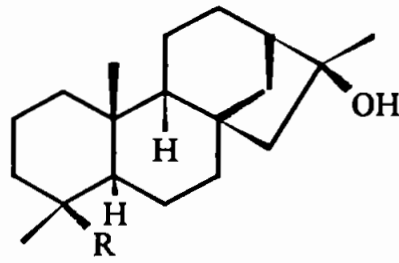
30 [22]



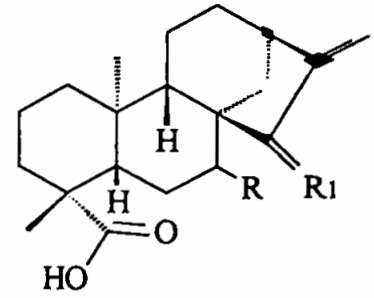
31 [23]



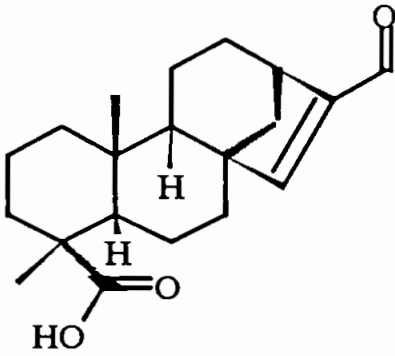
32 [19]



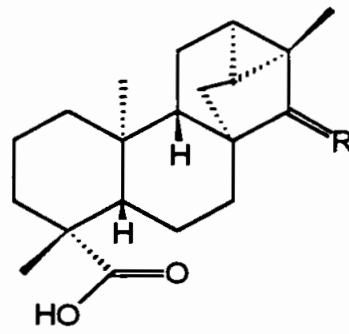
33 R=CH<sub>2</sub>OH [24]  
34 R=CO<sub>2</sub>H



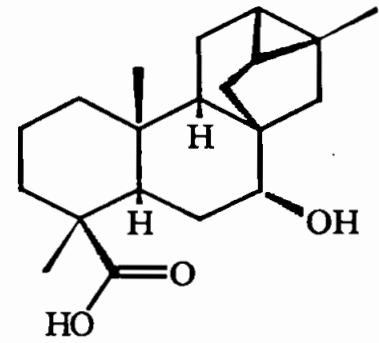
35 R=OH, R<sub>1</sub>=H<sub>2</sub>  
36 R=OAc, R<sub>1</sub>=H<sub>2</sub> [24]  
37 R=H<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=O



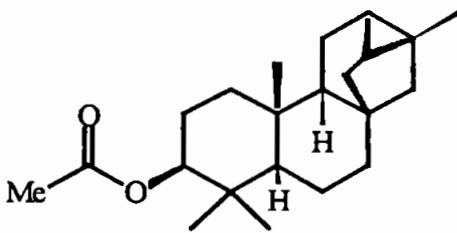
38 [22]



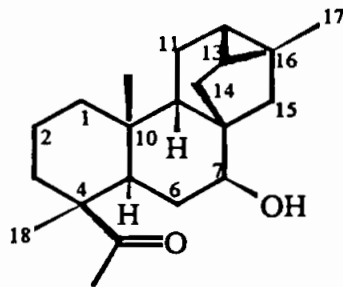
39 R=O [22]  
40 R=α-H, β-OH



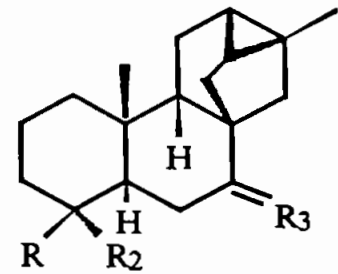
41 [25]



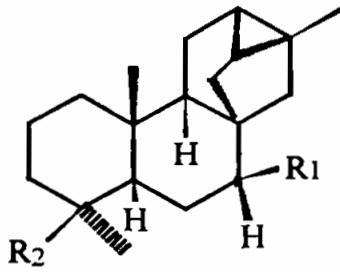
42 [23]



43 [25]

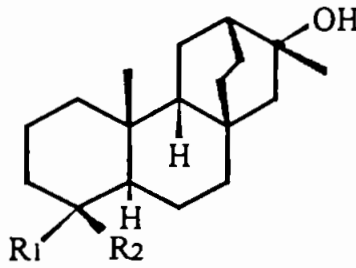


44 R=CO<sub>2</sub>H, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=O  
45 R=CO<sub>2</sub>Me, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=O  
46 R=Me, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>H, R<sub>3</sub>=H<sub>2</sub> [26]  
47 R=Me, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R<sub>3</sub>=H<sub>2</sub>

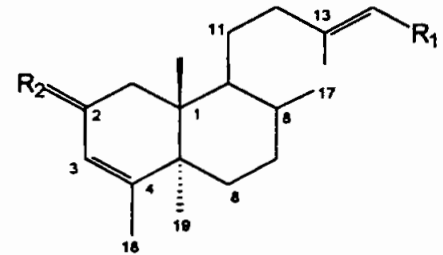


- 48 R<sub>1</sub>=OAc, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>H
- 49 R<sub>1</sub>=OAc, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me
- 50 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me
- 51 R<sub>1</sub>=OAc, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OH
- 52 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OH
- 53 R<sub>1</sub>=OAc, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OAc
- 54 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=Me
- 55 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>H
- 56 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me

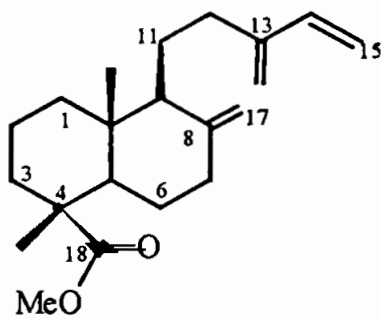
[26]



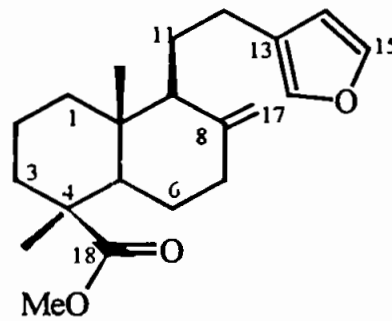
- 57 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=Me
- 58 R<sub>1</sub>=OOH, R<sub>2</sub>=Me
- 59 R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>
- 60 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me [23]
- 61 R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OH
- 62 R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>H
- 63 R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=COH



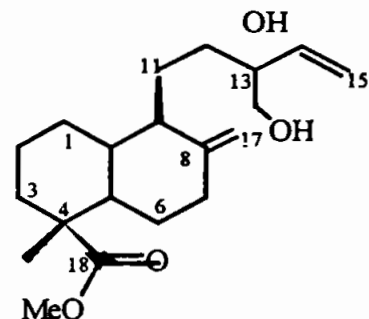
- 64 R<sub>1</sub>=CO<sub>2</sub>H, R<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>
- 65 R<sub>1</sub>=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=O
- 66 R<sub>1</sub>=CH<sub>2</sub>OH, R<sub>2</sub>=β-OH [21]
- 67 R<sub>1</sub>=CO<sub>2</sub>H, R<sub>2</sub>=O



68 [23]

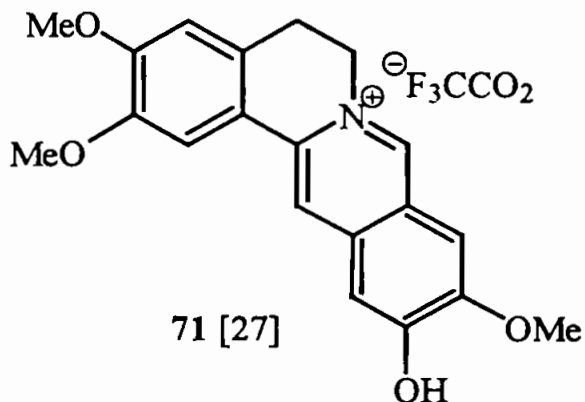


69 [23]

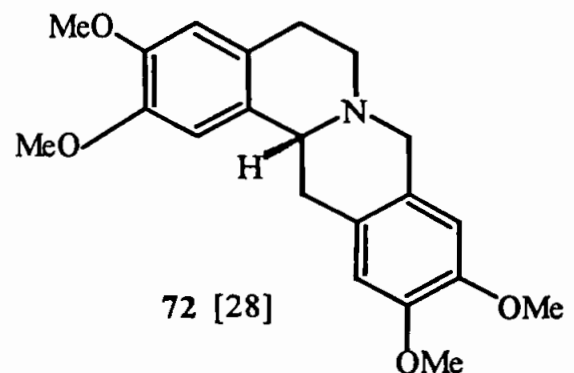


70 [23]

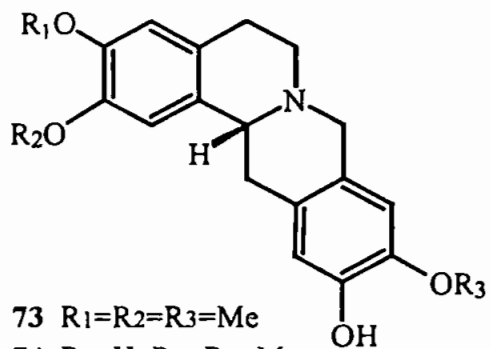
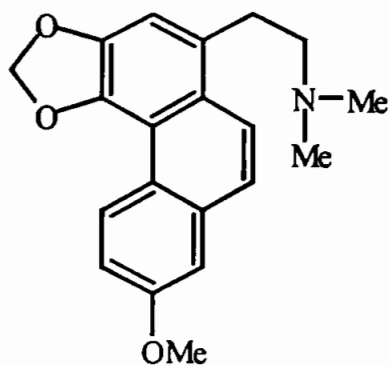
### Alcalóides



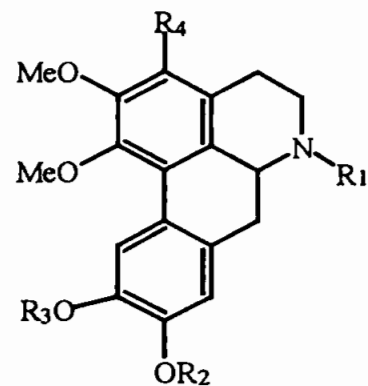
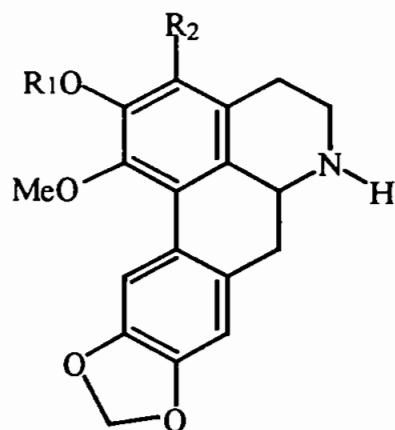
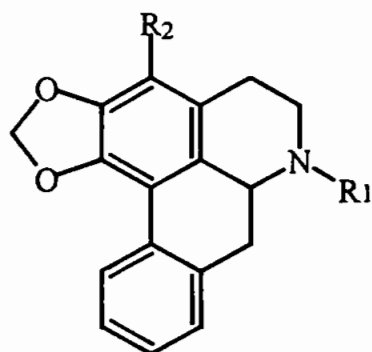
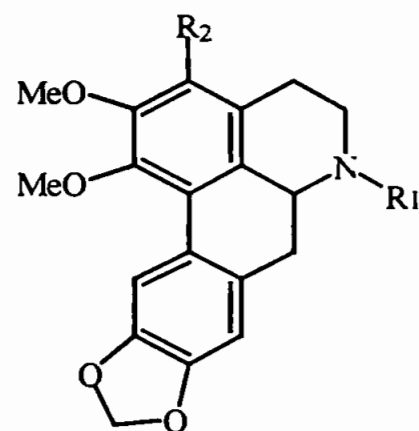
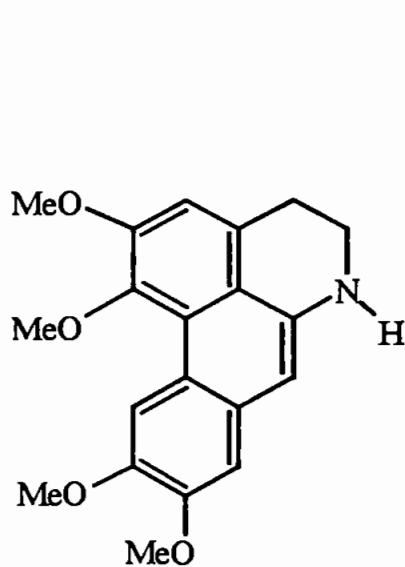
71 [27]



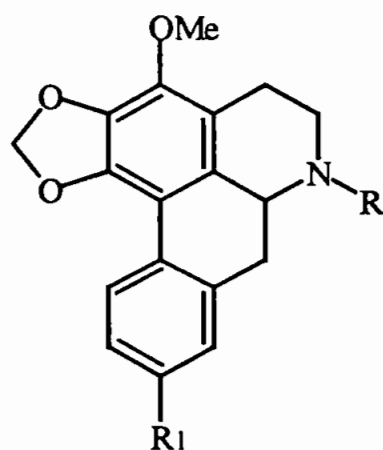
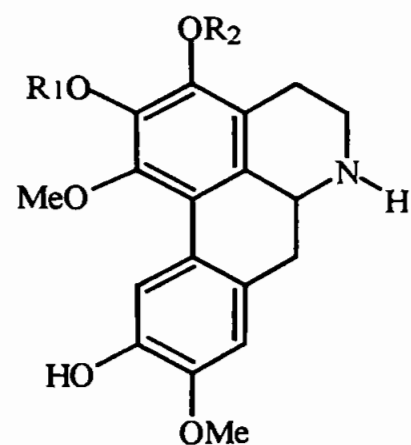
72 [28]

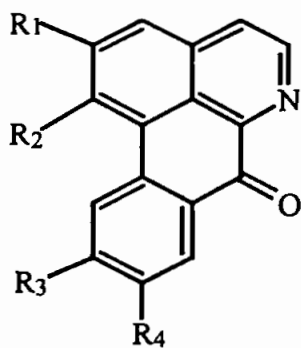
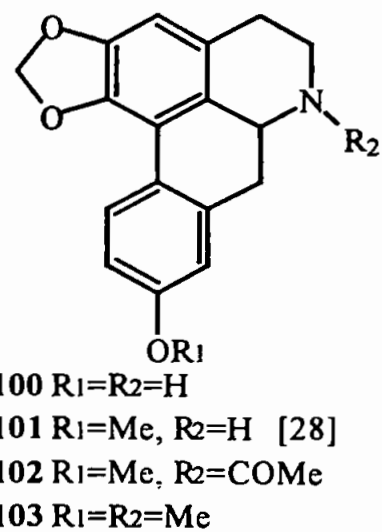
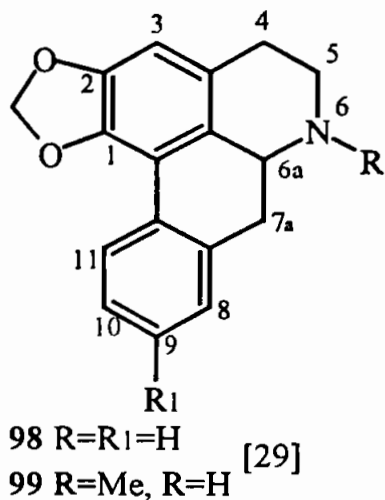
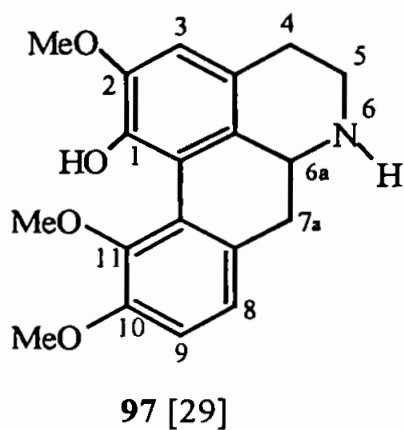
73  $R_1=R_2=R_3=Me$ 74  $R_1=H, R_2=R_3=Me$ 75  $R_1=R_3=Me, R_2=H$  [28]76  $R_1=Me, R_2=R_3=H$ 

77 [28]

78  $R_1=R_2=R_3=Me, R_4=H$ 79  $R_1=R_2=Me, R_3=R_4=H$  [19]80  $R_1=R_2=R_4=H, R_3=Me$ 81  $R_1=R_2=R_3=Me, R_4=OMe$ 82  $R_1=Me, R_2=OH$ 83  $R_1=Me, R_2=H$  [4]84  $R_1=R_2=H$ 85  $R_1=Me, R_2=H$ 86  $R_1=Me, R_2=OMe$  [19]87  $R_1=H, R_2=OMe$ 88  $R_1=Me, R_2=H$  [19]89  $R_1=H, R_2=OMe$ 

90 [19]

91  $R=R_1=H$ 92  $R=COMe, R_1=H$ 93  $R=Me, R_1=H$  [4]94  $R=H, R_1=OMe$ 95  $R_1=Me, R_2=H$  [4]96  $R_1=H, R_2=Me$



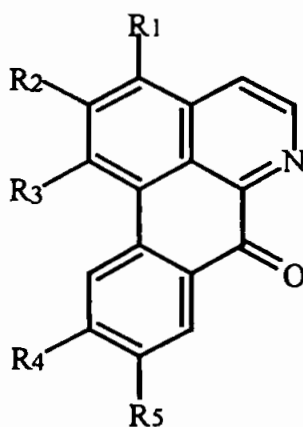
**104** R1=R2=R3=OMe. R4/R5= O-CH2-O

**105** R1=R4=R5=H. R2/R3= O-CH2-O

**106** R1=H. R2=R3=R4=R5=OMe [30]

**107** R1=R2=R3=OMe. R4=R5=H

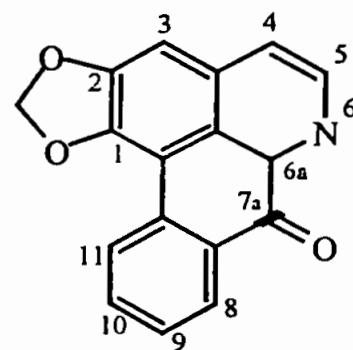
**108** R1=R4=R5=H. R2=R3=OMe



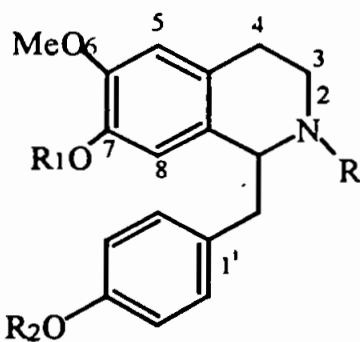
**109** R1=R2=R3=OMe, R4=R5=H

**110** R1=H, R2/R3= O-CH2-O, [31]

R4=R5=OMe



**111** [29]



**112** R=R1=R2=Me

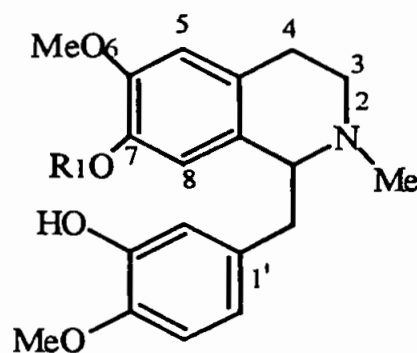
**113** R=H. R1=R2=Me

**114** R=R1=Me, R2=H [29]

**115** R=R2=Me, R1=H

**116** R=Me, R1=R2=H

**117** R=R1=R2=H [28]

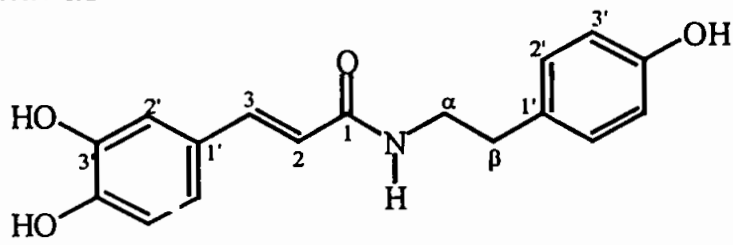


**118** R1=H [29]

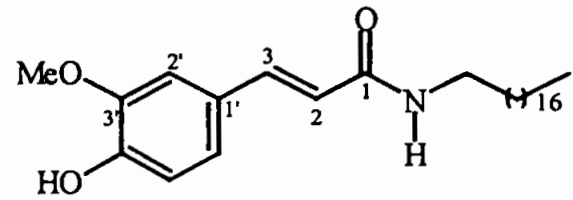
**119** R1=Me



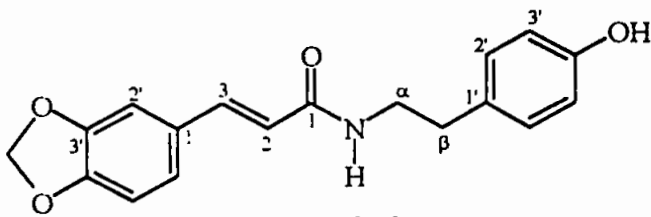
## Amidas



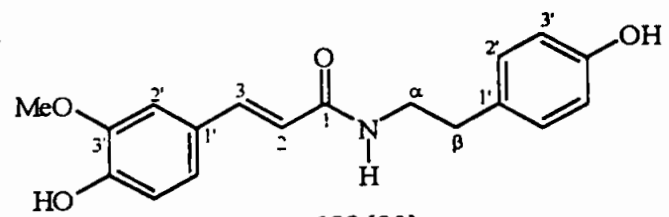
120 [20]



121 [20]

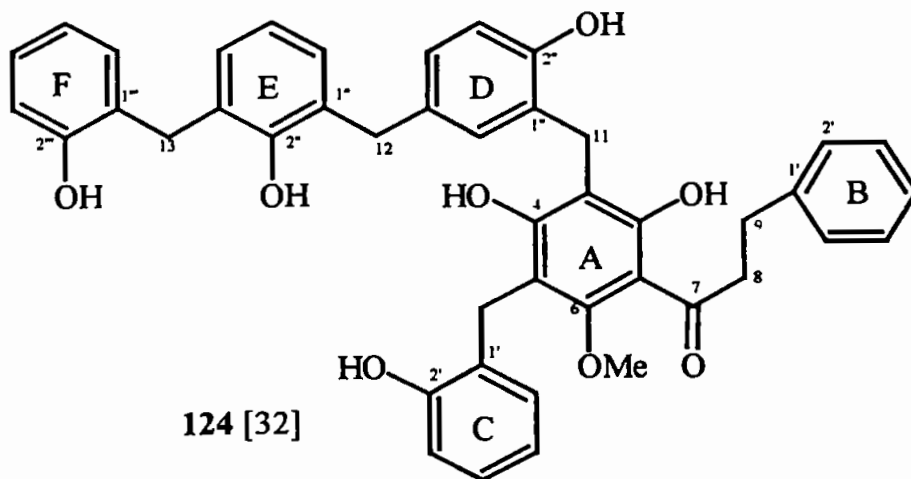


122 [20]

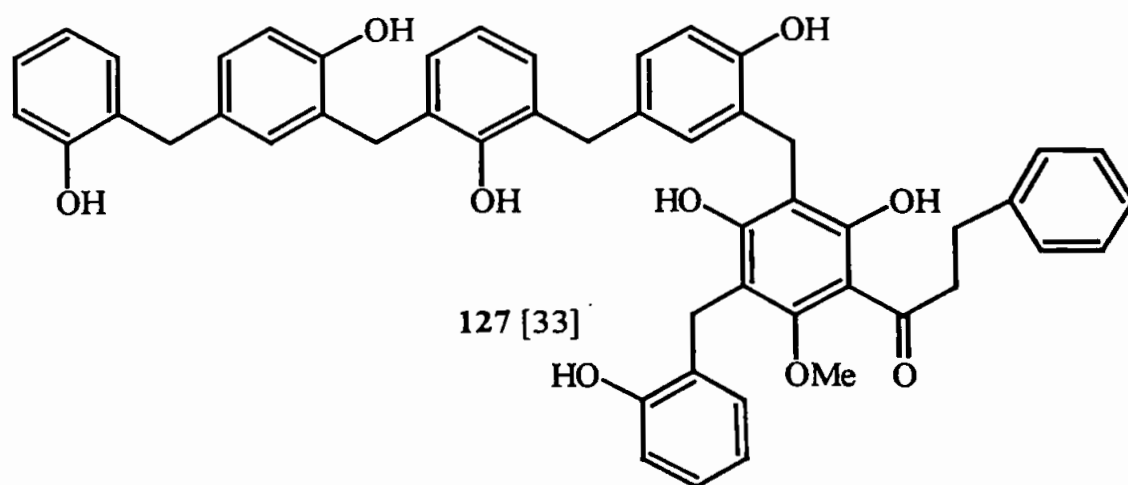
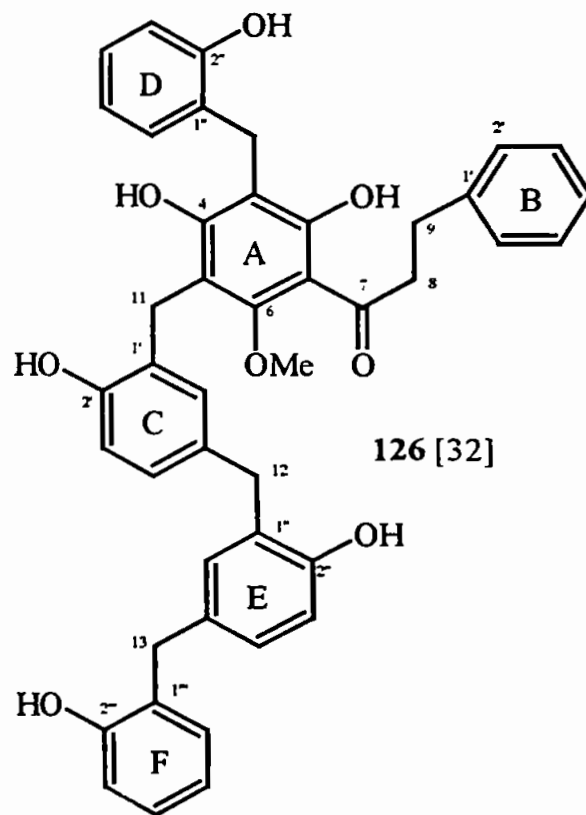
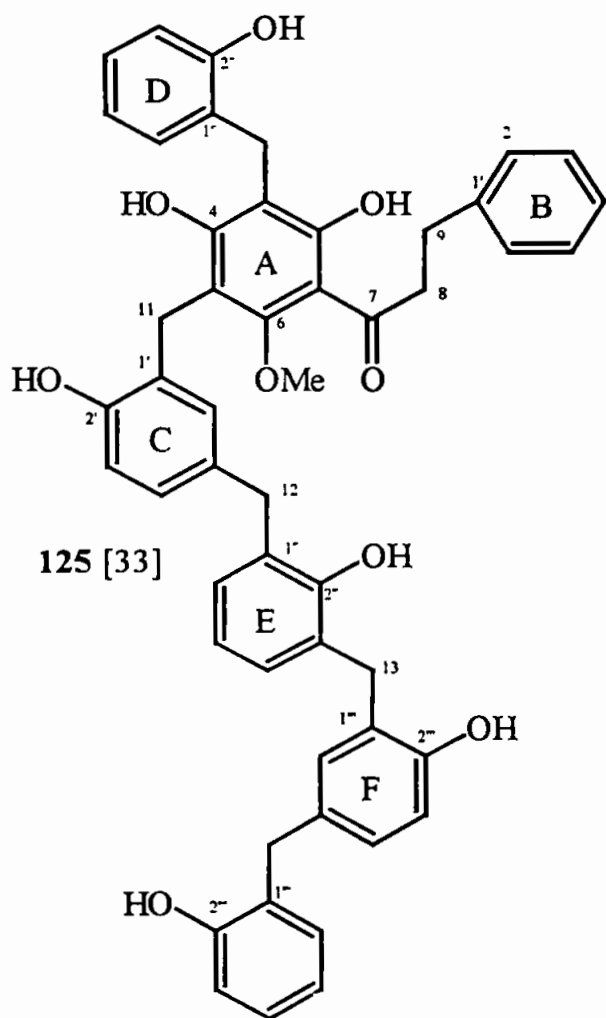


123 [20]

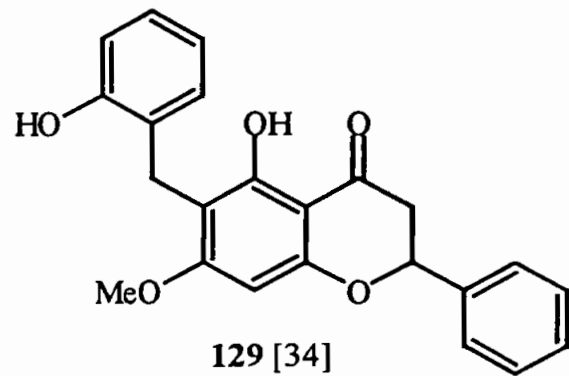
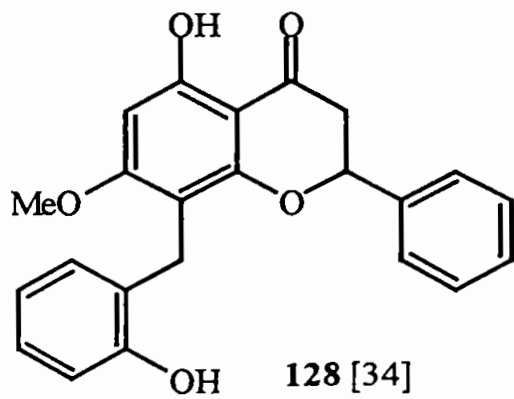
## Diidro-chalconas C-benziladas



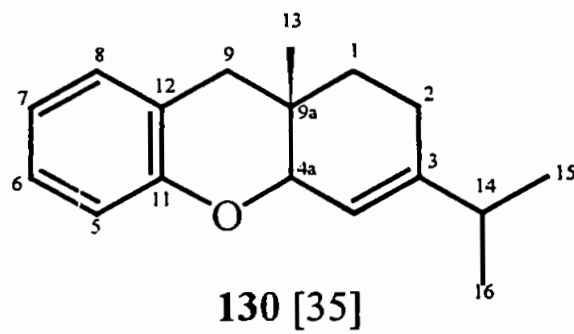
124 [32]



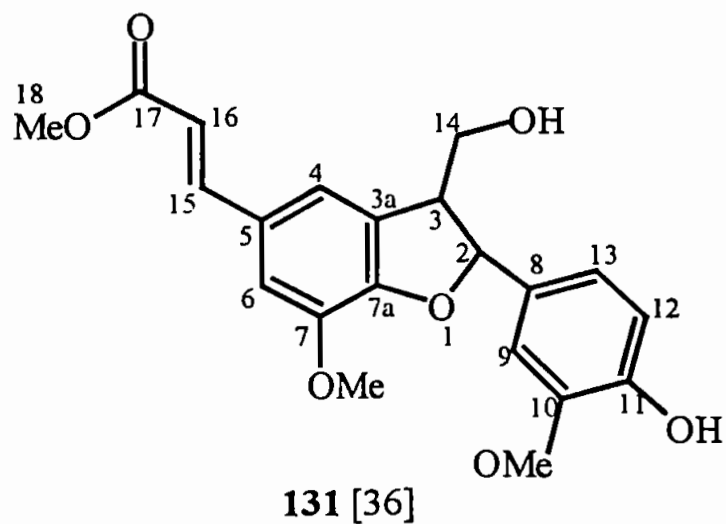
## Flavonas C-benziladas



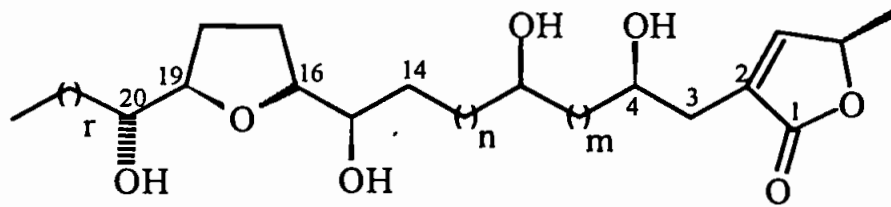
## Xantenos



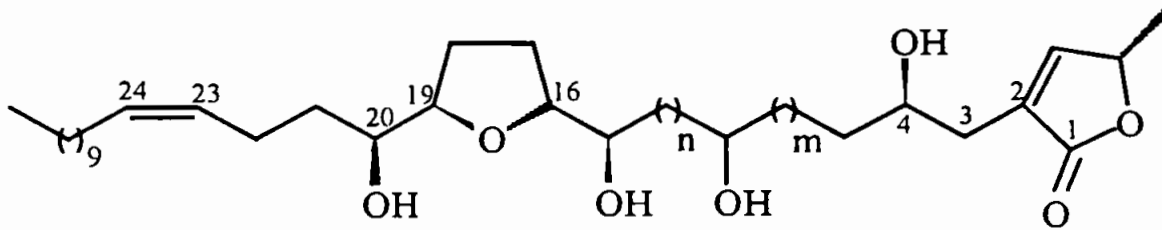
## Lignóides



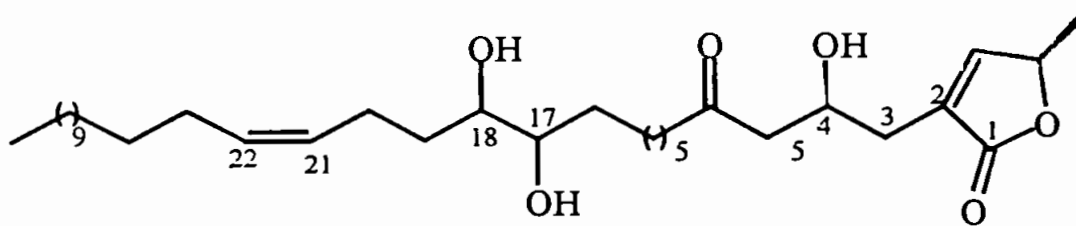
Acetogeninas



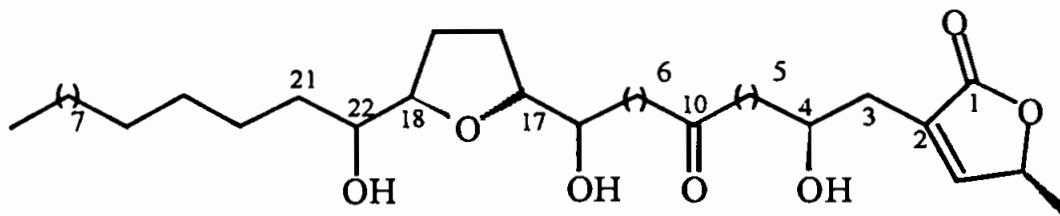
132  $m=3, n=5, r=11$   
 133  $m=3, n=5, r=13$  [37]  
 134  $m=5, n=3, r=13$



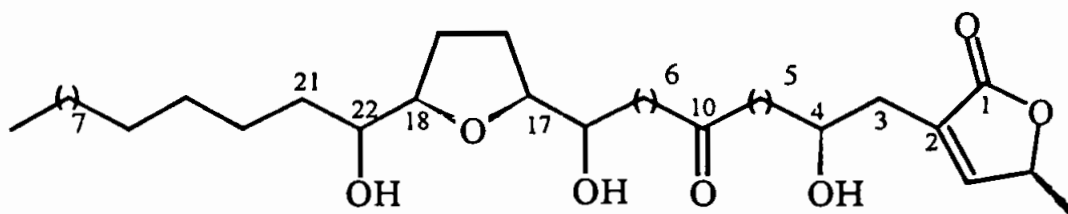
135  $m=3, n=6$  [38]  
 136  $m=5, n=4$



137 [39]

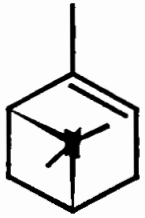


138 [39]

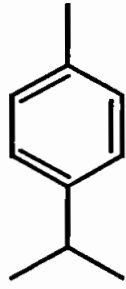


139 [39]

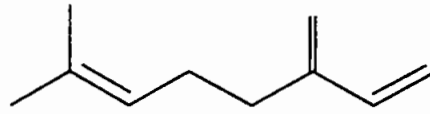
Componentes majoritários isolados do óleo essencial de *Xylopia*.



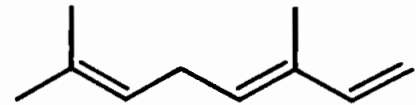
140 [40]



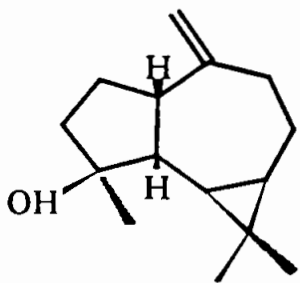
141 [41]



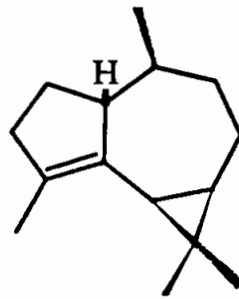
142 [42]



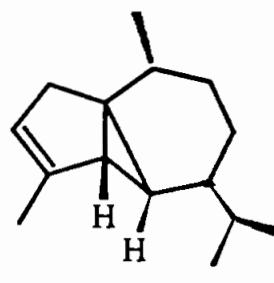
143 [42]



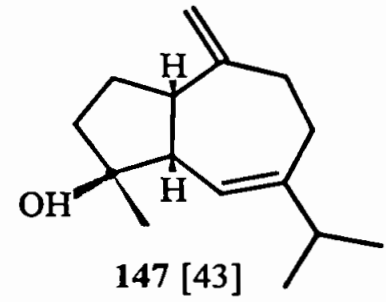
144 [43]



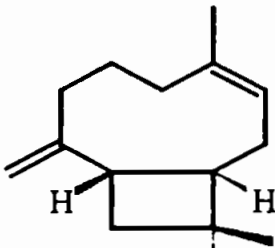
145 [41]



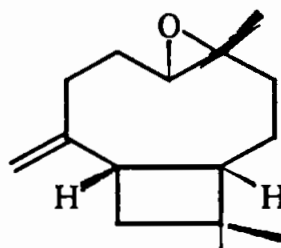
146 [41]



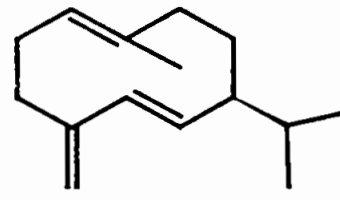
147 [43]



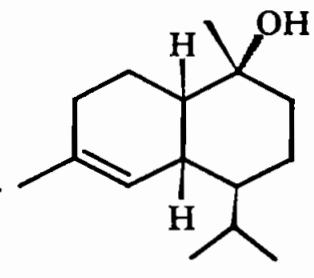
148 [43]



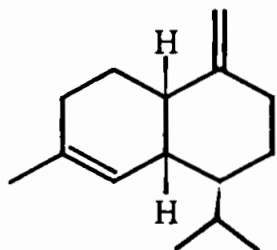
149 [43]



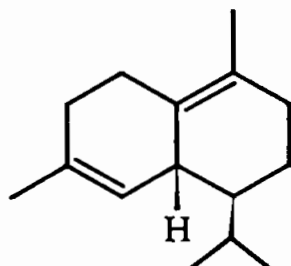
150 [43]



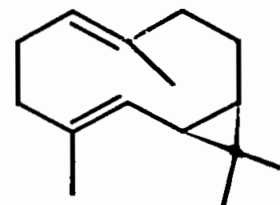
151 [41]



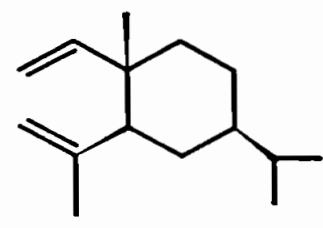
152 [41]



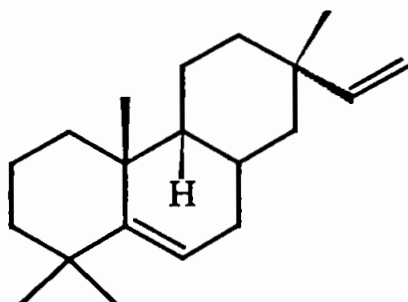
153 [41]



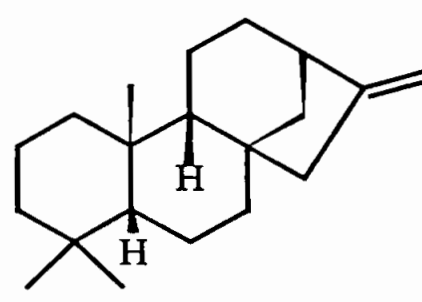
154 [44]



155 [42]



156 [42]



157 [42]

## Conclusão

Este levantamento bibliográfico mostra que, das espécies de *Xylopi*a conhecidas, cerca de 17,5 % foram estudadas quimicamente o que torna possível uma avaliação dos constituintes químicos do gênero.

Os diterpenos são os metabólitos secundários mais abundantes nas espécies, ocorrendo nas folhas, frutos e madeira. Watermann [ 21; 24; 26], em 1982, observou que as espécies africanas de *Xylopi*a produziam diterpenos enquanto as espécies americanas eram ricas em alcalóides. Esta dicotomia não se mostrou verdadeira. Podemos constatar que, na verdade, os alcalóides ocorrem predominantemente nos galhos e troncos das árvores ou arbustos, enquanto os diterpenos ocorrem em todas as partes das plantas (fruto, folha, galho e tronco).

Entre os alcalóides predominam os benzilisoquinolínicos, sendo a classe dos aporfínicos a segunda mais freqüentemente encontrada nas espécies de *Xylopi*a.

Quanto aos diterpenos, predominam os caurânicos. Os labdanos têm ocorrência mais restrita e formam, com os caurânicos, adutos de Diels-Alder [29; 42 e 62]. Adutos de labdanos também foram encontrados na espécie *Xylopi*a *aromatica* [90].

Um fato interessante a ser ressaltado no gênero é a presença de enzimas, que promovem reações de Diels-Alder entre diterpenos e entre sesquiterpenos. Adutos de sesquiterpenos como **8** [90] só haviam sido relatados até recentemente em Asteraceae e adutos formados entre diterpenos podem ser considerados espécies químicas características de plantas do gênero *Xylopi*a.

Traquilobanos, diterpenos pentacíclicos, de ocorrência não muito freqüente na natureza, estão bem representados no gênero. Os atisanos, diterpenos de ocorrência rara, foram encontrados em *X. aromatic*a, espécie do gênero aparentemente mais rica em metabólitos secundários.

Flavonóides foram isolados apenas da espécie *Xylopiya africana*, não podendo ser considerados metabólitos característicos do gênero. O fato de acetogeninas estarem presentes em quantidades muito pequenas talvez justifique o isolamento de substâncias desta classe de metabólitos em apenas uma espécie, *Xylopiya aromatica*.

Como em outros gêneros de *Annonaceae*, as plantas do gênero *Xylopiya* não produzem freqüentemente lignanas, apesar destas classes de metabólitos se comum em outras famílias da superordem magnoliflorae. Apenas a lignana isolada da *Xylopiya buxifolia* foi relatada em uma espécie de *Xylopiya*.

As substâncias **7** e **65** são produtos de oxidação formados durante a elaboração de extratos.

Entre os sesquiterpenos identificados nas espécies de *Xylopiya* podemos observar uma grande variedade estrutural. Constatamos a presença do espatulenol, sesquiterpeno de esqueleto aromadendrânico, em todas as espécies de *Xylopiya*.

## Bibliografia

- 1) Cronquist, A.; An integrated system of classification of flowering plants. New York, Columbia Univ. Pr. 1981, 53.
- 2) Takhtajan, A.; Floristic regions of the world. Los Angeles, Univ. California Pr. 1986, 313.
- 3) Leboueuf, M.; Cavè, A.; Braumik, P. K.; Mukherjee, B.; Mukherjee, R.; Phytochemistry 1982, 21, 2783.
- 4) Hocquemiller, R.; Cave, A.; Raharioldalao, A.; J. N. Prod. 1981, 44, 551.
- 5) Linnaeus, C. von.; Systema Naturae, 1759, 10. ed. Stockolm. v. 2, 1250.
- 6) Fahim, H. A.; Shimi, I.; R. J. Chem. Soc., 1953, 712.

- 7) Vilegas, W. Estudo químico dos frutos de *Xylopia brasiliensis*. São Paulo, USP. 1985, Dissertação de Mestrado.
- 8) Rizzine, C. T.; Mors, W. B.; Botânica Econômica Brasileira 1973, 61, EPU-EDUSP, São Paulo.
- 9) Schultes, R. E.; j. Ethnopharmacol. 1985, 14, 125.
- 10) Matos, M. E. O.; Matos, F. J. A.; Braz Filho, R.; Ciênc. e Cult. 1984, 36 (supl), 528.
- 11) Divino, S. C.; Giesbrecht, A. M.; Roque, N. F.; Brazilian J. Med. Biol. Res. 1989, 22, 1127.
- 12) Dias, M. C.; Estudos taxômicos do gênero *Xylopia* L. (Annonaceae) no Brasil extra-amazônico. Campinas-SP, UNICAMP. 1988, Dissertação de Mestrado.
- 13) Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; Phytochemistry 1985, 24, 192.
- 14) Takahashi, J. A.; Boaventura, M. A. D.; Bayma, J. de C.; Oliveira, A. B.; Phytochemistry 1995, 40, 607.
- 15) Vilegas, W.; Felício, J. D.; Roque, N. F.; Gottlieb, H. E.; Phytochemistry 1991, 30, 1869.
- 16) Martins, D.; Hamerski, L.; Alvarenga, S. A. V.; Roque, N. F.; Phytochemistry 1999, 51,
- 17) Martins, D.; Osshiro, E.; Roque, N. F.; Marks, V.; Gottlieb, H. E.; Phytochemistry 1998, 48, 677.
- 18) Vilegas, W.; Alvarenga, M. A.; Roque, N. F.; Rev. Latinoamerc. Quím. 1989, 20, 98
- 19) Martins, D.; de Alvarenga, M. A.; Roque, N. F.; Felício, J. D.; Química Nova 1995, 18, 14.
- 20) Lajide, L.; Escoubas, P.; Mizutani, J. Phytochemistry 1995, 40, 1105.
- 21) Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; Phytochemistry 1982, 21, 1365.



- 22)Harrigan, G. G.; Bolzani, V. da S.; Gunatilaka, A. A. L.; Kingston, D. G. I.;  
Phytochemistry 1994, 36, 109.
- 23)Moraes, M. P. L; Roque, N. F.; Phytochemistry 1988, 27, 3205.
- 24)Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; Phytochemistry 1982, 21,  
2134.
- 25)Ngouela, S.; Nyasse, B.; Tsamo E.; Brochier, M. C.; Morin, C.; J. N. Prod.  
1998, 61, 264.
- 26)Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; Phytochemistry 1982, 21,  
177.
- 27)Jossango, A.; Leboueuf, M.; Cavè, A.; Russet, J.; J. N. Prod. 1991, 54 , 466.
- 28)Schumutz, J.; Helv. Chim. Acta. 1959, 42, 335.
- 29)Nieto, M.; Sevenet, T.; Leboueuf, M.; Cavè, A.; plant. Med. 1976, 30, 48.
- 30)Harrigan, G. G.; Gunatilaka, A. A. L.; Kingston, D. G. I.; et al.; J. N. Prod.  
1994, 57, 68.
- 31)Wijetatine, E. M. K.; Hatanka, Y.; Kikuchi, T., Tezuka, Y.; Gunatilaka, A. A. L.;  
Phytochemistry 1996, 42, 1703.
- 32)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B: Org. Chem. Include. Med. Chem.  
1997, 36B, 57.
- 33)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B:. 1994, 33B, 204.
- 34)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B:. 1994, 33B, 870.
- 35)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B: Org. Chem. Include. Med. Chem.  
1997, 36B, 118.
- 36)Wahl, A.; Roblot, F.; Cavè, A. J. N. Prod. 1995, 58, 786.
- 37)Colman-Saizarbitoria, T.; Zambrano, J.; Ferrigni, N. R.; Gu, Z-M.; Ng, L. H.;  
Smith, D. L.; Mclaughlin, J. L.; J. Nat. Prod. 1994, 57, 486.
- 38)Colman-Saizarbitoria, T.; Gu, Z-M.; Mclaughlin, J. L.; J. Nat. Prod. 1994, 57,  
1661.
- 39)Colman-Saizarbitoria, T.; Gu, Z-M.; Zhao, G. X.; et al; J. Nat. Prod. 1995, 58,  
532.

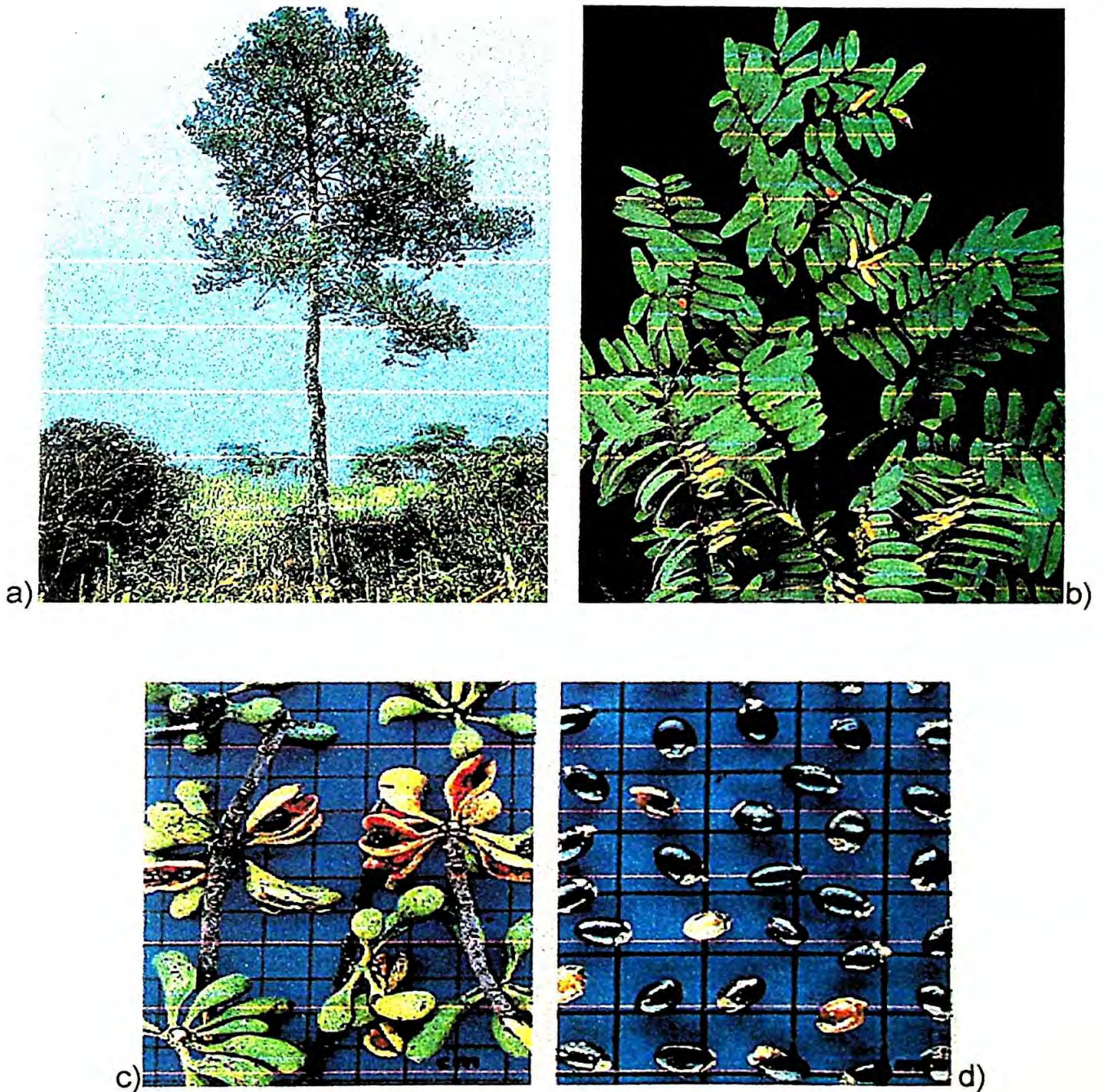
- 40) Masotti, V.; Viano, J.; Poitou, F.; de Souza, S. G.; Gaydou, E. M.; Riv. Ital. Eppos 1997, (Spec. Num., 15th Journées Internationales Huiles Essentielles, 1996), 757.
- 41) Fournier, G.; Hadgiakhoondi, A.; Charles, B.; Leboueuf, M.; Cavè, A.; Charles, B.; Fourniat, J.; Phytother. Res. 1994, 8, 166.
- 42) Da Camara, C. A. G., de Alencar, J. W. e Silveira, E. R. (1996) J. Essent. Oil Res., 8 (1), 75.
- 43) Brochini, C. B.; Nuñez, C. V.; Moreira, I. C.; Roque, N. F.; Chaves, M. H.; Martins, D.; Química Nova 1999, 22, 37.
- 44) Brophy, J. J.; Goldsak, R. J.; Forster, P. I.; J. Essent. Oil Res. 1998, 10, 469.
- 45) Makie, A.; Mieras, D. G.; J. Sci Food Agric. 1961, 12, 202.
- 46) Johns, S. R., Lamberton, J. A.; Siounis, A. A.; Aust. J. Chem. 1968, 21, 1383.
- 47) Costa, O. A.; Revista brasil. Quim. (São Paulo) 1962, 54, 358.
- 48) Ekong, D. E. U.; Ogan, A. U.; J. Chem. Soc. 1968, (C), 311.
- 49) Ekong, D. E. U.; Olagebimi, E. O.; Odutola, F. A.; Phytochemistry 1969, 8, 1053.
- 50) Casa Grande, C.; Merotti, G.; IL. Farmaco. Ed. Sci. 1970, 25, 799.
- 51) Ngo, V. T.; Dong, V. T.; Nguyen, T. M.; Tap. San. Hoa-Hoc. 1974, 12, 46.
- 52) Nieto, M.; Leboueuf, M.; Cavè, A.; Phytochemistry 1975, 14, 2508.
- 53) Quevauviller, A.; Foussardblanplin, O.; Cr. Soc. Biol. 1976, 170, 1187.
- 54) Boakyeyiadam, K.; Fiagbe N. I. Y.; Ayim, J. S. K.; Loydia 1977, 40, 543.
- 55) Reicher, F.; Oderbrecht, S.; Correa, J. B. C.; Acta Amazônica 1978, 1, 471.
- 56) Karawya, M. S.; Wahab, S. M. A.; Hifnawy, M. S.; Plant. Med. 1979, 37, 57.
- 57) Rocha, A. B.; Silva, J. B.; Panizza, S.; Rev. Cienc. Farm. (Araraquara) 1979, 2, 101.
- 58) Tochè, A.; Desconcois, J. F.; Jaquemin, H.; Lelieve, Y.; Forgacs, P.; Plant. Med. Phytother. 1981, 15, 4.
- 59) Gottlieb, O. R.; Koketsu, M.; Magalhães, M. T.; Maia, J. G. S.; Mendes, P. H.; Da Rocha, A. I.; Da Silva, M. L.; Wilberg, V. C.; Acta Amazônica 1981, 11, 143.

- 60)Leboueuf, M. Cavè, A.; Provost, J.; Forgacs, P.; Jacquemin, A.; Plant. Med. Phytother. 1982, 16, 253.
- 61)Nakaoka, M.; Silva, J. B.; Bol Téc. Inst. Florestal São Paulo 1982, 36 , 149.
- 62)Faulkner, D. F.; Libby, V; Waterman, P. G.; Plant. Med. 1985, 19, 345.
- 63)Moraes, M. P. L. Ciênc. e Cult. 1985, 37, 515.
- 64)Craveiro, A. A.; Alencar, J. W.; Vostrowsky, O.; J. N. Prod. 1986, 49, 1146.
- 65)Lamaty, G.; Menut, C.; Bessiere, J. M.; Zollo, P. H. A.; Fekam; Flavor Fragrance J. 1987, 2 (3), 91.
- 66)Lamaty, G.; Menut, C.; Bessiere, J. M.; Zollo, P. H. A.; Fekam J. Essent. Oil Res. 1989, 1, 247.
- 67)Sanni, S. B.; Behm, H.; Garcia-Granda, S.; Beurskens, P. T.; Moers, F. G.; J. Crystallogr. Spectrosc. 1990, 20, 483.
- 68)Menut, C.; Bessier, J. M.; Lamaty, G.; Zollo, P. H. A.; Fekam, F. B.; Chalchat, J. C.; Garry, R. P.; Flavor Fragrance J. 1992, 7, 259.
- 69)Founier, G.; Hadgiakhoondi, A.; Charles, B.; Leboueuf, M.; Cavè, A.; Plant. Med. 1993, 59, 185.
- 70)Anam, E. M.; Gariboldi, P. V.; Indian J. Chem., Sect B 1993, 32B, 1051.
- 71)Ekpa, O. D.; Anam, E. M.; Gariboldi, P. V.; Indian J. Chem. 1993, Sect B, 32B, 1295.
- 72)Anam, E. M.; Pharn. Pharmacol. Lett. 1994, 3, 241.
- 73)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B: Org. Chem. Include. Med. Chem. 1994, 33B, 1009.
- 74)Founier, G.; Hadgiakhoondi, A.; Charles, B.; et al Plant. Med. 1994, 60 , 283.
- 75)Anam, E. M.; Ekpa, O. D.; Gariboldi, P. V.; J. Indian Chem. Soc. 1994, 71, 179.
- 76)Bermejo, A.; Protais, P.; Blazquez, M. A.; Rao, K. S.; Zafra-Polo, M. C.; Cortes, D.; Nat. Prod. Lett. 1995, 6, 57.
- 77)Alfonso, D.; Colman-Saizrbitoria, T.; Zhao, G. X.; et al; Tetrahedron 1996, 52, 4215.
- 78)Fuller, R. W.; Cardellina, J. H.; Boyd, M. R.; Nat Prod lett. 1996, 8, 169.

- 79)Poitou, F.; J.Essent. Oil Res. 1996, 8, 329
- 80)Tomi, F.; Casanova, J.; Nianga, M.; J.Essent. Oil Res. 1996, 8, 429.
- 81)Ayedoun, A. M.; Adeoti, B. S.; Sossou, P. V.; Leclerq, P. A.; Flavor Fragance J. 1996, 11, 245.
- 82)De souza, S. G.; Poitou, F.; Viano, J.; Masotti, V.; Gaydou, E. M.; Riv. Ital. Eppos 1996, 7 (Spec. Num.), 650.
- 83)Okonkwo, E. U.; Okoye, W. I.; Int. J. Pest Manage. 1996, 42, 143.
- 84)Awuah, R. T.; Kopodo, K. A. Mycopathologia 1996, 134, 109.
- 85)Colman-Saizarbitoria, T.; Alfonso, D.; McLaughlin, J. L.; Phytochem. Anal. 1996, 7, 313.
- 86)Ayedoun, A. M.; Moudachirou, M.; Tomi, F.; Casanova. J.; J. Soc. Quest-Afr. Chim. 1996, 2, 29.
- 87)Jirovetz, L.; Buchbauer, G.; Ngassoum, M. B.; Ernaehrung (Vienna) 1997, 21 (7/8), 324.
- 88)Bohlke, M. W. K. H.; Diss. Abstr. Int., B 1998, 58, 3571.
- 89)Masotti, V.; Gaydou, E. M.; Dherbomez, M.; Letourneux, Y.; Fitoterapia 1998, 69, 461.
- 90)Masotti, V.; Viano, J.; Dherbomez, M.; Letourneux, Y.; Gaydou, E. M.; Riv. Ital. Eppos 1998, (Spec. Num), 617.
- 91)Anam, E. M.; Indian J. Chem., Sect B: Org. Chem. Include. Med. Chem. 1998, 37B, 187.
- 92)Ajiwe, V. I. E.; Okeke, C. A.; Ogbuagu, J. O.; Ojukwu, U.; Onwukeme, V. I.; Bioresour. Technol. 1998, 64, 249.

## 2. As plantas e seus constituintes.

### 2.1. *Xylopia emarginata*

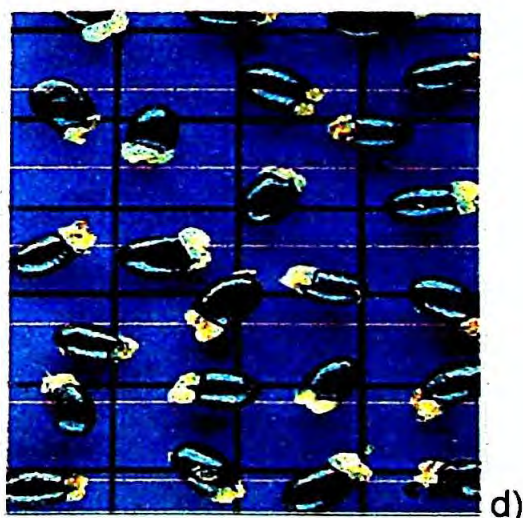
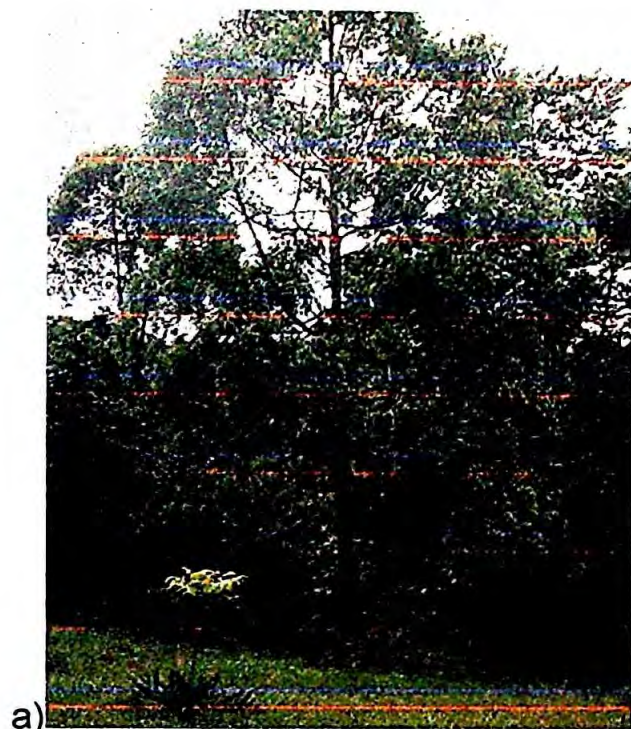


- a) A árvore *Xylopia emarginata*
- b) Folhas e galhos de *Xylopia emarginata*
- c) Frutos de *Xylopia emarginata*
- d) Sementes de *Xylopia emarginata*

A espécie *Xylopia emarginata* Mart (Annonaceae) é vulgarmente conhecida pelos nomes populares: Pindaíba-reta, Pindaíba-d'água, Embira-preta, Pinbaíba, Pindaíba-do-brejo, Pindaúba, Pindaubuna. Estas denominações variam de acordo com a região em que a espécie é encontrada. É uma árvore de porte médio, de 10 a 20 metros e com um tronco de 30 a 40 cm de diâmetro. Ocorre nos estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul e São Paulo, seu habitat é restrito a lugares brejosos e matas ciliares. Sua floração inicia-se em julho, tendo maior abundância de outubro a fevereiro. A frutificação inicia-se em junho, com maior frequência de junho a agosto.

Sua madeira é leve, dura, rija e fácil de trabalhar, por esse motivo pode ser empregada em carpintaria, para esteios de casa e como lenha. Graças à sua tolerância a terrenos alagados é comumente usada na composição de florestas heterogêneas destinadas à recomposição de áreas ciliares (beiras de rios e córregos) degradadas. Fornece fibra para a fabricação de cordas.

## 2.2. *Xylopia brasiliensis*



a) A árvore *Xylopia brasiliensis*

b) Flores, folhas e galhos de *Xylopia brasiliensis*

c) Frutos de *Xylopia brasiliensis*

d) Sementes de *Xylopia brasiliensis*

A espécie *Xylopia brasiliensis* Speng (Annonaceae) é vulgarmente conhecida pelos nomes populares: Pindaubuna, Pinbaíba, Cortiça, Bindaíba. Estas denominações variam de acordo com a região em que a espécie é encontrada. É uma árvore alta, chegando a medir 30 metros de altura e com um tronco de 30 a 60 cm de diâmetro. Ocorre do Sul da Bahia até o Rio grande do Sul, em florestas pluviais da encosta atlântica. Floresce em outubro, indo até meados de fevereiro, com maior abundância em dezembro e janeiro. A frutificação ocorre de outubro a dezembro.

Sua madeira é moderadamente pesada, mole e de textura média, por isso é empregada somente internamente em construção civil, como tabuado, vigas e para confecção de mastros e caixotaria. Sua árvore é de certa forma ornamental, pois apresenta rápido crescimento. Por esse motivo, é bastante útil em reflorestamentos heterogêneos destinados à recomposição de áreas degradadas. Seus frutos são acres (de ação picante e corrosiva), carminativos (antiflatulentos), aromáticos e condimentares, sucedâneos da "pimenta da Índia".

### 2.3. Bibliografia

- 1) Dias, M. C.; *Estudos taxômicos do gênero Xylopia L. (Annonaceae) no Brasil extra-amazônico*. Campinas-SP, UNICAMP. 1988, Dissertação de Mestrado.
- 2) Pio Correa, M; *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional, 1926, 6, 321.
- 3) Lorenzi, H.; *Árvores Brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*, Nova Odessa/SP, Editora Plantarum, 1992, p. 18 e 19.



## 2.4. Substâncias isoladas de *Xylopi* *emarginata* e *Xylopi* *brasiliensis*.

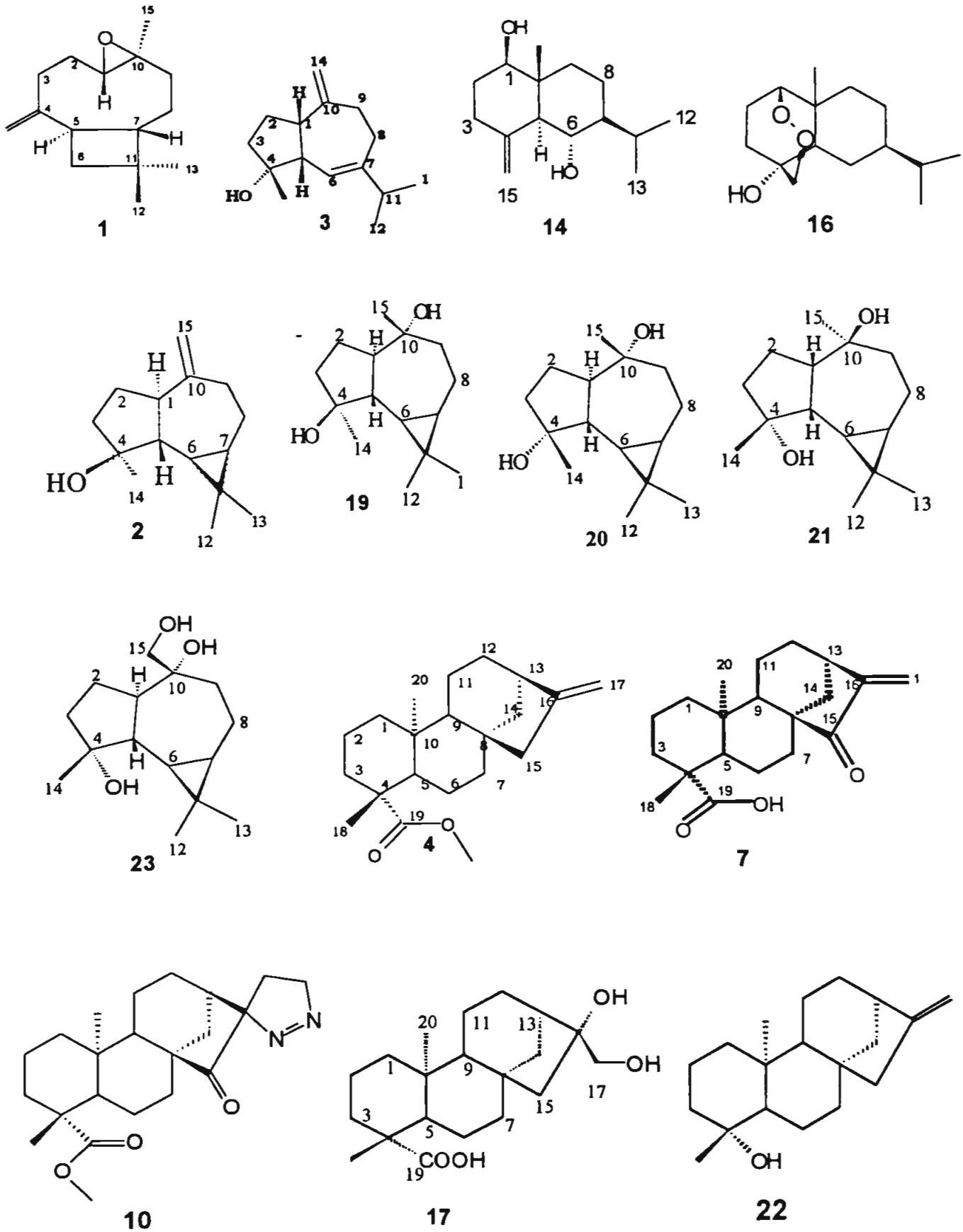
As substâncias foram codificadas com números, os quais foram colocados seguindo a ordem de isolamento a partir da *Xylopi* *emarginata* e da *Xylopi* *brasiliensis* (Tab. 1).

Tabela 1: Descrição sucinta da origem das substâncias isoladas

Planta	Parte da planta	Extrato	Substâncias isoladas
<i>Xylopi</i> <i>emarginata</i>	Folhas	hexânico	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 24; 25 e 26
		etanólico	11; 12 e 13
	Galhos	diclorometânico	8 e 9
	Frutos	hexânico	1; 2; 14 e 16
		etanólico	11; 15 e 17
<i>Xylopi</i> <i>brasiliensis</i>	Galhos	diclorometânico	2; 3; 5; 6; 11; 14; 17; 18; 19; 20 e 21
	Folhas	diclorometânico	2; 4; 5 e 6; 11; 17; 22

Foram isoladas substâncias de variadas classes de metabólitos, porém observamos que a classe dos terpenóides foi predominante nas duas plantas. Esta observação, de uma forma geral, não é surpreendente, pois com base na análise do levantamento bibliográfico sobre o gênero *Xylopi* existente na introdução desta tese, podemos notar que terpenóides são substâncias comuns neste gênero. Em seguida, apresentamos as estruturas das substâncias isoladas e uma tabela (Tab. 2) com seus respectivos nomes.

## 2.4.1. Estruturas das substâncias isoladas.



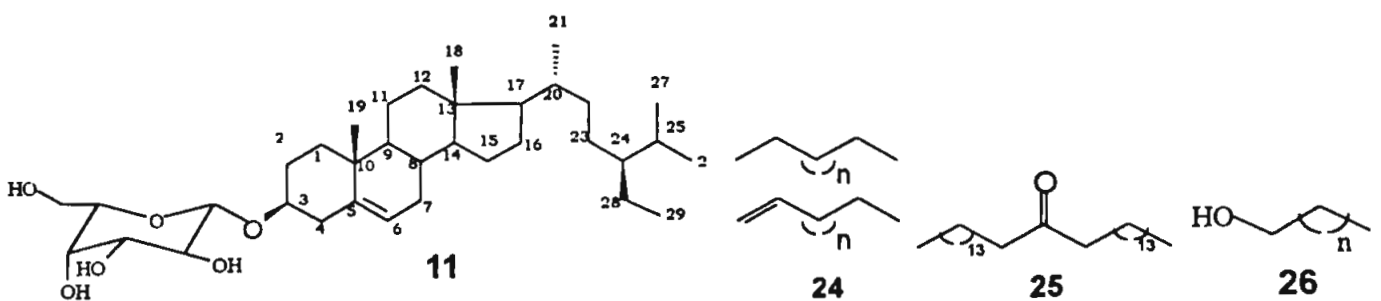
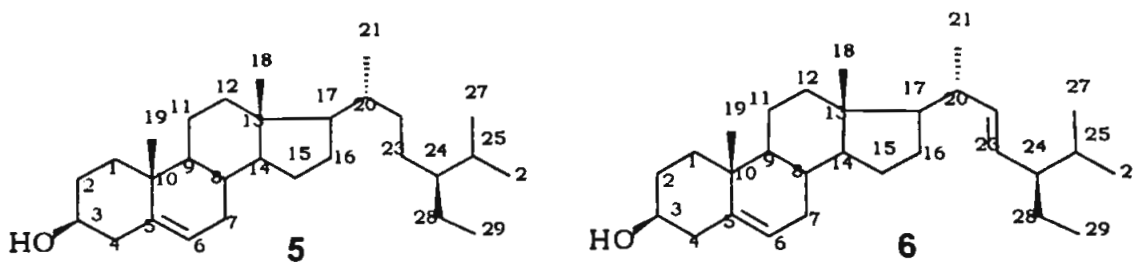
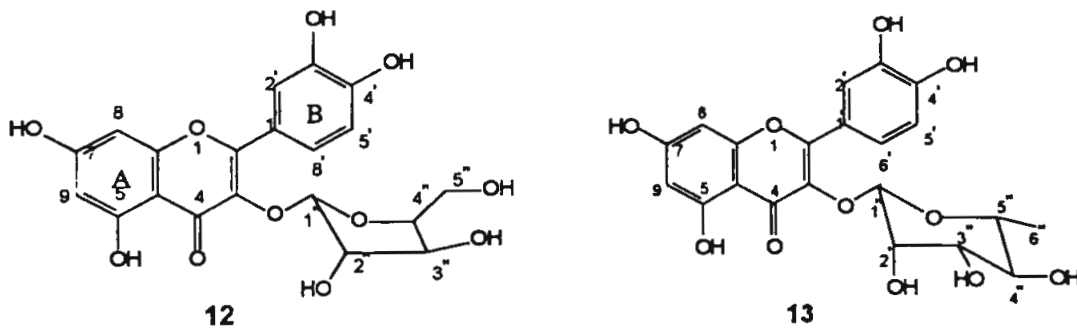
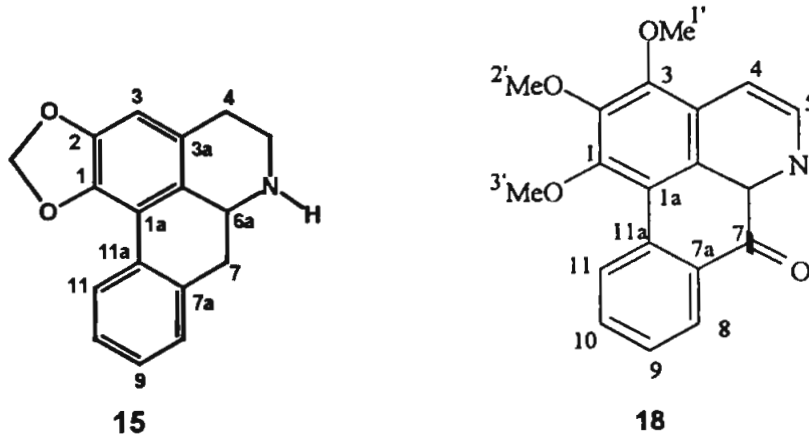
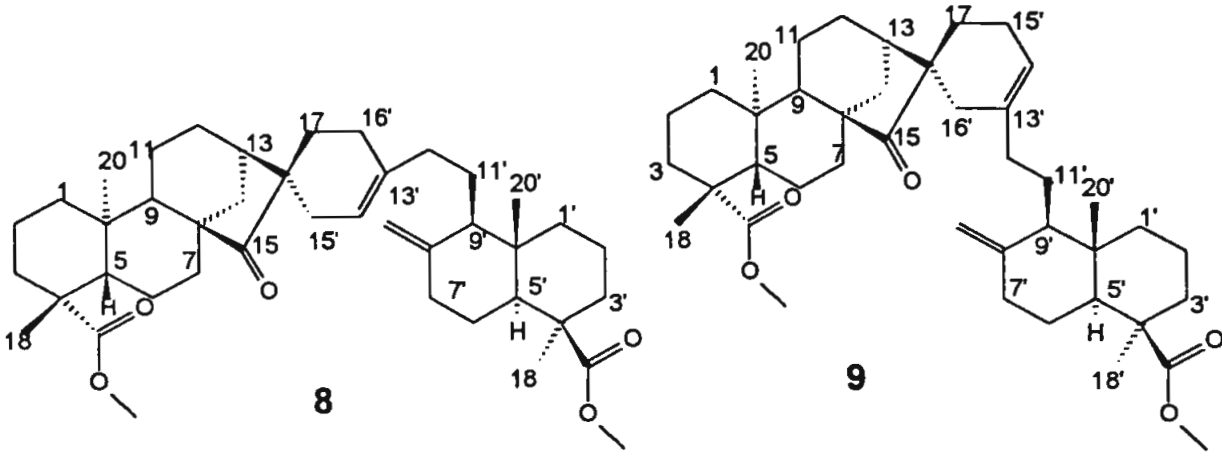


Tabela 2: Nomes das substâncias isoladas de *X. emarginata* e *X. brasiliensis*.

N <sup>o</sup>	Nomes
1	<i>trans</i> -1(10)-epóxi-4(15)-cariofileno
2	aromadendra-10(15)-eno-4 $\alpha$ -ol (espatulenol)
3	1 $\beta$ , 5 $\beta$ -guai-6(7), 10(15)-dieno-4 $\alpha$ -ol (alismol)
4	ácido caur-16-eno-19-óico
5	sitosterol
6	estigmasterol
7	ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico
8 e 9	adutos diterpênicos
10	derivado diidropirazolina do ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico
11	sitosterol 3-O-galctopiranosídeo
12	quercetina 3-O-arabino furanosídeo
13	quercetina 3-O-ramnose piranosídeo
14	1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diidróxi-4(15)-eudesmano
15	anonaína
16	4 $\alpha$ -hidróxi-1,15-peróxi-eudesmano
17	ácido 16 $\alpha$ , 17-diidróxi-caurenóico
18	O-metilmoscatoлина
19	4 $\beta$ , 10 $\alpha$ -aromadendranodiol
20	4 $\alpha$ , 10 $\beta$ -aromadendranodiol
21	4 $\alpha$ , 10 $\beta$ -aloaromadendrano
22	ruilopezol
23	4 $\alpha$ , 10 $\alpha$ , 15-aromadendranotriol
24	mistura de hidrocarbonetos C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> e C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>
25	cetona alifática C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O
26	mistura de álcoois primários

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Estudo de *Xylopia emarginata*.

##### 3.1.1. Folhas e galhos.

Folhas e galhos de *Xylopia emarginata* foram coletadas no campus da UFMS em Campo Grande em agosto de 1995 e identificadas pelo botânico Renato Mello-Silva do IB-USP. Um exemplar do encontra-se no herbário SFP sob o N<sup>o</sup> 101499 (com flores) e N<sup>o</sup> 101500 (com frutos).

O material coletado, após seco e moído, foi submetido a seguidas extrações com solventes orgânicos por meio de maceração. Concentração dos solventes em evaporadores rotativos a pressão reduzida originaram os extratos: diclorometânico dos galhos (8,0g), hexânico das folhas (12,5g), etanólico dos galhos (42,0 g), etanólico das folhas (111,0g).

##### 3.1.1.1. Estudo do extrato hexânico das folhas de *Xylopia emarginata*.

O extrato hexânico das folhas (12,5g) foi submetido a partição com MeOH : H<sub>2</sub>O (9:1) fornecendo a fase hexânica (10g) e a fase hidroalcoólica (2g) .

##### a. Estudo da fase hidroalcoólica do extrato hexânico das folhas de *Xylopia emarginata*.

A fase hidroalcoólica foi submetida a cromatografia em coluna flash de sílica gel 60 tamanho de partícula 0.040-0.063 mm (230-400 mesh ASTM) e eluída com hexano/acetato de etila e acetato de etila /MeOH em polaridade crescente, originando 176 frações de aproximadamente 50mL, que após serem

evaporadas foram analisadas por cromatografia em camada delgada comparativa e reunidas em 24 novas frações.

A fração 1/14 após ser submetida a cromatografia em camada delgada preparativa eluída com hexano 100% [2 x], forneceu a substância **1**.

A fração 15/22 foi, da mesma maneira que a anterior, submetida a cromatografia em camada delgada preparativa eluída com hexano 100% [2 x], fornecendo também a substância **1**.

A fração 23/35 após cromatografia em camada delgada preparativa eluída com DCM 100%, forneceu a substância **2**.

Através de separação em cromatografia camada delgada preparativa eluída com hexano:acetato de etila (9:1) a fração 36/45 forneceu a mistura das substâncias **3** e **4**. Após uma reação de metilação com diazometano foi possível separar as duas substâncias da mistura por meio de coluna sílica gel eluída com DCM 100%.

A fração 46/57 foi submetida a uma reação de metilação a fim de melhorar a separação entre seus componentes. Por meio de cromatografia em coluna de sílica gel foi isolada a substância **4**.

A fração 58/69 foi submetida a uma cromatografia em coluna de sílica gel eluída com hexano:benzeno:acetona (6:4:2), forneceu a mistura das substâncias **5** e **6**. Não houve necessidade de separação, pois as duas substâncias foram identificadas com o espectro de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da mistura.

A fração 70/122 foi submetida a metilação com diazometano para facilitar a separação de seus componentes. Por meio de CCDP eluída com hexano:acetato de etila (7:3) foram isoladas as substâncias **7** e **10**.

A fração 144/151 também foi metilada, pois apresentava um perfil cromatográfico de difícil análise. Foi então submetida a cromatografia em coluna filtrante de sílica gel eluída com DCM 100% dando origem a mistura de substâncias **8** e **9** as quais por serem de difícil separação foram identificadas em mistura (Esquema 1).

Obs: As demais frações, foram analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

**b. Estudo da fase hexânica do extrato hexânico das folhas de *Xylopi*  
*emarginata*.**

A fase hexânica foi submetida a cromatografia em coluna aberta de sílica gel eluída com hexano e metanol com polaridade crescente, dando origem a 195 frações de 100 ml. Estas frações foram evaporadas e analisadas por CCDC sendo então reunidas em 79 novas frações.

A fração 1 deu origem a substância **24**, por meio de cristalização em MeOH.

A fração 66 deu origem a substância **25**, também por meio de cristalização em MeOH.

A fração 91 deu origem a substância **26**, que cristalizou em MeOH.

Um resumo dos processos de isolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 1**.

Obs: Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

### 3.1.1.2. Estudo do extrato etanólico das folhas de *Xylopiá emarginata*.

O extrato etanólico foi submetido a um cromatografia de partição usando como solvente acetato de etila/MeOH(aq) 50 % (1:1), dando origem a duas fases: a fase em acetato de etila (31,0g) e a fase hidroalcoólica (80,0g).

#### a. Estudo da fase de acetato de etila.

A fase em acetato de etila foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel usando pressão reduzida. Esta coluna filtrante originou 93 frações, as quais foram reunidas com base em análise por CCDC originando 10 novas frações.

Destas 10 novas frações somente a fração 74/83 foi trabalhada, as demais frações da coluna não forneceram resultados relevantes.

A fração 74/83 submetida a coluna cromatográfica em sílica gel usando um sistema de solvente isocrático DCM/MeOH (9:1). Esta coluna originou 48 frações as quais foram analisadas por CCDC e reunidas.

#### a.1. Estudos da coluna isocrática da fração 74/83.

A fração 13/14 após a evaporação do solvente deu origem a uma substância cristalina **11**.

As frações 15/16; 17/18 e 19 constituem uma mistura de substâncias (**11**, **12**; entre outras não identificadas).

A fração 20/22 foi purificada por meio de CCDC em sílica e eluída com DCM:MeOH (9:1)[2x] dando origem a substância **12**.

As frações 23/24; 26/27 continham uma mistura de substâncias (**12**, **13**; entre outras não identificadas).

A fração 25 foi submetida a CCDC (DCM:MeOH (9:1)[2x]) originando as substâncias **12** e **13**.

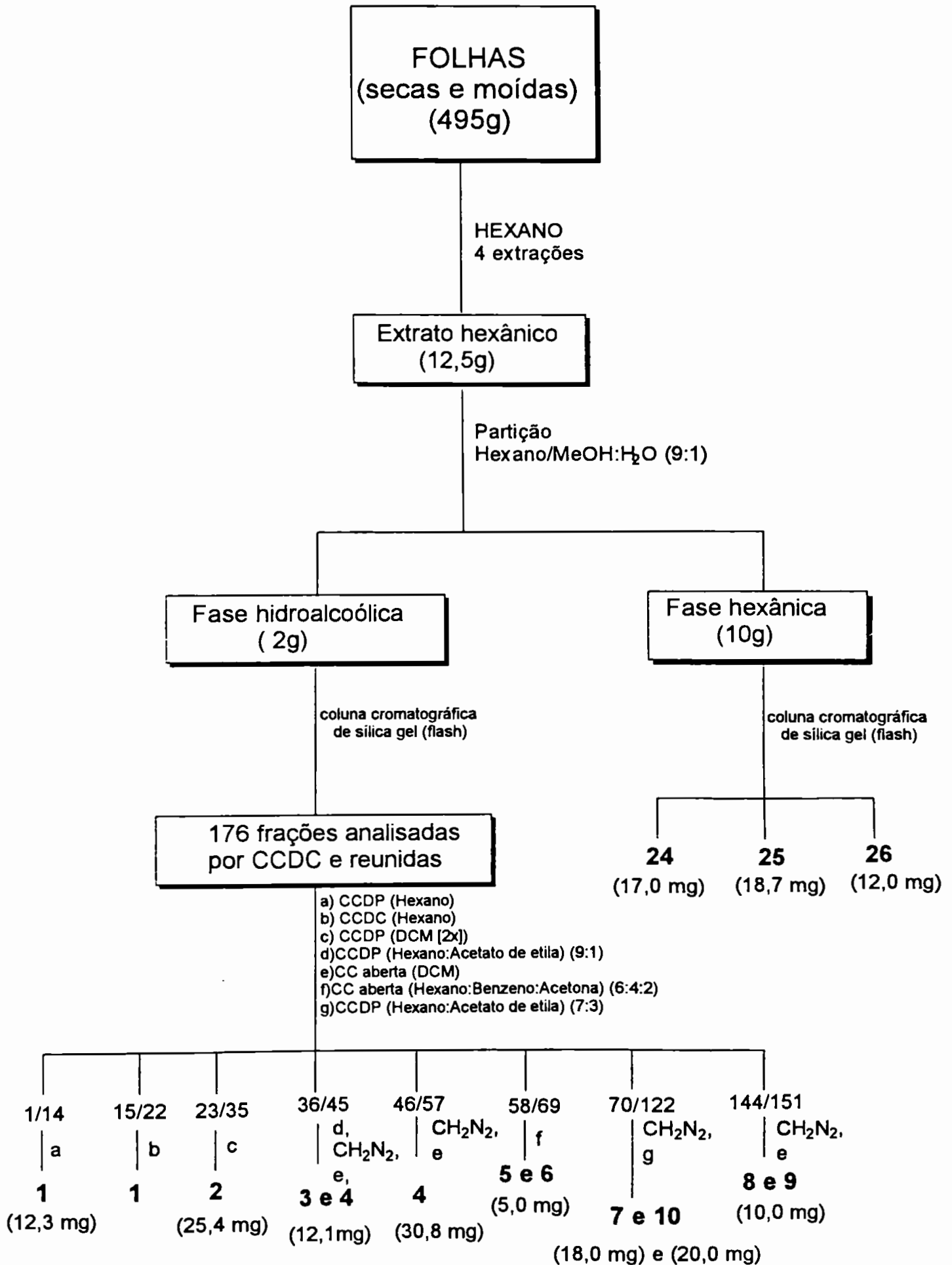


A fração 31 originou a substância **13** após purificação por meio de CCDP (DCM:MeOH (9:1)[2x]).

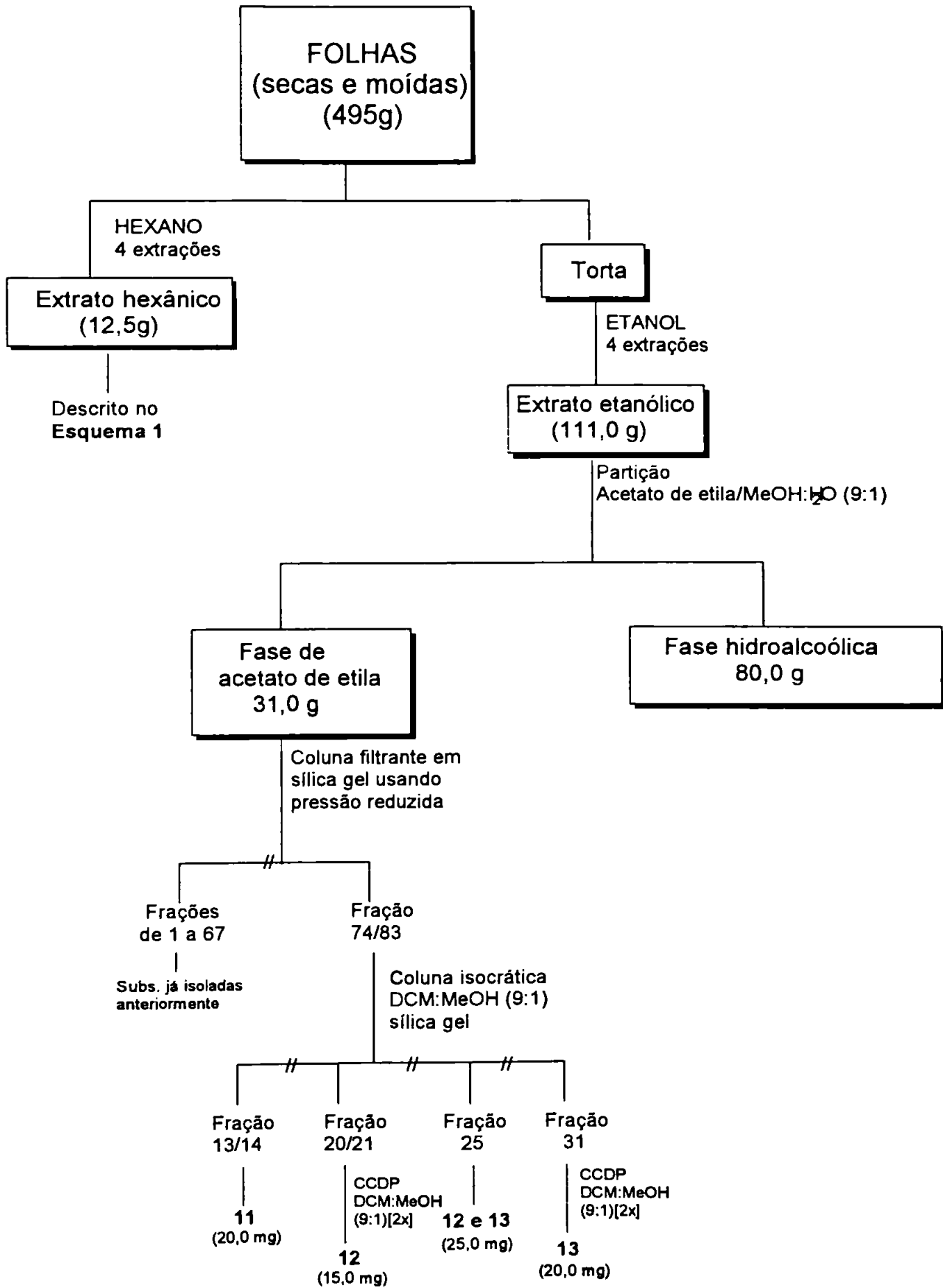
Um resumo dos processos de isolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 2**.

Obs: Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

Esquema 1 : Estudo do extrato hexânico das folhas de *Xylopiá emarginata*.



Esquema-2: Estudo do extrato etanólico das folhas de *Xylopia emarginata*.



### 3.1.1.3. Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de *Xylopiá emarginata*.

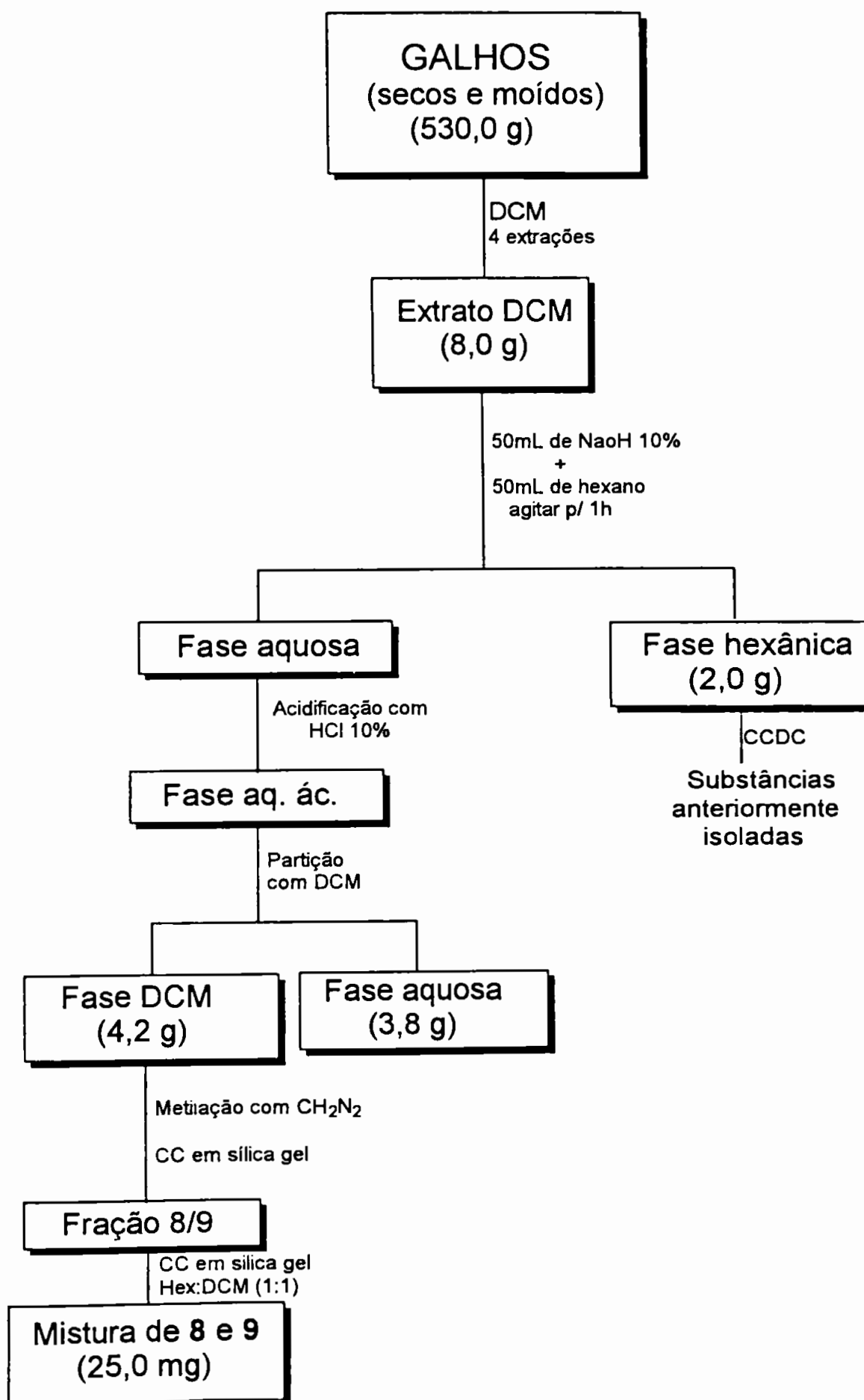
Apesar de ter sido constatado por análise com CCDC que extrato diclorometânico dos galhos possuía básicamente as mesmas substâncias do extrato hexânico das folhas, optamos por trabalhar com o extrato do galho buscando o reisolamento das substâncias **8** e **9**. Desta forma, o extrato foi submetido a uma extração ácida.

O extrato foi solubilizado em 50mL de hexano, ao qual foi acrescentado 50mL de NaOH 50%. Essa mistura ficou em agitação por um hora e deu origem a uma fase hexânica e a uma fase aquosa.

A fase hexânica após a evaporação do solvente foi analisada por CCDC, onde constatamos que esta possuía básicamente substâncias anteriormente isoladas. A fase aquosa (básica) foi acidificada com HCl 10% e submetida a extração com diclorometano.

A fase diclorometânica foi metilada com diazometano e submetida a cromatografia em coluna de sílica gel eluída com DCM 100%. Após análise das frações da coluna através de comparação com padrões por CCDC foi constatada a presença das substâncias **8** e **9** nas frações 8/9 e 10/12 em mistura com outra substância. A fração 8/9 foi submetida a cromatografia em coluna filtrante em sílica gel eluída com Hex:DCM (1:1) resultando a mistura das substâncias **8** e **9** o que foi confirmada por análise por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Um resumo do processo de reisolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 3**.

Esquema 3: Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de *Xylopia emarginata*.

### 3.1.2. Frutos

Os frutos de *Xylopia emarginata* (380,0 g) foram coletados no *campus* da UFMS em Campo Grande MS em setembro de 1996. Após secos e moídos, foram extraídos sucessivamente com hexano e etanol originando os extratos: hexânico (22,0 g) e etanólico (47,0 g).

#### 3.1.2.1. Estudo do extrato hexânico dos frutos de *Xylopia emarginata*.

O extrato hexânico dos frutos foi submetido a partição com MeOH:H<sub>2</sub>O (95:5) fornecendo a fase hexânica (14,0 g) e a fase hidroalcoólica (8,0 g).

##### a. Estudo da fase hidroalcoólica.

A fase hidroalcoólica após ter sido metilada com diazometano, foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel, eluída com hexano/DCM e DCM/metanol em polaridades crescentes dando origem a 71 frações. Estas, após a evaporação do solvente, foram reunidas em 26 novas frações com base na análise com CCDC.

A fração 5 foi submetida a CCDC dando origem a uma substância a qual identificamos como **1** após análise por RMN <sup>1</sup>H.

Nas frações seguintes, 6 a 15, através de análise por CCDC, foi identificada basicamente a substância **1** como principal constituinte.

As frações 16-17 e 18-19 apresentaram uma mistura de dois componentes majoritários, **1** e **2**.

As frações 20-21 e 22 foram analisadas por RMN <sup>1</sup>H e identificado **2** como componente majoritário.

A fração 36-46 foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel usando DCM:MeOH (9:1) originando a substância **14**.

A fração 55-58 foi fracionada por cromatografia em coluna de sílica gel usando DCM:MeOH (85:15) originando a substância **16**.

Um resumo dos processos de isolamento de substâncias dos frutos de *Xylopi* *emarginata* é mostrado no **Esquema 4**.

Obs: Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

### **3.1.2.2. Estudo do extrato etanólico dos frutos de *Xylopi* *emarginata*.**

O extrato etanólico dos frutos foi fracionado através de cromatografia em coluna aberta de sílica gel e eluído com acetato de etila/MeOH em polaridades crescentes, originando 75 frações. Estas frações foram reunidas com base na análise em CCDC em 10 novas frações.

As frações de 1 a 6 são compostas por uma variedade muito grande de substâncias apolares e após comparação por CCDC com os padrões constatamos que esta possuía substâncias isoladas anteriormente.

As fração 7/8 foi analisada por CCDC eluída DCM:MeOH (9:1) e possuía somente uma substância, a qual foi identificada como **11** após comparação com o padrão.

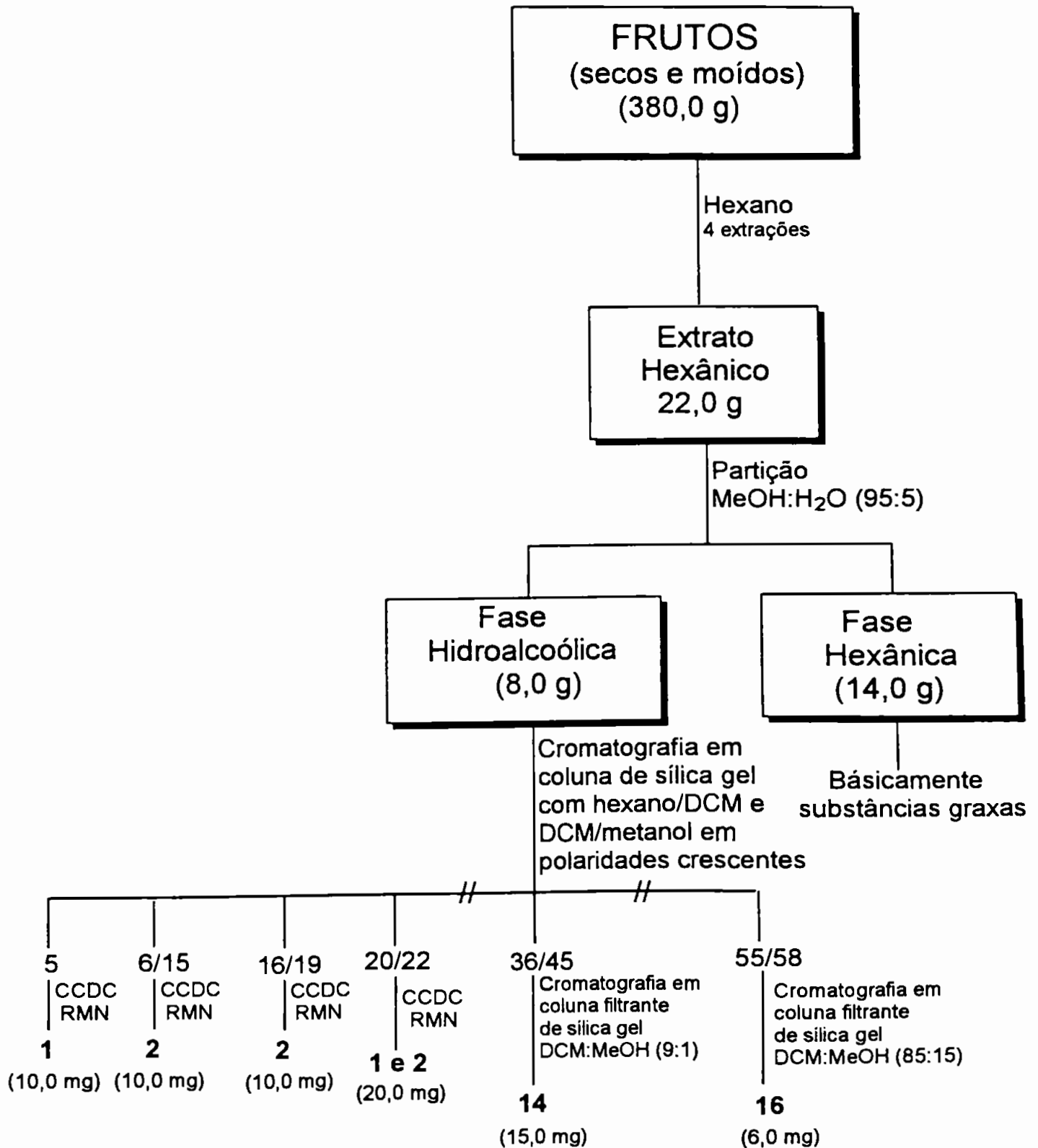
A fração 17/18 apresentou uma mistura de duas substâncias, **11** e **17**, as quais foram separadas por CCDC usando DCM:MeOH (95:5) [2x].

A fração 38/39 sofreu fracionamento através de cromatografia em coluna aberta de sílica gel com DCM:MeOH (9:1) originando a substância **15**.

Um resumo dos processos de isolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 5**.

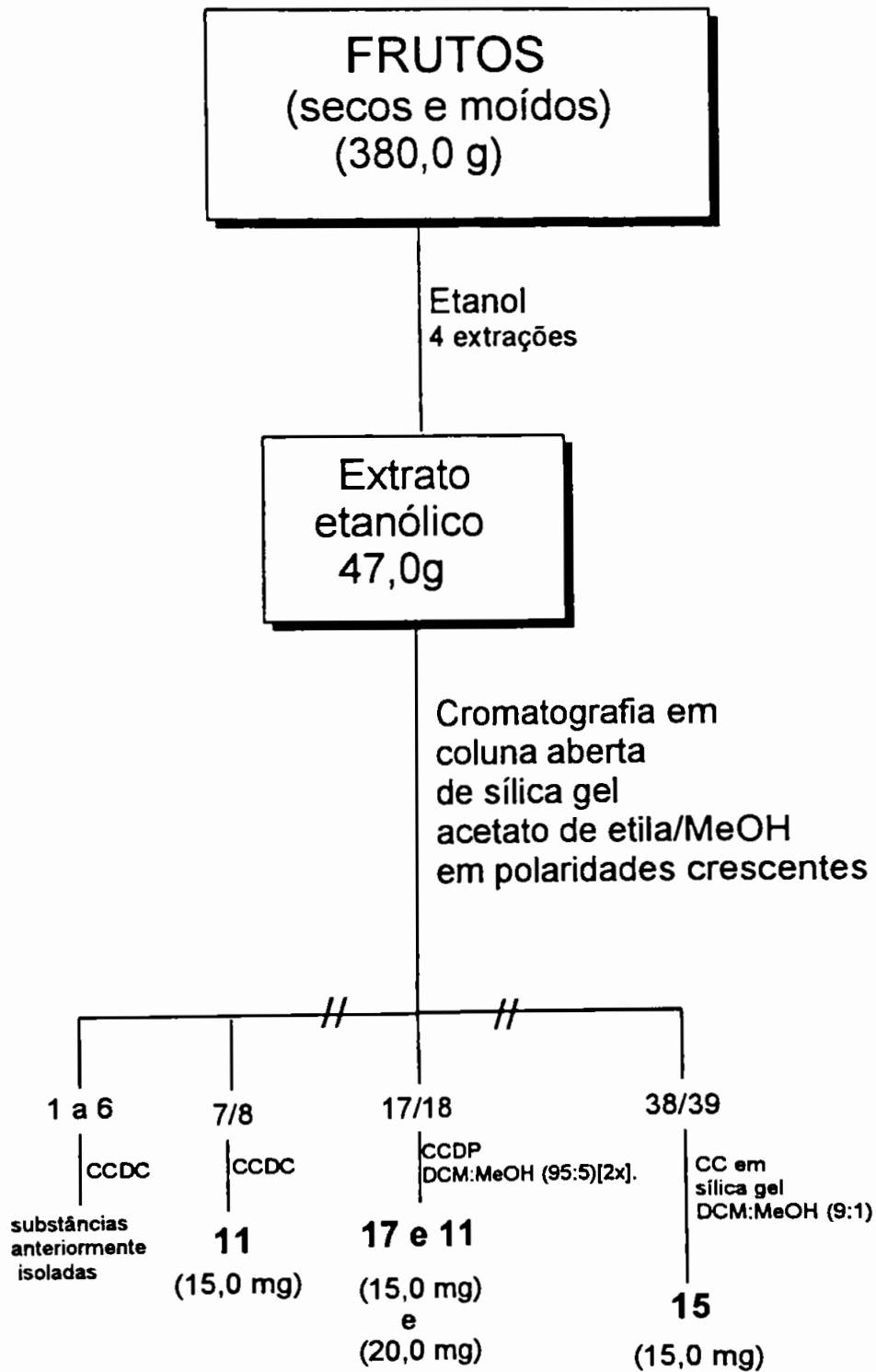
Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

**Esquema 4:** Estudo do extrato hexânico dos frutos *Xylopiá emarginata*.





Esquema-5: Estudo do extrato etanólico do fruto *Xylopia emarginata*.



## 3.2. Estudo de *Xylopi*a *brasiliensis*.

### 3.2.1. Folhas e galhos.

As folhas e galhos da planta *Xylopi*a *brasiliensis* foram coletadas em fevereiro de 1998 no Instituto de Botânica, São Paulo, SP.

Os galhos foram separados manualmente das folhas, secos e moídos (1,3 Kg), em seguida submetidos a extração com solventes orgânicos dando origem aos extratos: DCM (42,0 g), DCM:MeOH 1:1 (130,0 g) e MeOH (31,3 g).

As folhas foram secas e moídas (1,6 Kg), em seguida submetidas a extração com solventes orgânicos dando origem aos extratos: DCM (180, g), EtOAC (22,7 g).

#### 3.2.1.1. Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de *Xylopi*a *brasiliensis* .

O extrato DCM do galho foi submetido a uma coluna aberta filtrante de sílica gel a qual foi eluída com hexano, DCM, EtOAC e MeOH em polaridades crescentes originando 60 frações de 500 mL as quais foram evaporadas em evaporador rotativo e posteriormente reunidas com base na análise por CCDC.

A fração 4/6 apresentou como componente majoritário **2**.

A fração 7/8 foi submetida a uma coluna em sílica gel eluída com DCM/MeOH e suas frações submetidas a CCDC eluída com DCM 100 % dando origem as substâncias **3** e **17** e a uma mistura de **5** e **6**.

A fração 9-10 possuía **17** impurificada com outras substâncias.

As frações 11 a 20 são compostas por misturas das substâncias presentes nas frações anteriores. A fração 15 foi metilada com diazometano e submetida a cromatografia em coluna de sílica gel originando a mistura de **5** e **6**.

A fração 21-32 foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel, a qual forneceu a substância **14**.

A fração 33 foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel e eluída com DCM/MeOH com polaridades crescentes dando origem as substâncias **18**, **19** e a mistura **20** e **21**.

A fração 34 foi submetida a cromatografia em coluna de sílica gel eluída com DCM/MeOH com polaridades crescentes dando origem as substâncias **11**, **18** e **20**.

Um resumo dos processos de isolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 6**.

Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

### **3.2.1.3. Estudo do extrato diclorometânico das folhas de *Xylopia brasiliensis*.**

O extrato de diclorometânico das folhas (80,0 g) foi submetido a cromatografia em coluna aberta, eluída com hexano/DCM e DCM/MeOH em polaridades crescentes originando 130 frações. Estas frações, após serem evaporadas e analisadas por CCDC foram reunidas em 17 frações, das quais somente as mencionadas abaixo obteve-se resultados relevantes (esquema 7).

Fração 16/18 foi submetida a cromatografia em coluna filtrante sílica gel eluída com DCM:MeOH (99:1) originando a substância **22**.

Fração 19/36 após análise por CCDC apresentou uma mistura das substâncias **2** e **22**.

Fração 41/48 foi submetida a cromatografia em coluna filtrante em sílica gel eluída com DCM:MeOH (9:1) fornecendo três substâncias, as quais foram

identificadas com as substâncias **4**, **5** e **6** após serem comparadas aos padrões por CCDC.

Fração 120/122 apresentou um precipitado, o qual foi filtrado e recristalizado com hexano/DCM a quente. Este foi analisado por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e identificado como sendo a substância **17**.

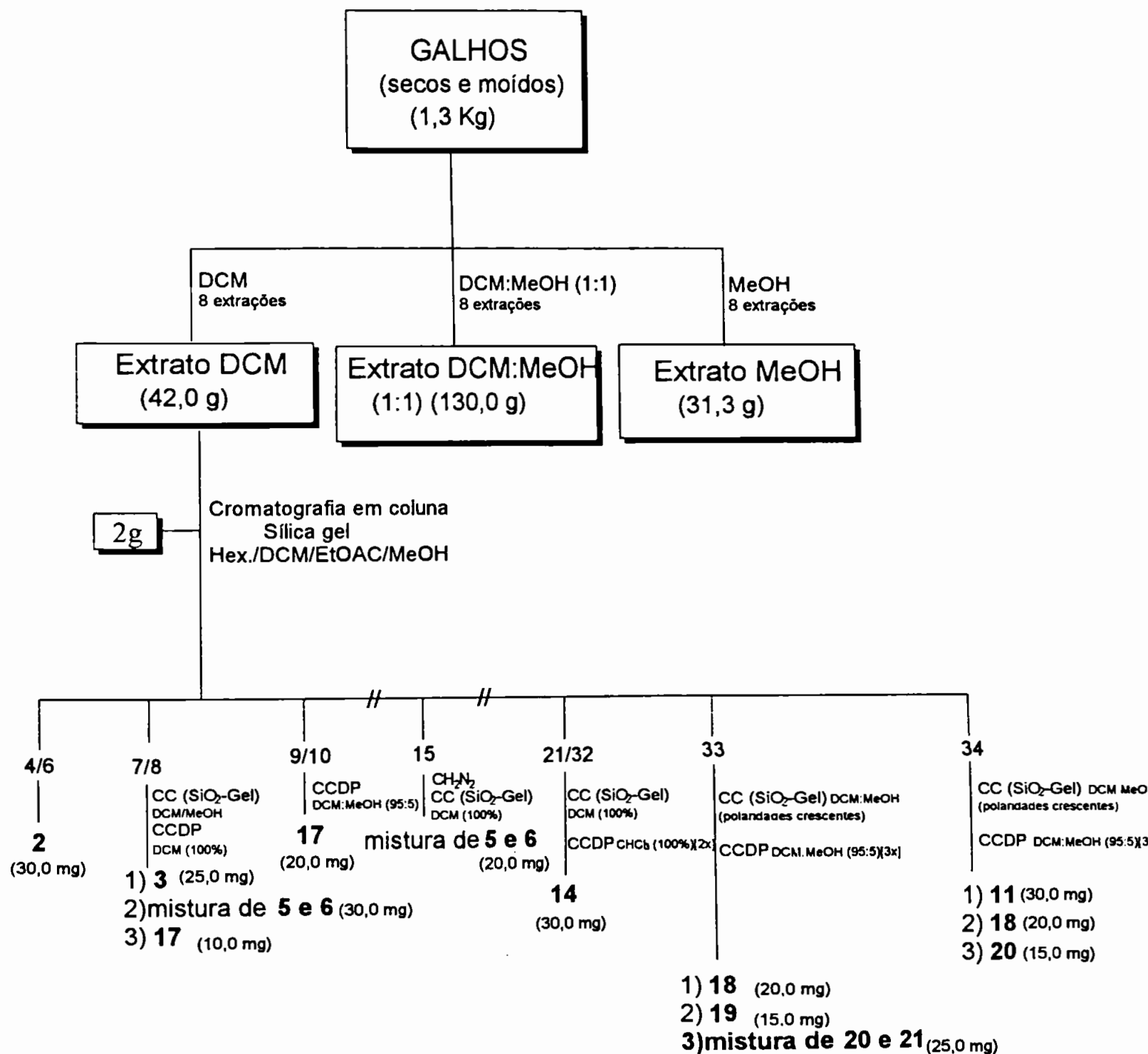
Fração 123/124 também apresentou um precipitado, o qual foi analisado por RMN  $^1\text{H}$  e identificado como sendo a substância **11**.

Fração 125/ 130 foi submetida a cromatografia em coluna filtrante em sílica gel eluída com DCM:MeOH (8:2) fornecendo a substância **23**.

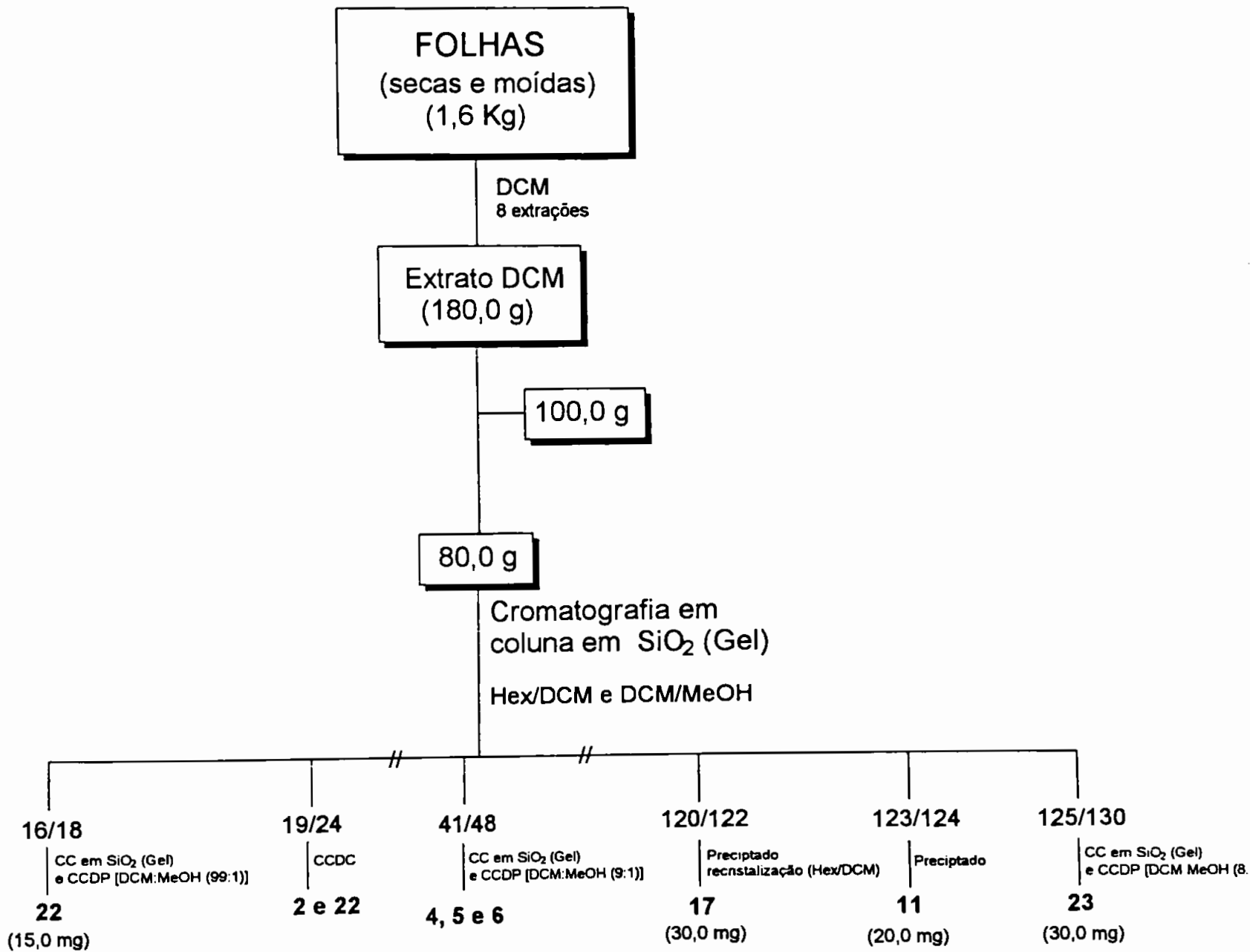
Um resumo dos processos de isolamento das substâncias é mostrado no **Esquema 7**.

Obs: As demais frações, após serem analisadas por CCDC, apresentaram uma mistura complexa de algumas das substâncias isoladas e com outras substâncias contaminantes. Estas frações foram então reservadas para a eventual necessidade de reisolamento das substâncias isoladas.

Esquema-6: Estudo do extrato diclorometânico dos galhos de *Xylopiá brasiliensis*.



Esquema-7: Estudo do extrato diclorometânico das folhas de *Xylopia brasiliensis*.



### 3.3. Reações

#### 3.3.1. Acetilação :

As reações de acetilação foram feitas utilizando-se 1,0 mL de anidrido acético e 1,0 mL de piridina para cada 10,0 mg de material. A mistura reacional foi mantida em repouso durante 24 horas. A seguir adicionou-se água destilada gelada e extraiu-se com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com ácido clorídrico 10%, até o desaparecimento do cheiro de piridina, lavou-se com água destilada, secou-se com sulfato de sódio anidro e concentrou-se em evaporador rotativo, sob vácuo.

#### 3.3.2. Metilação:

Em balão de destilação de 500 mL equipado com termômetro, condensador de tubo reto e manta de aquecimento, adicionou-se uma solução de KOH (5,0 g) em água (7,0 mL) e etanol (25,0 mL) a uma solução de N-metil-N-nitroso-*p*-tolueno-sulfonamida (Diazald) (21,5 g) em éter etílico (240,0 mL). A seguir, essa mistura foi aquecida entre 60-65 °C e a solução destilada, contendo cerca de 3,0 g de diazometano, foi coletada em frasco sob banho de gelo.

As substâncias a serem metiladas foram tratadas com excesso de diazometano e deixadas em repouso por 24 horas. Após a evaporação total do solvente estas foram comparadas com a substância original por CCDC e analisadas por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

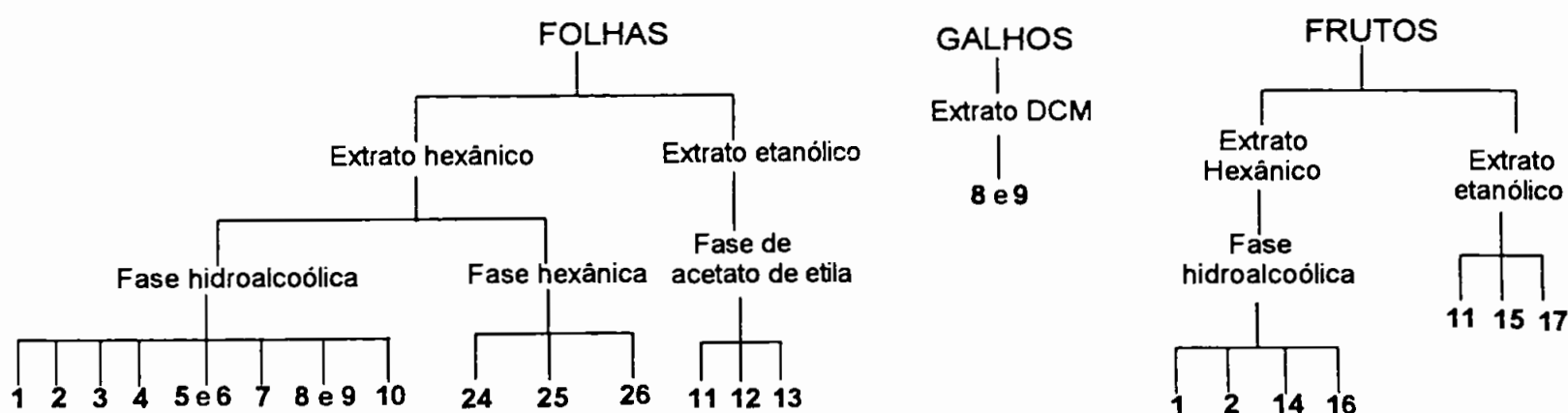
## 4. Determinação estrutural das substâncias isoladas.

### 4.1. Introdução

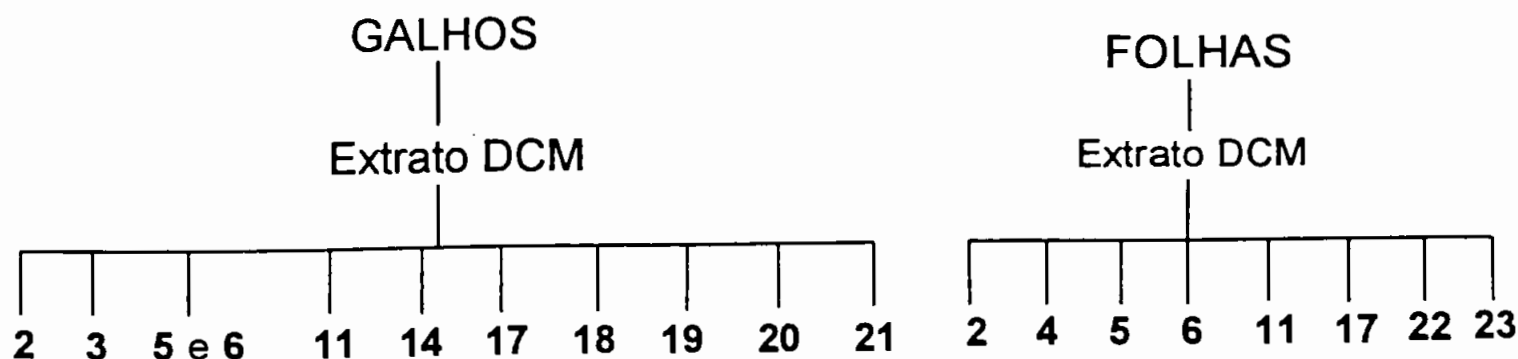
As substâncias das espécies de *Xylopi*a analisadas foram agrupadas de acordo com as classes de produtos naturais. Dentro destas classes, as substâncias foram descritas conforme o seu esqueleto de forma a facilitar a discussão dos dados espectrais usados na identificação das mesmas.

Os esquemas de obtenção abaixo mostram a espécie, parte da planta e o extrato do qual foram isoladas as substâncias, tornando possível acompanhar a determinação estrutural juntamente com o isolamento de cada substância.

### *Xylopi*a *emarginata*



### *Xylopi*a *brasiliensis*





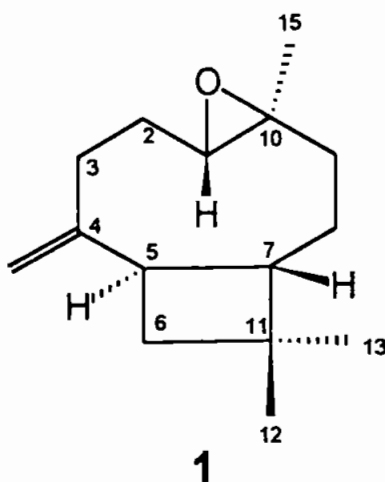
## 4.2. Sesquiterpenos.

Os sesquiterpenos foram inicialmente identificados por apresentarem quinze sinais em seu espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Algumas substâncias, por serem mais comuns, foram identificadas apenas pela análise de seu espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e/ou seu tempo de retenção em CG.

### 4.2.1. Identificação de 1.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.1) da substância **1** possui dois singletos em  $\delta$  4,97 e  $\delta$  4.86 os quais podem ser atribuídos a hidrogênios de ligação dupla exocíclica. Um duplo dubleto em  $\delta$  2,87 ( $J= 4,4$  Hz e 10,3 Hz) sugere a presença de um hidrogênio ligado a carbono de um grupo epóxido vizinho a um  $\text{CH}_2$ . Dois sinais em  $\delta$  0,99 (s) e  $\delta$  1,01 (s) são referentes a duas metilas ligadas a carbono quaternário. Um sinal em  $\delta$  1,20 (s) condiz com valor de metila ligada a carbono carbinólico, o qual também é quaternário. Com base na análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **1** e na comparação com os dados existentes na literatura [1], pode-se propor que a substância é o *trans*-1(10)-epóxi-4(15)-cariofileno.

A comparação de **1** com um padrão através de cromatografia em camada delgada e cromatografia a gás (Fig.2), confirmou essa proposta.



#### 4.2.2. Identificação de 3.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.3) de **3** exibe dois sinais em  $\delta$  0,92 (*d*;  $J= 6,8$  Hz) e  $\delta$  0,93 (*d*;  $J=6,8$  Hz). Esses sinais são característicos de metilas pertencentes a um grupo isopropila que acoplam com o hidrogênio metínico do mesmo grupo. Outro sinal em  $\delta$  1,21 (*s*) é referente a uma metila ligada a carbono carbinólico. Um sigleto largo em  $\delta$  5,48 e dois singletos em  $\delta$  4,64 e  $\delta$  4,69 são atribuídos aos prótons em carbonos  $\text{sp}^2$ . Esta última afirmação pode ser confirmada pela análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz, PND e DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.4 e Fig.5) a qual indicou quatro sinais referentes a carbonos olefínicos, onde  $\delta$  153,9 (C) e  $\delta$  106,5 ( $\text{CH}_2$ ) sugerem uma dupla exocíclica e  $\delta$  149,8 (C) com  $\delta$  121,3 (CH) uma ligação dupla trissubstituída. Os valores de  $\delta$  21,3 e  $\delta$  21,5 são os deslocamentos químicos que podem ser atribuídos a metilas de um grupo isopropila e,  $\delta$  37,4, ao CH que os sustenta. O sinal a  $\delta$  24,1 é referente à metila ligada a um carbono carbinólico e o sinal a  $\delta$  80,7 (C) confirma a presença do mesmo.

A comparação dos dados da literatura [2 e 3] (Tab.3) com os da substância **3** permitiram identificá-la como sendo o alismol.

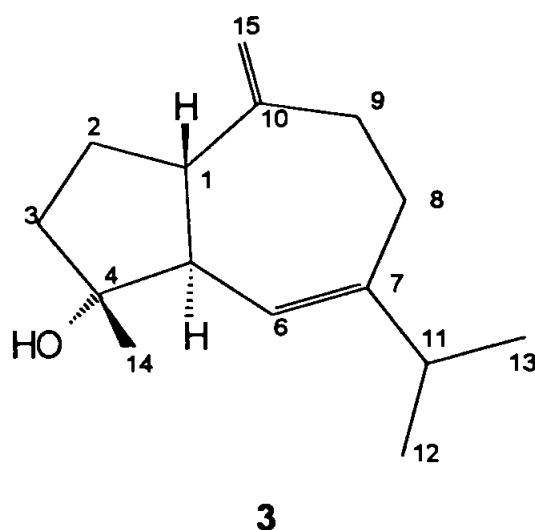


Tabela 3 : Comparação dos dados RMN de 3 com os dados da literatura.

C	Mult.	$\delta_c$ (lit) [2]*	$\delta_H$ (lit) [3]**	$\delta_c$ 3***	$\delta_H$ 3
1	CH	55,8	-	55,0	-
2	CH <sub>2</sub>	25,7	-	24,7	-
3	CH <sub>2</sub>	40,7	-	40,2	-
4	C	81,1	-	80,7	-
5	CH	48,9	-	47,3	-
6	CH	123,2	5,52 (s)	121,3	5,48 (s)
7	C	150,3	-	149,8	-
8	CH <sub>2</sub>	31,0	-	30,0	-
9	CH <sub>2</sub>	38,2	-	37,1	-
10	C	155,2	-	153,9	-
11	CH	38,7	-	37,4	-
12	CH <sub>3</sub>	21,7	0,98 (d; J=6,5 Hz)	21,3	0,92 (d; J=6,8 Hz)
13	CH <sub>3</sub>	22,0	0,98 (d; J=6,5 Hz)	21,5	0,93 (d; J=6,8 Hz)
14	CH <sub>2</sub>	24,1	1,24 (s)	24,1	1,21 (s)
15	CH <sub>3</sub>	107,0	4,75 (s) e 4,68 (s)	106,5	4,69 (s) e 4,64 (s)

\*CD<sub>3</sub>OD

\*\* piridina

\*\*\*CDCl<sub>3</sub>

### 4.2.3. Identificação de 14.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 6) da substância **14** apresenta um dubleto em  $\delta$  5,02 relativo a um hidrogênio que acopla com outro cujo sinal está em  $\delta$  4,74 (*d*) com  $J=1,0$  Hz. Estes sinais são compatíveis com hidrogênios metilênicos de ligação dupla exocíclica, o que é confirmado pelo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND e DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.7 e 8) ( $\text{C}=\text{CH}_2$   $\delta$  146,2 e  $\delta$  107,8, respectivamente).

O sinal em  $\delta$  3,72 (*t*;  $J=10,0$  Hz) é referente a um hidrogênio ligado a carbono carbinólico o qual apresenta acoplamento axial-axial com os dois CH vizinhos e o sinal  $\delta$  3,42 (*dd*;  $J=11,3$  Hz e  $J=4,7$  Hz) pode ser atribuído a um hidrogênio axial também ligado a um carbono carbinólico vizinho a um  $\text{CH}_2$ , os sinais desses carbonos aparecem, respectivamente, em  $\delta$  67,0 e  $\delta$  79,0 no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  confirmando a presença de dois oxigênios na molécula.

Dois dubletos, um em  $\delta$  0,87 ( $J= 7,0$  Hz) e o outro em  $\delta$  0,95 ( $J= 7,0$  Hz) sugerem a presença de um grupamento isopropila.

Com base nos dados de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de **14** e a comparação deles com os da literatura [4 e 5] (Tab.4) podemos propor que a substância **14** é o  $1\beta$ ,  $6\alpha$ -diidroxí-4(15)-eudesmeno.

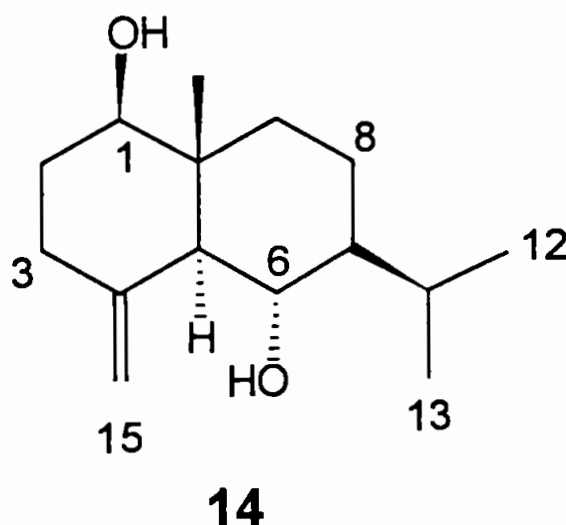


Tabela 4: comparação dos dados RMN de 14 com os dados da literatura.

C	mult	$\delta_H$ de 14*	$\delta_C$ de 14*	$\delta_C$ da lit. [4]*	$\delta_C$ da lit. [5]*
1	CH	3,42 (dd; J=11,3 Hz e 4,7 Hz)	79,0	3,42 (dd; J=11 Hz e 4,5 Hz)	79,1
2	CH <sub>2</sub>	—	31,9	-	31,9
3	CH <sub>2</sub>	—	35,1	-	35,2
4	C	—	146,2	-	146,2
5	CH	—	55,9	-	55,9
6	CH	3,72 (t; J=10,0 Hz)	67,0	3,71 (t; J=10,0 Hz)	67,0
7	CH	—	49,3	-	49,4
8	CH <sub>2</sub>	—	18,2	-	18,3
9	CH <sub>2</sub>	—	36,3	-	36,3
10	C	—	41,7	-	41,7
11	CH	—	26,0	-	26,1
12	CH <sub>3</sub>	0,87 (d; J=7,0 Hz)	21,1	0,87 (d; J= 7,0 Hz)	21,0
13	CH <sub>3</sub>	0,95 (d; J=7,0 Hz)	16,2	0,95 (d; J=7,0 Hz)	16,0
14	CH <sub>3</sub>	0,71 (s)	11,6	0,70 (s)	11,6
15	CH <sub>2</sub>	5,02 (d; J=1,0 Hz)	107,8	5,01 (d; J= 1,0 Hz)	107,8
		4,74 (d; J=1,0 Hz)		4,74 (d; J= 1,0 Hz)	

\*CDCl<sub>3</sub>

#### 4.2.4. Identificação de 16

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.9) da substância **16** mostra dois dubletos um em  $\delta$  3,67 ( $J=9,2$  Hz) e, o outro, em  $\delta$  3,54 ( $J=9,2$  Hz) relativos a hidrogênios metilênicos com acoplamento geminado e um duplo dubleto em  $\delta$  3,33 ( $J=11,0$  Hz e  $J=4,2$  Hz) referente a um hidrogênio metínico axial com acoplamento com hidrogênios em posição equatorial e axial, ambos ligados a carbonos carbinólicos. Os sinais em  $\delta$  0,91 (d,  $J=6,9$  Hz) e  $\delta$  0,85 (d,  $J=6,9$  Hz) sugerem a presença de um grupamento isopropila e o singlete em  $\delta$  1,00 é referente a um grupo metila ligado a carbono quaternário.

Todas as propostas acima podem ser confirmadas pelo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND e DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 10 e 11), onde aparecem os sinais em  $\delta$  80,5 (CH) e  $\delta$  80,3 ( $\text{CH}_2$ ) para os carbonos carbinólicos,  $\delta$  27,8 (CH),  $\delta$  20,7 ( $\text{CH}_3$ ) e  $\delta$  18,5 ( $\text{CH}_3$ ) para o grupamento isopropila e  $\delta$  12,8 ( $\text{CH}_3$ ) para a metila ligada a carbono quaternário. Os demais sinais de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  ( 5  $\text{CH}_2$   $\delta$  39,7;  $\delta$  33,2;  $\delta$  32,4;  $\delta$  28,0 e  $\delta$  22,2) (2 CH:  $\delta$  57,5 e  $\delta$  51,1) (2 C:  $\delta$  32,2 e  $\delta$  75,6 ) sugerem que a substância tem um esqueleto sesquiterpenoídico.

O espectro de massas obtido por impacto de elétrons (70 eV) (Fig. 12) apresenta um pico em 254 Daltons (10 %), o qual pode ser atribuído ao ion molecular, sugerindo uma fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Uma proposta para a fragmentação de **16** foi elaborada corroborando a estrutura sugerida (Esq.8).

A proposta da presença de um grupamento peróxido ligando C-1 a C-15 seria uma forma de esclarecer a causa da desproteção desses dois carbonos. Com base nesses dados, a estrutura abaixo pode ser proposta para **16**. Infelizmente, devido à pouca quantidade de amostra e à fácil decomposição desta, não foi possível a utilização de outras técnicas de análise, as quais seriam necessárias para a confirmação dessa proposta. Outro problema encontrado foi a falta de dados de estruturas semelhantes na literatura, uma vez que produtos naturais contendo um grupo endo-peróxido são raros.

Peróxidos são substâncias encontradas em plantas que apresentam atividades contra *Plasmódio falcipararum* (agente causador da malária) como, por

exemplo, a artemisinina isolada de *Artemisia annua* [6]. Seria interessante a tentativa de reisolamento de **16** para realização de ensaios biológicos buscando atividades biológicas semelhantes às de substâncias que possuem grupo endo-peróxido.

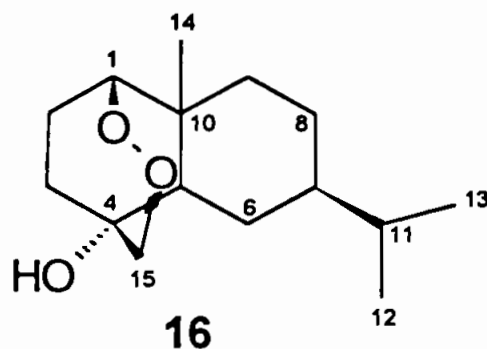
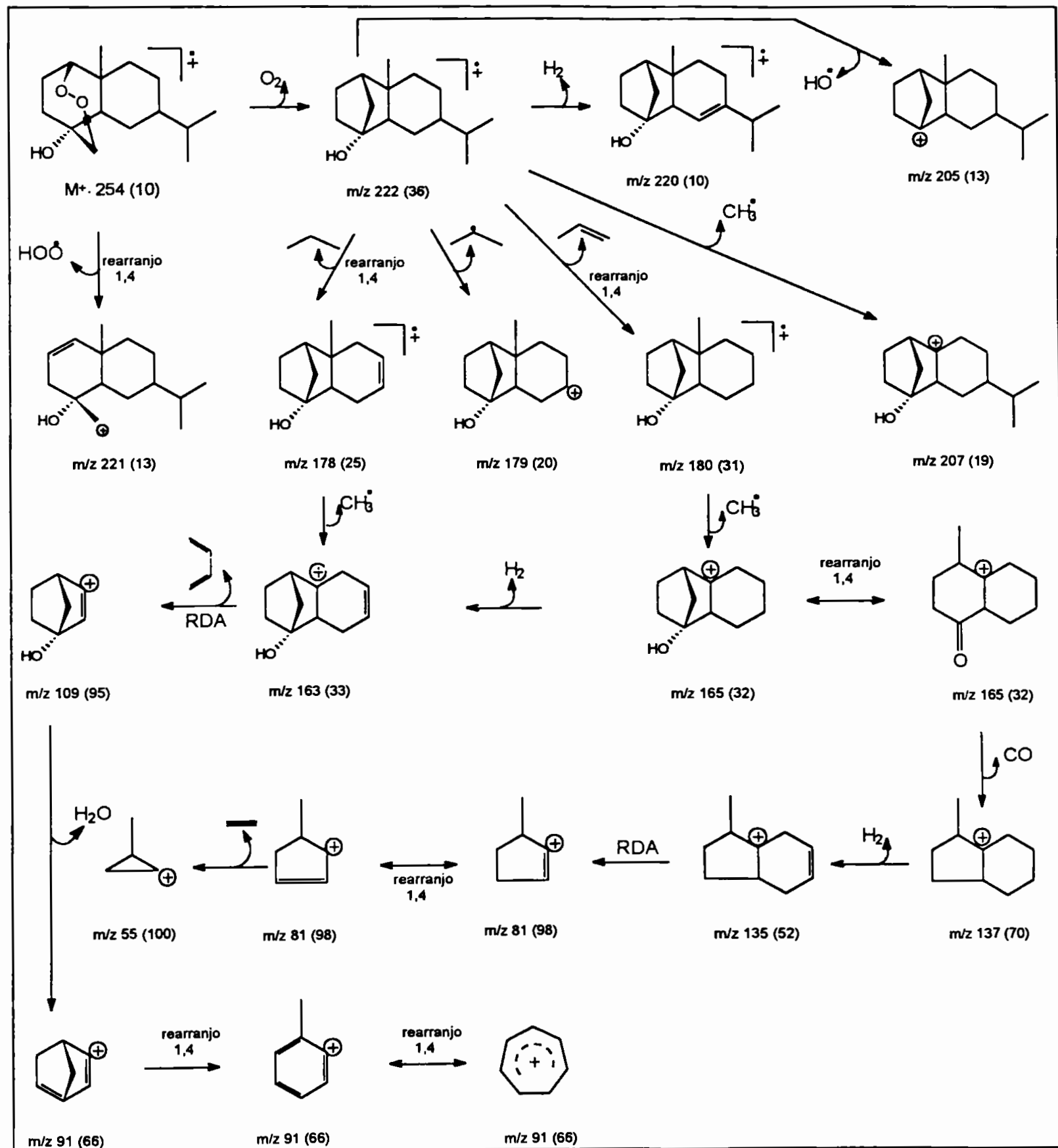


Tabela 5: dados de RMN de **16**.

C	Mult.	$\delta$ H de <b>16</b> *	$\delta$ C de <b>16</b> *
1	CH	3,33 (dd; $J= 4,2$ Hz e 11 Hz)	80,5
2	CH <sub>2</sub>	-	33,2
3	CH <sub>2</sub>	-	28,0
4	C	-	75,6
5	CH	-	57,5
6	CH <sub>2</sub>	-	28,0
7	CH	-	51,1
8	CH <sub>2</sub>	-	22,2
9	CH <sub>2</sub>	-	39,7
10	C	-	32,2
11	CH	-	27,8
12	CH <sub>3</sub>	0,86 (d; $J=6,9$ Hz)	18,5
13	CH <sub>3</sub>	0,92 (d; $J= 6,9$ Hz)	20,7
14	CH <sub>3</sub>	1,00 (s)	12,8
15	CH <sub>2</sub>	3,67 (d; $J=9,2$ Hz)	80,3
		3,54 (d; $J=9,2$ Hz)	

\* CDCl<sub>3</sub>

Esquema 8: Proposta de fragmentação para 16.





### 4.3. Aromadendranos e Aloaromadendranos

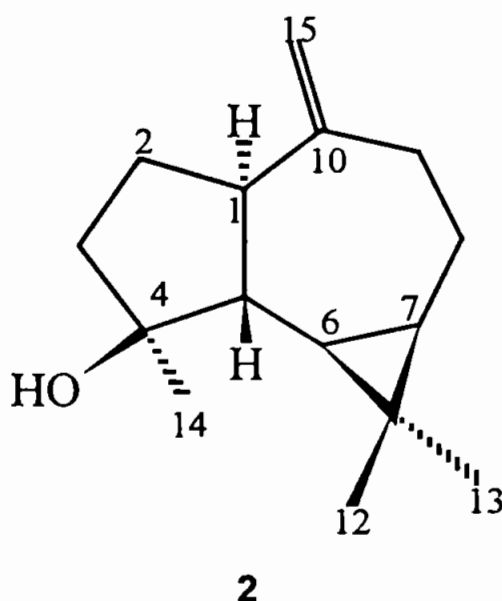
Os aromadendranos, pertencentes à classe dos sesquiterpenos, são substâncias cujo esqueleto molecular consiste em um anel ciclopropânico fundido a um esqueleto hidroazulênico. A diferença entre um aromadendrano e um aloaromadendrano está na junção do anéis ciclopentânico com o cicloheptânico: quando esta junção ocorre em *trans*, temos um aromadendrano e, quando ocorre em *cis* temos um aloaromadendrano.

A principal característica dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  destes sesquiterpenos aromadendrânicos são os sinais dos hidrogênios metínicos da junção do anel ciclopropânico com o anel cicloheptânico. Estes hidrogênios são bastante protegidos em relação aos demais hidrogênios da molécula por causa da tensão do anel. Na maioria das vezes, é fácil identificar quando a substância pertence ao grupo dos aromadendrano pelo seu espectro de RMN de  $^1\text{H}$  possuir sinais entre  $\delta$  0,0 e  $\delta$  0,6, diferentemente de outros sesquiterpenos, onde o espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  são mais elucidativos.

#### 4.3.1. Identificação de 2.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 13) da substância 2 mostra dois singletos largos em  $\delta$  4,59 e  $\delta$  4,61 referentes a hidrogênios metilênicos de uma ligação dupla exocíclica. O sinal em  $\delta$  1,20 (s) sugere um grupo metila ligado a um carbono carbinólico quaternário e os dois singletos em  $\delta$  0,98 e  $\delta$  0,96 também são referentes a metilas ligadas a carbonos não hidrogenados. O duplo dubleto em  $\delta$  0,39 ( $J=9,4$  Hz e  $11,1$  Hz) e o multiplete em  $\delta$  0,62 a  $\delta$  0,69 são sinais que indicam a existência de um anel ciclopropânico na substância. Um duplo dubleto em  $\delta$  2,34 é atribuído ao hidrogênio vizinho à ligação dupla.

A comparação dos dados obtidos com os da literatura [7] permitiu identificar a substância **2** como sendo o espatulenol.

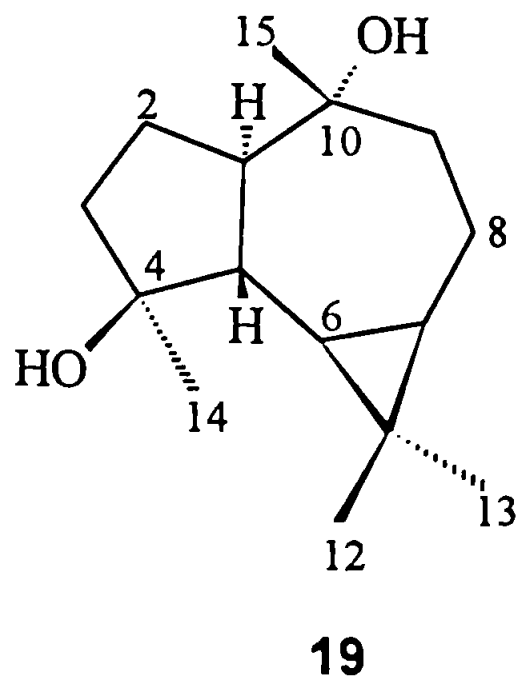


#### 4.3.2. Identificação de 19.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 14) da substância **19** apresentou um duplo dubleto em  $\delta$  0,42 e um multiplete em  $\delta$  0,62. Estes sinais, por apresentarem uma grande proteção, podem ser atribuídos a hidrogênios de um ciclopropano. Este espectro também contém três sinais referentes a metilas, em  $\delta$  1,03 ((s), 2 x  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1,17 (s), e  $\delta$  1,25 (s).

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 15 e 16) observamos um sinal referente a um carbono quaternário em  $\delta$  19,5 o que confirma a proposta de um ciclopropano na molécula. Os dois sinais em  $\delta$  80,4 e  $\delta$  75,1 podem ser atribuídos a carbonos quaternários carbinólicos e indicam a presença de duas hidroxilas, uma vez que não há nenhum sinal de outro sinal de carbono que sustente um oxigênio (metoxila e/ou acetila). Quatro sinais em  $\delta$  28,6,  $\delta$  24,4,  $\delta$  20,2 e  $\delta$  16,4 são atribuídos às metilas observadas no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

A análise desses dados e a comparação dos mesmos com os dados da literatura [7] (Tab. 6), permitiu propor que **19** é o sesquiterpeno  $4\beta$ ,  $10\alpha$ -aromadendranodiol.



**Tabela 6:** Comparação dos dados de RMN de **19** com os da literatura.

C	$\delta_H$ de <b>19</b>	$\delta_C$ de <b>19</b>	$\delta_H$ de Lit. [7]	$\delta_C$ de Lit.[7]
1	-	56,3	-	56,6
2	-	23,7	-	23,9
3	-	41,1	-	41,3
4	-	80,4	-	80,4
5	-	48,3	-	48,5
6	0,42 ( <i>dd</i> , $J=10,7$ Hz e 9,6 Hz)	28,2	0,42 ( <i>dd</i> , $J=11,0$ Hz e 9,5 Hz)	28,5
7	0,64 ( <i>m</i> )	26,5	0,64 ( <i>ddd</i> , $J= 11,0$ Hz; 9,3 Hz e 6,9 Hz)	26,7
8	-	20,1	-	20,2
9	-	44,3	-	44,6
10	-	75,1	-	75,0
11	-	19,5	-	19,6
12	1,03 ( <i>s</i> )	28,6	1,04 ( <i>s</i> )	28,7
13	1,03 ( <i>s</i> )	16,4	1,04 ( <i>s</i> )	16,4
14	1,25 ( <i>s</i> )	24,4	1,25 ( <i>s</i> )	24,6
15	1,17 ( <i>s</i> )	20,5	1,17 ( <i>d</i> ), $J=0,9$ Hz)	20,4

### 4.3.3. Identificação de **20**.

Observamos no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.17) da substância **20** um multipeto em 0,65-0,71 com integração para dois hidrogênios, os quais podem ser atribuídos a hidrogênios de um ciclopropano. Os singletos em  $\delta$  1,23,  $\delta$  1,09,  $\delta$  1,05 e  $\delta$  0,95 são referentes a quatro metilas por possuírem integração para três hidrogênios cada.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 18 e 19) observamos os deslocamentos químicos de quinze carbonos, sendo três de carbonos quaternários ( $\delta$  80,3,  $\delta$  75,5 e  $\delta$  19,0), quatro de carbonos metínicos ( $\delta$  54,7,  $\delta$  47,5,  $\delta$  26,1 e  $\delta$  24,9), quatro de carbonos metilênicos ( $\delta$  44,1,  $\delta$  40,2,  $\delta$  23,7 e  $\delta$  20,3) e quatro de carbonos metílicos ( $\delta$  28,8,  $\delta$  25,6,  $\delta$  19,7 e  $\delta$  16,4). Pelo número de sinais apresentados no espectro e a comparação de seus valores com os da literatura [8] (Tab. 7) identificamos **20** como sendo o sesquiterpeno  $4\alpha$ ,  $10\alpha$ -aromadendranodiol.

O sinal em 2,16  $\delta$  (*td*,  $J=10,7$  Hz e 4,9 Hz) presente no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ajuda a propor a estereoquímica de **20**, pois este sinal é atribuído a H-1 que sofre desproteção em decorrência da hidroxila em C-4 estar em posição  $\alpha$ .

Com base na análise do espectro de HMQC podemos propor que a junção do anel ciclopentânico com o cicloheptânico é *trans*, uma vez que o H-5 aparece como um tripleto com um  $J=10,2$  Hz pelo acoplamento axial com os hidrogênios H-1 e H-6. Da mesma forma propomos que a junção do ciclopropano com o cicloheptano é *cis*, pois observando que H-6 aparece como um duplo dubleto pelo acoplamento pseudoaxial e pseudoequatorial com os hidrogênios H-5 e H-7, respectivamente.

A análise dos espectros de HMQC e HMBC (Fig. 20 e 21) (Tab. 8) foi conclusiva para a atribuição de todos os valores de deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos de **20**.

Apesar de não possuir o pico do íon molecular, o espectro de CG-EM obtido por impacto de elétrons (70 eV) (Fig. 22) complementa e confirma a estrutura proposta. Nele, observamos os picos  $m/z$  223;  $m/z$  220;  $m/z$  205;  $m/z$  202, entre outros, que são atribuídos a fragmentos de **20**. Uma proposta para estes fragmentos foi feita com base na estabilidade dos íons formados (Esq.9).

Tabela 7 : comparação dos dados de RMN de **20** com os dados da literatura.

C	$\delta_H$ de <b>20</b>	$\delta_C$ de <b>20</b>	$\delta_C$ de Lit.[8]
1	2,16 ( <i>td</i> , $J=10,7$ Hz e 4,9 Hz)	54,4	54,5
2	-	23,6	23,7
3	-	40,2	40,3
4	-	80,3	80,1
5	-	47,5	47,5
6	0,67 ( <i>dd</i> )	25,2	25,0
7	0,71 ( <i>m</i> )	26,1	26,2
8	-	20,3	20,3
9	-	44,1	44,2
10	-	75,6	75,3
11	-	18,9	18,9
12	1,05 ( <i>s</i> )	28,8	28,8
13	0,95 ( <i>s</i> )	16,4	16,4
14	1,23 ( <i>s</i> )	25,5	25,6
15	1,09 ( <i>s</i> )	19,6	19,7

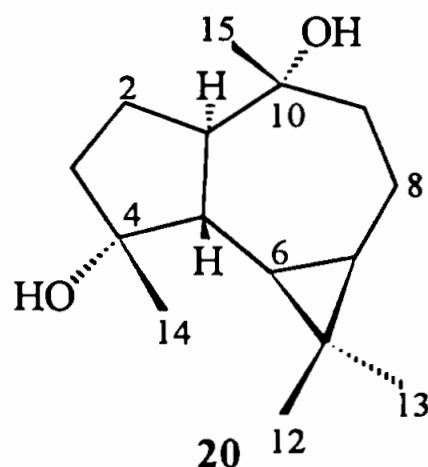
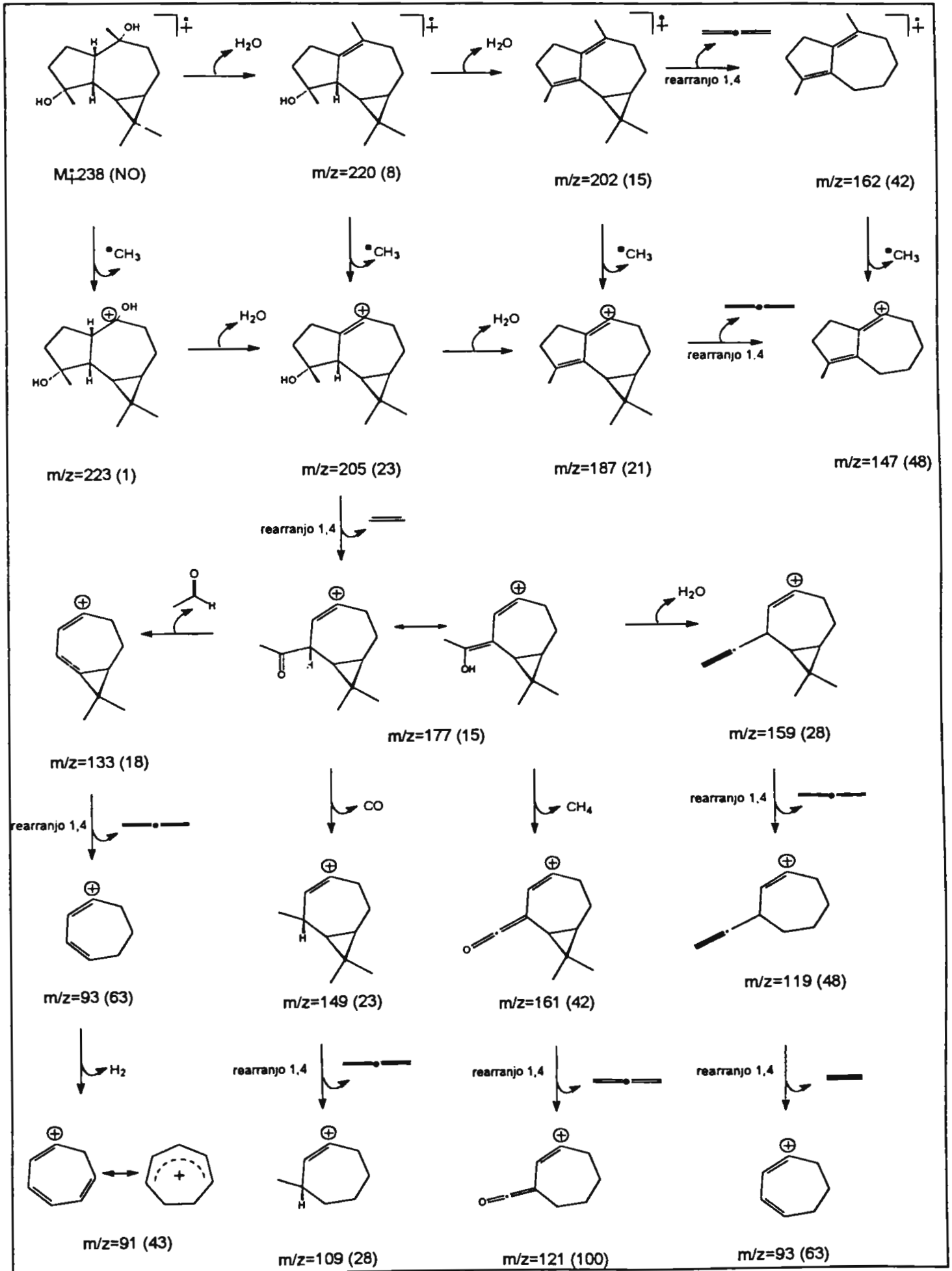


Tabela 8: Dados de HMQC e HMBC de 20.

C	$\delta_c$	$\delta_H (J_1)$	C & H ( $J_{2,3}$ )
1	54,4	2,16 ( <i>td</i> , $J=10,7$ Hz e 4,9 Hz)	H-9; H-5 e H-15
2	23,6	1,69 ( <i>m</i> ) e 1,93 ( <i>m</i> )	H-1
3	40,2	1,50 ( <i>dd</i> ) e 1,72 ( <i>m</i> )	H-14
4	80,3	-	H-3; H-5; H-6 e H-14
5	47,5	0,97 ( <i>t</i> , $J=10,2$ Hz)	H-1; H-3 e H-14
6	25,2	0,67 ( <i>dd</i> )	H-1; H-8
7	26,1	0,71 ( <i>m</i> )	H-6; H-8 e H-9
8	20,3	0,88 ( <i>dd</i> ) e 1,83 ( <i>m</i> )	H-9
9	44,1	1,55 ( <i>t</i> ) e 1,73 ( <i>m</i> )	H-8 e H-15
10	75,6	-	H-1; H-5; H-8; H-9 e H-15
11	18,9	-	H-5; H-6; H-12 e H-13
12	28,8	1,05 ( <i>s</i> )	H-6; H-7 e H-13
13	16,4	0,97 ( <i>s</i> )	H-12
14	25,5	1,23 ( <i>s</i> )	H-3
15	19,6	1,09 ( <i>s</i> )	H-1 e H-9

Esquema 9: Proposta de fragmentação para 20.



#### 4.3.4. Identificação de 21.

A substância **21** foi isolada em mistura com **20**, porém foi possível identificá-la como o sesquiterpeno  $4\alpha, 10\beta$ -aloomadendrano com base nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  da mistura, uma vez que a substância **20** foi isolada separadamente. Através da subtração dos sinais de **20** do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da mistura podemos obter os sinais referentes a **21**.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 23) observamos um tripleto em  $\delta$  0,01 ( $J=4,7$  Hz) referente ao hidrogênio H-6 do ciclopropano. Este hidrogênio apresenta-se bastante protegido por ser um hidrogênio de um ciclopropano de um aloomadendrano. O mesmo espectro apresenta um multiplete em  $\delta$  0,64, o qual é atribuído ao H-7 também do ciclopropano, e os singletos em  $\delta$  1,03,  $\delta$  1,04,  $\delta$  1,20 e  $\delta$  1,34 referentes as metilas existentes na substância.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 24) da mistura mostrou os sinais de  $\delta_c$  característicos das substâncias **20** e **21**. Estes sinais após serem separados, foram comparados aos da literatura [8] (Tab. 9), confirmando realmente que as substâncias **20** e **21** estavam na mistura.

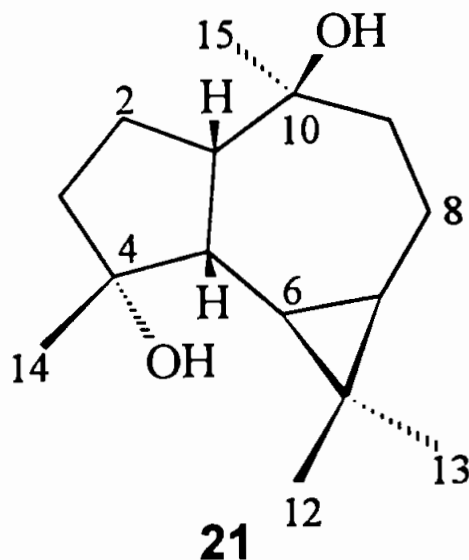




Tabela 9: Comparação dos dados de RMN de **21** com os dados da literatura.

C	$\delta_H$ de <b>21</b>	$\delta_C$ de <b>21</b> *	$\delta_H$ de Lit. [8]	$\delta_C$ de Lit.[8]*
1	2,49 (m)	53,8	2,47 (m)	54,0
2	-	25,1	-	25,1
3	-	37,3	-	37,4
4	-	82,2	-	82,1
5	-	47,6	-	47,8
6	0,01 ((t), J=4,7 Hz)	25,2	0,00 ((t), J=9,7 Hz)	25,3
7	0,64 (m)	28,5	0,62 (ddd, J= 9,7 Hz; 11,6 Hz e 5,8 Hz)	28,8
8	-	18,7	-	18,7
9	-	37,9	-	37,9
10	-	74,5	-	74,3
11	-	18,6	-	18,6
12	1,03 (s)	28,5	1,02 (s)	28,5
13	1,04 (s)	16,2	1,03 (s)	16,4
14	1,34 (s)	25,5	1,33 (s)	25,6
15	1,20 (s)	32,1	1,19 (s)	32,2

\*CDCl<sub>3</sub>

#### 4.3.5. Identificação de **23**

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Fig. 25) da substância **23** apresentou um duplo dubleto em  $\delta$  0,41 ( $J=10,8$  Hz e 9,6 Hz) e um multiplete em  $\delta$  0,65, sinais estes característicos de hidrogênios de um ciclopropano. Dois singletos em  $\delta$  1,03 ( $2\times\text{CH}_3$ ) e  $\delta$  1,25 podem ser atribuídos a metilas ligadas a carbonos quaternários. Dois dubletos, um em  $\delta$  3,66 ( $J=11,3$  Hz) e o outro em  $\delta$  3,73 ( $J=11,3$  Hz) são relativos a hidrogênios metilênicos que estão ligados a carbono carbinólico.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Fig. 26 e 27) apresentou um sinal referente a um carbono quaternário em  $\delta$  19,9 e dois sinais de carbonos metínicos em  $\delta$  26,3 e  $\delta$  29,2 que confirmam a proposta de um ciclopropano. A existência de sinais em  $\delta$  80,5 e  $\delta$  75,8 de carbonos quaternários carbinólicos e o sinal a  $\delta$  62,1 referente a um carbono metilênico carbinólico, indicam a presença de três hidroxilas, uma vez que não há nenhum sinal que possa ser atribuído a uma metoxila e sim os sinais em  $\delta$  28,6;  $\delta$  24,5 e  $\delta$  16,4 referentes às metilas observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

A análise dos deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de **23** e a comparação destes dados com os dados da substância **20** e da ref. A [8] (Tab. 10) permitiram propor que **23** é o sesquiterpeno de esqueleto aromadendrânico, 4 $\alpha$ , 10 $\alpha$ , 15-aromadendranotriol.

O posicionamento da hidroxila no carbono 15 pode ser justificada pela ausência de deslocamentos de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  característicos desta metila e pela proteção exercida no C-9 pelo efeito  $\gamma$  do oxigênio.

Buscando comprovar a proposta feita acima, preparamos o derivado acetilado de **23**. A análise dos dados de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 30) e RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 31 e 32) de **23-Ac** corrobora a da posição da hidroxila primária no carbono 15, pois mostra uma pequena proteção no carbono 10, o qual passou de  $\delta$  75,8 para  $\delta$  75,0.

Como na substância **20**, a análise do espectro de HMQC da substância **23** permitiu concluir que a junção do anel ciclopentano com o cicloheptano é *trans*, pois o H-5 aparece também como um tripleto ( $J=10,7$  Hz) pelo acoplamento pseudoaxial com os hidrogênios H-1 e H-6. O hidrogênio H-6 aparece como um duplo dubleto sugerindo que a junção do ciclopropano com o cicloheptano é *cis* e este acopla em pseudoaxial e pseudoequatorial com os hidrogênios H-5 e H-7, respectivamente.

A atribuição da estereoquímica do carbono 10 foi baseada na comparação do valor do carbono metilênico carbinólico de **23** com outros valores da literatura. Observando os valores das metilas C-15 na substância **20** e na ref. A [8], concluímos que estas metilas, quando estão na posição  $\beta$ , aparecem em menores frequências.

A estereoquímica do carbono 4 foi proposta pela presença do sinal em  $\delta$  2,01 referente ao hidrogênio 1 que sofre uma desproteção devido a hidroxila em C-4 estar na posição  $\beta$ .

A análise dos espectros de HMQC e HMBC (Fig. 28, 29, 33 e 34) de **23** e **23-Ac** foi conclusiva para a atribuição de todos os valores de deslocamento químicos dos hidrogênios e dos carbonos (Tab. 11 e 12).

O espectro de massas obtido por elétron spray (Fig. 35) mostra os picos  $(M+1)$ : 255,  $(M+1)-18$ : 237 e  $(M+1)-2 \times 18$ : 219, o que nos permite confirmar a massa molecular de **23**.

Essa substância ainda não foi descrita na literatura até o momento.

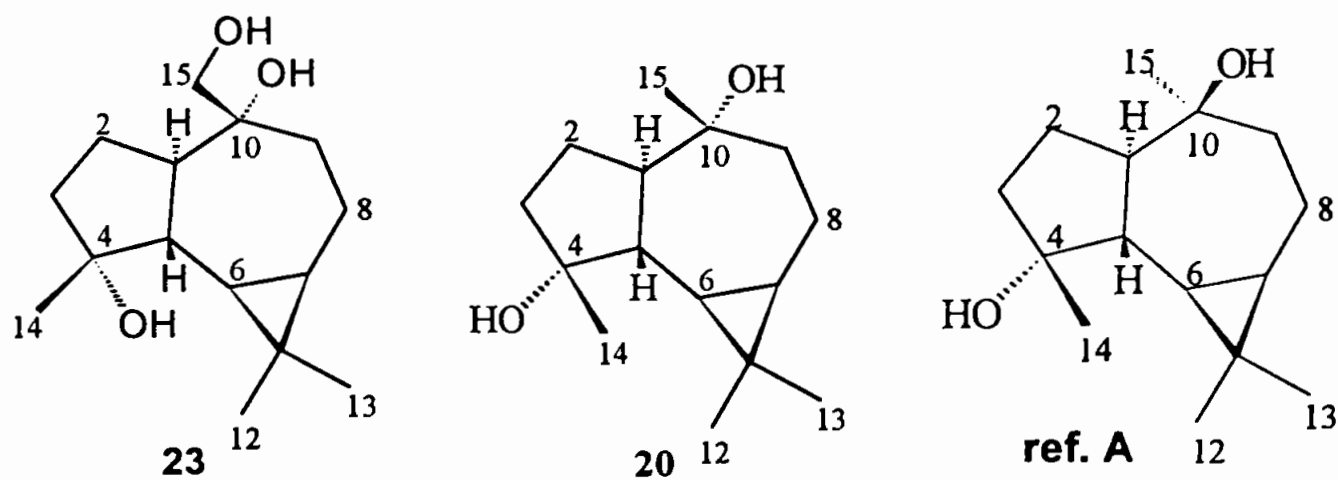


Tabela 10: Comparação dos dados de RMN de **23** com os dados da literatura.

C	$\delta_c$ de <b>23</b>	$\delta_H$ de <b>23</b>	$\delta_c$ da <b>20</b>	$\delta_c$ da ref. A [8]
1	55,4	-	54,4	52,5
2	23,9	-	23,6	23,7
3	41,2	-	40,2	39,6
4	80,5	-	80,3	80,5
5	47,1	-	47,5	45,8
6	29,2	0,41 <i>dd</i> ( $J=10,8$ Hz e $J=9,6$ Hz)	25,2	24,9
7	26,3	0,65 ( <i>m</i> )	26,1	27,0
8	19,7	-	20,3	19,1
9	37,9	-	44,1	42,4
10	75,8	-	75,6	72,9
11	19,9	-	18,9	20,1
12	28,6	1,03 ( <i>s</i> )	28,8	29,0
13	16,4	1,03 ( <i>s</i> )	16,4	16,4
14	24,5	1,23 ( <i>s</i> )	25,5	25,8
15	62,1	3,66 ( <i>d</i> ; $J=11,3$ Hz)	19,6	31,2
		3,73 ( <i>d</i> ; $J=11,3$ Hz)		

Tabela 11 : Dados de HMQC e HMBC de 23.

C	$\delta_C$	$\delta_H (J_1)$	C & H ( $J_{2,3}$ )
1	55,4	2,07(t)	H-2; H-5; H-9 e H-15
2	23,9	1,65 (m) e 1,79 (m)	H-1 e H-3
3	41,2	1,52 (m) e 1,65 (m)	H-2 e H-14
4	80,5	-	H-3; H-5; H-6 e H-14
5	47,1	1,22 (t; $J=10,7$ Hz)	H-1; H-3 e H-14
6	29,2	0,41 dd ( $J=10,8$ Hz e $J=9,6$ Hz)	H-1; H-5 e H-8
7	26,3	0,65 (m)	H-6; H-8; H-9; H-12 e H-13
8	19,7	0,90 (m) e 1,72 (m)	H-5; H-9 e H-15
9	37,9	1,3 (t) e 2,05 (m)	H-1; H-8 e H-15
10	75,8	-	H-1; H-5; H-8; H-9 e H-15
11	19,9	-	H-6; H-12 e H-13
12	28,6	1,02 (s)	H-6; H-7 e H-13
13	16,4	1,02 (s)	H-8 e H-12
14	24,5	1,25 (s)	H-5
15	62,1	3,66 (d; $J=11,3$ Hz) 3,73 (d; $J=11,3$ Hz)	H-9 e H-1

Tabela 12: Dados de HMQC e HMBC de 23-Ac

C	$\delta_C$	$\delta_H (J_1)$	C & H ( $J_{2,3}$ )
1	55,0	2,01 (t)	H-9 e H-5
2	23,7	1,22 e 1,55	
3	41,2	1,55 e 1,62	
4	80,2	-	H-6; H-14 e H-3
5	47,4	1,25 (t)	H-14
6	28,7	0,43 (dd; $J=10,8$ Hz e 9,5 Hz)	H-8
7	26,5	0,65 (m)	
8	19,6	0,90 e 1,75	
9	38,3	1,40 e 1,95	
10	75,0	-	H-9
11	20,0	-	
12	28,6	1,02 (s)	H-6 e H-7
13	16,4	1,02 (s)	H-8 e H-12
14	24,5	1,20 (s)	
15	64,8	4,22 (d; $J=11,8$ Hz) 4,29 (d; $J=11,7$ Hz)	H-9
C=O	171,3	-	H-15 e COCH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	21,0	2,15	H-15

#### 4.4. Diterpenos caurânicos.

Os cauranos são diterpenos tetracíclicos formado por três anéis de seis membros e um anel de cinco fundidos. Em muitos casos estes diterpenos apresentam uma ligação dupla exocíclica nos carbonos 16 e 17 ou a presença de um grupo oxigenado no carbono 16. Isto faz com que o hidrogênio metínico do carbono 13, o qual está posicionado na junção do anel de cinco com o anel de seis e vizinho ao carbono 16, apareça como um tripleto entre  $\delta_H$  2,0 e  $\delta$  3,0 com constante de acoplamento de cerca de 5,0 Hz. A presença deste tripleto, no espectro de RMN de  $^1H$  pode ser considerada como uma característica na identificação de um diterpeno caurano.

##### 4.4.1. Identificação de 4.

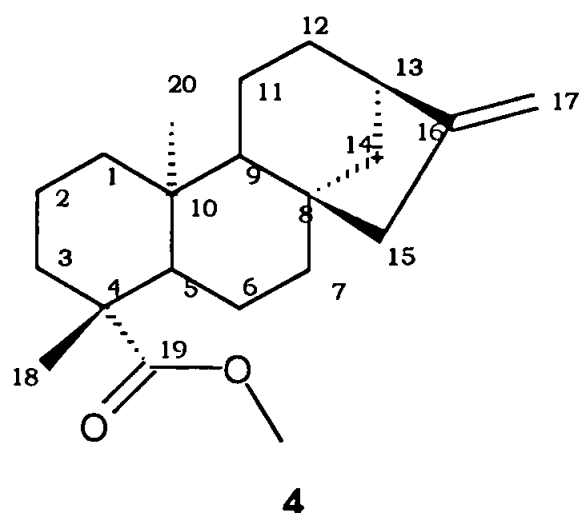
O espectro de RMN de  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ) (Fig. 36) da substância **4** apresentou sinais em  $\delta$  0,76 (3H, s) e  $\delta$  1,10 (3H, s), ambos de grupamentos metílicos em carbonos quaternários. Dois singletos em  $\delta$  4,72 e  $\delta$  4,66 são correspondentes aos hidrogênios de uma ligação dupla exocíclica, e um singlete largo em  $\delta$  2,56 é referente ao hidrogênio ligado ao carbono vizinho a ligação dupla. Além disso, o espectro mostra um sinal em  $\delta$  3,56 (3H, s) atribuído aos hidrogênios de um grupo metoxílico, introduzido por uma reação de metilação, em um grupamento carboxílico existente na molécula.

O espectro de RMN de  $^{13}C$  (50,3 MHz, PND e DEPT 135°,  $CDCl_3$ ) (Fig. 37 e 38) mostra um sinal em  $\delta$  178,1 de um carbono quaternário e o sinal em  $\delta$  57,0 de um carbono metoxílico, confirmando haver um grupo éster na substância, proveniente da metilação do ácido. Analisando os demais dados dos deslocamentos químicos do espectro de RMN de  $^{13}C$  indicamos para **4** a estrutura do éster metílico do ácido caur-16-eno-19-óico, que foi comprovada por comparação com os valores da literatura [9] (Tab. 13).  $[\alpha]_D^{25} -144^0$  ( $CHCl_3$ , c 0.7).

Tabela 13: comparação dos dados de RMN de  $C^{13}$  de **4** com os dados da literatura.

C	Mult.	$\delta_c$ da ref. [9]	$\delta_c$ de <b>4</b>
1	CH <sub>2</sub>	40,9	40,7
2	CH <sub>2</sub>	19,2	19,1
3	CH <sub>2</sub>	38,0	38,0
4	C	44,0	43,8
5	CH	57,3	57,0
6	CH <sub>2</sub>	22,0	21,9
7	CH <sub>2</sub>	41,5	41,3
8	C	44,4	44,2
9	CH	55,4	55,1
10	CH	39,8	39,4
11	CH <sub>2</sub>	18,5	18,4
12	CH <sub>2</sub>	33,2	33,1
13	CH	44,0	43,8
14	CH <sub>2</sub>	39,8	39,6
15	CH <sub>2</sub>	49,0	48,9
16	C	156,0	155,9
17	CH <sub>2</sub>	103,3	102,9
18	CH <sub>3</sub>	29,0	28,7
19	CO <sub>2</sub> H	185,4	178,1
20	CH <sub>3</sub>	15,7	15,4
21	OMe	-	51,1





#### 4.4.2. Identificação de 7.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 39) da substância 7 mostra dois singletos em  $\delta$  0,99 e  $\delta$  1,23 sugerindo a presença de duas metilas ligadas a carbono quaternário. Esta proposta pode ser confirmada com o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz, PND e DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig.40 e 41), onde os valores de  $\delta$  15,5 e  $\delta$  28,9 são referentes a metila axial e metila equatorial, respectivamente, dos carbonos 20 e 18 do ácido caurenóico

Os sinais em  $\delta$  5,92 e  $\delta$  5,24 podem ser atribuídos a hidrogênios de uma ligação dupla exocíclica conjugada a uma carbonila o que proporciona um valores de deslocamentos químicos de maior frequência, fato que também ocorre com o sinal de H-13 que aparece em  $\delta$  3,02.

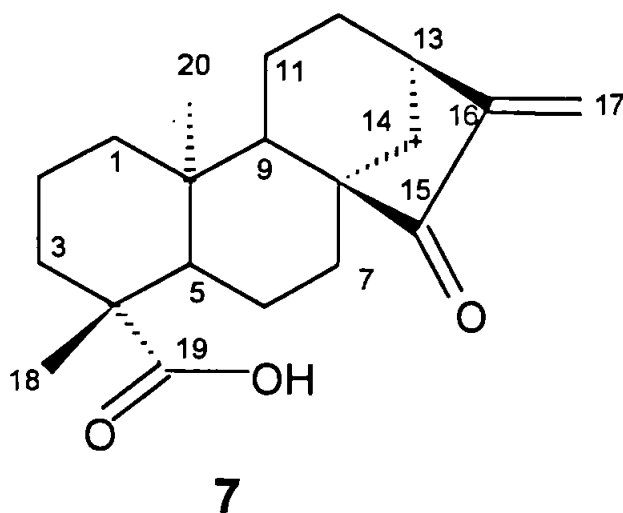
A existência de um sinal em  $\delta$  183,0 no RMN de  $^{13}\text{C}$  sugere a presença de um grupo carboxílico. Um outro sinal no espectro de carbono em  $\delta$  210,8 é referente a uma carbonila cetônica, a qual está localizada no C-15 conjugada com a dupla exocíclica. Isto é sugerido pela observação do valor de deslocamento químico do carbonos C-16, que aparece mais protegido ( $\delta$  149,5), e C-17 que aparece mais desprotegido ( $\delta$  114,5), que o normalmente relatado na literatura, no caso de ligações duplas exocíclica em cauranos.

Através de comparação entre os valores de  $^{13}\text{C}$  da substância **7** e os dados da ref. [10] (Tab. 14), concluímos que **7** é o ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico.

Tabela 14: comparação dos dados de RMN de **7** com os da literatura.

C	Mult.	Ref [10]*	<b>7</b> *
1	CH <sub>2</sub>	39,9	39,8
2	CH <sub>2</sub>	18,8	18,8
3	CH <sub>2</sub>	36,8	37,6
4	C	43,7	43,6
5	CH	56,0	56,0
6	CH <sub>2</sub>	20,0	20,0
7	CH <sub>2</sub>	32,6	33,6
8	C	52,5	52,5
9	CH	51,6	51,5
10	CH	40,3	40,2
11	CH <sub>2</sub>	18,4	18,4
12	CH <sub>2</sub>	33,6	32,1
13	CH	38,1	38,1
14	CH <sub>2</sub>	36,5	36,5
15	C=O	210,7	210,8
16	C	149,5	149,5
17	CH <sub>2</sub>	114,5	114,5
18	CH <sub>3</sub>	28,9	28,9
19	CO <sub>2</sub> H	184,4	183,0
20	CH <sub>3</sub>	15,6	15,5

\*CDCl<sub>3</sub>

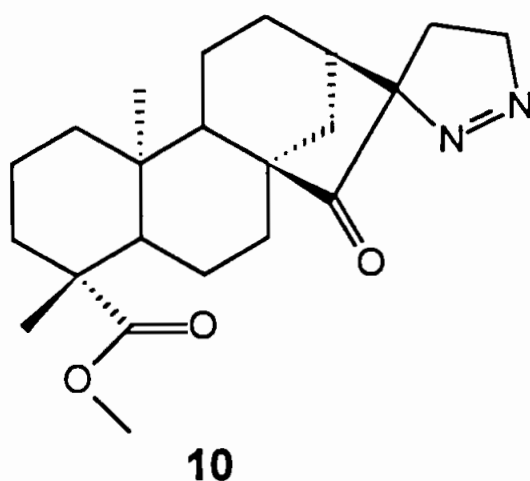


#### 4.4.3. Identificação de 10.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 42) da substância **10** apresenta sinais referentes a duas metilas em  $\delta$  0,89 e  $\delta$  1,13 e um singlete em  $\delta$  3,61 sugerindo a presença de uma metoxila. A semelhança do espectro RMN de  $^1\text{H}$  de **10** com o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7**, sugere que **10** seja um diterpeno do tipo caurânico similar a **7**, diferindo na região, entre  $\delta$  4-6 onde não apresenta os sinais referentes à ligação dupla exocíclica. Porém, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  apresenta um multiplete em  $\delta$  4,60, que pode ser relativo a hidrogênios ligados a carbono ligado a átomo eletronegativo, o que torna este hidrogênios desprotegidos, pois apresentam um valor de deslocamento químico bastante alto.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 43 e 44) confirma analogia entre as duas substâncias, pois os deslocamentos químicos dos carbonos são bastante semelhantes, com exceção dos sinais dos carbonos da dupla que não são observados e o aparecimento de um sinal de carbono adicional, o qual é relativo a um carbono metilênico em  $\delta$  77,9 que é atribuído ao carbono ligado a um átomo eletronegativo, confirmando assim o que foi observado no espectro de hidrogênio.

Tendo como hipótese a adição de diazometano à ligação dupla exocíclica existente em **7**, já que a fração de onde foram isolados **7** e **10** foi submetida a metilação com excesso deste reagente, buscando a formação do ester metílico de **7**. A formação desse derivado diidropirazolínico, foi descrita anteriormente na literatura [11]. Por comparação dos nossos dados com os dados da literatura chegamos à proposta da estrutural **10** formada através do mecanismo abaixo (Tab. 15).



Proposta para a formação do derivado.

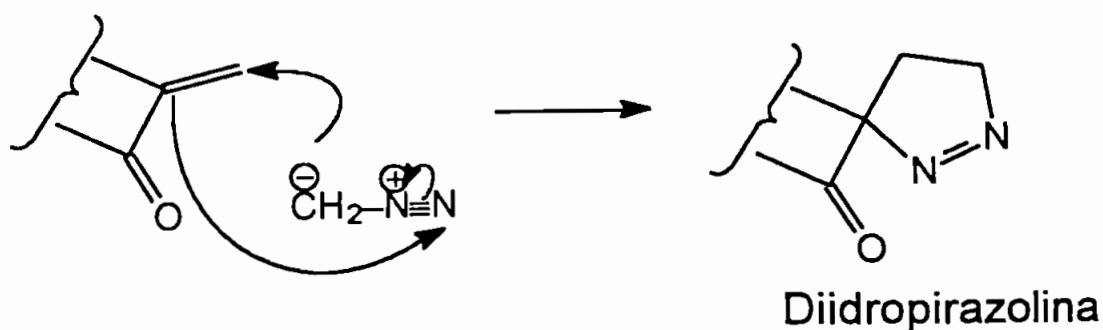


Tabela 15: Comparação dos dados de RMN de **10** com os dados da literatura.

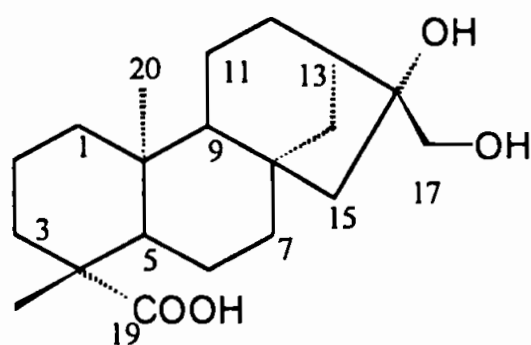
C	mult	Ref. [11]	10
1	CH <sub>2</sub>	39,5	39,7
2	CH <sub>2</sub>	18,8	18,8
3	CH <sub>2</sub>	37,6	37,8
4	C	43,4	43,7
5	CH	55,7	56,0
6	CH <sub>2</sub>	19,1	20,2
7	CH <sub>2</sub>	33,5	33,8
8	C	52,4	52,8
9	CH	50,8	51,8
10	CH	39,5	39,3
11	CH <sub>2</sub>	18,5	19,1
12	CH <sub>2</sub>	26,5	27,0
13	CH	39,0	39,3
14	CH <sub>2</sub>	35,5	35,8
15	C=O	216,2	216,9
16	C	105,0	105,8
17	CH <sub>2</sub>	21,7	22,0
18	CH <sub>3</sub>	28,3	28,6
19	CO <sub>2</sub> H	177,5	177,8
20	CH <sub>3</sub>	15,0	15,3
21	CH <sub>2</sub>	77,5	77,9
22	OMe	50,3	51,3

#### 4.4.4. Identificação de 17 .

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Fig. 45) da substância **17** apresenta dois sinais em  $\delta$  3,62 (*d*,  $J=11,1$  Hz) e  $\delta$  3,73 (*d*,  $J=11,1$  Hz) que podem ser atribuídos ao acoplamento geminado de hidrogênios de um grupo oximetilênico. Isto é confirmado pela análise do espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,7 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ , DMSO) (Fig. 46 e 47), que mostram dois sinais de carbonos carbinólicos em  $\delta$  80,7 (C) e  $\delta$  65,5 ( $\text{CH}_2$ ), além de um sinal em  $\delta$  178,9 (C) que revela a presença de um grupamento ácido. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  também mostra 2 sinais de carbonos metílicos ( $\delta$  28,7 e  $\delta$  15,5), 9 sinais de carbonos metilênicos ( $\delta$  53,0;  $\delta$  42,1;  $\delta$  40,4;  $\delta$  37,8;  $\delta$  37,0;  $\delta$  26,0;  $\delta$  22,1;  $\delta$  19,0 e  $\delta$  18,4), 3 sinais de carbonos metínicos ( $\delta$  56,1;  $\delta$  55,6 e  $\delta$  44,7) e 2 sinais de carbonos quaternários ( $\delta$  44,2 e  $\delta$  43,0). Somando todos esses sinais podemos supor que a substância **17** é um ácido diterpênico do tipo caurânico onde a metila em C-16 foi oxidada formando um glicol vicinal.

A estrutura da substância **17** foi proposta como sendo ácido 16 $\alpha$ , 17-diidróxi-caurenóico com base na comparação de seus dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  com os dados dos padrões da literatura [12] (Tab. 16).

O pico de maior massa revelado no espectro de massas feito por injeção direta e impacto de elétrons (70 eV) (Fig. 48) não possui o valor correspondente ao íon molecular da estrutura proposta. Entretanto a presença dos picos  $m/z$  306 (20),  $m/z$  305 (100),  $m/z$  287 (64) e  $m/z$  259 (70), entre outros, confirma a estrutura proposta. Uma proposta de fragmentação para **17** foi feita considerando os picos de maior intensidade (Esq.10).



17

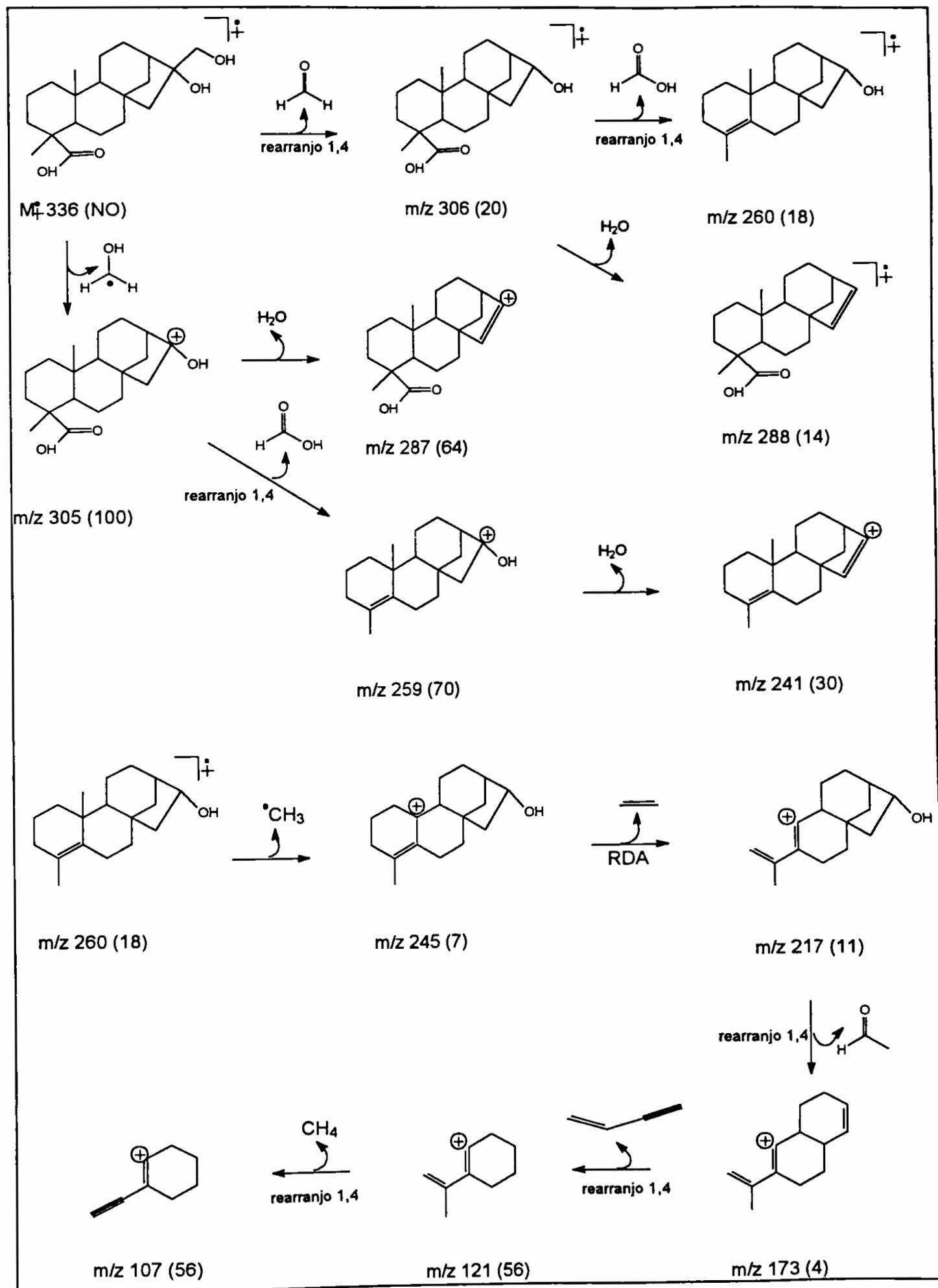
Tabela 16: Comparação dos dados RMN de 17 com os dados da literatura.

C	Multip.	$\delta C$ de 17 *	$\delta C$ da ref.** [12]
1	CH <sub>2</sub>	40,4	41,1
2	CH <sub>2</sub>	19,0	19,8
3	CH <sub>2</sub>	37,8	38,7
4	C	44,2	43,9
5	CH	56,1	57,0
6	CH <sub>2</sub>	22,1	22,9
7	CH <sub>2</sub>	42,0	42,7
8	C	44,2	44,9
9	CH	55,6	56,3
10	C	43,0	40,0
11	CH <sub>2</sub>	18,4	18,9
12	CH <sub>2</sub>	26,0	26,8
13	CH	44,7	45,8
14	CH <sub>2</sub>	37,0	37,8
15	CH <sub>2</sub>	53,0	53,9
16	C	80,7	81,6
17	CH <sub>2</sub>	65,5	66,4
18	CH <sub>3</sub>	28,7	29,3
19	C=O	178,9	180,1
20	CH <sub>3</sub>	15,5	16,0

\*DMSO

\*\*C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N

Esquema 10: Proposta de fragmentação pra a substância 17.





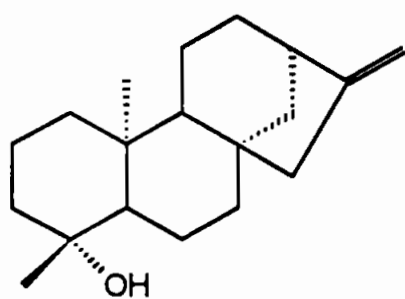
#### 4.4.5. Identificação de **22**.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 49) de **22** apresenta dois singletos largos em  $\delta$  4,79 e  $\delta$  4,73 referentes a hidrogênios metilênicos de ligação dupla exocíclica e um multiplete em  $\delta$  2,63 referente a um hidrogênio metínico de carbono vizinho a ligação dupla. Os dois singletos em  $\delta$  1,16 e  $\delta$  1,17 que podem ser atribuídos a hidrogênios de metilas ligadas a carbonos quaternários.

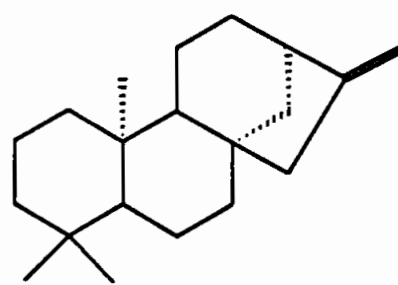
Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (125,7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; PND e DEPT 135 $^\circ$ ) (Fig. 50 e 51) apresentaram os sinais  $\delta$  155,9 (C) e  $\delta$  103,0 ( $\text{CH}_2$ ), confirmando a presença de uma ligação dupla exocíclica. Um sinal em  $\delta$  72,3, referente a um carbono carbinólico quaternário, demonstra a presença de uma hidroxila na molécula. Não foi observado nenhum sinal de metoxila, porém os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostram de metilas ligadas a carbonos quaternários  $\delta$  30,9 ( $\text{CH}_3$ ) e  $\delta$  17,2 ( $\text{CH}_3$ ). Os demais sinais observados são: 9  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  17,9;  $\delta$  18,1;  $\delta$  19,3;  $\delta$  33,2;  $\delta$  39,9;  $\delta$  40,0;  $\delta$  40,7;  $\delta$  40,9 e  $\delta$  49,3), 3 CH ( $\delta$  43,9;  $\delta$  54,6 e  $\delta$  55,2) e 2 C ( $\delta$  39,1 e  $\delta$  44,1), perfazendo um total de 19 sinais.

Estes dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram comparados aos da ref. B [14] e os dados de RMN de  $^1\text{H}$  comparados aos da ref. [13] (Tab. 17) o que levou à identificação de **22** como o nor-diterpeno ruilopeziol.

Os picos  $\text{M}^+$ . 274 (9),  $m/z$  259 (9),  $m/z$  256 (5),  $m/z$  241 (20),  $m/z$  189 (31) e  $m/z$  (50) presentes no espectro de massas (Fig. 52) (CG-MS) foram conclusivos para a confirmação da estrutura proposta (Esq.11).



22



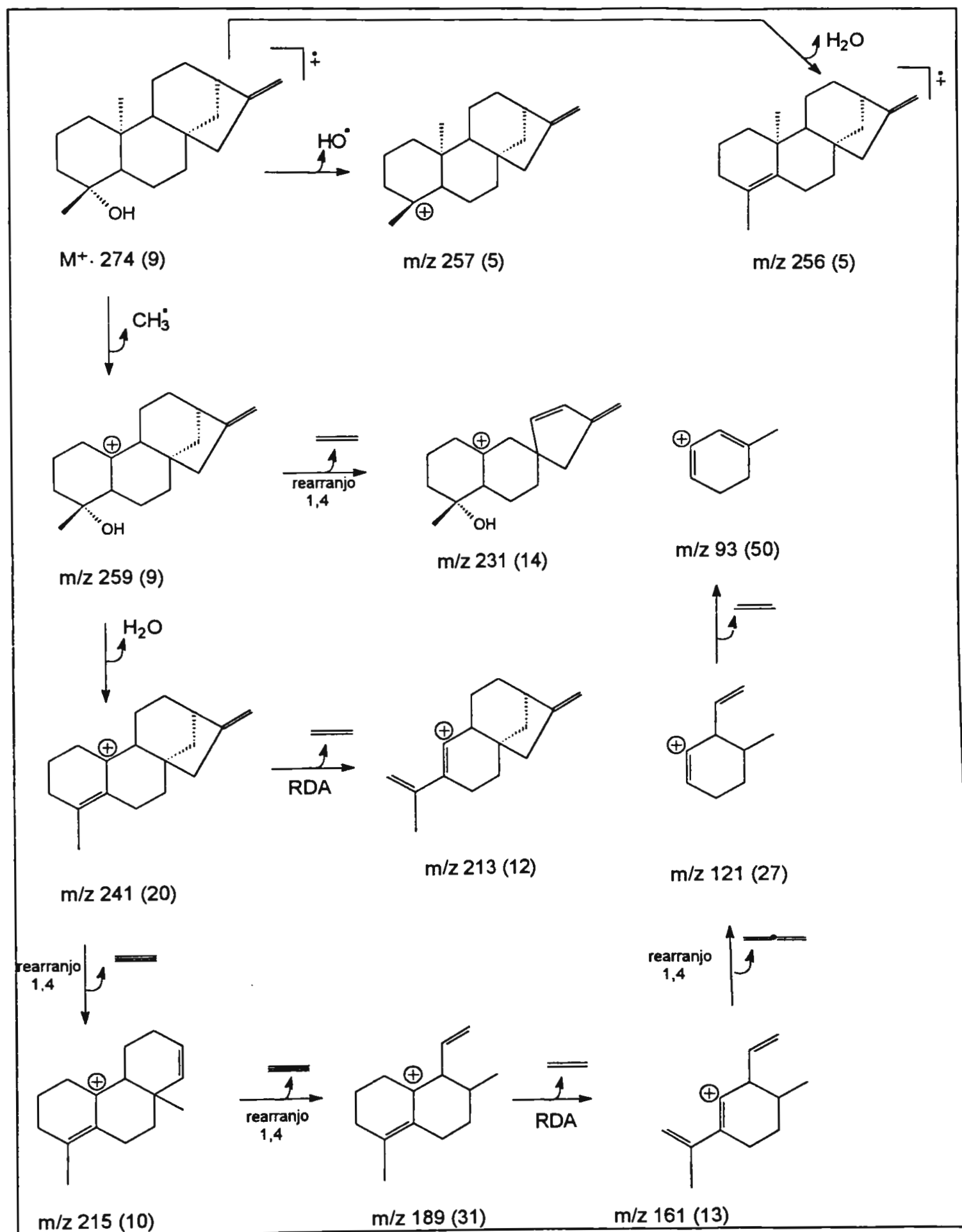
ref. B

Tabela 17: comparação dos dados de RMN de 22 com os da literatura.

C	mult	$\delta_c$ de 22*	$\delta_H$ de 22*	$\delta_H$ da lit. [14]*	$\delta_c$ da ref. B [13]*
1	CH <sub>2</sub>	40,7	-	-	41,3
2	CH <sub>2</sub>	17,9	-	-	18,7
3	CH <sub>2</sub>	40,7	-	-	42,0
4	C	72,3	-	-	33,3
5	CH	55,2	-	-	56,1
6	CH <sub>2</sub>	19,3	-	-	20,3
7	CH <sub>2</sub>	40,0	-	-	40,4
8	C	44,1	-	-	44,3
9	CH	54,6	-	-	56,1
10	C	39,1	-	-	39,3
11	CH <sub>2</sub>	18,1	-	-	18,1
12	CH <sub>2</sub>	33,2	-	-	33,3
13	CH	43,9	2,63 (m)	2,65 (m)	44,2
14	CH <sub>2</sub>	39,9	-	-	39,9
15	CH <sub>2</sub>	49,3	2,05 (m)	2,07 (m)	49,2
16	C	155,9	-	-	156,0
17	CH <sub>2</sub>	103,0	4,79 (br) 4,73 (br)	4,80 (br) 4,74 (br)	102,8
18	CH <sub>3</sub>	30,9	1,17 (s)	1,17 (s)	33,7
19	CH <sub>3</sub>	-	-	-	21,7
20	CH <sub>3</sub>	17,2	1,16 (s)	1,17 (s)	17,6

\*CDCl

Esquema 11: Proposta de fragmentação para 22.



## 4.5. Adutos Diterpênicos

### 4.5.1. Identificação da mistura de 8 e 9

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 53) da mistura das substâncias **8** e **9** mostra singletos em  $\delta$  4,47,  $\delta$  4,51 e  $\delta$  4,82 referentes a hidrogênios de ligações duplas exocíclicas, o mesmo apresenta, ainda, dois sinais em  $\delta$  5,25 e  $\delta$  5,40 que podem ser atribuídos a hidrogênios metínicos de ligações duplas endocíclicas. Dois sinais em  $\delta$  3,65 e  $\delta$  3,67 são característicos de grupos metoxílicos que podem ser provenientes da metilação dos grupos ácidos existentes na molécula. Os singletos em  $\delta$  0,50;  $\delta$  0,89 e  $\delta$  1,18 são valores característicos de hidrogênios metílicos.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 54 e 55) confirma as atribuições, pois os sinais em  $\delta$  148,0 e  $\delta$  106,4 são referentes aos carbonos da ligação dupla exocíclica e os sinais em  $\delta$  137,9 (C),  $\delta$  135,4 (C),  $\delta$  120,2 (CH) e  $\delta$  117,7 (CH) são dos carbonos da ligação dupla endocíclica. Os sinais em  $\delta$  177,8 e  $\delta$  177,9 são característicos de carbonílas de éster confirmados pelos valores em  $\delta$  51,1 e  $\delta$  51,2, concernentes às metoxilas. Os carbonos metílicos aparecem em  $\delta$  28,9;  $\delta$  28,7;  $\delta$  15,1 e  $\delta$  12,6, estando os carbonos mais protegidos em posição axial e, os mais desprotegidos, em posição equatorial.

A avaliação desses dados espectrais revela uma mistura de adutos diterpênicos semelhantes aos isolados de *Xylopiya amazonica* [15]. Esses adutos são formados através de uma reação de Diels-Alder entre um diterpeno caurânico com um diterpeno labdânico. Esta reação leva, normalmente, a uma mistura de isômeros, cujos componentes se diferenciam apenas no anel cicloexânico formado pela adição de Diels-Alder. Sendo essa diferença a posição do substituinte labdânico no anel formado. A observação de dois sinais referentes a

hidrogênios e de dois carbonos metínicos  $sp^2$  ( $\delta$  5,25 e  $\delta$  5,40) ( $\delta$  117,7 e  $\delta$  120,2), é uma indicação da existência dos dois adutos. Com a comparação dos dados da mistura **8** e **9** com os da ref.C (Tab. 18) [15] podemos observar que as substâncias diferem somente na estereoquímica do C-4' da metade labdânica. O grupamento carboxílico está na posição  $\beta$  exercendo um efeito diamagnético na metila 20' fazendo com que esta tenha um valor de  $\delta$  bastante baixo. Então uma outra substância com esqueleto labdânico de mesma estereoquímica foi usada como modelo ref.D [16] para a atribuição final, sendo seus valores de carbono conclusivos para confirmação da proposta.

O espectro de massas (Fig. 56) não apresenta o íon molecular, mas registra um sinal referente a fragmentação das substâncias correspondente a retro Diels-Alder,  $m/z$  330 (3) e  $m/z$  316 (3). Os sinais relativos aos fragmentos em  $m/z$  121 (100) e  $m/z$  109 (58), característicos de diterpenos, também estão presentes neste espectro. Os possíveis caminhos de fragmentação para a substância **8** são propostos no Esq. 12.

Com a junção de todos fatos relatados, podemos atribuir para **8** e **9** as estruturas a seguir.

A medida (-144) obtida para o  $[\alpha]_D$  do ácido caurenóico (**4**, pág 77) mostrou que ele possui a estereoquímica absoluta correspondente à forma *ent*. Sendo este ácido precursor dos demais ácidos caurânicos isolados, podemos supor que a estereoquímica absoluta de **8** e **9** e do ácido 15-oxo-caurenóico é a mesma.

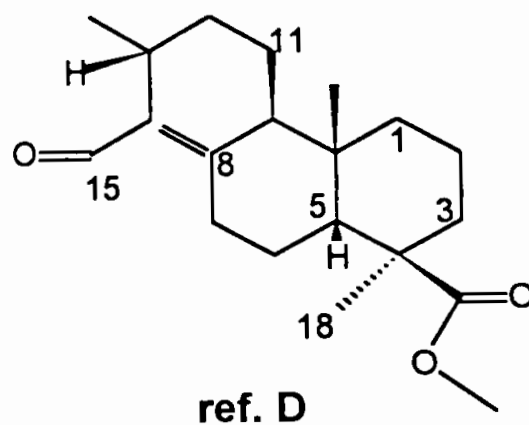
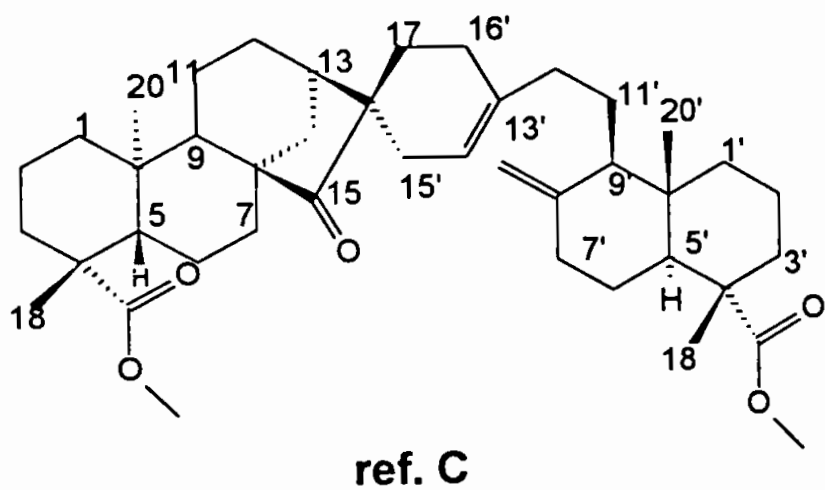
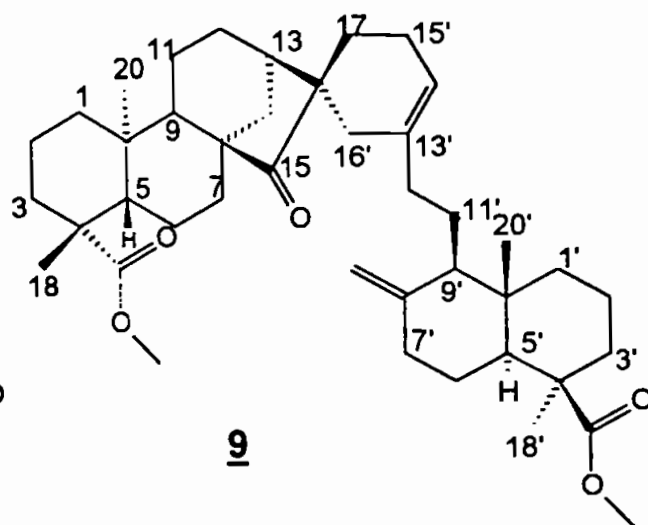
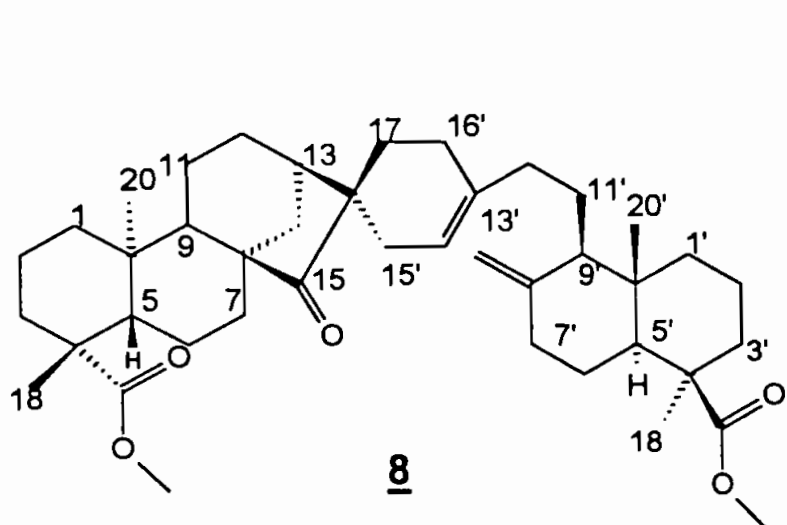
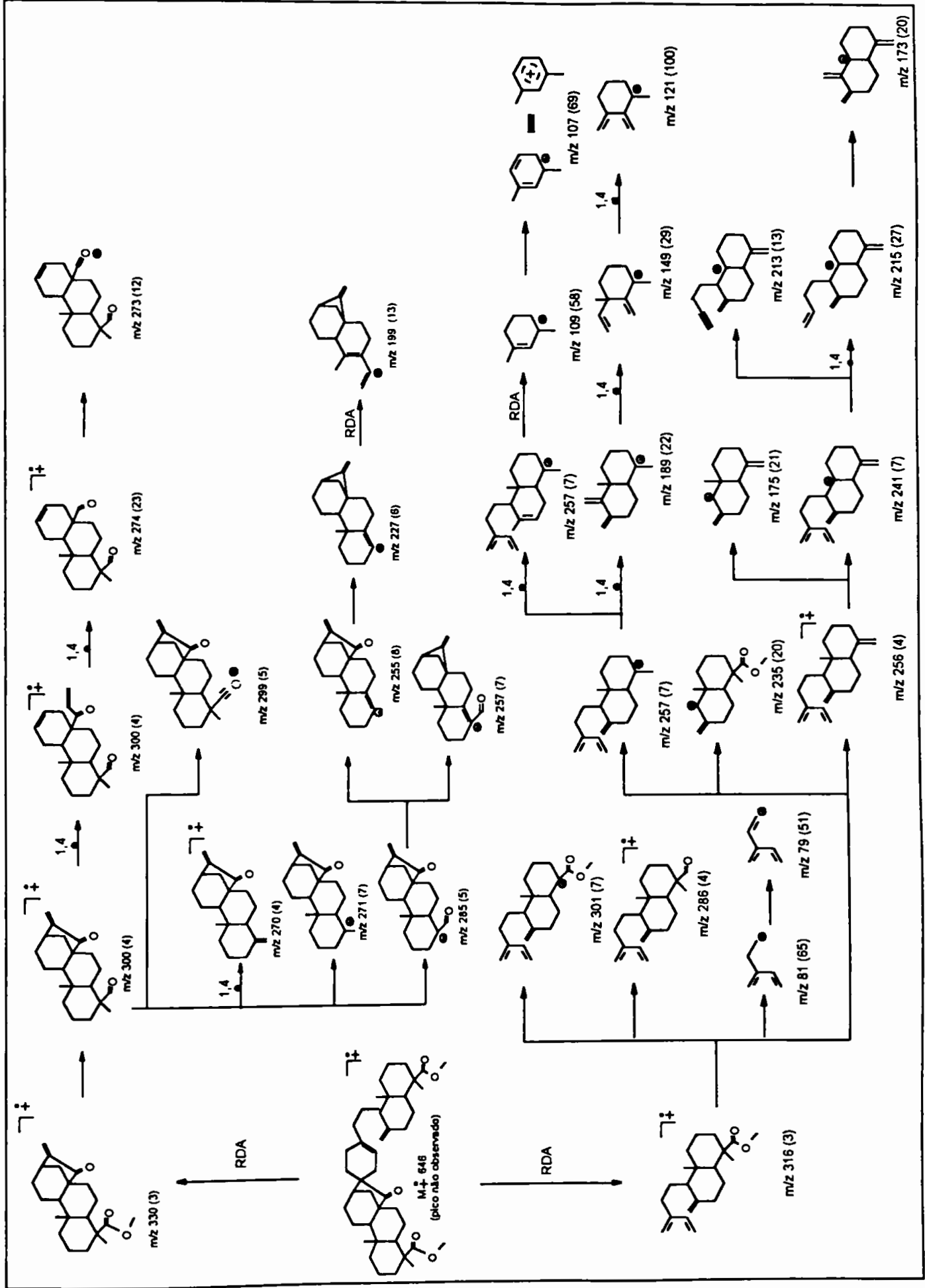


Tabela 18: comparação dos dados da mistura 8 e 9 com os dados da literatura.

C	mult.	8 e 9	ref.C [15]	ref.D [16]
1	CH <sub>2</sub>	39,7	39,7	-
2	CH <sub>2</sub>	19,1	19,1	-
3	CH <sub>2</sub>	37,9	37,9	-
4	C	43,7	43,7	-
5	CH	56,0	55,9	-
6	CH <sub>2</sub>	26,7	26,7	-
7	CH <sub>2</sub>	32,6	32,6	-
8	C	53,5	53,5	-
9	CH	51,7	50,0	-
10	C	39,9	39,8	-
11	CH <sub>2</sub>	18,8	18,8	-
12	CH <sub>2</sub>	35,0	34,9	-
13	CH	36,5	35,9	-
14	CH <sub>2</sub>	34,9	34,9	-
15	C=O	-	227,4	-
16	C	50,4	50,4	-
17	CH <sub>2</sub>	25,2	25,1	-
18	CH <sub>3</sub>	28,7	28,6	-
19	CO <sub>2</sub> R	177,8	179,3	-
20	CH <sub>3</sub>	15,1	15,1	-
21	OMe	51,1	51,7	-
1'	CH <sub>2</sub>	38,2	38,1	38,1
2'	CH <sub>2</sub>	19,9	18,5	19,9
3'	CH <sub>2</sub>	39,2	37,1	39,1
4'	C	44,3	47,7	44,2
5'	CH	56,4	50,0	56,3
6'	CH <sub>2</sub>	26,3	26,7	26,1
7'	CH <sub>2</sub>	36,2	37,8	36,0
8'	C	148,0	147,8	48,1
9'	CH	56,3	55,9	56,2
10'	CH	40,2	39,8	40,3
11'	CH <sub>2</sub>	20,3	21,1	21,1
12'	CH <sub>2</sub>	38,8	36,0	38,7
13'	C	137,9/135,4	137,9	28,8
14'	CH	117,7/120,2	117,4	50,7
15'	CH <sub>2</sub>	26,7	26,8	203,0
16'	CH <sub>2</sub>	20,3	26,0	20,1
17'	CH <sub>2</sub>	106,4	106,9	106,2
18'	CH <sub>3</sub>	28,8	16,5	28,7
19'	CO <sub>2</sub> R	177,7	179,3	177,7
20'	CH <sub>3</sub>	12,6	14,7	12,5
21'	OMe	51,2	51,7	51,1

Esquema 12 :Proposta de fragmentação da substância 8.





## 4.6. Alcalóides

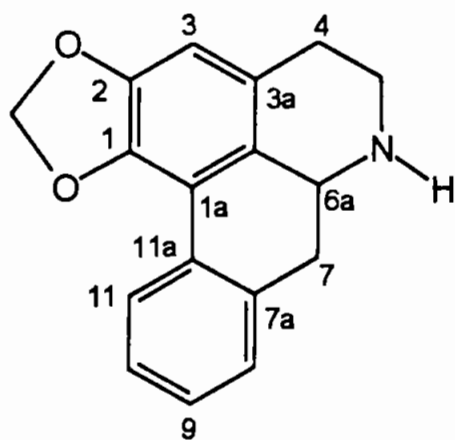
### 4.6.1. Identificação de 15

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 57) da substância **15** mostra um multiplete integrado para 3 hidrogênios aromáticos ( $\delta$  7,31 a  $\delta$  7,24) os quais acoplam entre si e um dubleto largo ( $\delta$  8,0;  $J=7,3$  Hz) referente a um hidrogênio aromático com acoplamento orto, um singlete em  $\delta$  6,68 referente a um hidrogênio aromático sem hidrogênio vizinho.

Os sinais em  $\delta$  6,15 (s) e  $\delta$  6,0 (s) são atribuídos a hidrogênios do grupamento metilenodioxila, o que foi confirmado pelo sinal em 100,6 do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 58 e 59).

Após a análise da substância por CCDC usando como revelador o reagente Dragendorff, constatamos que 15 é um alcalóide.

A comparação dos dados de RMN de  $^1\text{H}$  com os da literatura [17] permitiu propor que a substância **15** é o alcalóide nor-aporfínico anonaína isolado anteriormente no gênero *Anona*. Porém, os valores de deslocamentos químicos de carbonos apresentaram algumas diferenças quando comparados à literatura [18] (Tab. 19) o que pode ser justificado pela diferença dos solventes usados para obtenção dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ .



**15**

Tabela 19: Comparação dos dados de RMN de 15 com os dados da literatura

C	mult.	$\delta_H$ de 15	$\delta_C$ de 15#	$\delta_C$ da lit.[18] ##
1	C	-	142,5	142,5
1a	C	-	115,4	116,3
1b	C	-	125,3	128,7
2	C	-	147,0	146,8
3	CH	6,68 (s)	107,8	108,0
3a	C	-	125,9	128,7
4	CH <sub>2</sub>	-	27,3	29,6
5	CH <sub>2</sub>	-	41,9	43,6
6a	CH	-	52,6	53,6
7	CH <sub>2</sub>	-	34,7	37,4
7a	C	-	134,1	135,4
8	CH	7,25 a 7,32 (m)	128,2	128,1
9	CH	7,25 a 7,32 (m)	127,7	127,5
10	CH	7,25 a 7,32 (m)	127,1	127,1
11	CH	8,0 (d; J=7,3 Hz)	126,8	127,0
11a	C	-	130,5	131,4
O-CH <sub>2</sub> -O	CH <sub>2</sub>	6,15 (s) 6,0 (s)	100,9	100,6

#-CDCl<sub>3</sub> e DMSO.

##-Piridina

#### 4.6.2. Identificação de 18

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 60) de **18** apresenta seis sinais os quais podem ser atribuídos a hidrogênios aromáticos. Os sinais em  $\delta$  8,23 ((*d*),  $J=5,3$  Hz) e  $\delta$  8,98 ((*d*),  $J=5,3$  Hz) são referentes a hidrogênios que acoplam entre si sem outros hidrogênios vizinhos. Os sinais  $\delta$  7,54 ((*td*),  $J=8,3$  Hz e  $J=1,5$  Hz) e  $\delta$  7,75 ((*td*),  $J=8,3$  Hz e  $J=1,5$  Hz) são referentes a hidrogênios vizinhos, ambos possuindo dois acoplamentos orto e um meta. Esta afirmação pode ser confirmada pela presença de um dubleto em  $\delta$  9,11 ( $J=8,3$  Hz) e um duplo dubleto em  $\delta$  8.57 ( $J=8,3$  Hz e  $J=1,5$  Hz). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  apresenta também três sinais de metoxilas em  $\delta$  4,20,  $\delta$  4,11 e  $\delta$  4,08. A análise desses dados juntamente com a comparação dos mesmos com dados da literatura [18] permitiu propor que **18** é o alcalóide oxoaporfínico, O-metilmoscatoline (Tab. 20). O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND e DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 61 e 62) não apresentou os deslocamentos químicos de carbonos quartenários, porém os sinais referentes as carbonos metínicos ( $\delta$  144,5;  $\delta$  134,4;  $\delta$  128,9;  $\delta$  128,1 e  $\delta$  119,2) e metoxílicos ( $\delta$  61,8;  $\delta$  61,5 e  $\delta$  61,0) foram observados, o que nos permitiu confirmar a estrutura proposta.

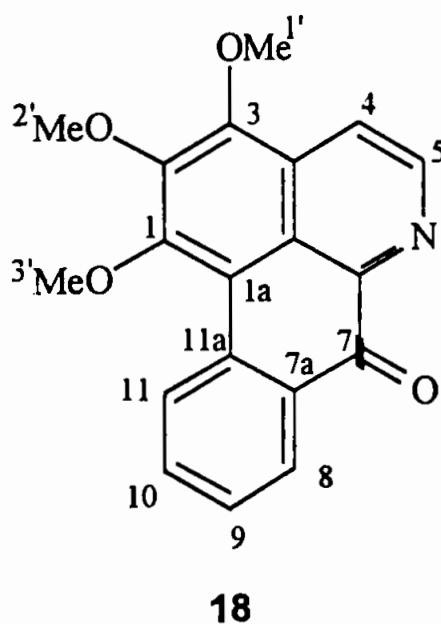


Tabela 20: Comparação dos dados de RMN de **18** com os dados da literatura.

C	$\delta_H$ de <b>18</b> *	$\delta_C$ de <b>18</b> *	$\delta_H$ de Lit. [ <b>18</b> ]**	$\delta_C$ de Lit. [ <b>18</b> ]**
1	-	no	-	145,6
1a	-	no	-	115,6
1b	-	no	-	122,8
2	-	no	-	147,4
3	-	no	-	148,5
3a	-	no	-	131,0
4	8,23 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =5,3 Hz)	119,2	8,13 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =5,5 Hz)	119,0
5	8,98 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =5,3 Hz)	144,5	8,88 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =5,5 Hz)	144,5
6a	-	no	-	165,5
7	-	no	-	182,5
7a	-	no	-	131,5
8	8,57 (( <i>dd</i> ), <i>J</i> =8,3 Hz e <i>J</i> =1,5 Hz)	128,1	8,48(( <i>dd</i> ), <i>J</i> =9,0 Hz e <i>J</i> =3,0 Hz)	128,1
9	7,75 (( <i>td</i> ), <i>J</i> =8,3 Hz e <i>J</i> =1,5 Hz)	127,6	7,69 (( <i>td</i> ), <i>J</i> =9,0 Hz e <i>J</i> =3,0 Hz)	127,7
10	7,54 (( <i>td</i> ), <i>J</i> =8,3 Hz e <i>J</i> =1,5 Hz)	134,4	7,44 (( <i>td</i> ), <i>J</i> =9,0 Hz e <i>J</i> =3,0 Hz)	134,3
11	9,11 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =8,3 Hz)	128,9	9,00 (( <i>d</i> ), <i>J</i> =9,0 Hz)	128,9
11a	-	no	-	134,6
OMe <sup>1'</sup>	4,11( <i>s</i> )	61,8	4,10 ( <i>s</i> )	61,8
OMe <sup>3</sup>	4,20 ( <i>s</i> )	61,5	4,19 ( <i>s</i> )	61,4
OMe <sup>3'</sup>	4,08( <i>s</i> )	61,0	4,07 ( <i>s</i> )	61,9

\* CDCl<sub>3</sub>

\*\*CDCl<sub>3</sub> e CD<sub>3</sub>OD

## 4.7. Flavonóides

**BIBLIOTECA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
 Universidade de São Paulo

## 4.7.1. Identificação de 12

A substância **12** foi identificada como a quercetina 3-O-arabino furanosídeo, tendo como base seus dados de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , abaixo relacionados.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz, DMSO e  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 63) de **12** apresentou dois singletos largos em  $\delta$  6,24 e  $\delta$  6,05 referentes aos hidrogênios 6 e 8 do anel A, dois dubletos em  $\delta$  7,49 ( $J=8,2$  Hz) e  $\delta$  6,80 ( $J=8,2$  Hz) referentes aos hidrogênios 6' e 5' do anel B que possuem acoplamento orto e um singlete em  $\delta$  7,45 atribuído ao proton 2' do anel B. Um sinal em  $\delta$  5,52 (s) que pode ser atribuído a um hidrogênio de carbono anomérico que confirma a presença de açúcar na molécula.

Seus espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ , DMSO e  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 64 e 65) mostram 10 sinais de carbonos quaternários, 9 sinais de carbonos metínicos e um sinal de carbono metilênico. Com base nos sinais em  $\delta$  107,8 (CH);  $\delta$  86,3 (CH);  $\delta$  82,1 (CH);  $\delta$  77,3 (CH) e  $\delta$  61,0 ( $\text{CH}_2$ ), concluímos que há uma unidade de carboidrato correspondente a  $\alpha$ -D-arabinofuranose.

A comparação dos dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de **12** com os dados da literatura [19] (Tab. 21).

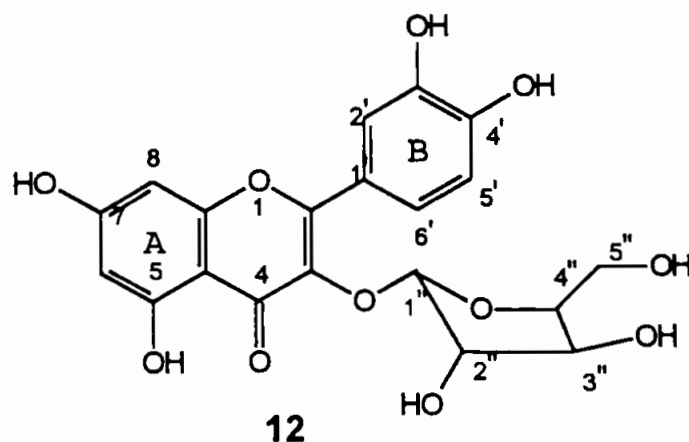


Tabela 21: comparação dos dados RMN de 12 com os dados da literatura.

C	Dept 135 <sup>0</sup>	$\delta_c$ Lit. [19]*	$\delta_c$ de 12**	$\delta_H$ de 12**
2	C	156,4	156,4	-
3	C	133,5	133,1	-
4	C	177,8	177,2	-
5	C	161,2	161,3	-
6	CH	98,7	99,8	6,24 (s/l)
7	C	164,1	167,9	-
8	CH	93,5	93,7	6,04 (s/l)
9	C	156,8	156,9	-
10	C	104,1	102,9	-
1'	C	121,1	120,8	-
2'	CH	115,6	115,4	7,45 (s/l)
3'	C	145,0	145,6	-
4'	C	148,4	149,3	-
5'	CH	115,8	115,8	6,80 ((d) J=8,16 Hz)
6'	CH	121,6	121,6	7,49 ((d/l) J=8,16 Hz)
1''	CH	108,1	107,8	5,52 (s)
2''	CH	82,1	82,1	-
3''	CH	77,2	77,1	-
4''	CH	86,2	86,3	-
5''	CH <sub>2</sub>	61,0	61,0	-

\*DMSO

\*\*DMSO e CDCl<sub>3</sub>

## 4.7.2. Identificação de 13.

Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de **13** são semelhantes aos de **12** levando a crer que essa substância também é um flavonol glicosilado.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz, DMSO e  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 66) de **13** apresentou os sinais:  $\delta$  6,19 (*d*;  $J=1,7$  Hz) (H6);  $\delta$  6,32 (*d*;  $J=1,7$  Hz) (H8);  $\delta$  6,88 (*d*;  $J=8,4$  Hz) (H5');  $\delta$  7,23 (*dd*;  $J=1,7$  Hz e  $J=8,4$  Hz) (H6') e  $\delta$  7,36 ( $J=1,7$  Hz) (H2'), condizentes com a parte aglicona da molécula e um singleto em  $\delta$  5.38 referente ao hidrogênio do carbono anomérico de um carboidrato.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND e DEPT 135  $^\circ$ , DMSO e  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 67 e 68) apresentaram 10 sinais de carbonos quaternários, 10 sinais de carbonos metínicos e um sinal de carbono metílico. Com base nos sinais em  $\delta$  101,5 (CH);  $\delta$  71,4 (CH);  $\delta$  70,5 (CH);  $\delta$  70,3 (CH);  $\delta$  70,0 (CH) e  $\delta$  17,3 ( $\text{CH}_3$ ), concluiu-se que a parte glicosídica é a ramnose.

A substância **13** foi identificada como a quercetina 3-O-ramnose (quercetrina). A comparação dos dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **13** com os dados da literatura [19] (Tab. 22) confirma essa proposta.

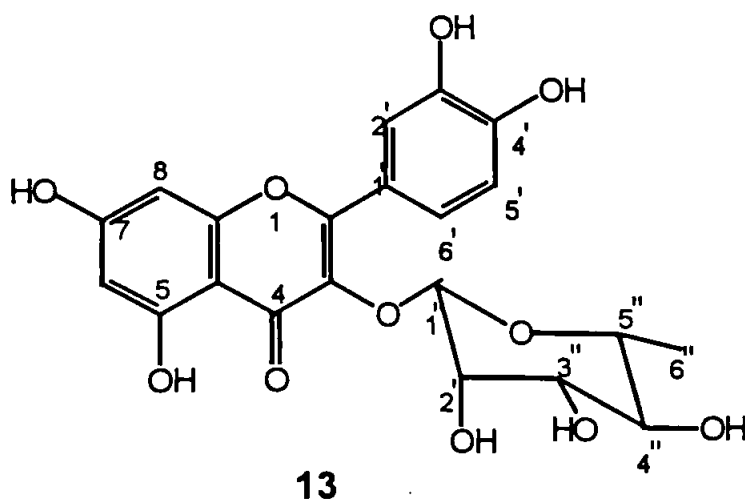


Tabela 22: Comparação dos dados de RMN de **13** com os dados da literatura.

C	mult.	$\delta_c$ Lit. [19]*	$\delta_c$ de <b>13</b> **	$\delta_H$ de <b>13</b>
2	C	156,4	157,0	-
3	C	134,4	134,0	-
4	C	177,7	177,5	-
5	C	161,2	161,3	-
6	CH	98,7	99,1	6,32 ( <i>d</i> ; $J=1,7$ Hz)
7	C	164,0	165,7	-
8	CH	93,5	93,7	6,19 ( <i>d</i> ; $J=1,7$ Hz)
9	C	157,0	156,6	-
10	C	104,3	103,6	-
1'	C	121,0	120,9	-
2'	CH	115,4	115,3	7,36 ( <i>d</i> ; $J=1,7$ Hz)
3'	C	145,1	145,2	-
4'	C	148,3	148,8	-
5'	CH	115,8	115,6	6,88 ( <i>d</i> ; $J=8,4$ Hz)
6'	CH	121,0	120,4	7,23 ( <i>dd</i> ; $J=8,4$ Hz e $J=1,7$ Hz)
1''	CH	101,9	101,5	5,52 ( <i>s</i> )
2''	CH	70,4	70,3	-
3''	CH	70,6	70,5	-
4''	CH	71,5	71,4	-
5''	CH	70,1	70,0	-
6''	CH <sub>3</sub>	17,3	17,5	-

\*DMSO

\*\*DMSO e CDCl<sub>3</sub>



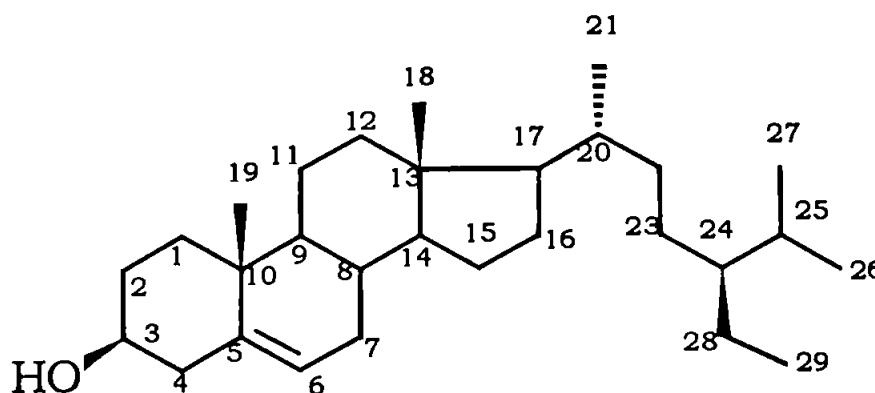
## 4.8. Esteróides

### 4.8.1. Identificação de 5 e 6.

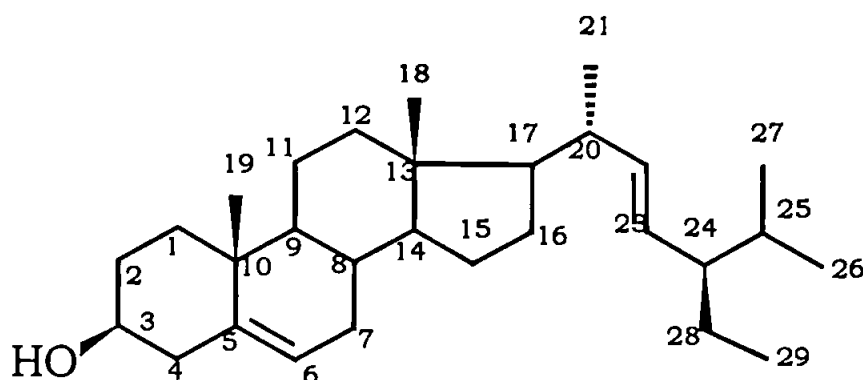
O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 69) da mistura **5** e **6** mostra sinais característicos de esteróides,  $\delta$  0,68 referente ao grupo metílico mais protegido e vários sinais entre  $\delta$  0,75 a  $\delta$  1,02 de grupos metílicos agrupados na mesma região sendo difícil a discriminação individual. Um multiplete entre  $\delta$  3,43 e  $\delta$  3,56, referente ao hidrogênio ligado ao carbono carbinólico, um dubleto largo em  $\delta$  5,35 e dois duplos dubletos em  $\delta$  5,10 referentes aos hidrogênios olefínicos.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND e DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 70 e 71) observamos quatro valores de deslocamento atribuídos a carbonos olefínicos sendo  $\delta$  140,7 e  $\delta$  121,7 (maior intensidade) referentes aos carbonos da dupla comum aos dois compostos e  $\delta$  138,3 com  $\delta$  129,3 (menor intensidade) referentes a uma dupla atribuída em uma só das substâncias.

Com essas informações propusemos que **5** e **6** constituíssem uma mistura de sitosterol e estigmaterol, o que foi confirmado pela comparação dos dados obtidos com os valores de literatura [20].



**5**



6.

#### 4.8.2. Identificação de 11

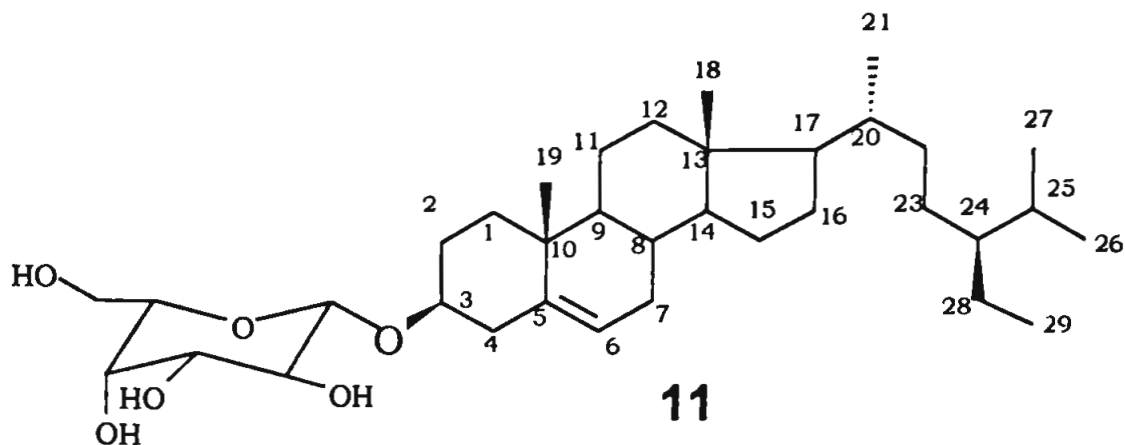
O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Fig. 72) de **11** apresentou um sinal característico de hidrogênios olefínicos em  $\delta$  5,36 (*d*). Apresentou, também, dois singletos em  $\delta$  0,68 e  $\delta$  1,00 que podem ser atribuídos a metilas ligadas a carbonos quaternários, dois dubletos em  $\delta$  0,80 ( $J=6,6$  Hz) e  $\delta$  0,85 *d* ( $J=6,6$  Hz) que são referentes a metilas ligadas a carbonos metínicos e um tripleto em  $\delta$  0,91 ( $J=6,6$  Hz) coerente com um sinal de metila ligada a carbono metilênico. Estes dados sugerem que **11** seja um esteróide. Um dubleto em  $\delta$  4,39 ( $J=7,4$  Hz) sugeria a presença de um glicosídeo na molécula, já que este sinal é bastante característico de hidrogênio ligado a carbono anomérico.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Fig. 73) mostrou 35 sinais, sugerindo que **11** fosse um esteróide glicosilado. Essa proposta foi confirmada pela comparação entre os dados de carbono de **11** e os de padrão da literatura [21 e 22] (Tab. 23).

Com base nesses dados espectrais, identificamos **11** como o sitosterol 3-O-galctopiranisídeo.

Tabela 23: Comparação dos dados RMN de 11 com os dados da literatura.

C	$\delta_c$ lit.[21] (CD <sub>3</sub> OD e CDCl <sub>3</sub> )	$\delta_c$ de 11 (CD <sub>3</sub> OD e CDCl <sub>3</sub> )	$\delta_H$ de 11
1	36,9	37,6	-
2	29,3	29,9	-
3	78,2	79,4	-
4	38,4	38,9	-
5	140,1	140,6	-
6	121,4	122,4	5,36 (d)
7	31,5	32,2	-
8	31,4	32,2	-
9	49,7	50,5	-
10	36,3	37,0	-
11	20,6	21,3	-
12	39,3	40,1	-
13	41,9	42,6	-
14	56,3	57,1	-
15	23,9	24,5	-
16	27,8	28,5	-
17	55,6	56,4	-
18	11,5	12,1	0,68 (s)
19	19,0	19,5	1,00 (s)
20	35,7	36,4	-
21	18,7	19,2	0,80 ((d) J=6,5 Hz)
22	33,5	34,2	-
23	25,6	26,3	-
24	45,4	46,2	-
25	28,7	29,4	-
26	18,4	19,0	-
27	19,5	20,0	0,91 ((d) J=6,6 Hz)
28	22,7	23,3	-
29	11,6	12,1	0,85 ((t) J=6,6 Hz)
1'	100,9	101,4	4,39 ((d) J=7,36 Hz)
2'	73,4	73,9	-
3'	75,6	76,2	-
4'	70,4	70,5	-
5'	76,5	76,8	-
6'	62,0	62,0	-



#### 4.9. Graxas

O termo graxa é comumente usado para designar misturas de compostos apolares de cadeia longa, existentes em todos os organismos vivos. As graxas naturais são constituídas, principalmente, por uma mistura de triglicerídeos com outros componentes como ácidos, álcoois, cetonas, ésteres (ceras) e hidrocarbonetos.

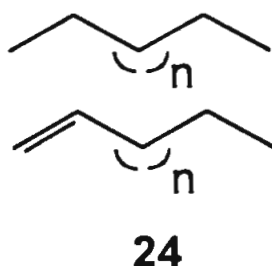
A composição das graxas naturais pode ser substancialmente diferente nos diversos órgãos de uma determinada planta. Estas diferenças estão relacionadas com os diferentes ciclos do vegetal e com a função destas substâncias nos vários órgãos da planta.

##### 4.9.1. Identificação de 24.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Fig. 74) de 24 mostra um multiplete em  $\delta$  5,71-5,79 referente a um hidrogênio metínico de uma ligação dupla terminal e dois dubletos em  $\delta$  4,98 e  $\delta$  4,91, relativos aos hidrogênios

metilênicos da mesma ligação dupla. Um sinal em  $\delta$  2,03 que pode ser atribuído aos hidrogênios vizinhos a ligação dupla.

Através da análise desses dados e do espectro de CG-MS (Fig. 75) observou-se que **24** é uma mistura de hidrocarbonetos de massa molecular variado, tendo como componentes majoritários  $C_{19}H_{38}$  e  $C_{19}H_{40}$ . Um tripleto bem intenso em  $\delta$  0,87, referente a metila terminal, confirma que na mistura há hidrocarbonetos totalmente saturados e com uma insaturação terminal, constatada pelos sinais dos hidrogênios ( $\delta$  5,03-4,89 e  $\delta$  5,71-5,79) da ligação dupla (Fig.74a).



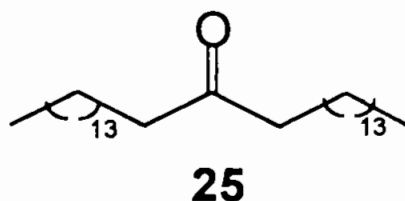
#### 4.9.2. Identificação de 25

O espectro de IV (Fig. 76) de **25** apresentou bandas de absorção em  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  provenientes da deformação axial do C-H em alcanos. Uma banda em  $1703\text{ cm}^{-1}$  revelou a presença de um grupo carbonílico de cetona alifática.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 77) possui um tripleto em  $\delta$  2,37 referente a hidrogênios ligados ao carbono  $\alpha$  carbonila e um multiplete em  $\delta$  1,57 atribuído aos hidrogênios do carbono metilênico  $\beta$  carbonila. Um tripleto em  $\delta$  0,87 é relativo ao grupo metílico terminal. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (56,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 78) confirma a presença de uma carbonila cetônica através do sinal em  $\delta$  211,9.

O espectro de massas (Fig. 79) mostra um sinal que pode ser atribuído ao ion molecular  $M^+$ : 450 (1), o sinal em  $m/z$  239 (100) é referente à quebra  $\alpha$  C=Z e o sinal em  $m/z$  254 (19) pode ser atribuído ao rearranjo de McLafferty.

Através da análise desses dados, pode-se propor que **25** é a cetona alifática  $C_{31}H_{62}O$ .

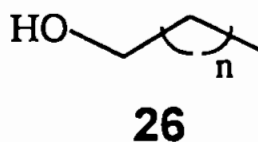


#### 4.9.3. Identificação de 26

O espectro de IV (Fig. 80) de **26** apresentou bandas de absorção em  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  provenientes da deformação axial do C-H em alcanos. Uma banda em  $3427\text{ cm}^{-1}$  revelou a presença de um grupo hidroxila, confirmado pela banda de deformação axial do C-O em  $1062\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 81) mostra um tripleto em  $\delta$  3,57 referente a hidrogênios ligados a carbono carbinólico, o que foi confirmado pelo espectros de RNM  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND e DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 82 e 83) com o sinal referente a um carbono metilênico carbinólico em  $\delta$  63,5.

Através da análise desses dados propomos que **26** é uma mistura de álcoois primários de massa molecular variada.



#### 4.10. Bibliografia

- 1) Heymann, H.; Tezuka, Y.; Kikuchi, T.; Supriyatna, S.; *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **1994**, 42, 138.
- 2) Yoshikawa, M.; Hatakeyama, S.; Tanaka, N.; Fukuda, Y.; Murakami, N.; Yamahara, J.; *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **1992**, 40, 2582.
- 3) Oshima, Y.; Iwakawa, T.; Hikino, H.; *Phytochemistry* **1983**, 22, 183.
- 4) González, A. G., Barrerra, J. B., Yanes, A. C., Díaz, J. G.; Pérez, E. M. R.; *Phytochemistry* **1989**, 28, 2520.
- 5) Gutierrez, A. B.; Herz, W.; *Phytochemistry* **1988**, 27, 2225.
- 6) Pandey, A. V.; Tekwani, B. L.; Singh, R. L.; Chauhan, V. S.; *Journal of Biological Chemistry* **1999**, 274, 19383.
- 7) Iwabuchi, H.; Yoshikura, M.; Kamisako, W.; *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **1989**, 37, 509
- 8) Goldsbym, G.; Burke, A. B.; *Phytochemistry* **1987**, 26, 1059..
- 9) Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; *Phytochemistry* **1982**, 21, 1389.
- 10) Monte, F. J. Q.; Dantas, E. M. G.; Braz-Filho, R.; *Phytochemistry* **1988**, 27, 3209
- 11) Vilegas, W.; Alvarenga, M. A.; Roque, N. F.; *Revista Latinoamericana de Química* **1989**, 20, 98.

- 12)Tanaka, N.; Murakami, T.; Saiki, Y.; Chen, C-M.; .; *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **1985**, 33, 152.
- 13)Bohlmann, F.; Suding, H.; Cuatrecasas, J.; King, R. M.; Robinson, H.; *Phytochemistry* **1980**, 19, 267.
- 14)Gonzalez, A. G.; Fraga, B. M.; Hernandez, M. G.; Hanson, J. R.; *Phytochemistry* **1981**, 20, 846.
- 15)Vilegas, W.; Felicio, J. D.; Roque, N. F.; Gottlieb, H. E.; *Phytochemistry* **1991**, 30, 1869.
- 16)Zdero, C.; Bohlmann, F.; King, R. M.; *Phytochemistry* **1991**, 30, 2991.
- 17)Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *LLOYA* **1975**, 38, 275.
- 18)Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1983**, 46, 761
- 19)Markham, K. R.; Ternai, B.; Stanley, R.; Geiger, H.; Mabry, T. J.; *Tetrahedron* **1978**, 34, 1389.
- 20)Ahmad, V. U.; Aliya, R.; Perveern, S.; Shameel, M.; *Phytochemistry* **1992**, 31, 1429.
- 21)Silva, D. H. S. "Constituintes Químicos de *Iryanthera sagotiana* e *Iryanthera lancifolia*" **1997** Tese de Doutorado -USP
- 22)Osman, A. M.; El-Garby Younes, M.; Moktar, A.; *Phytochemistry* **1975**, 14, 829.



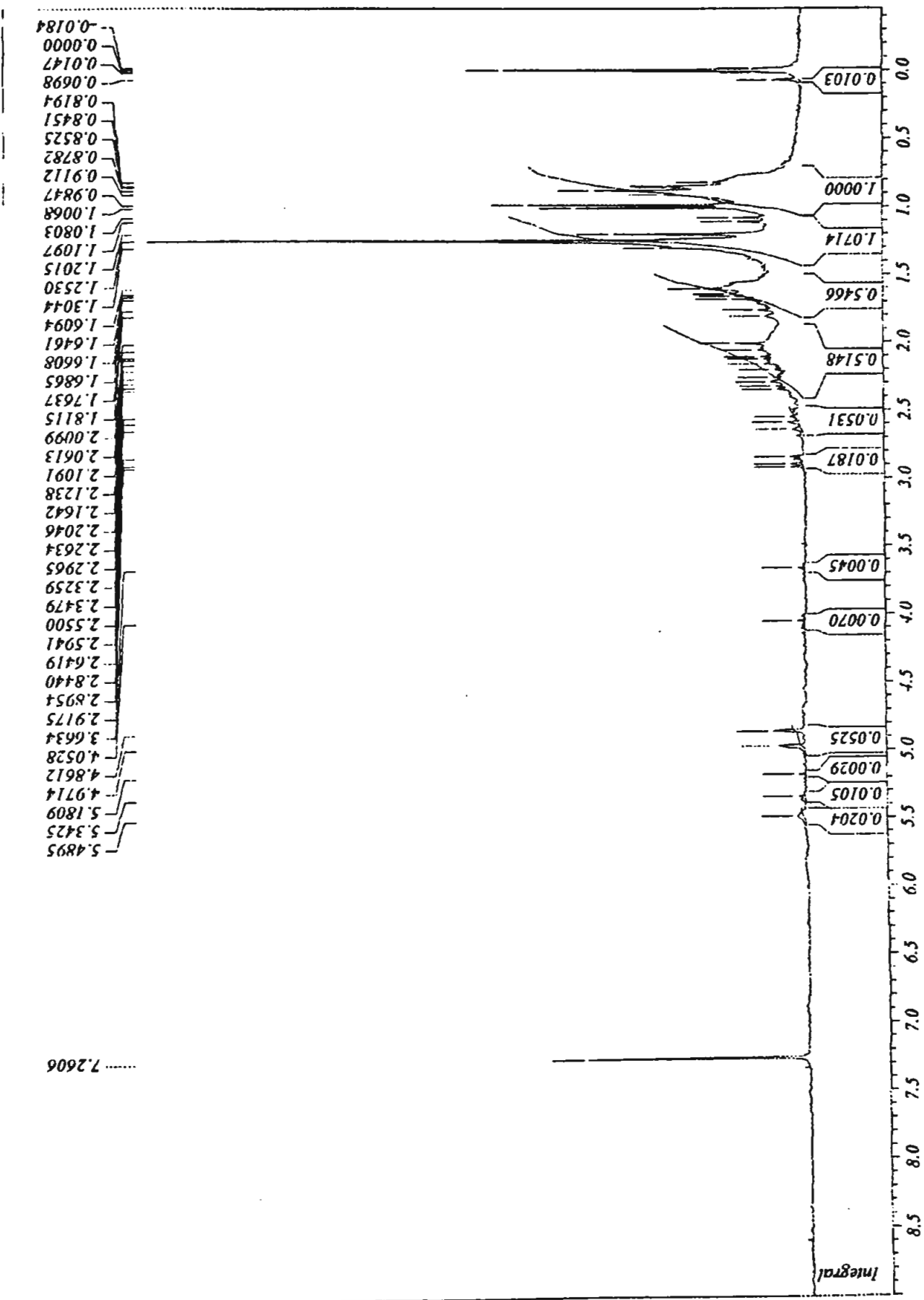


Figura 1: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 1

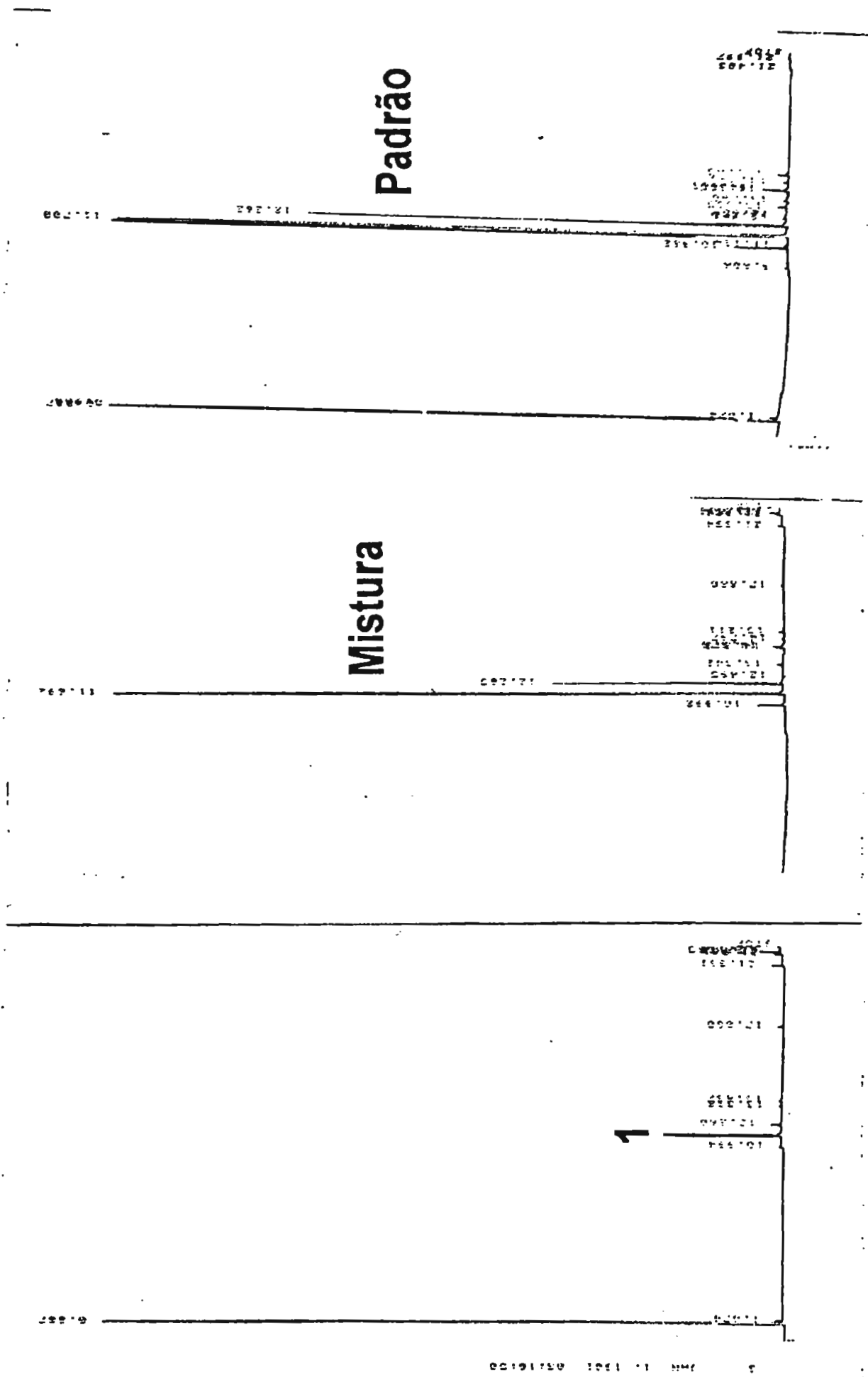


Figura 2: Comparação de 1 com o padrão por CG

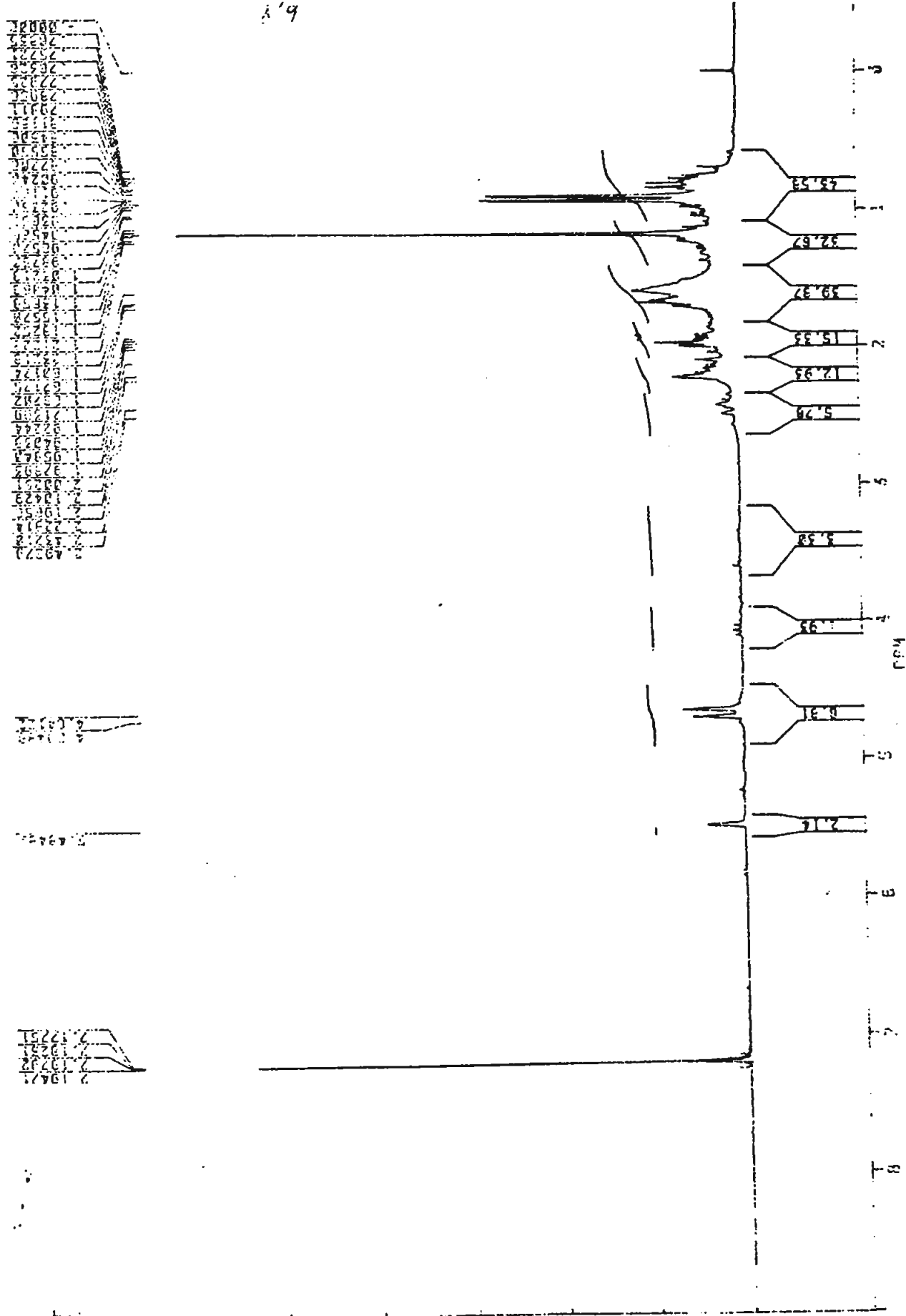


Figura 3: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 3

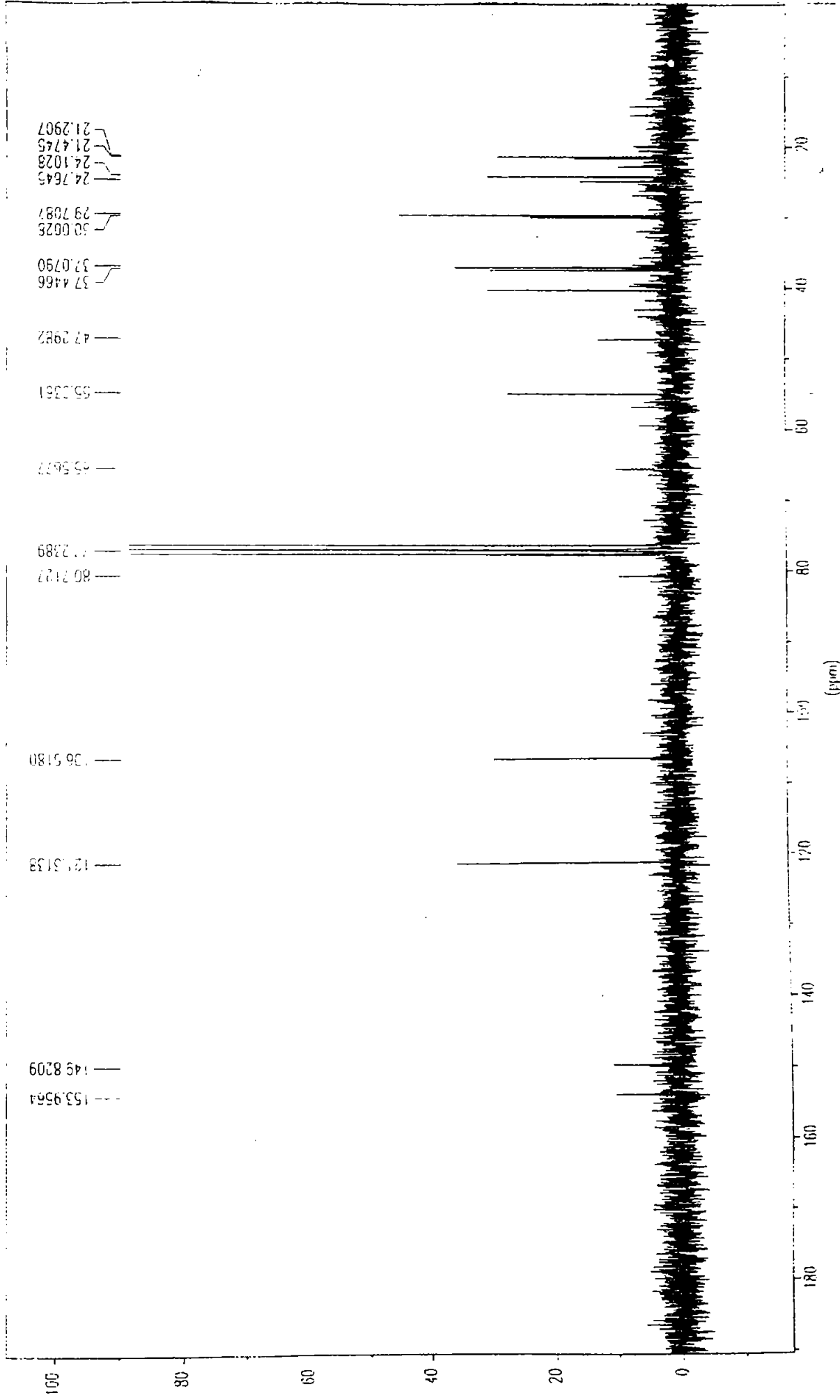


Figura 4: Espectro de RMN <sup>13</sup>C (50,6 MHz, PND, CDC<sub>3</sub>) de 3

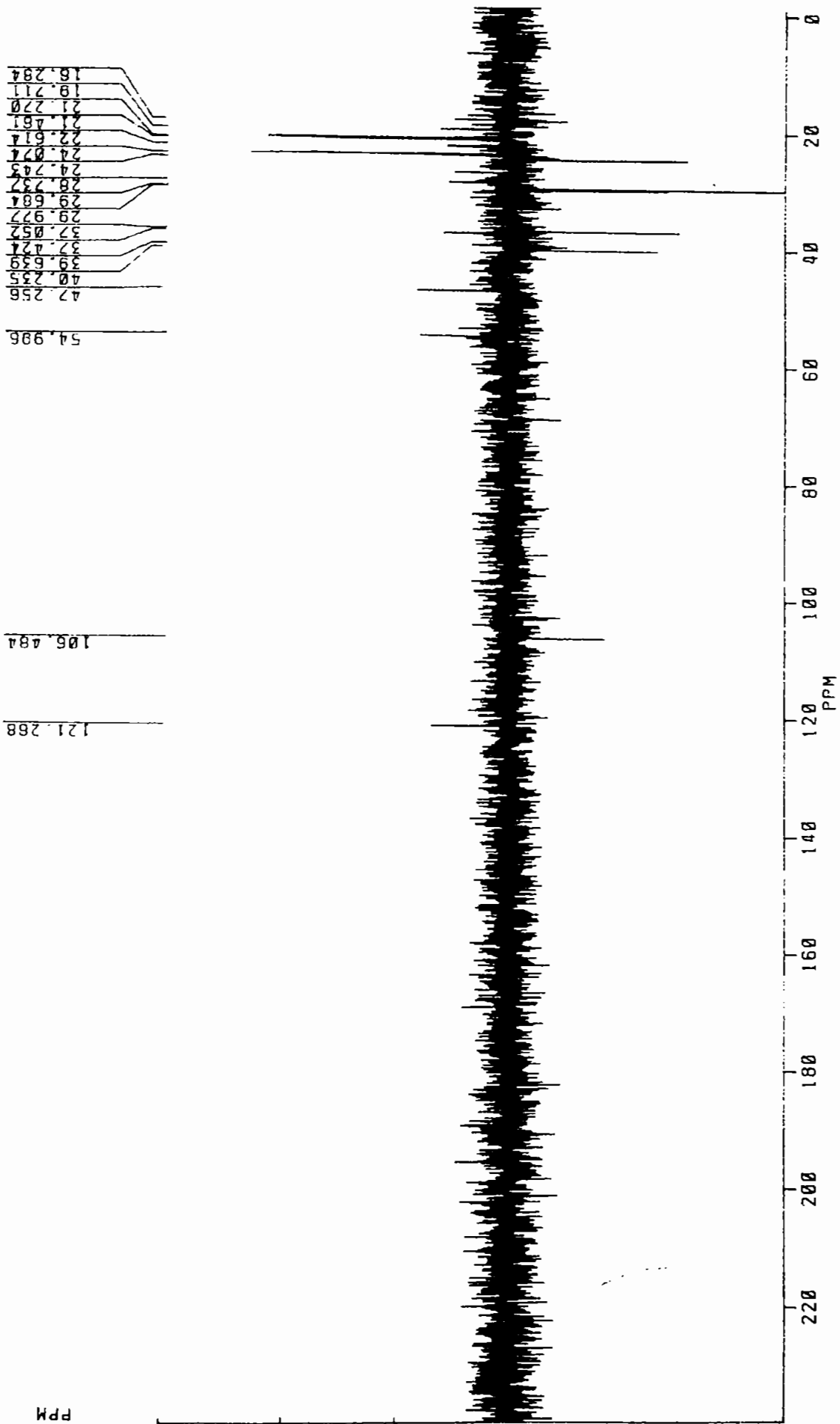


Figura 5: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 3

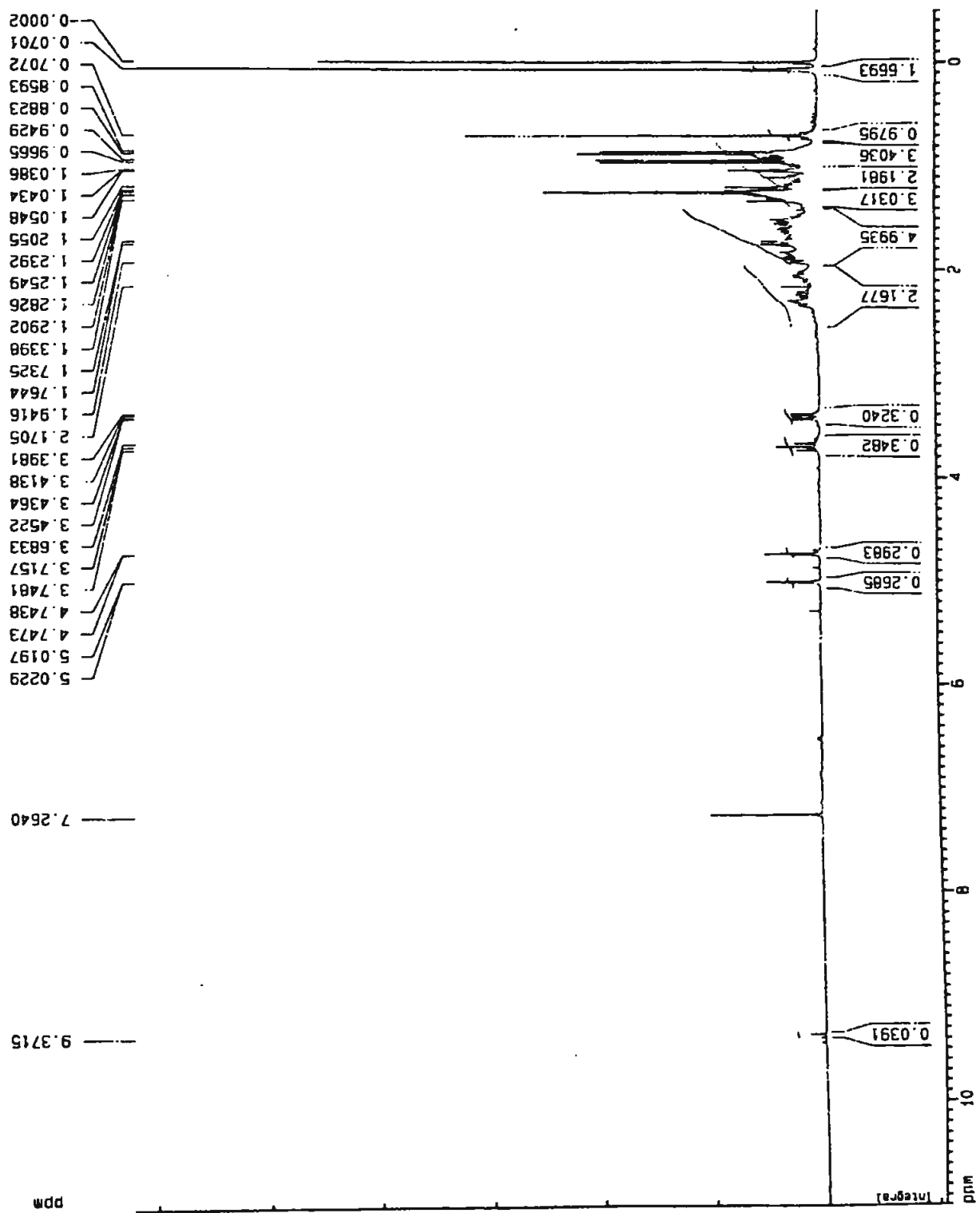


Figura 6: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 14

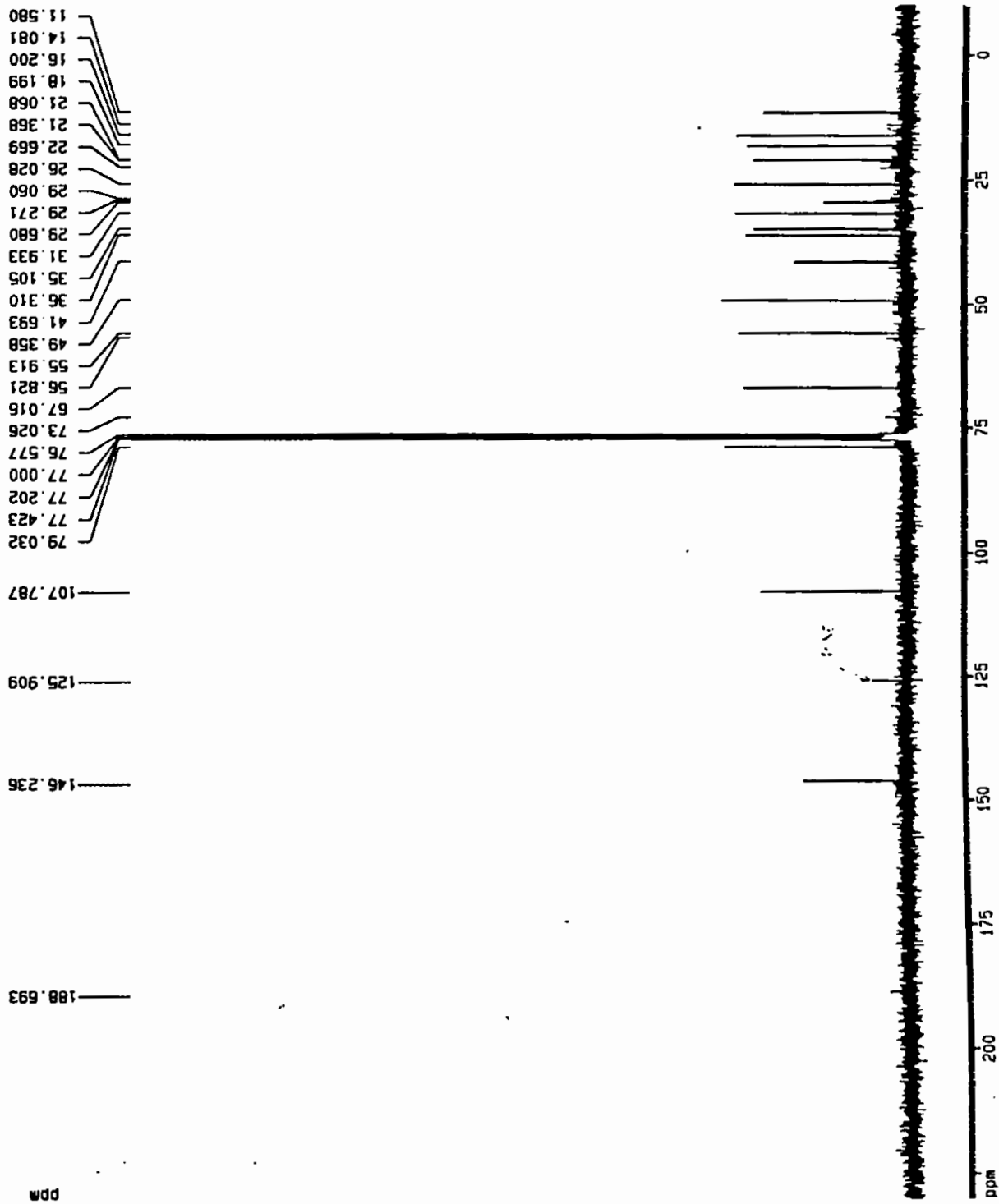


Figura 7: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 14

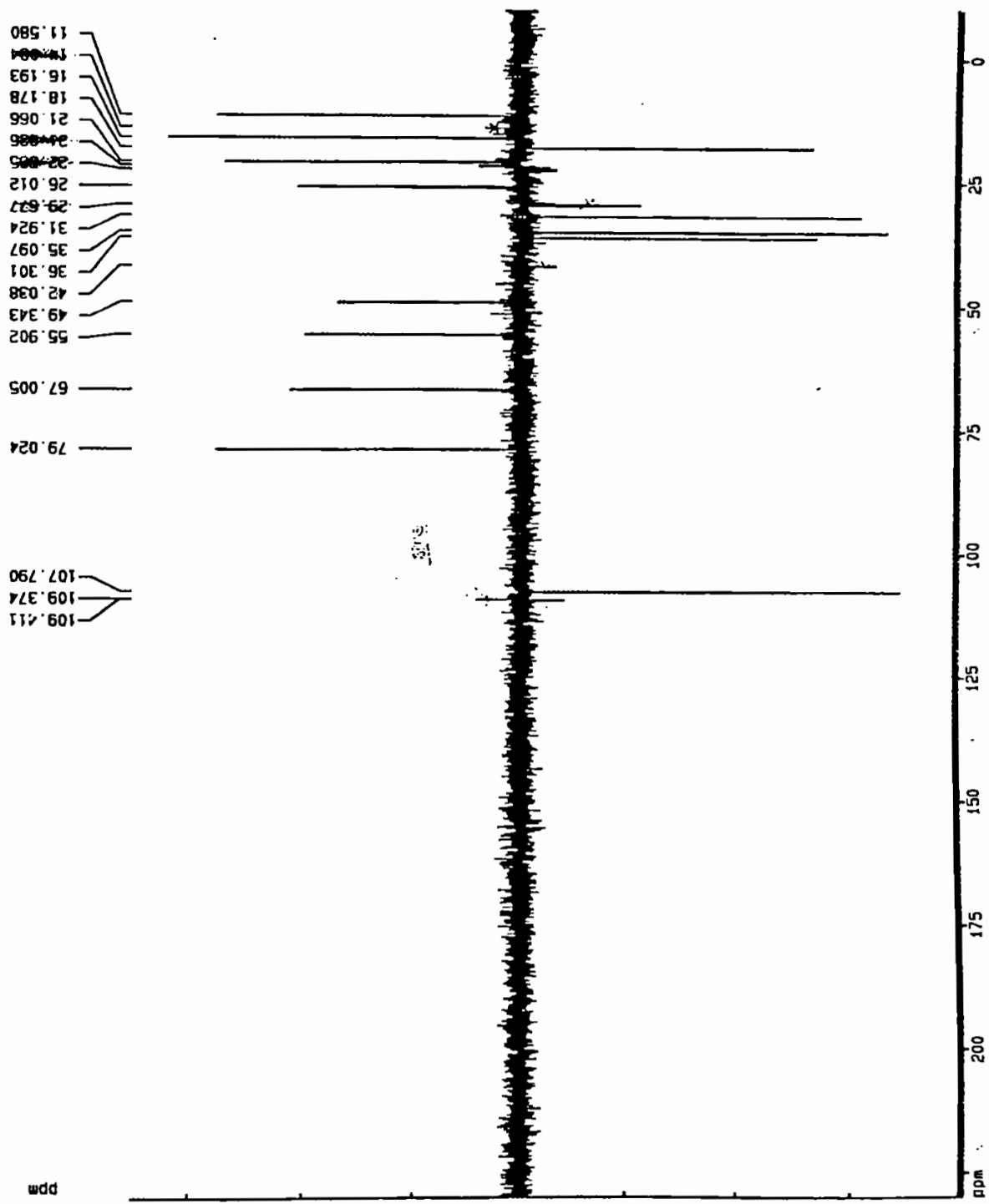


Figura 8: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, DEPT 135 $^{\circ}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de 14



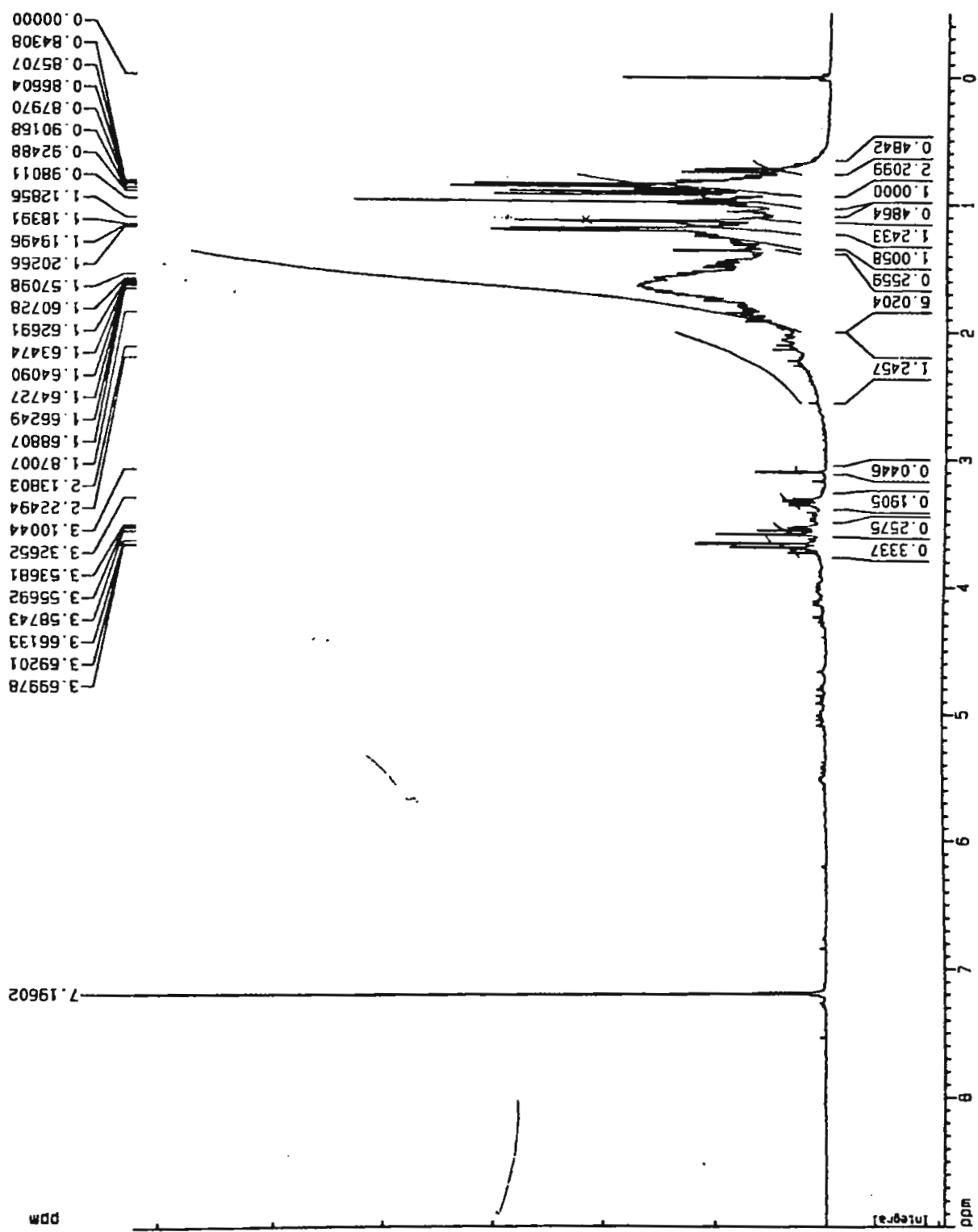


Figura 9: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 16

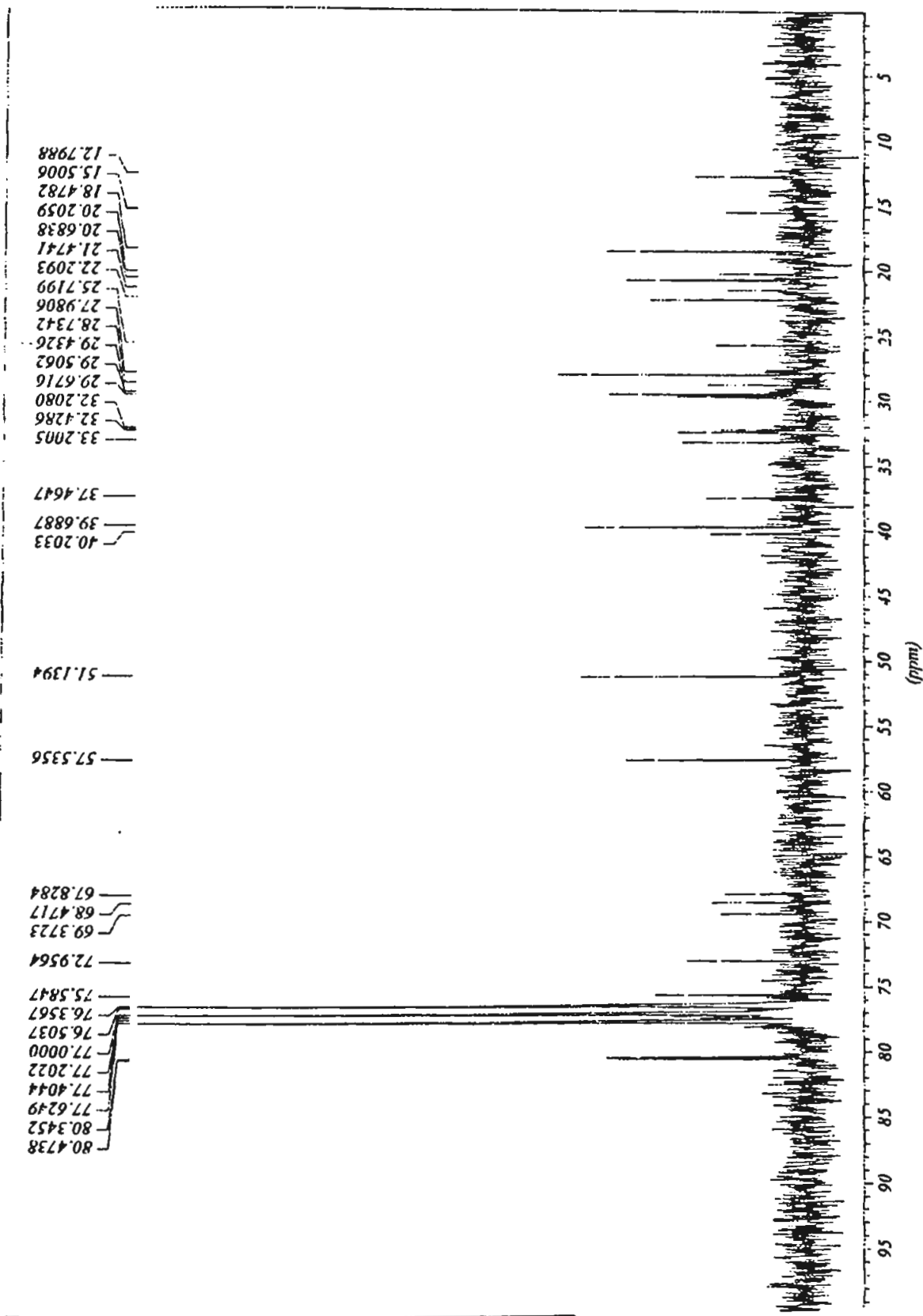


Figura 10: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 16

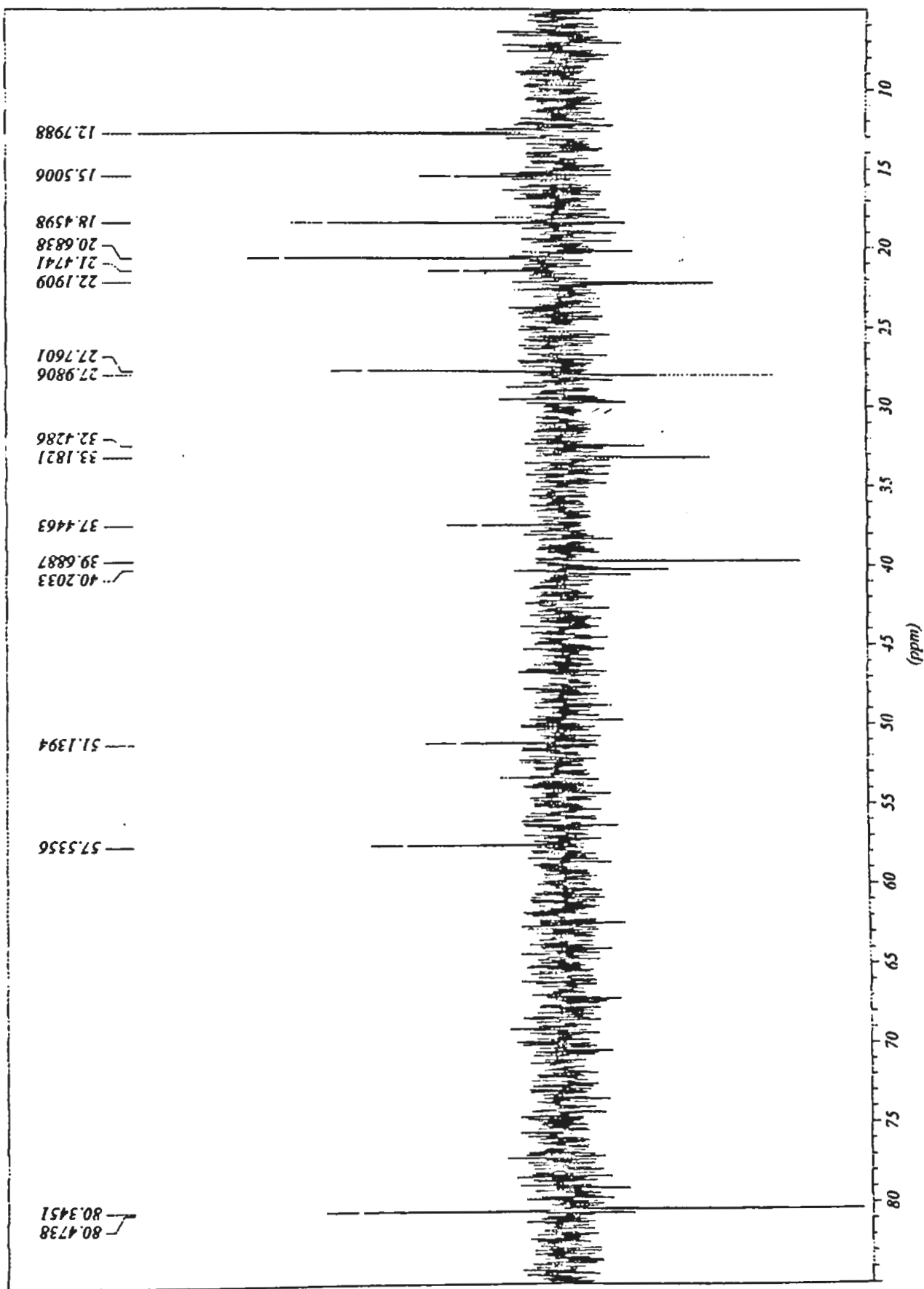


Figura 11: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de **16**

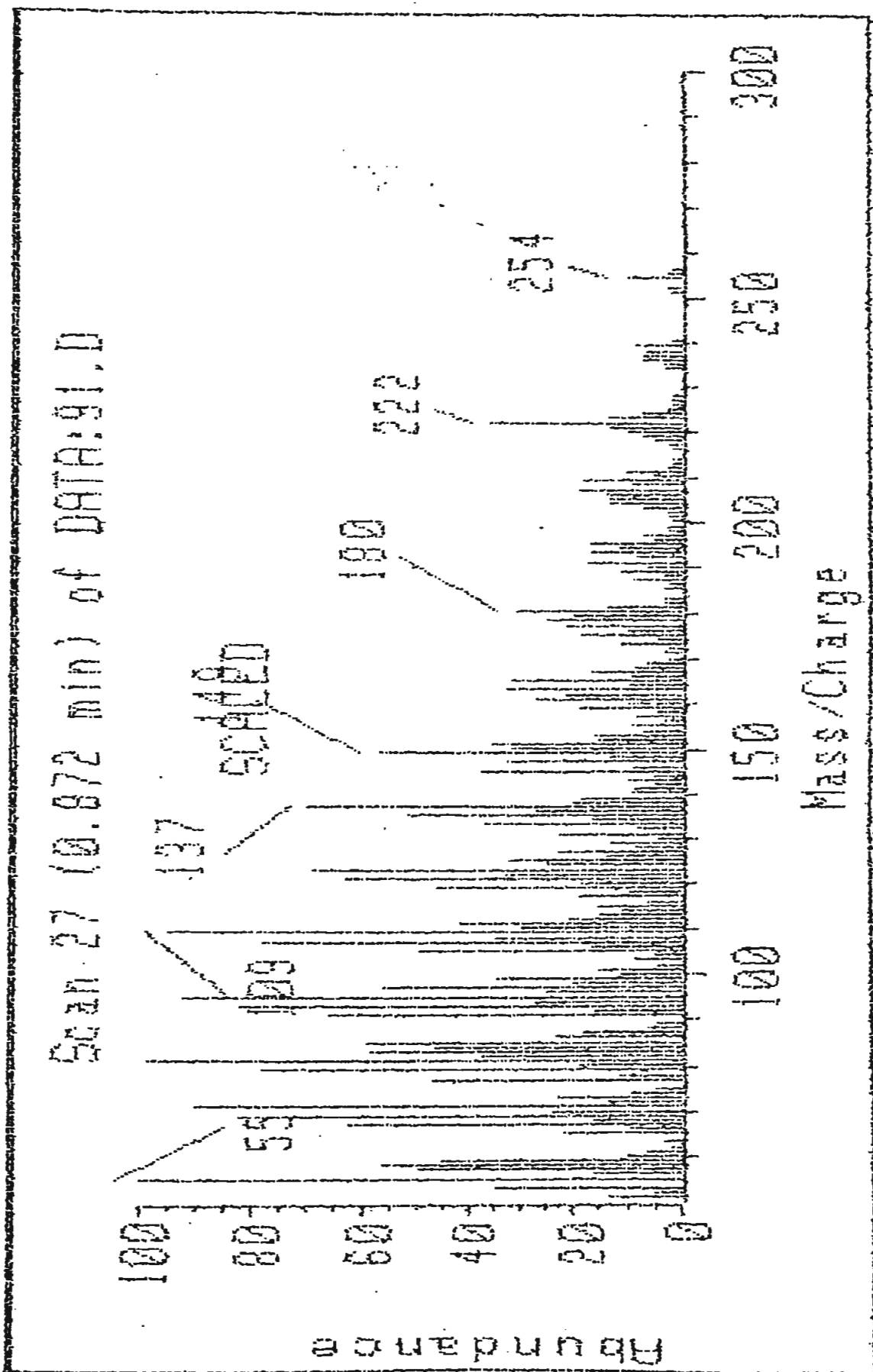


Figura 12: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 16

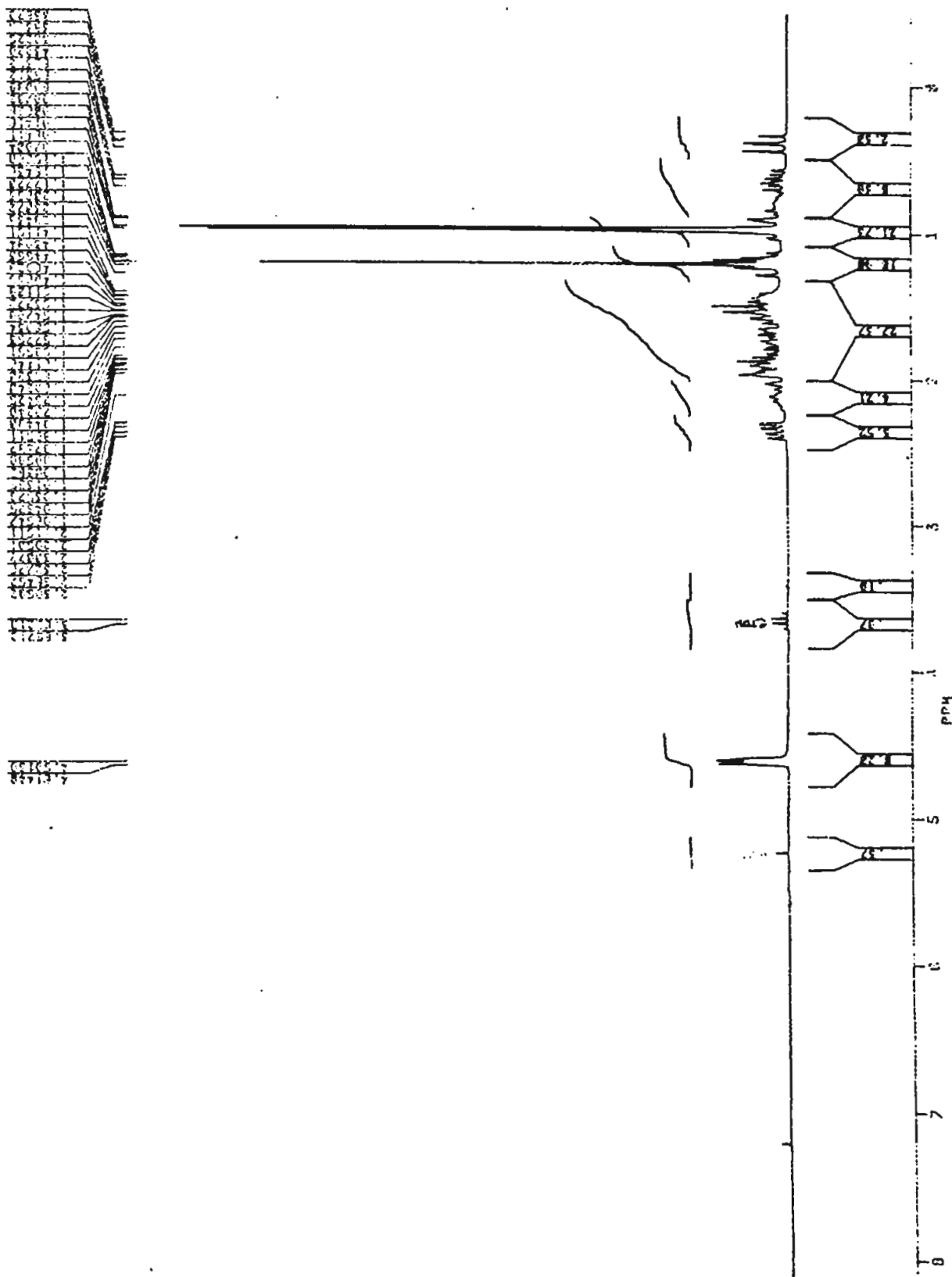


Figura 13: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **2**

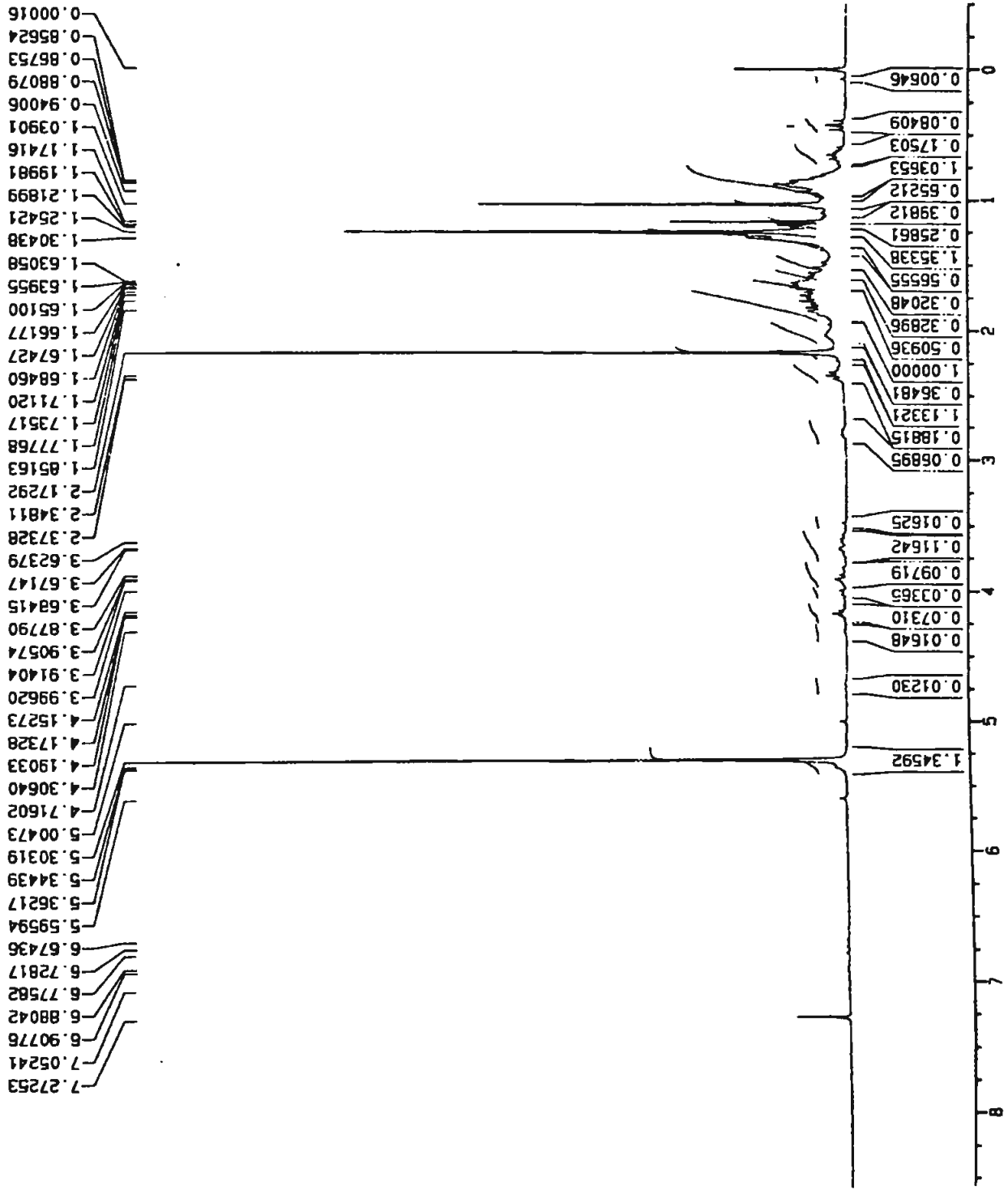


Figura 14: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 19

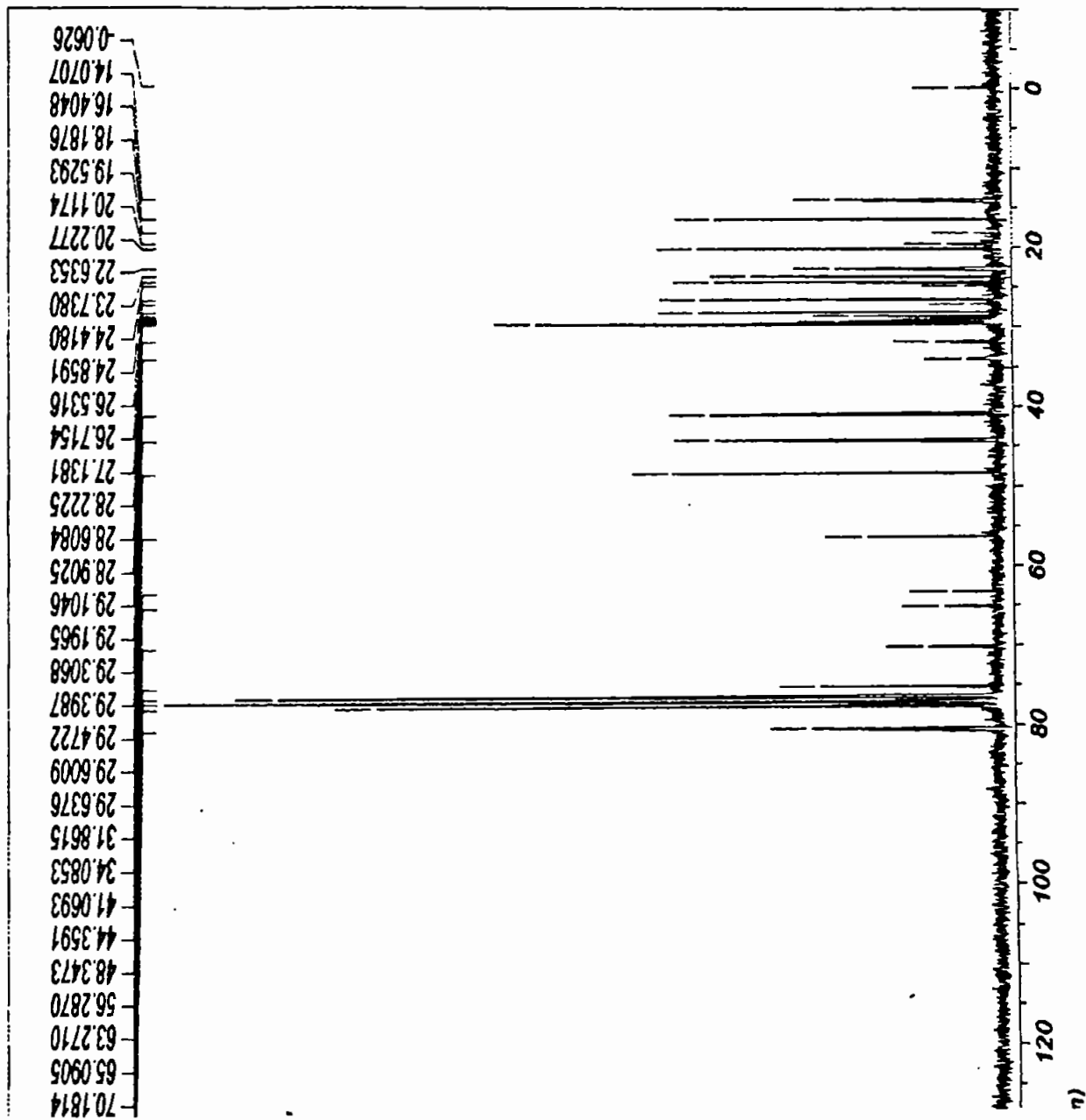


Figura 15: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 19

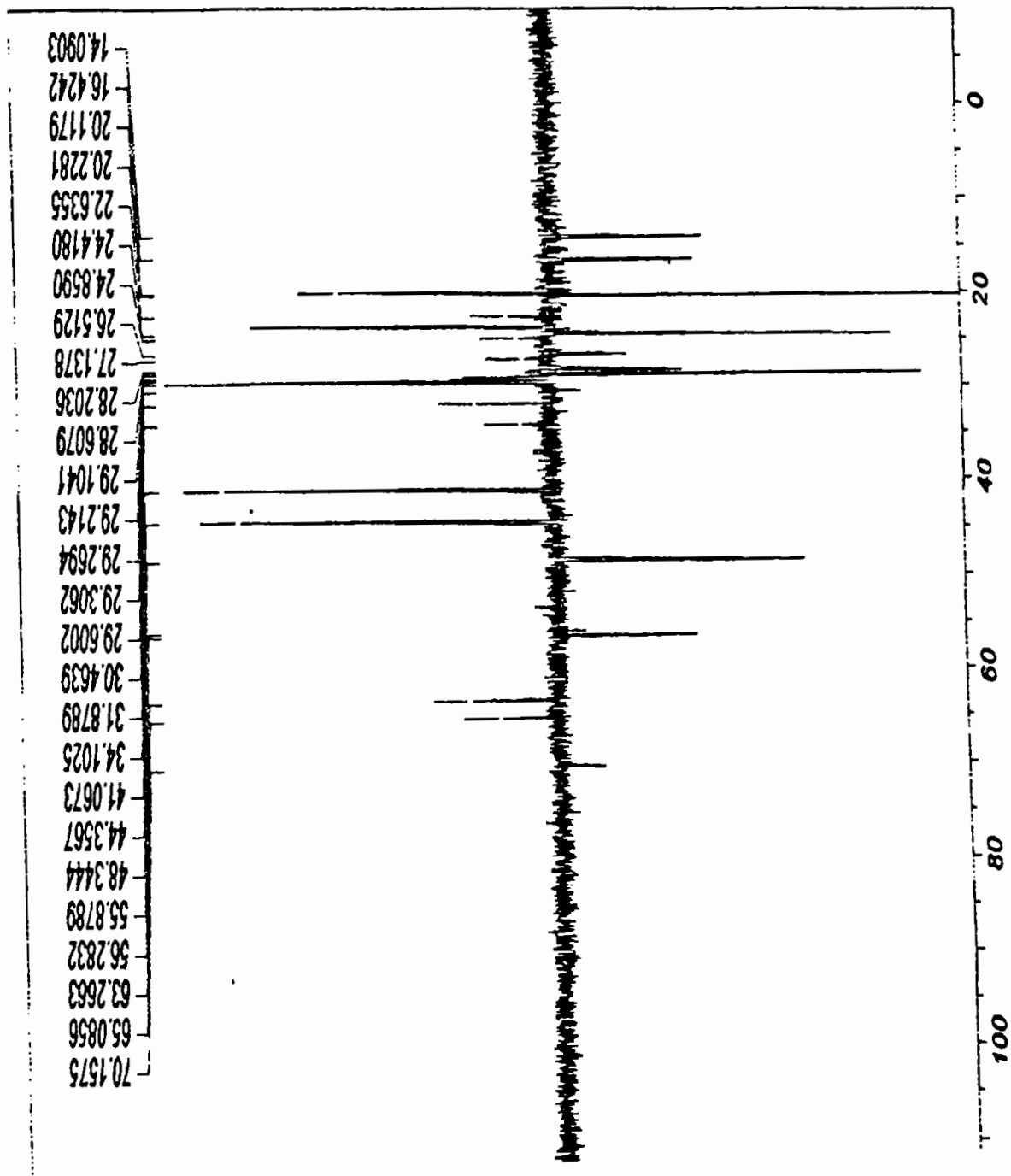


Figura 16: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de 19



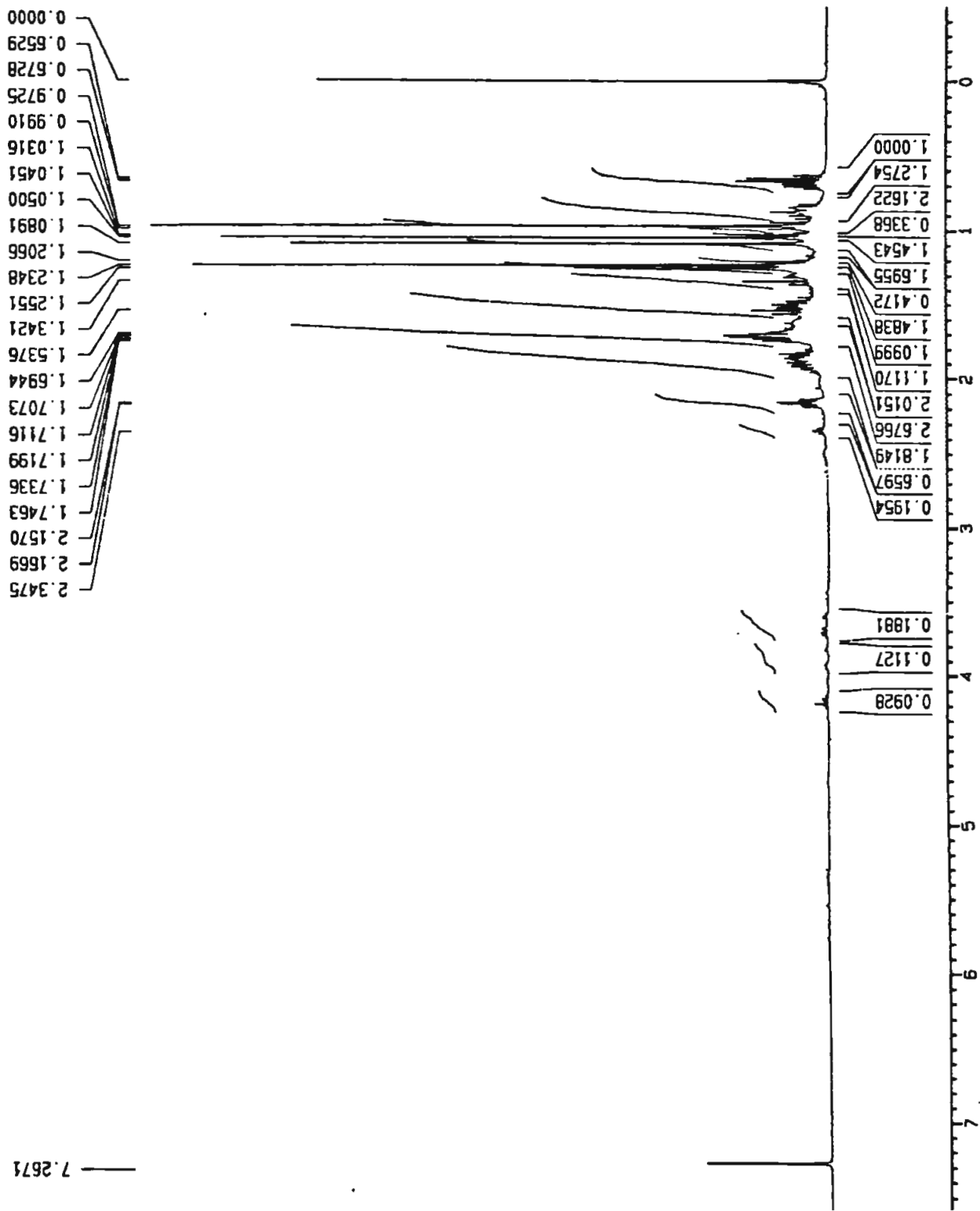


Figura 17: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 20

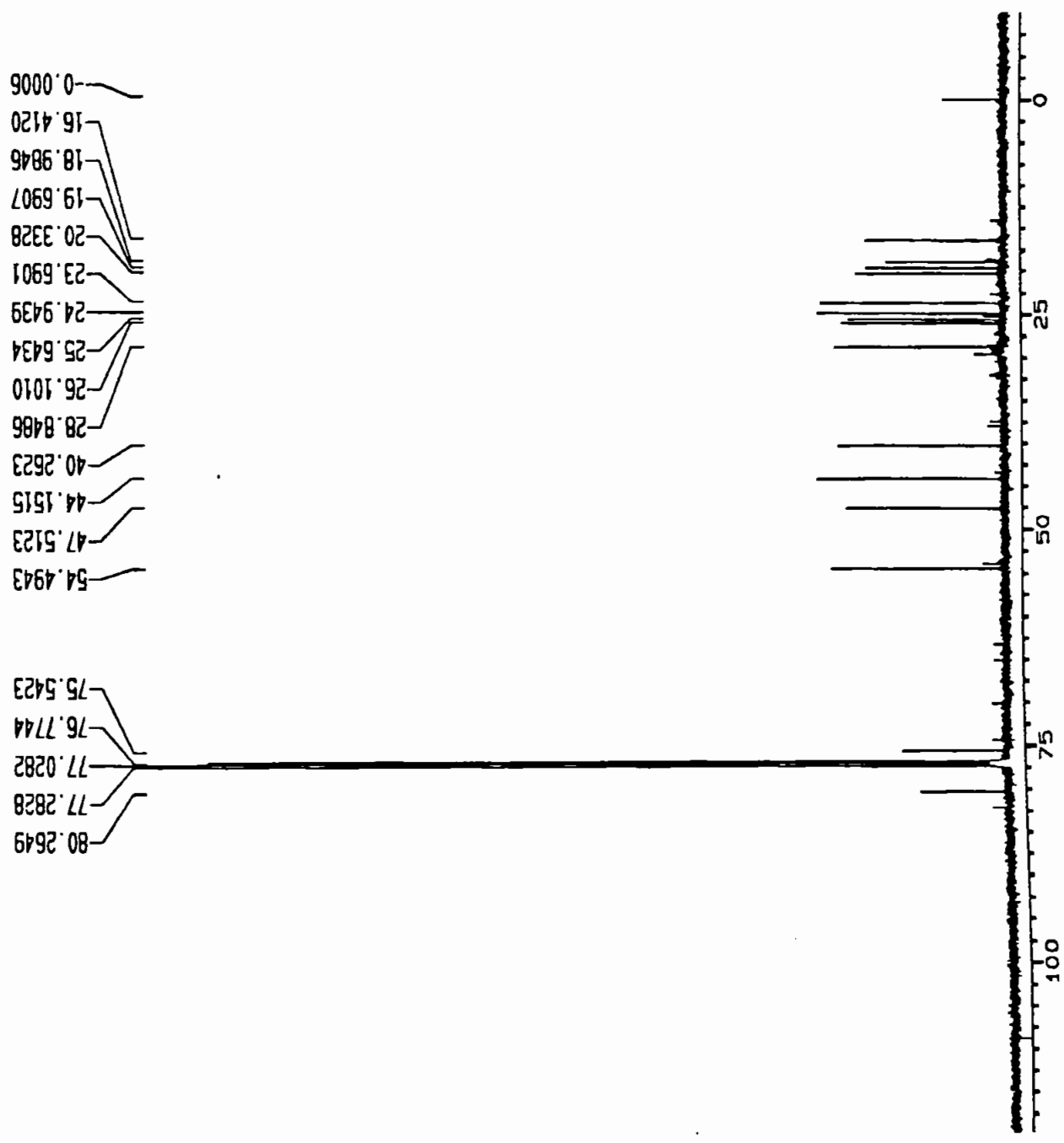


Figura 18: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 20

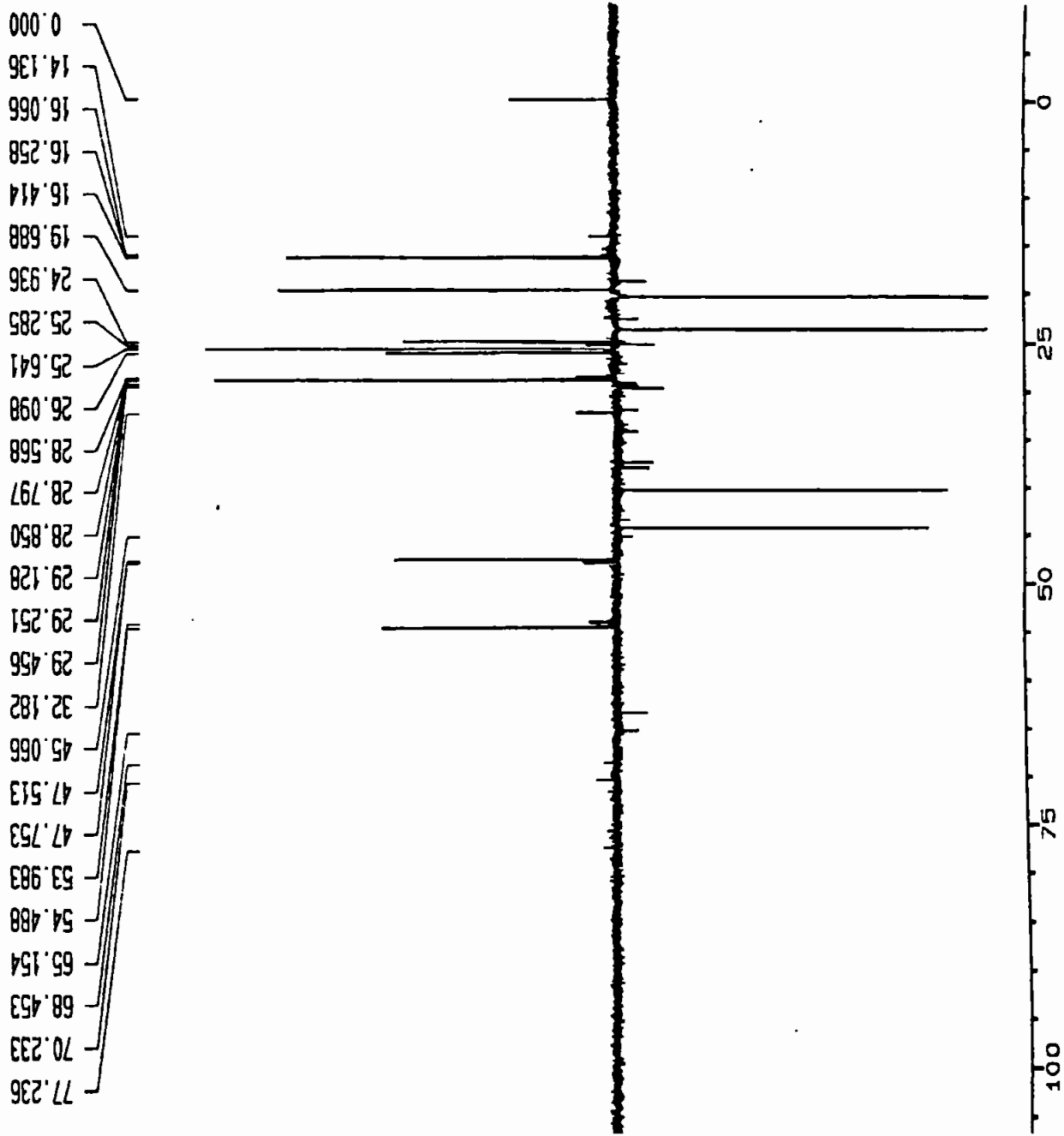


Figura 19: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 20

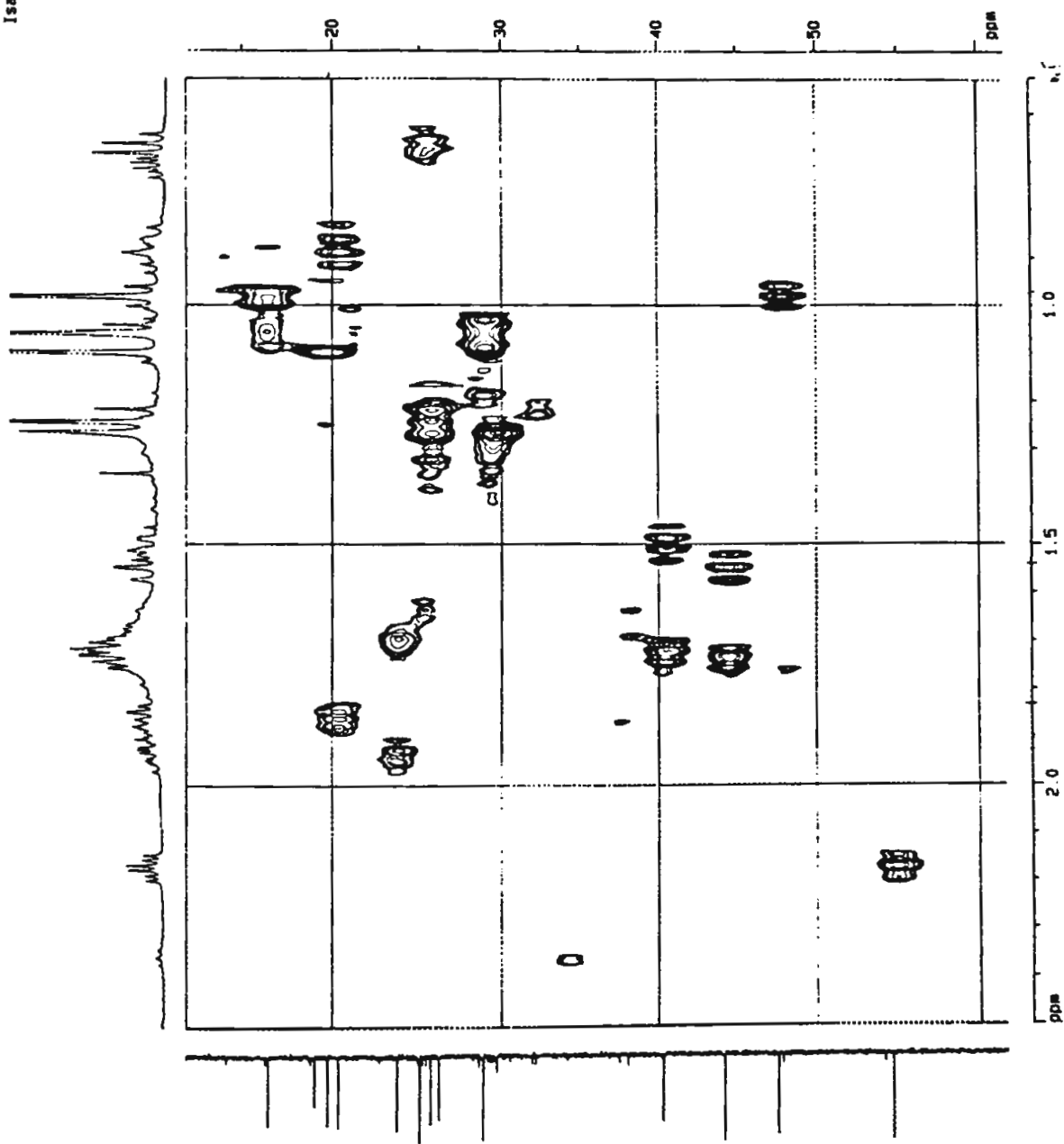


Figura 20: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, HMQC,  $\text{CDCl}_3$ ) (0,5  $\delta$  a 2,5  $\delta$ ) de 20

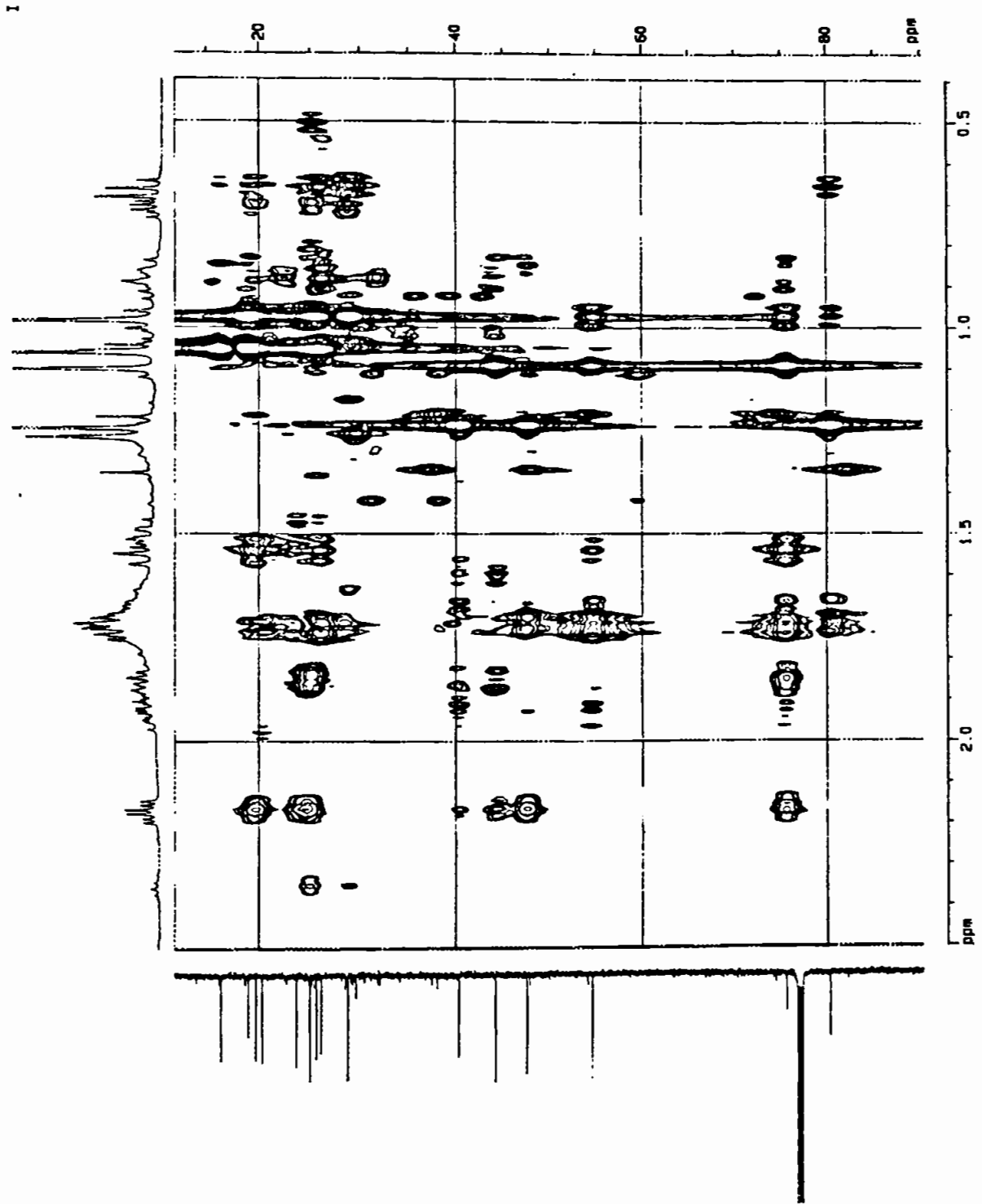
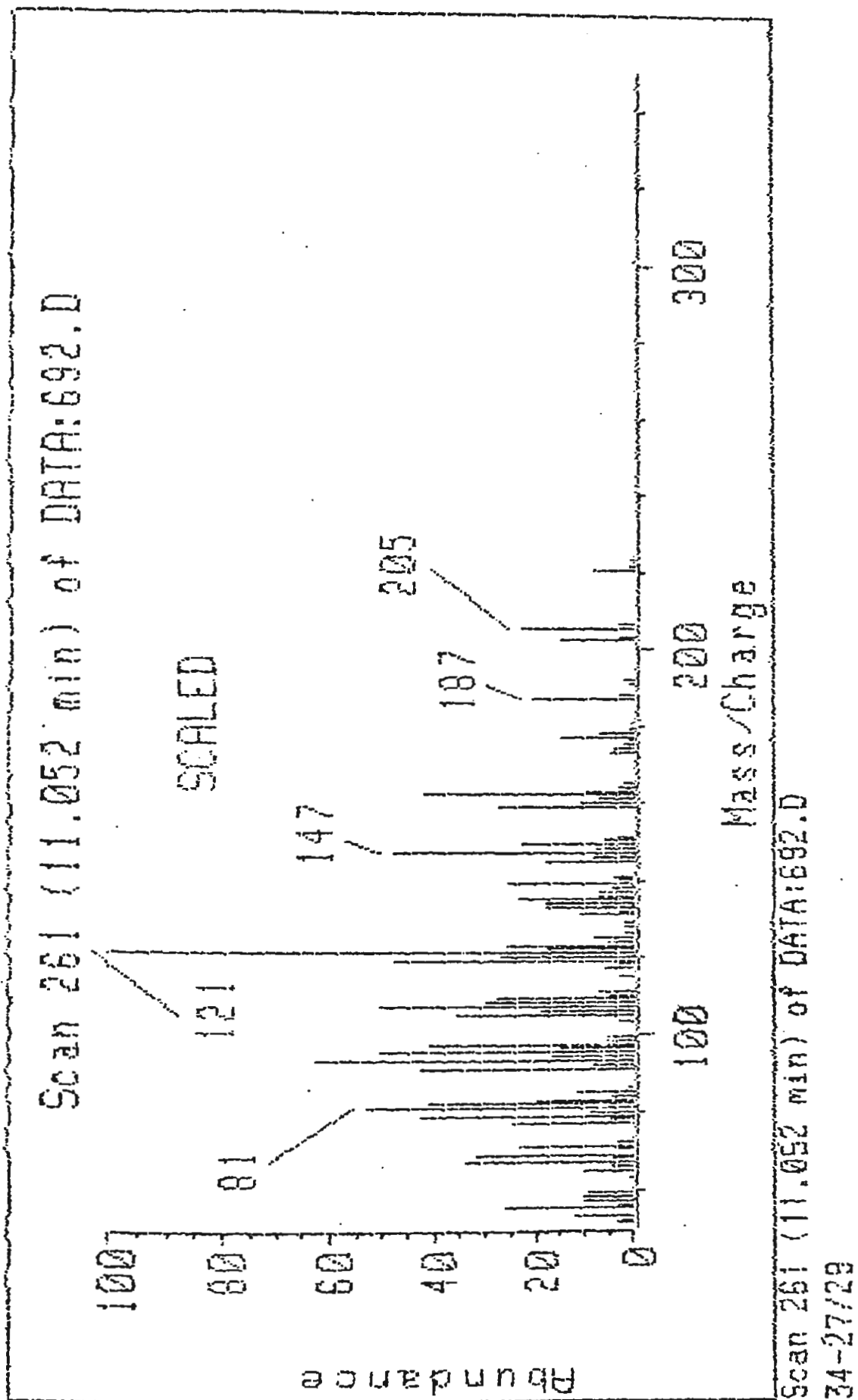


Figura 21: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) (0,4  $\delta$  a 2,5  $\delta$ ) de **20**



m/z abund. m/z abund. m/z abund.

Figura 22: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 20

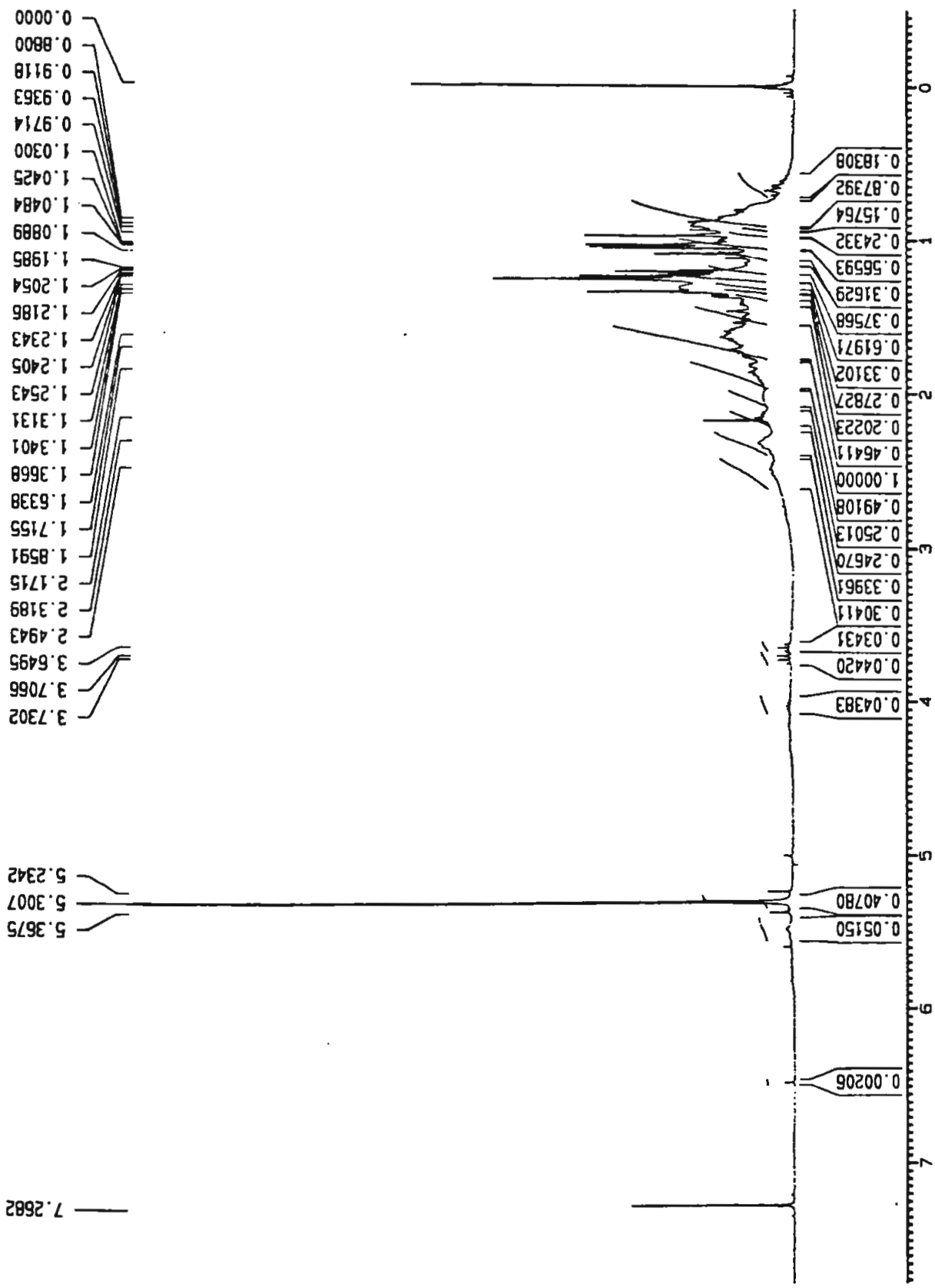


Figura 23: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) da mistura 20 e 21

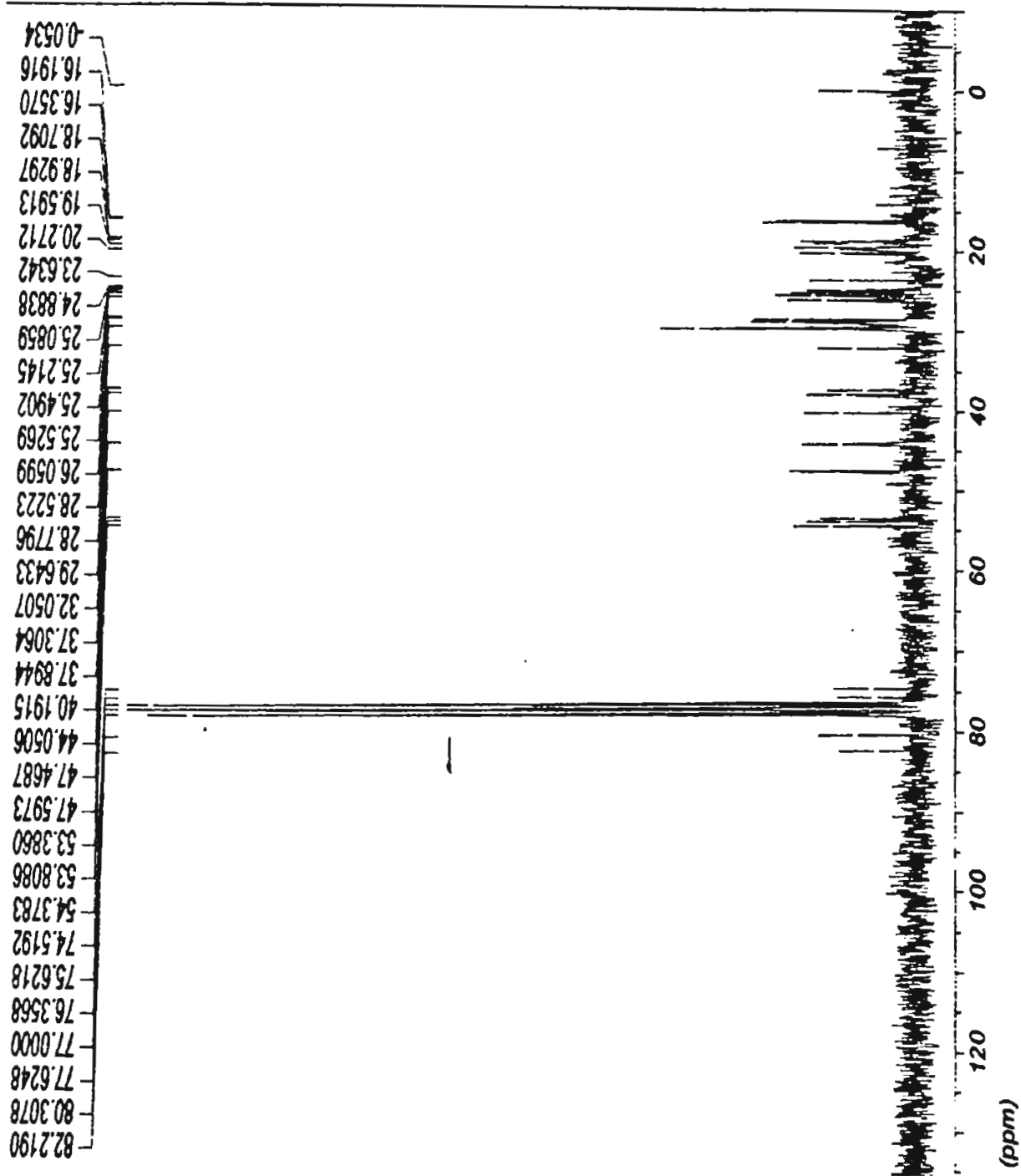


Figura 24: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura 20 e 21



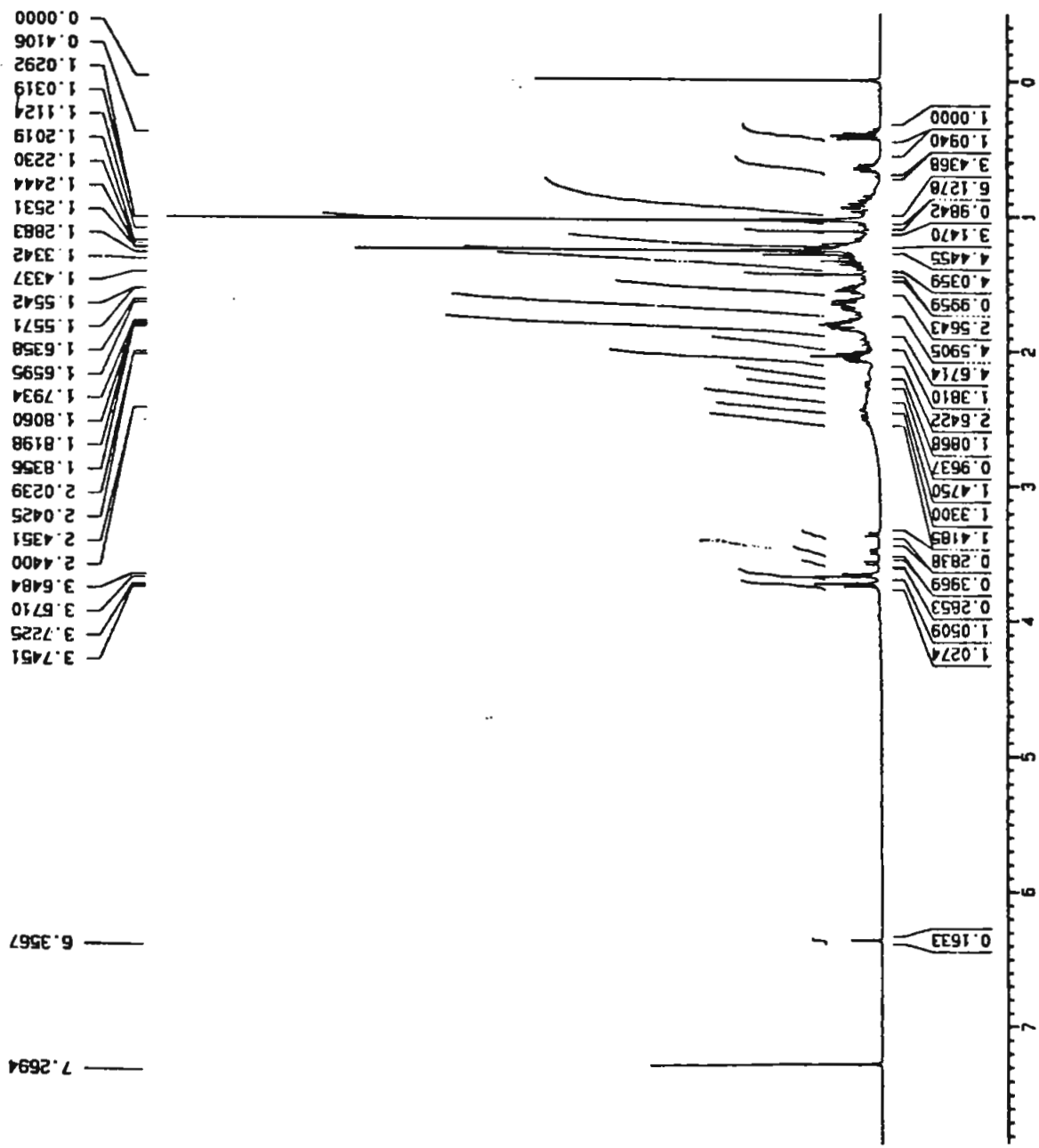


Figura 25: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

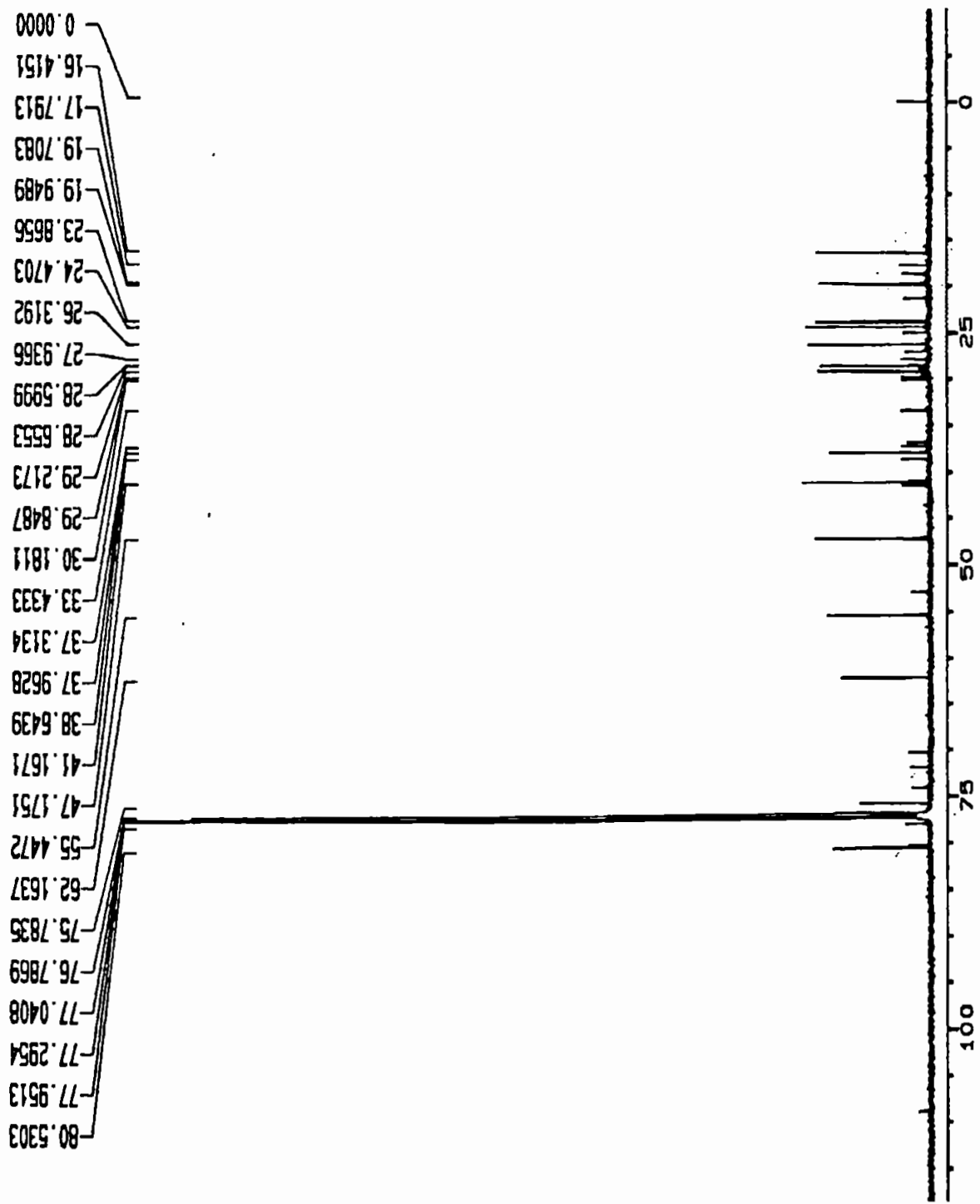


Figura 26: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de **23**

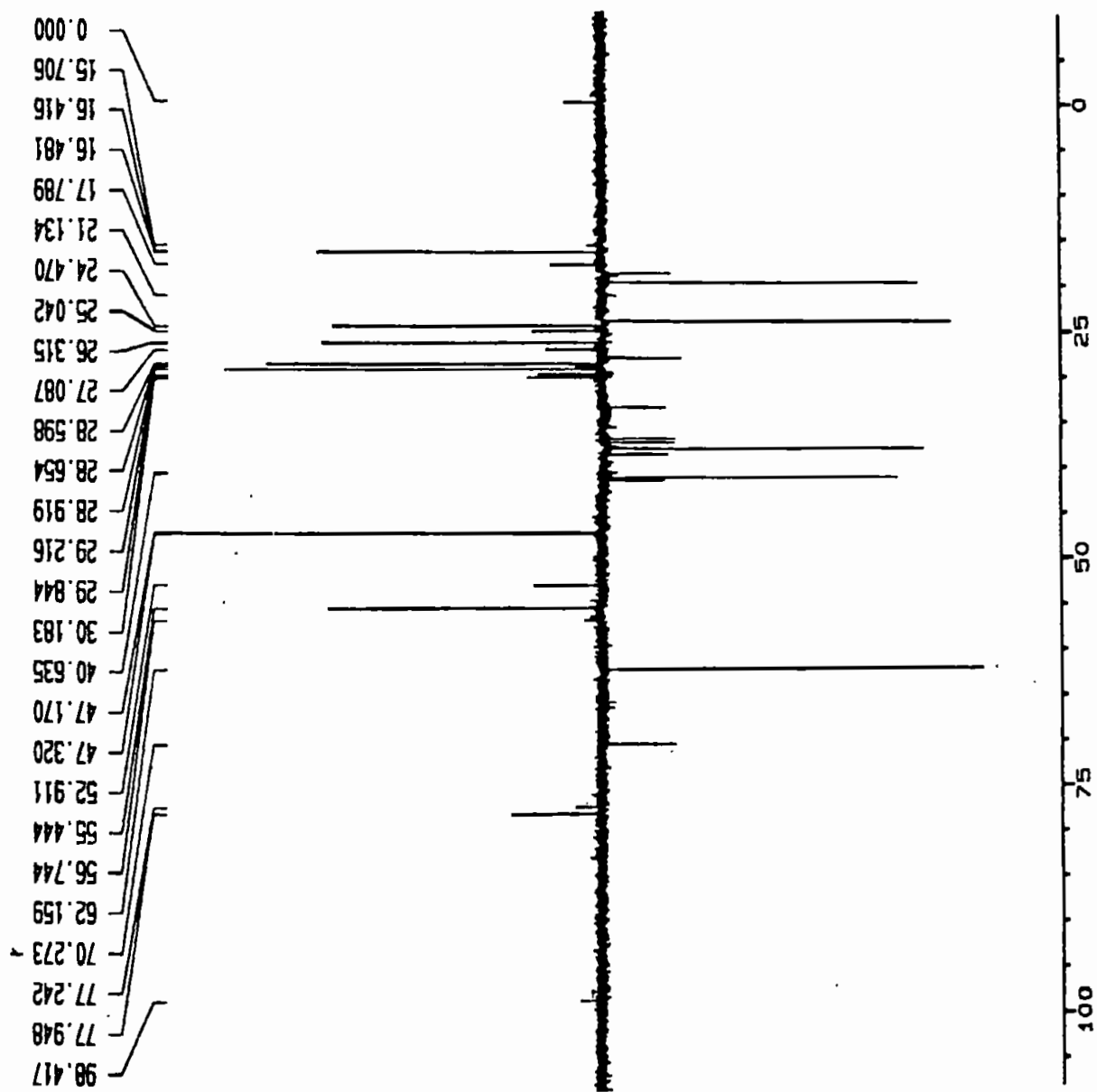


Figura 27: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

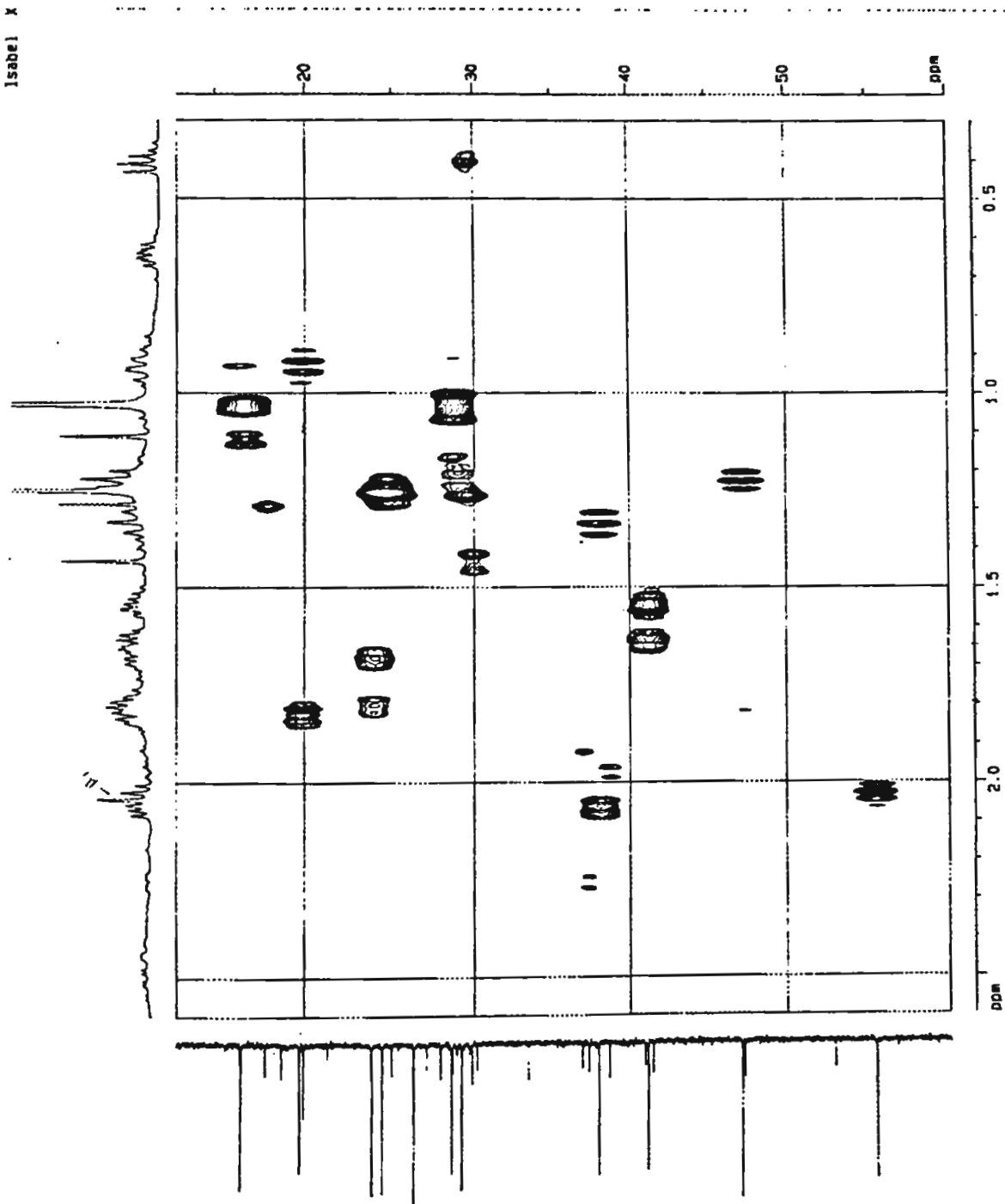


Figura 28: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (0,3  $\delta$  a 2,6  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (15,0  $\delta$  a 60,0  $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

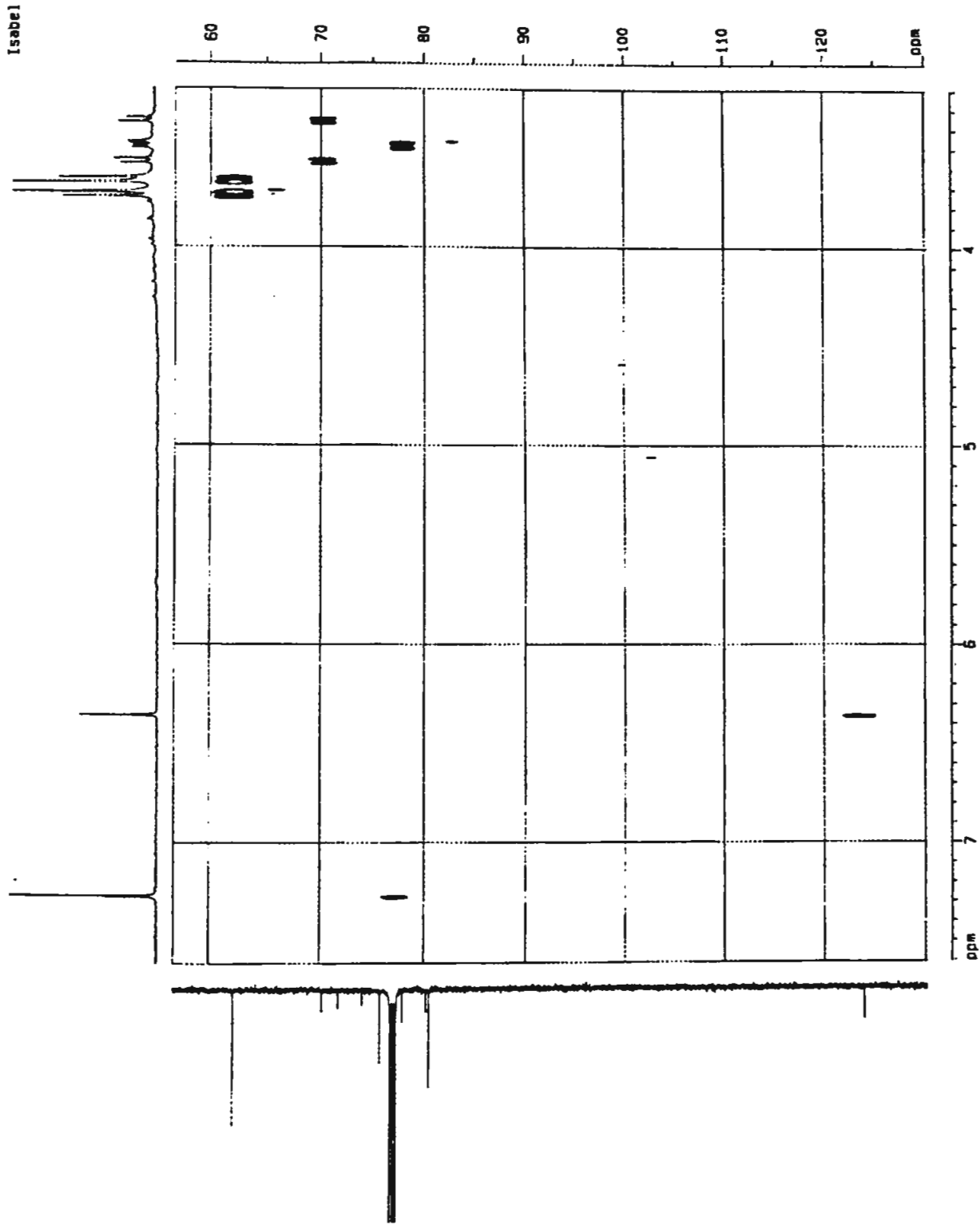


Figura 28a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (3,2  $\delta$  a 7,6  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (60,0  $\delta$  a 130,0  $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

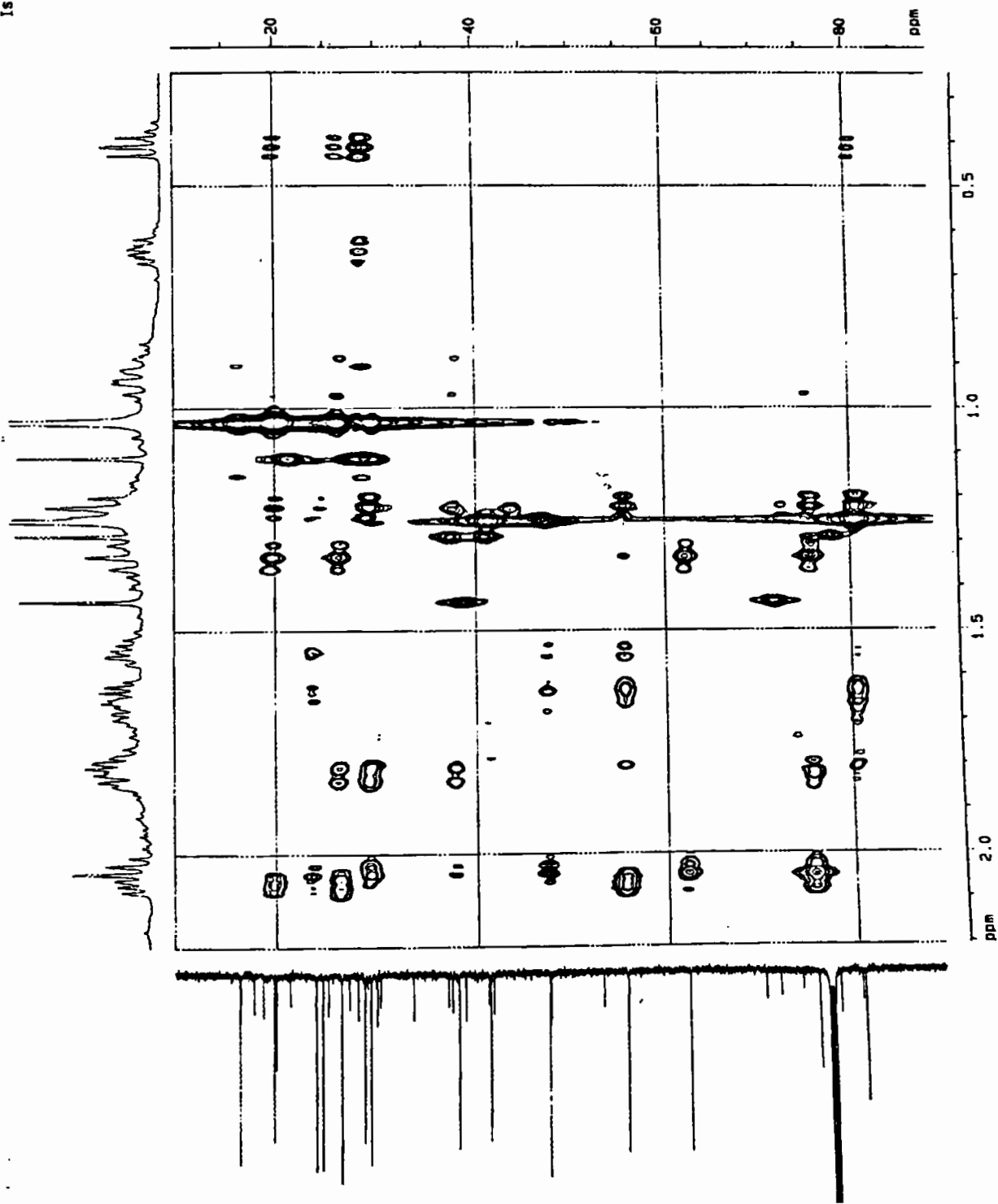


Figura 29: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (0,3  $\delta$  a 2,2  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (10,0  $\delta$  a 85,0  $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

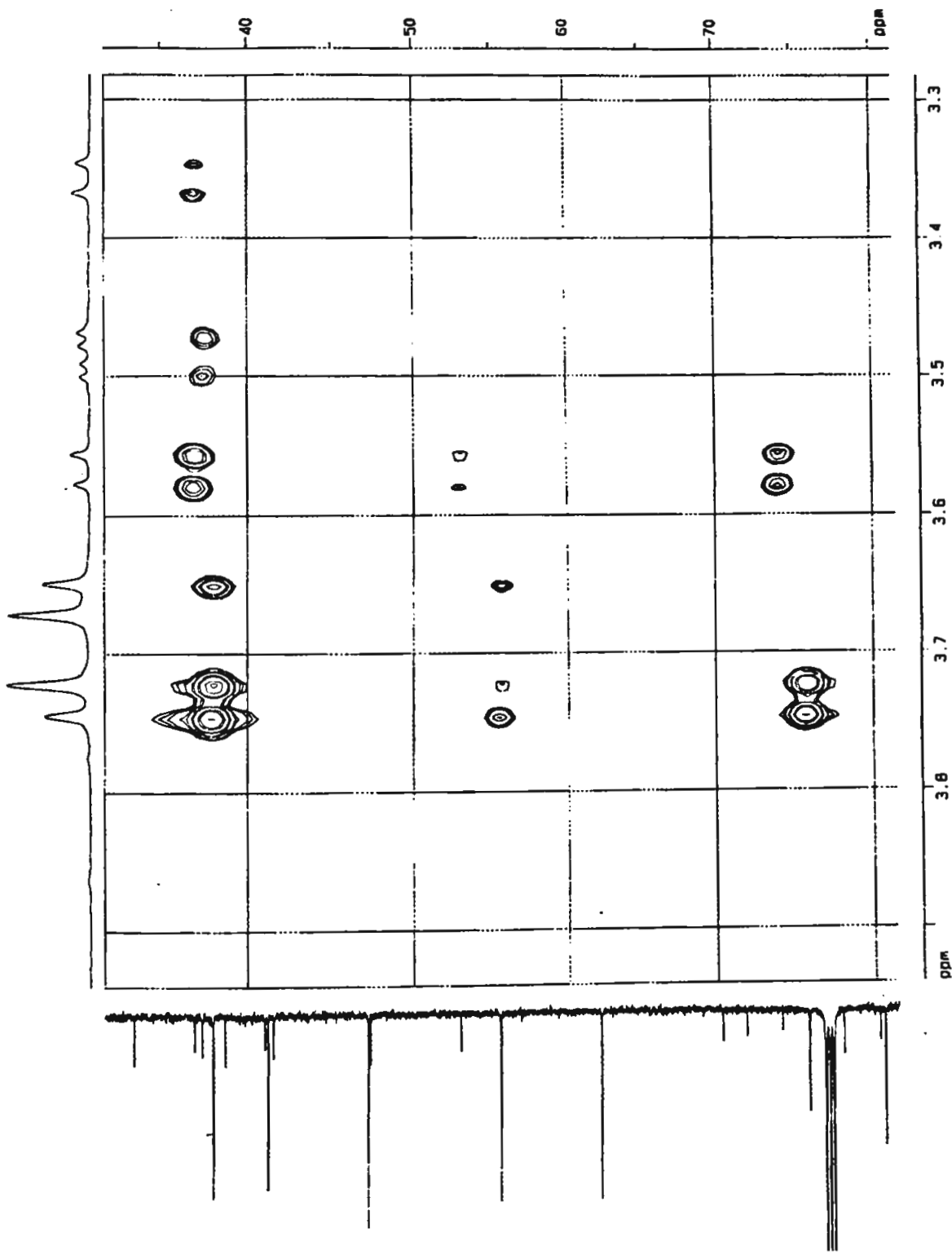


Figura 29a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (3,3  $\delta$  a 3,9  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (20,0  $\delta$  a 82,0  $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23

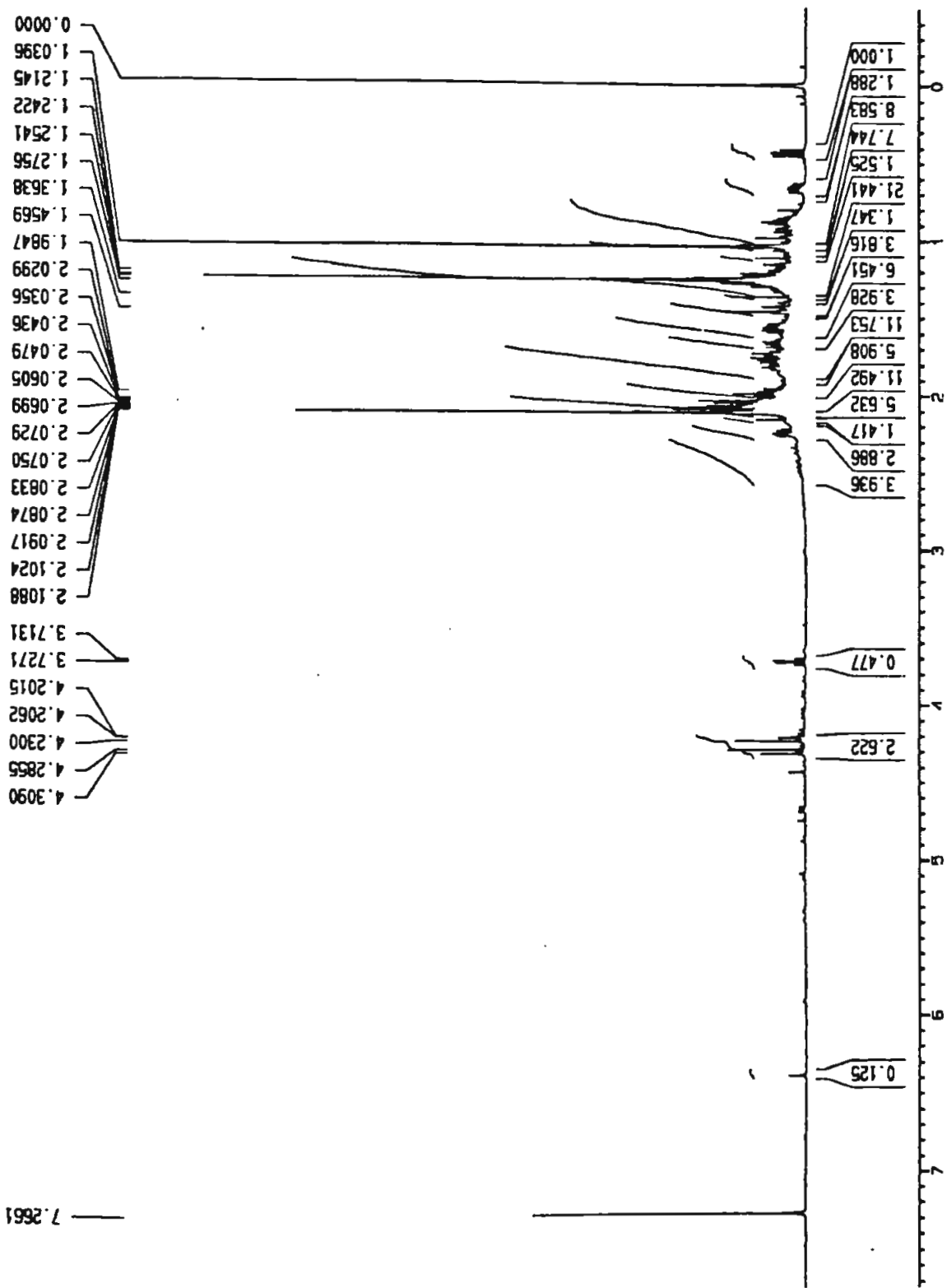


Figura 30: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23-OAc



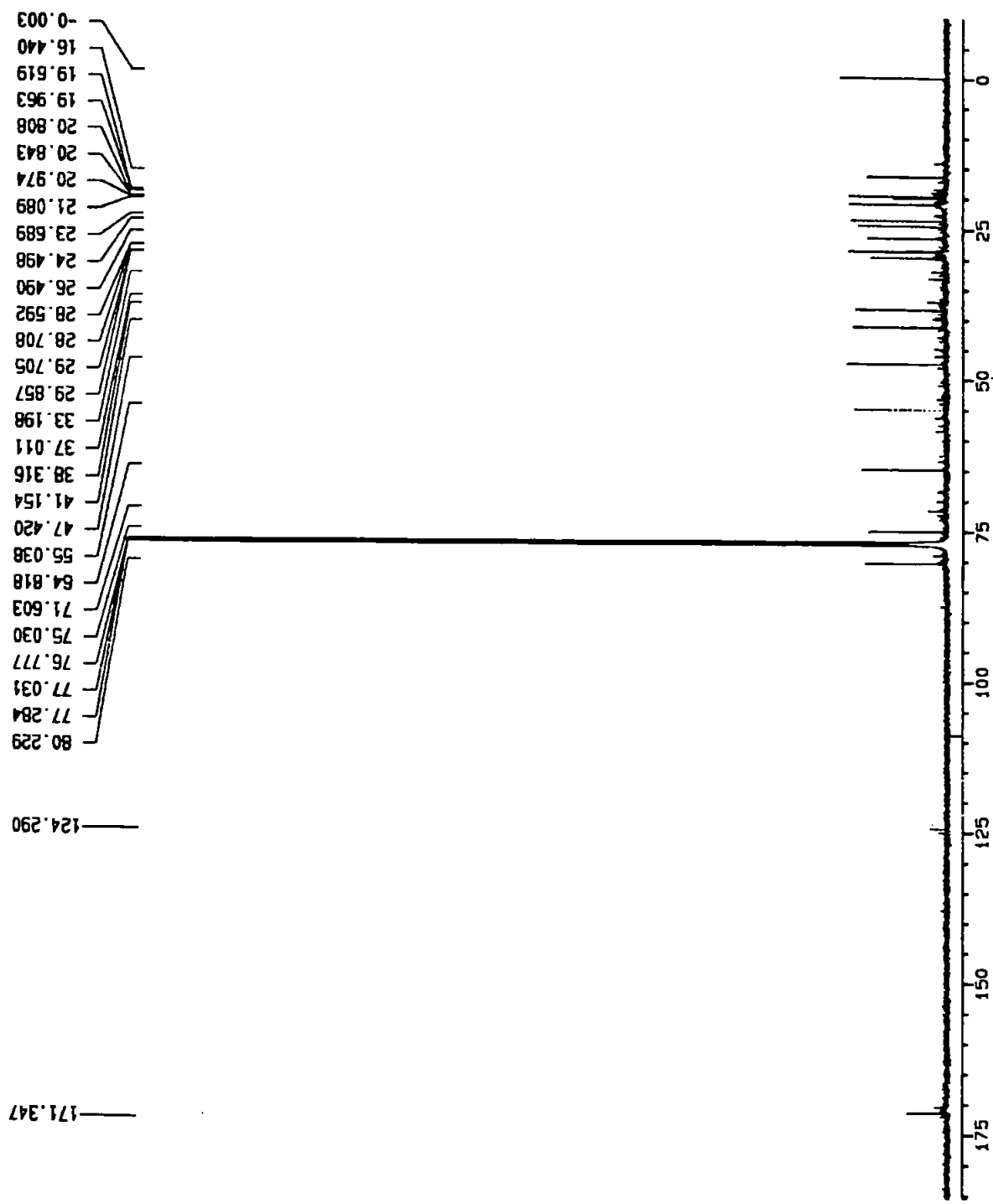


Figura 31: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23-OAc

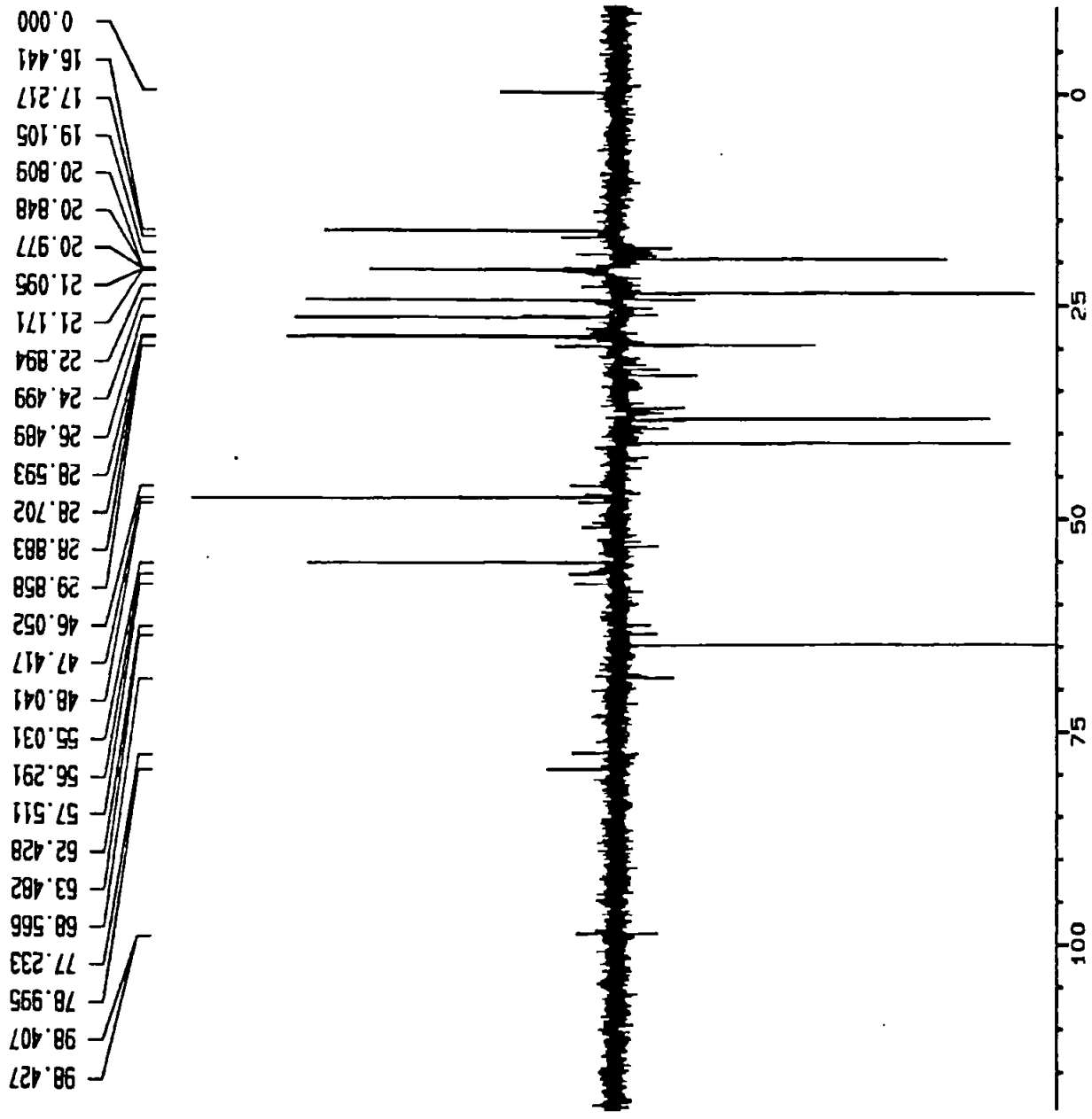


Figura 32: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23-OAC

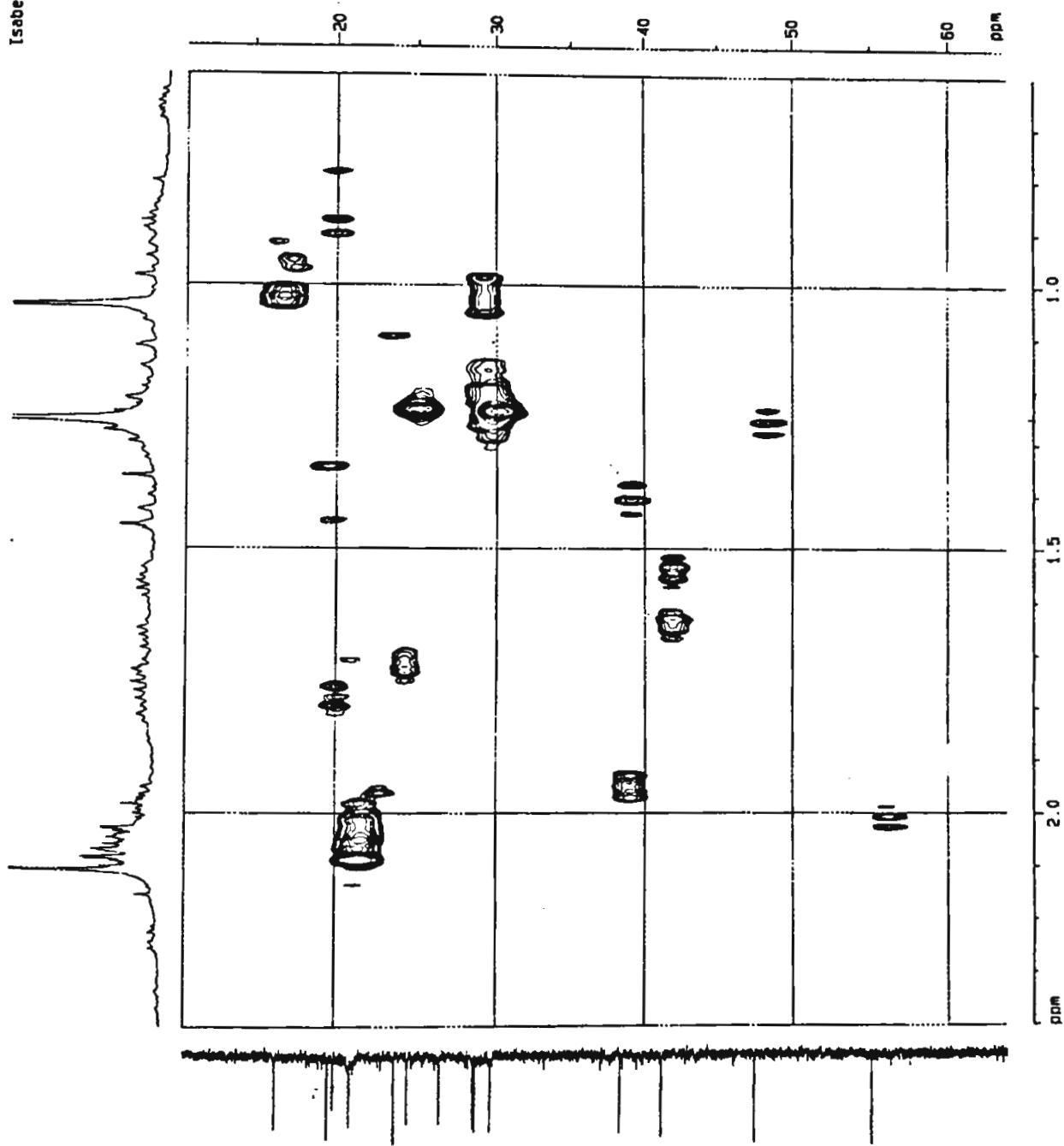


Figura 33: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (0,6  $\delta$  a 2,4  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (500 MHz e 125,5 MHz, HMQC, CDC $\text{Cl}_3$ ) de 23-OAc



Figura 34: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (0,1  $\delta$  a 2,4  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (17,5  $\delta$  a 85,0  $\delta$ ) (500 MHz e 125,5 MHz, HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23-OAc

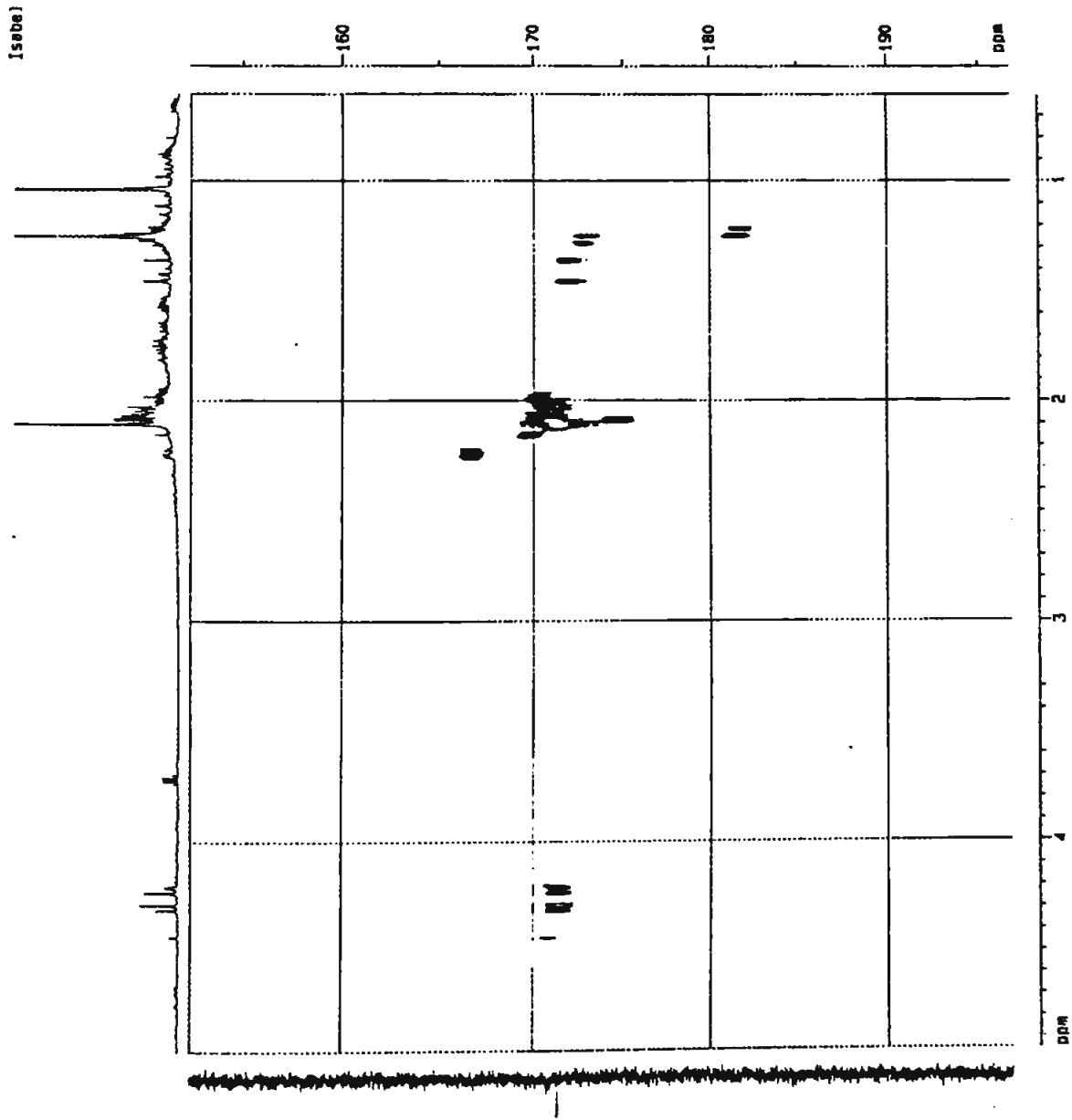


Figura 34a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (3,3  $\delta$  a 3,9  $\delta$ ) &  $^{13}\text{C}$  (155,0  $\delta$  a 195,0  $\delta$ ) (125,5 MHz, HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de 23-OAc

pm 254 c/ ac. formico  
ISABEL03 67 (1.172) Cn (Cen.5, 70.00, H0); Sm (SG, 2x0.60); Cm (59:102)

Scan ES+  
2.31e5

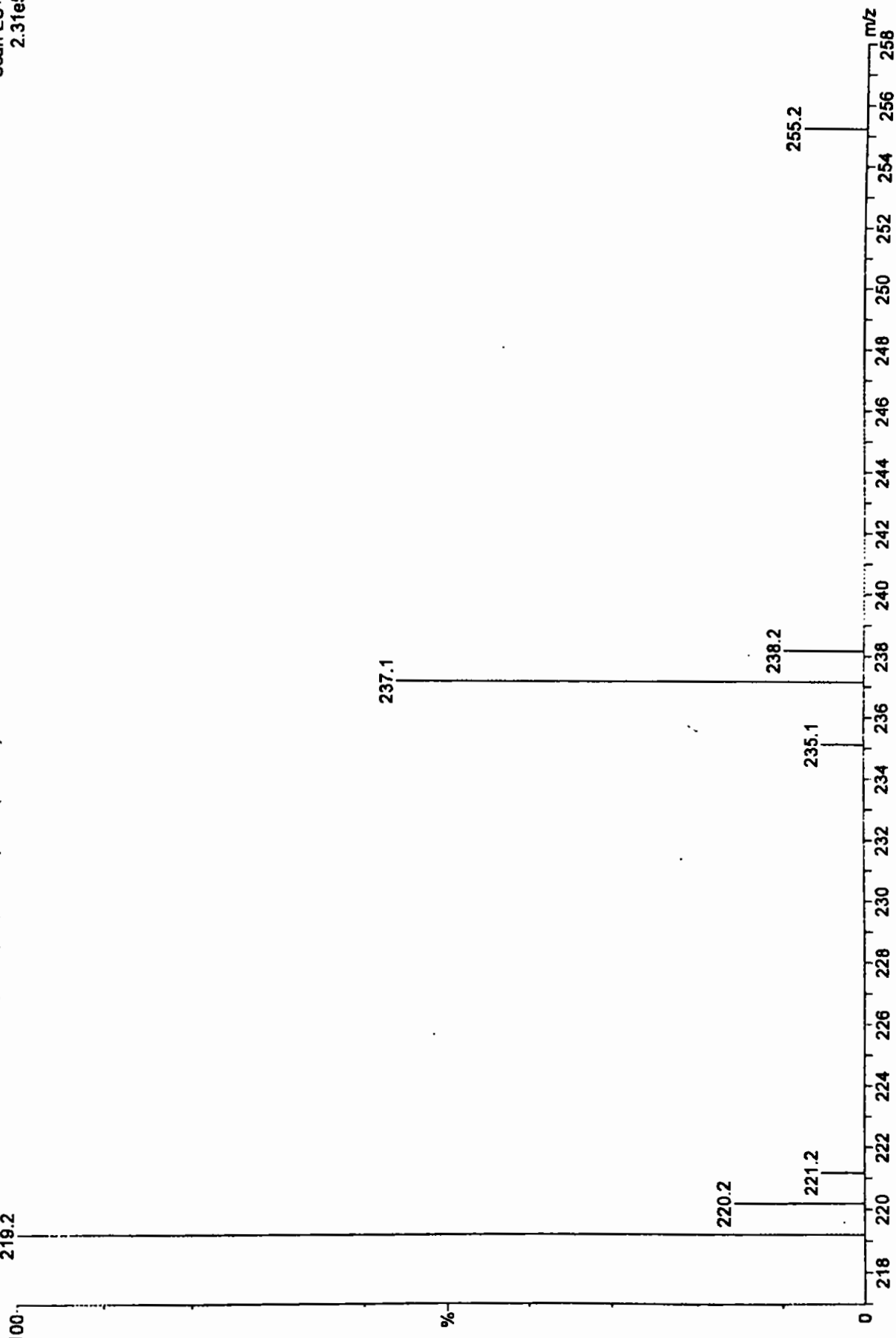


Figura 35: Espectro de Massa por Electro Spray Positivo de 23

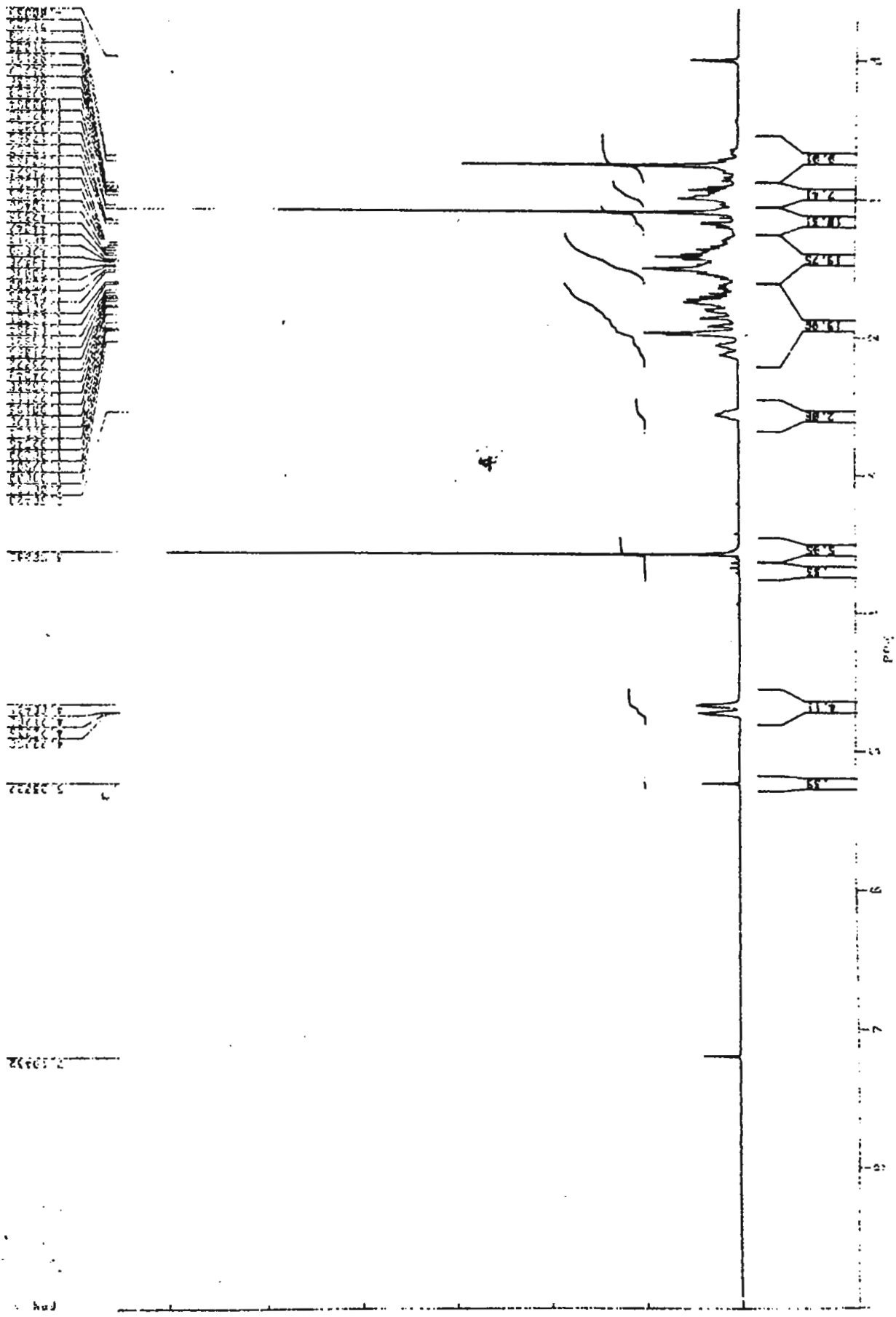


Figura 36: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **4**

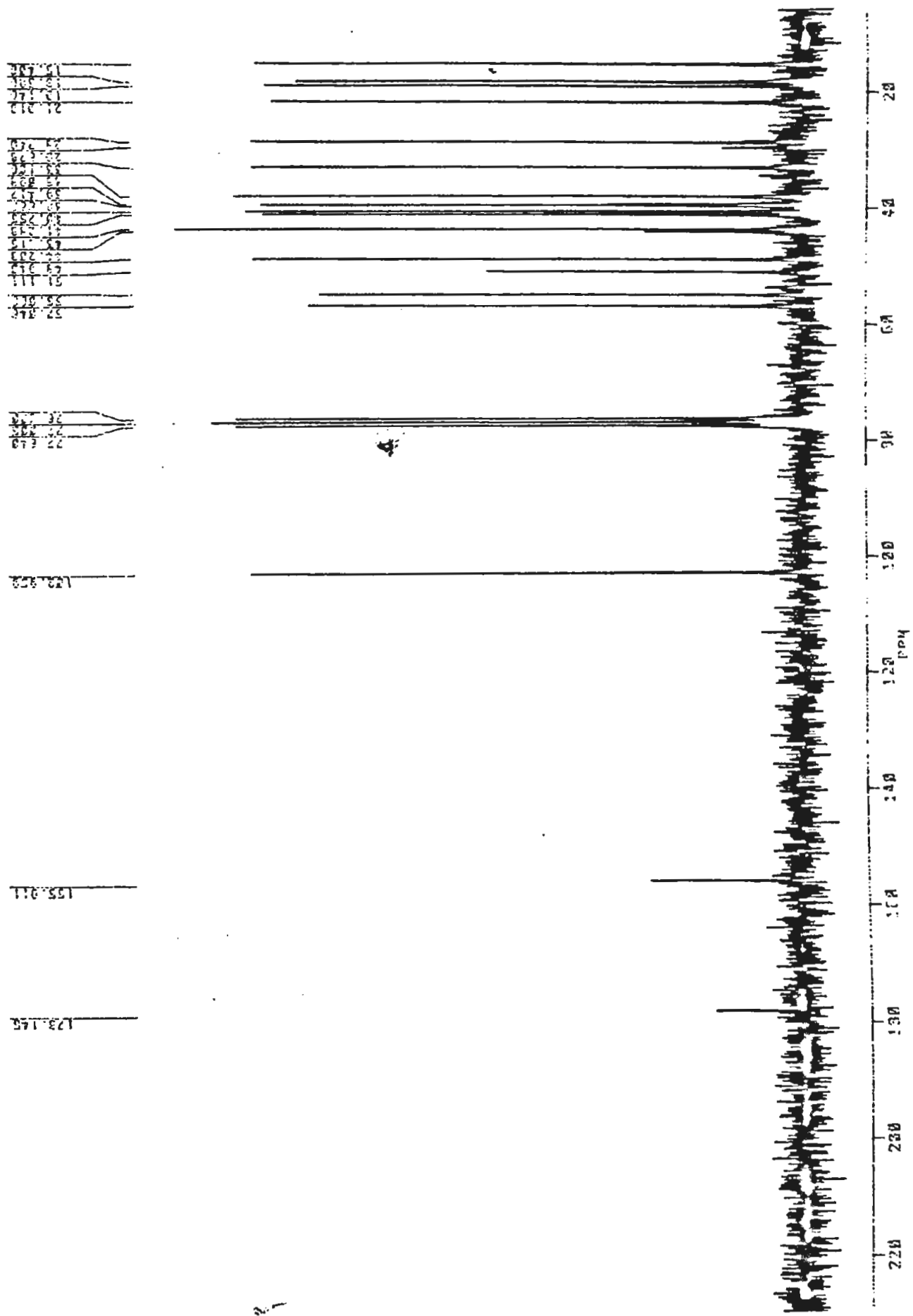


Figura 37: Espectro de RMN <sup>13</sup>C (50,6 MHz, PND, CDC<sub>3</sub>) de 4



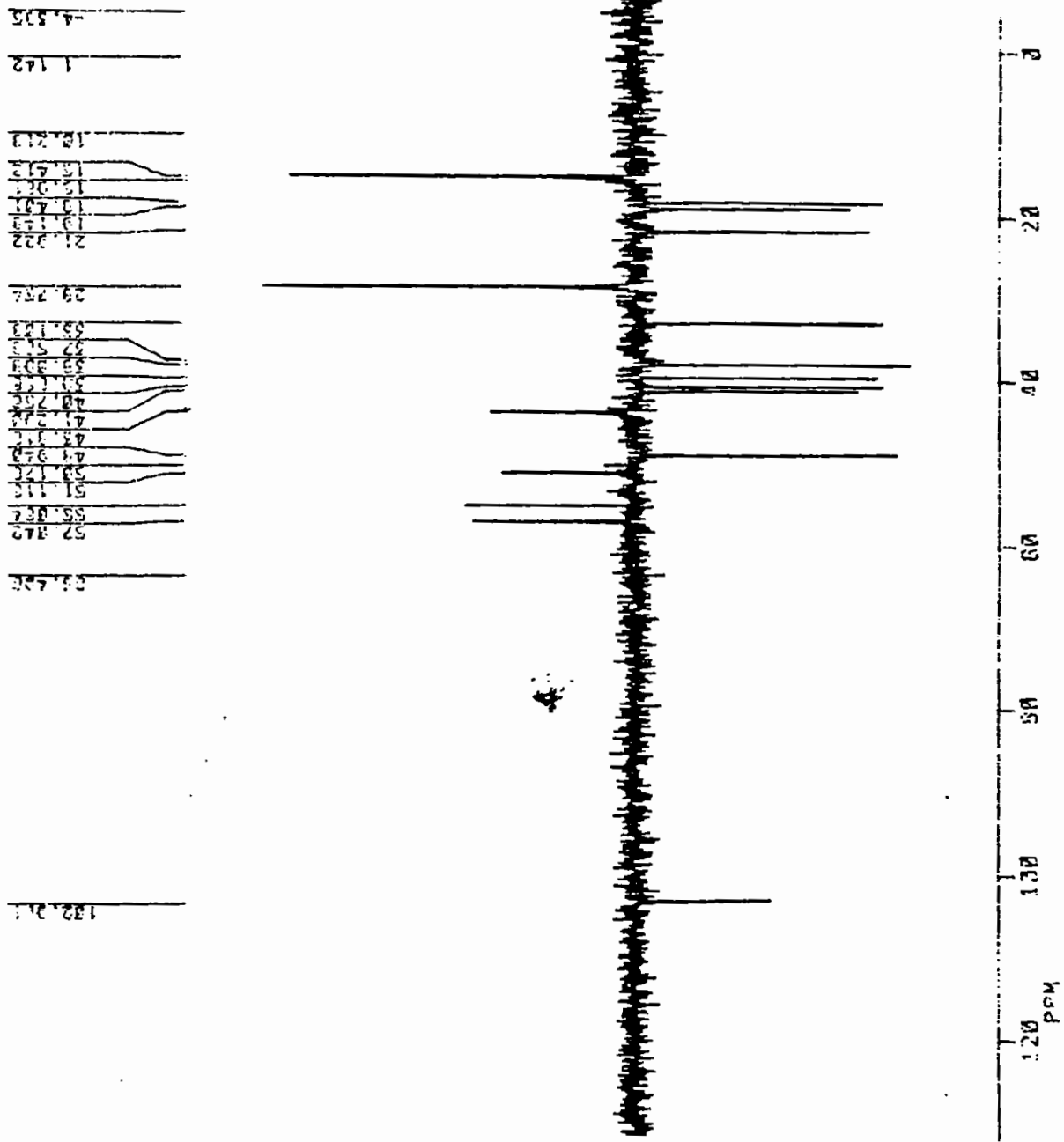


Figura 38: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 4

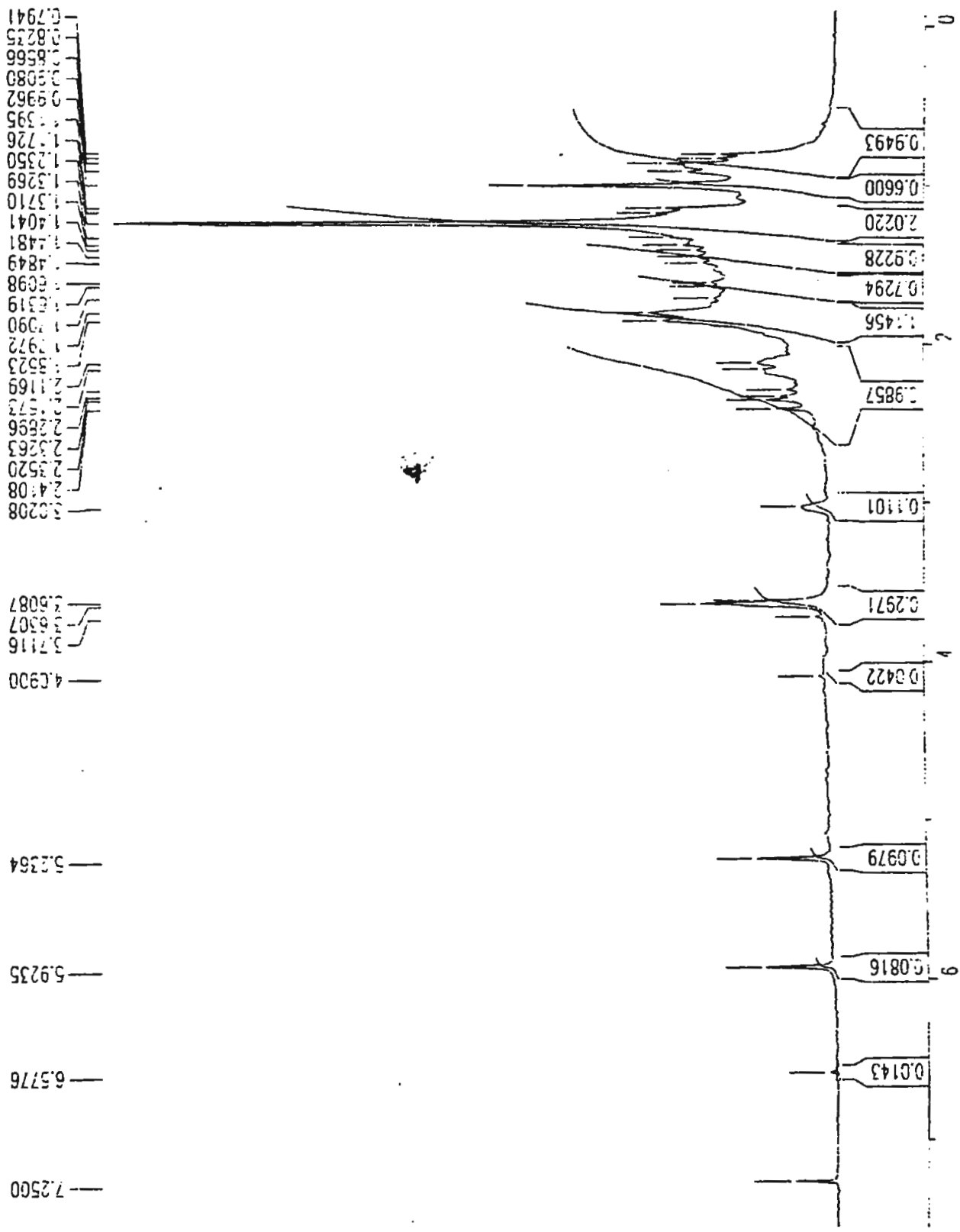


Figura 39: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7

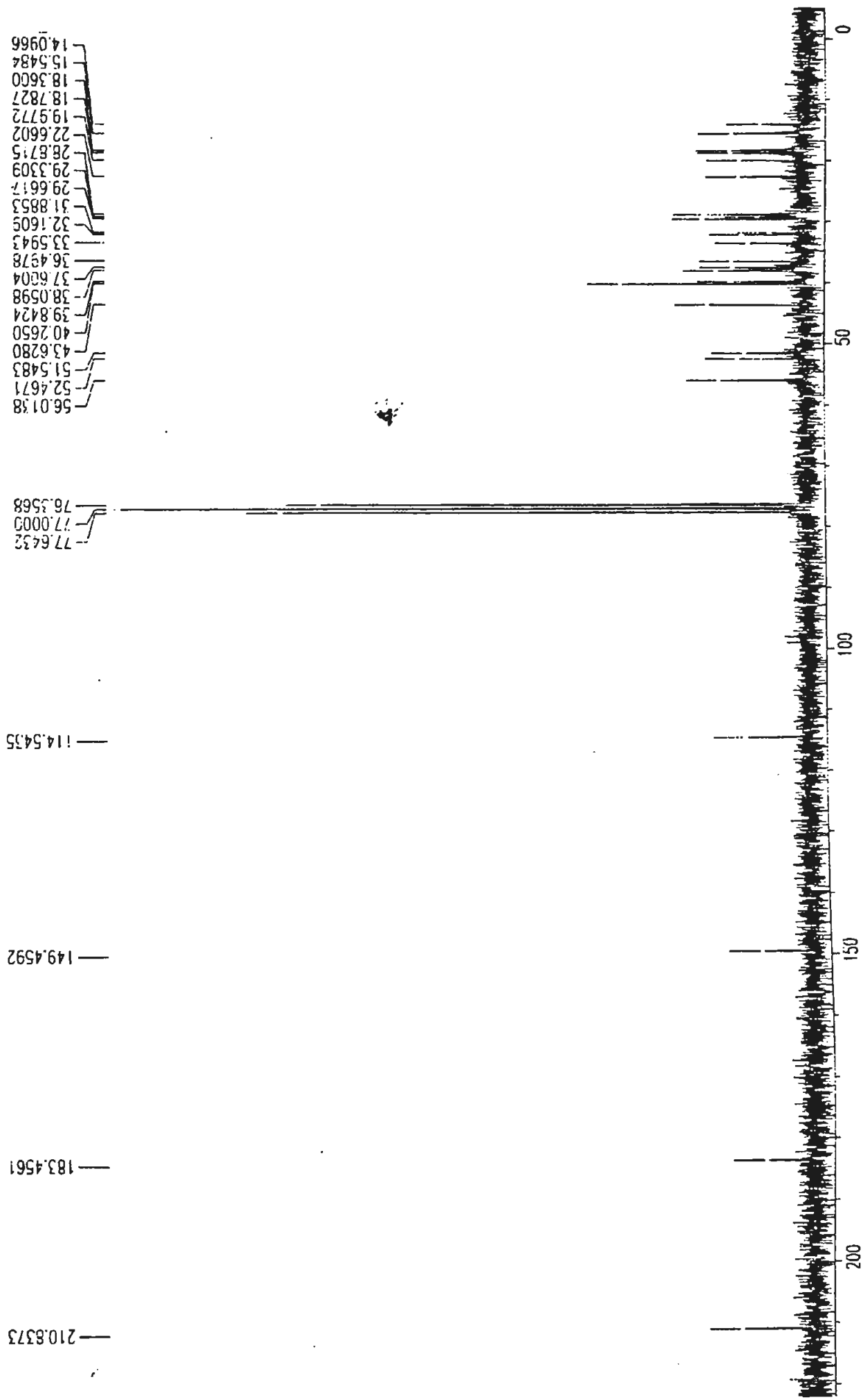


Figura 40: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7

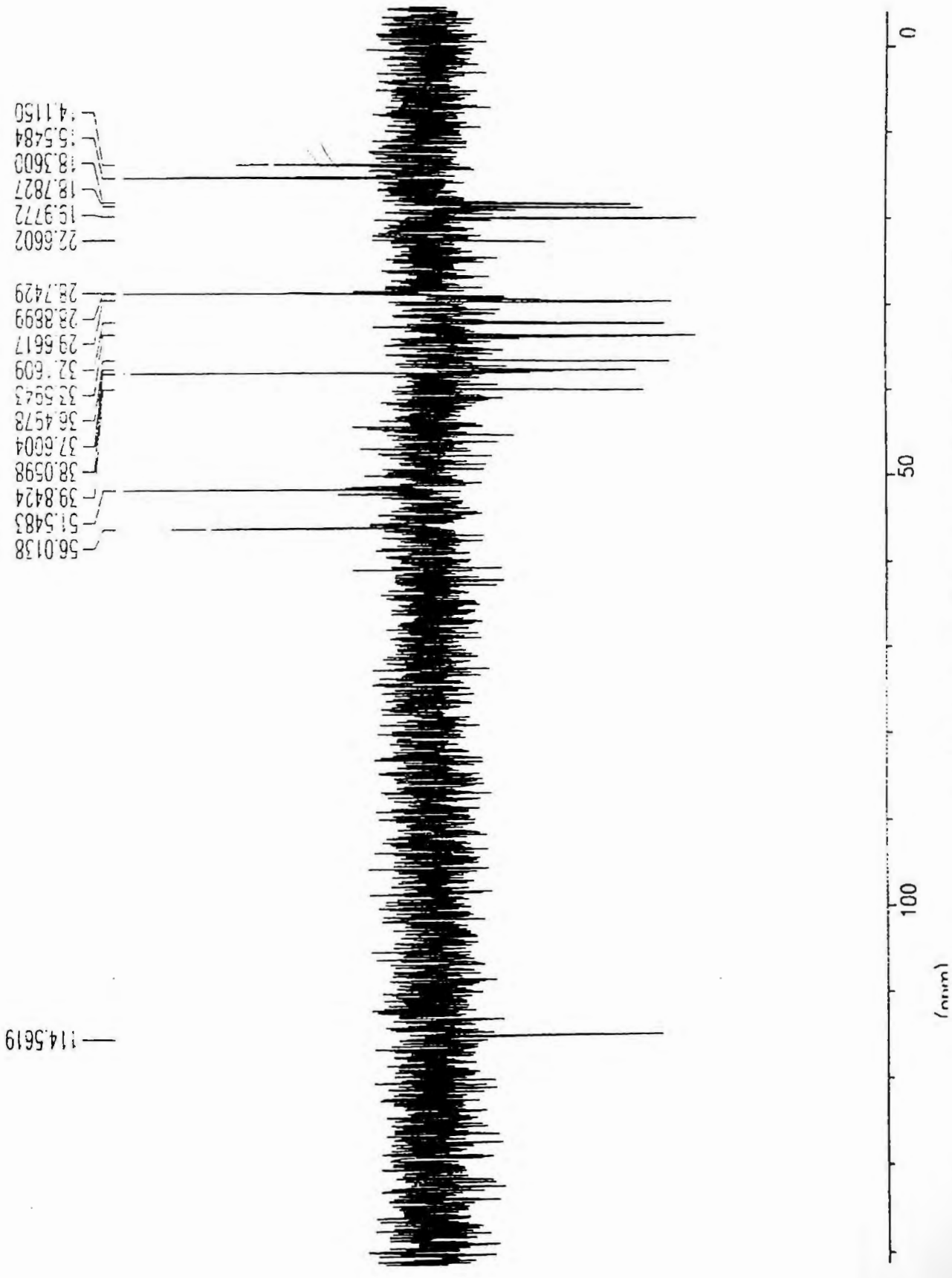


Figura 41: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7

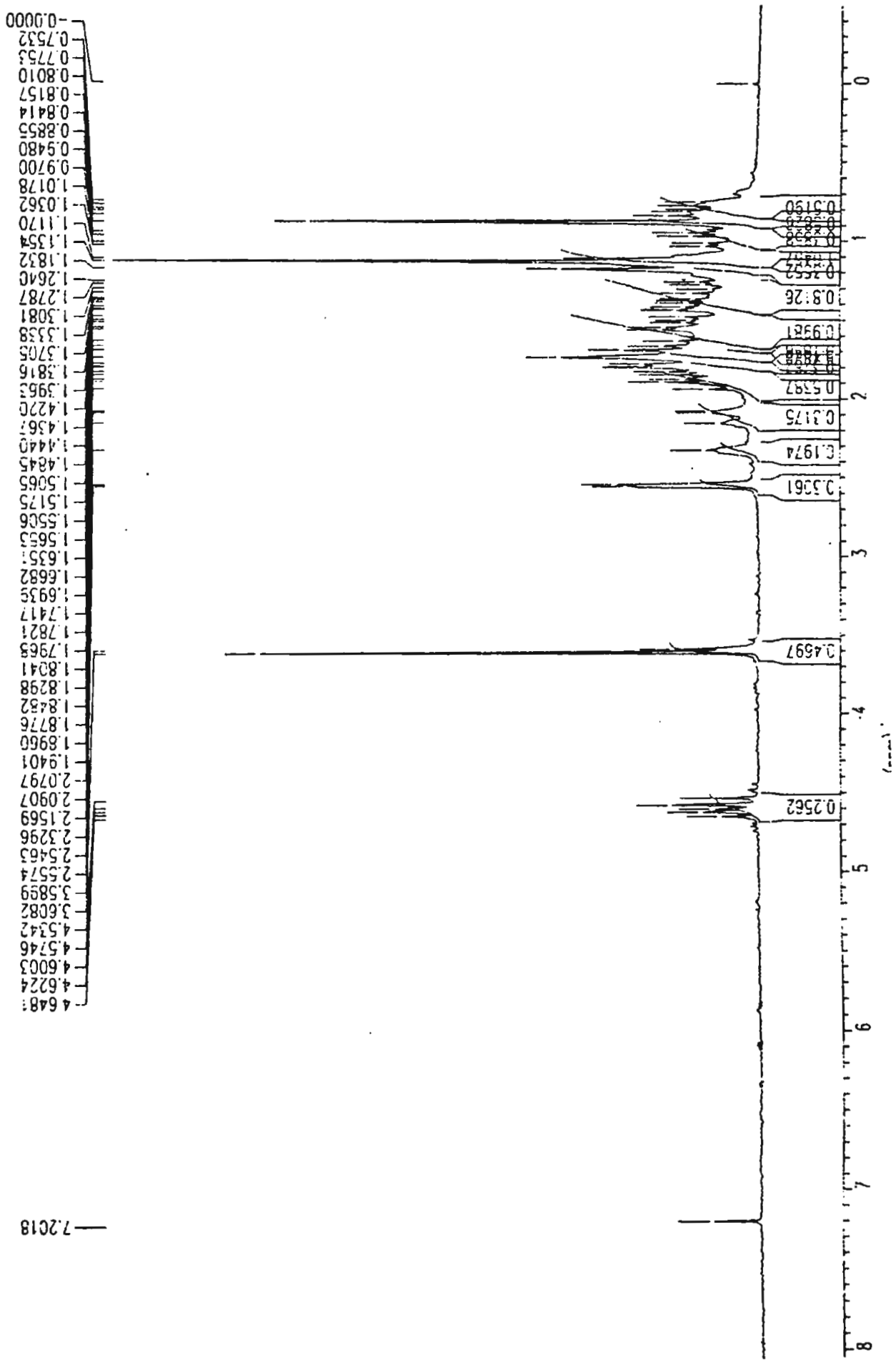


Figura 42: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 10

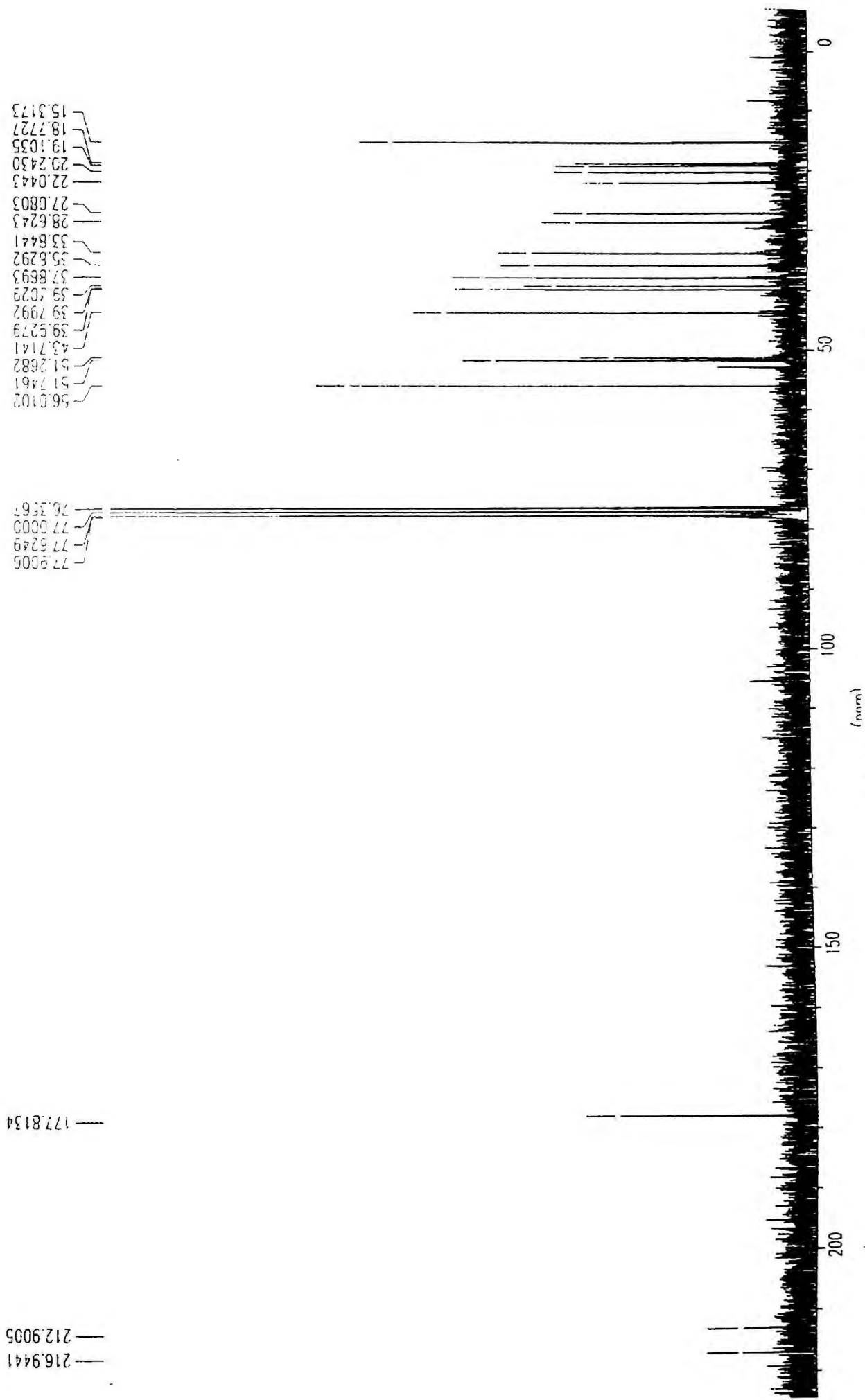


Figura 43: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDC}_3$ ) de 10

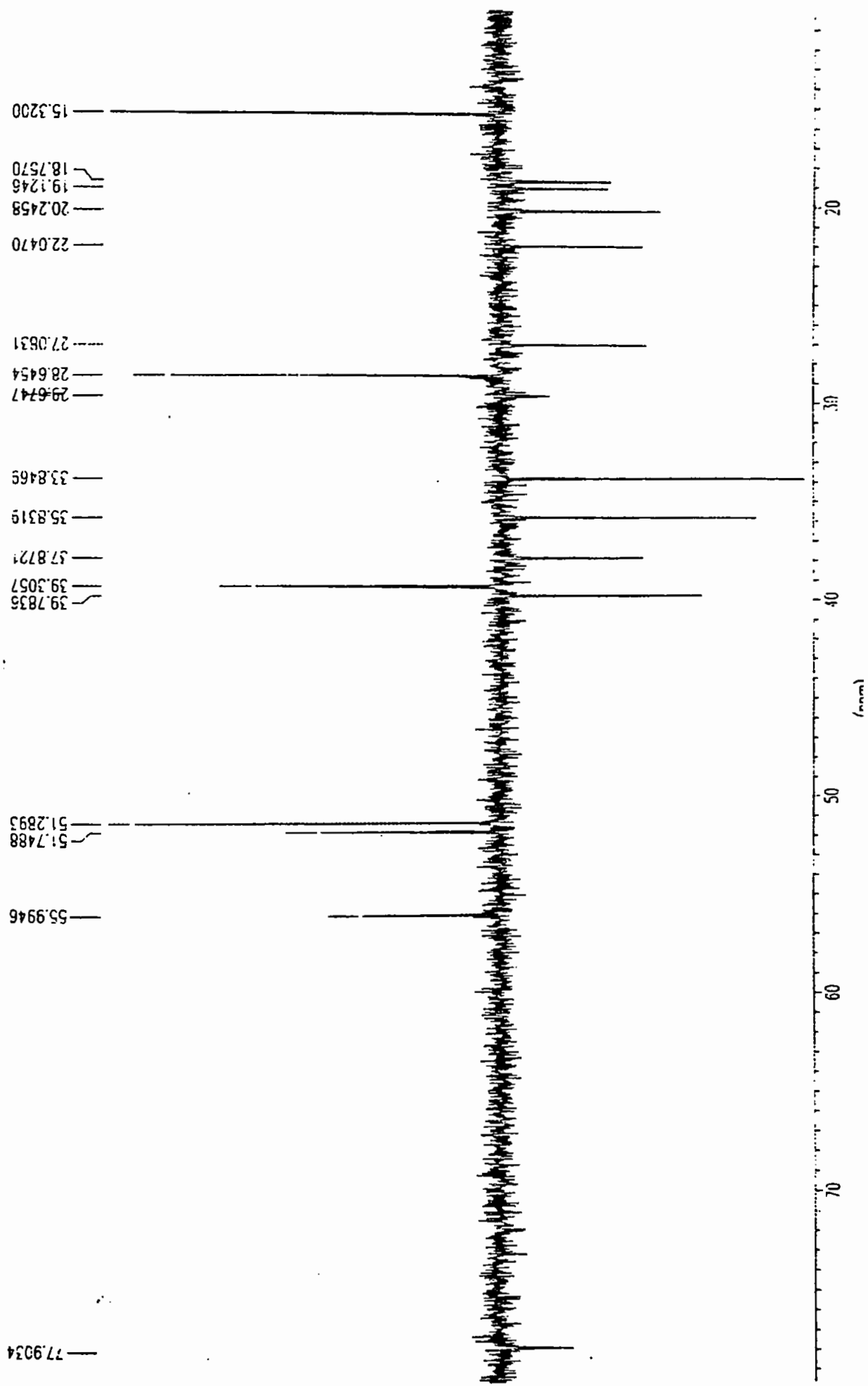


Figura 44: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 10

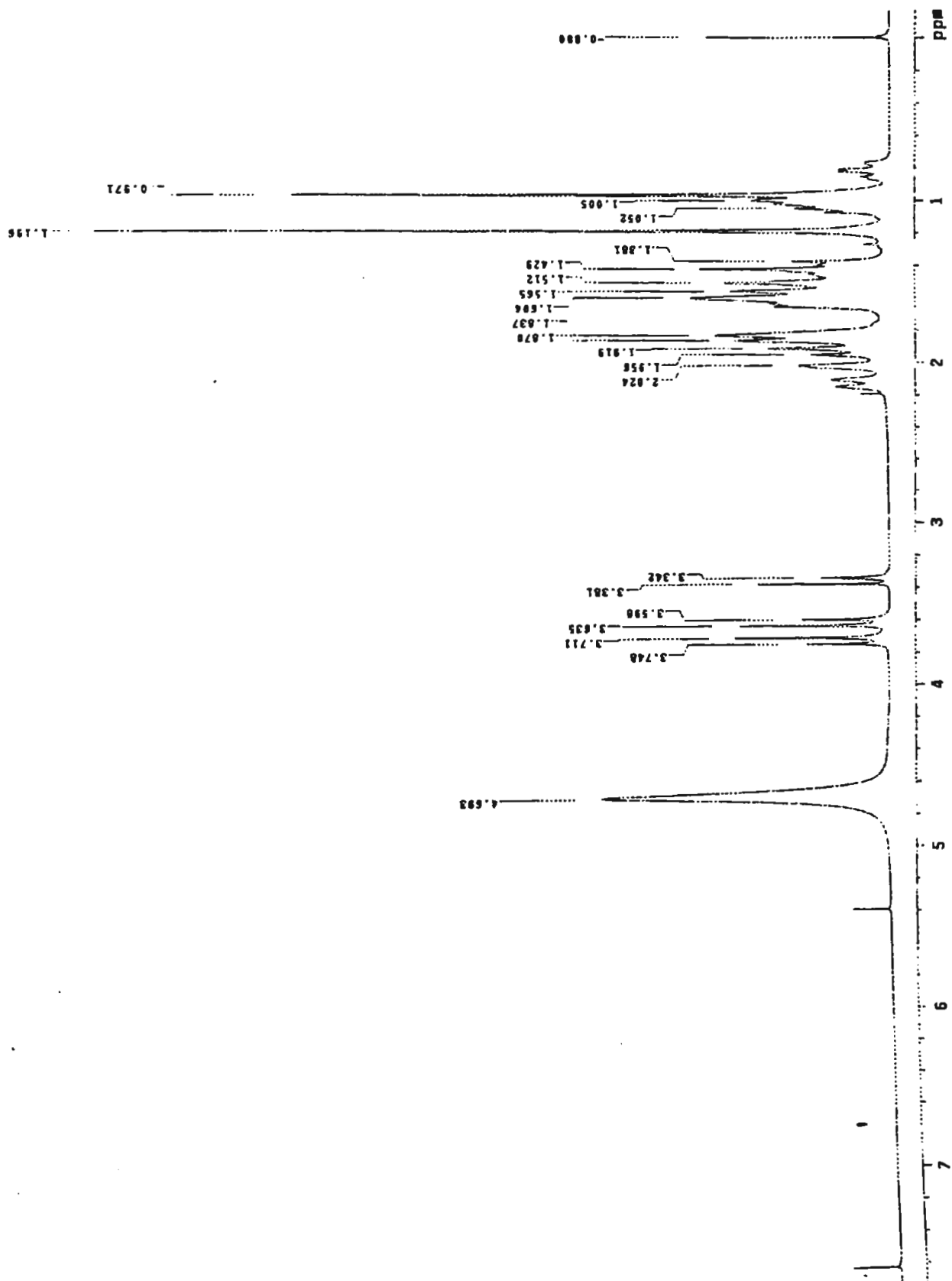


Figura 45: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de 17



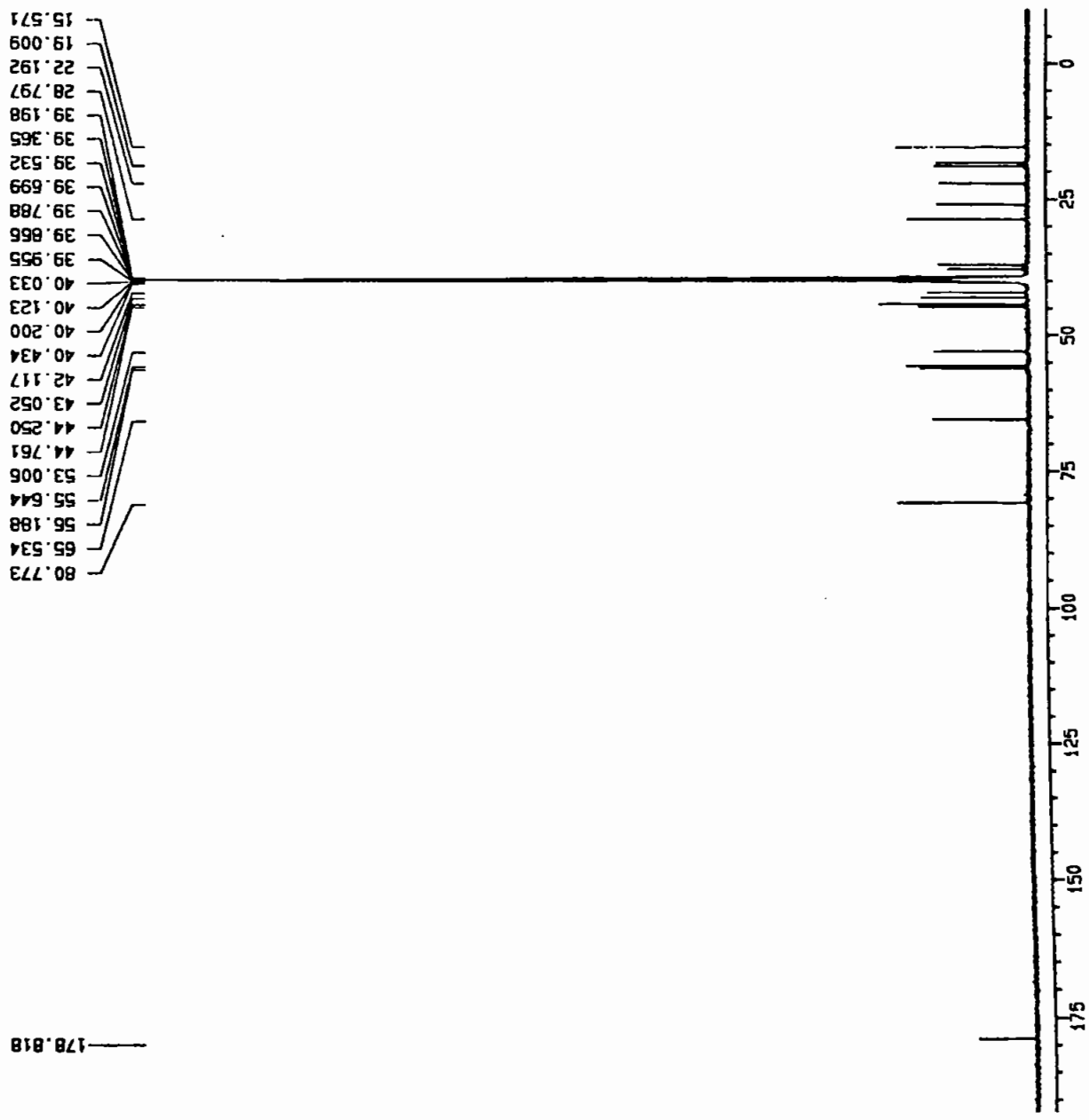


Figura 46: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND, DMSO) de 17

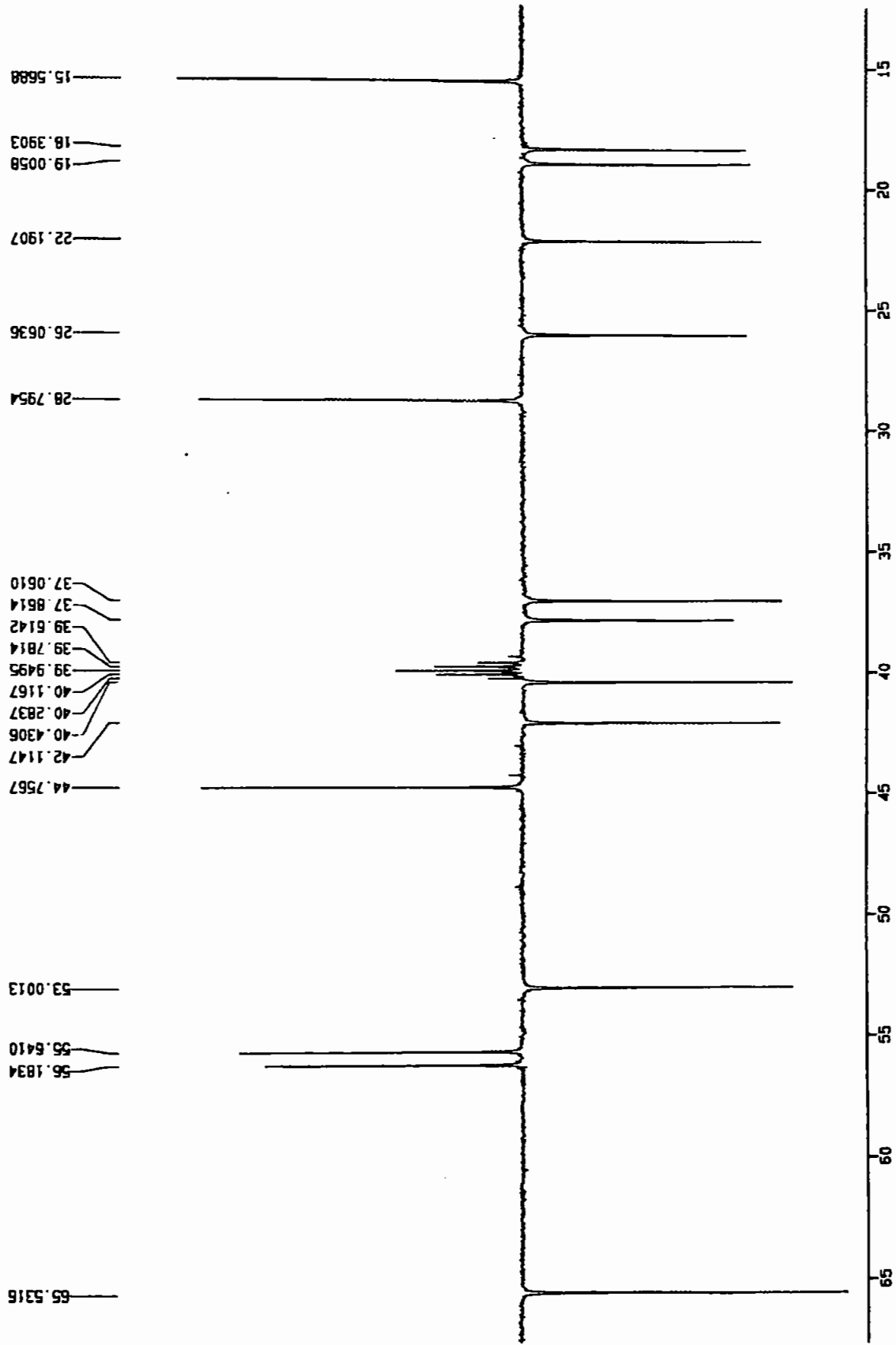


Figura 47: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, DEPT 135°, DMSO) de 17

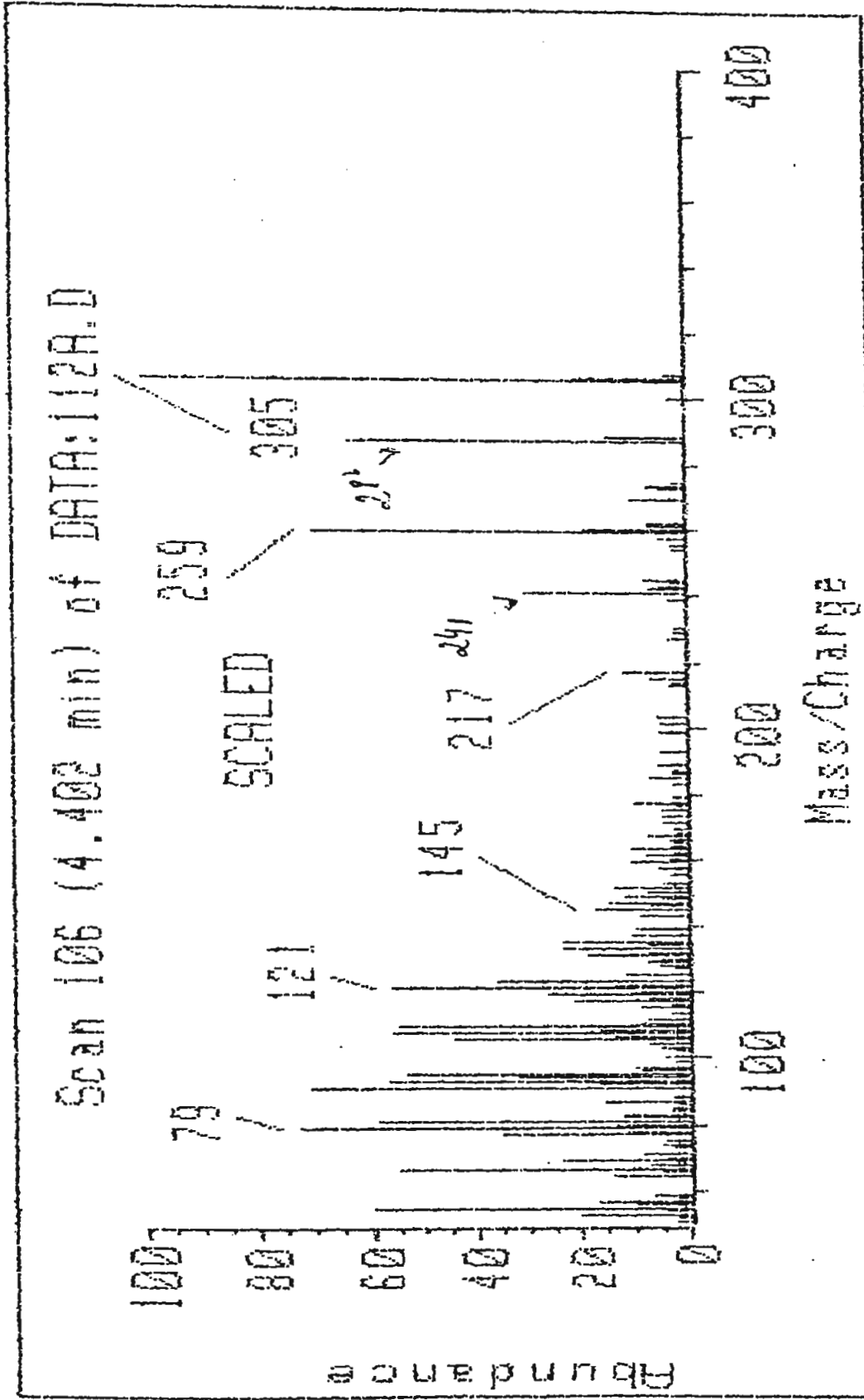


Figura 48: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 17

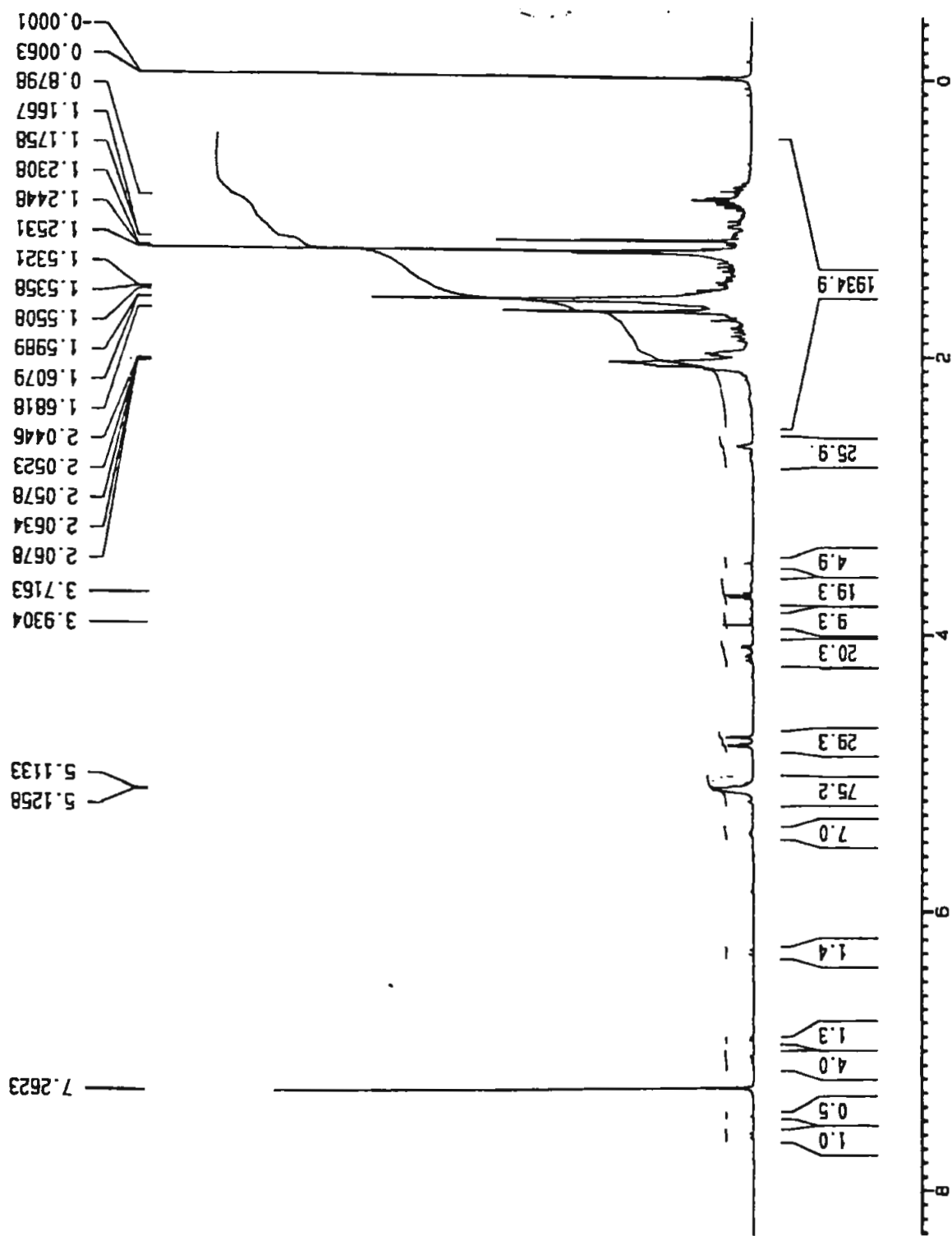


Figura 49: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **22**

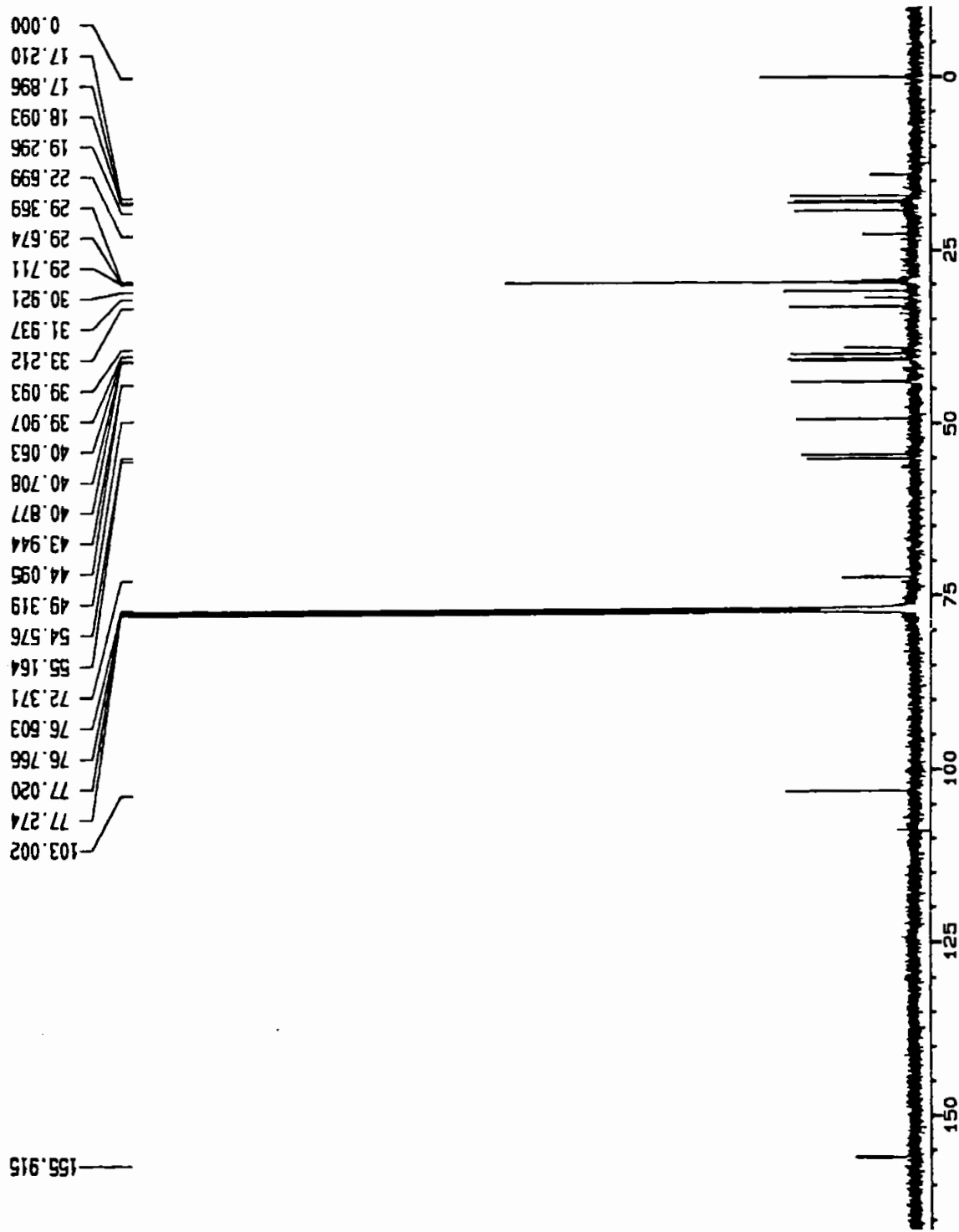


Figura 50: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, PND,) de 22

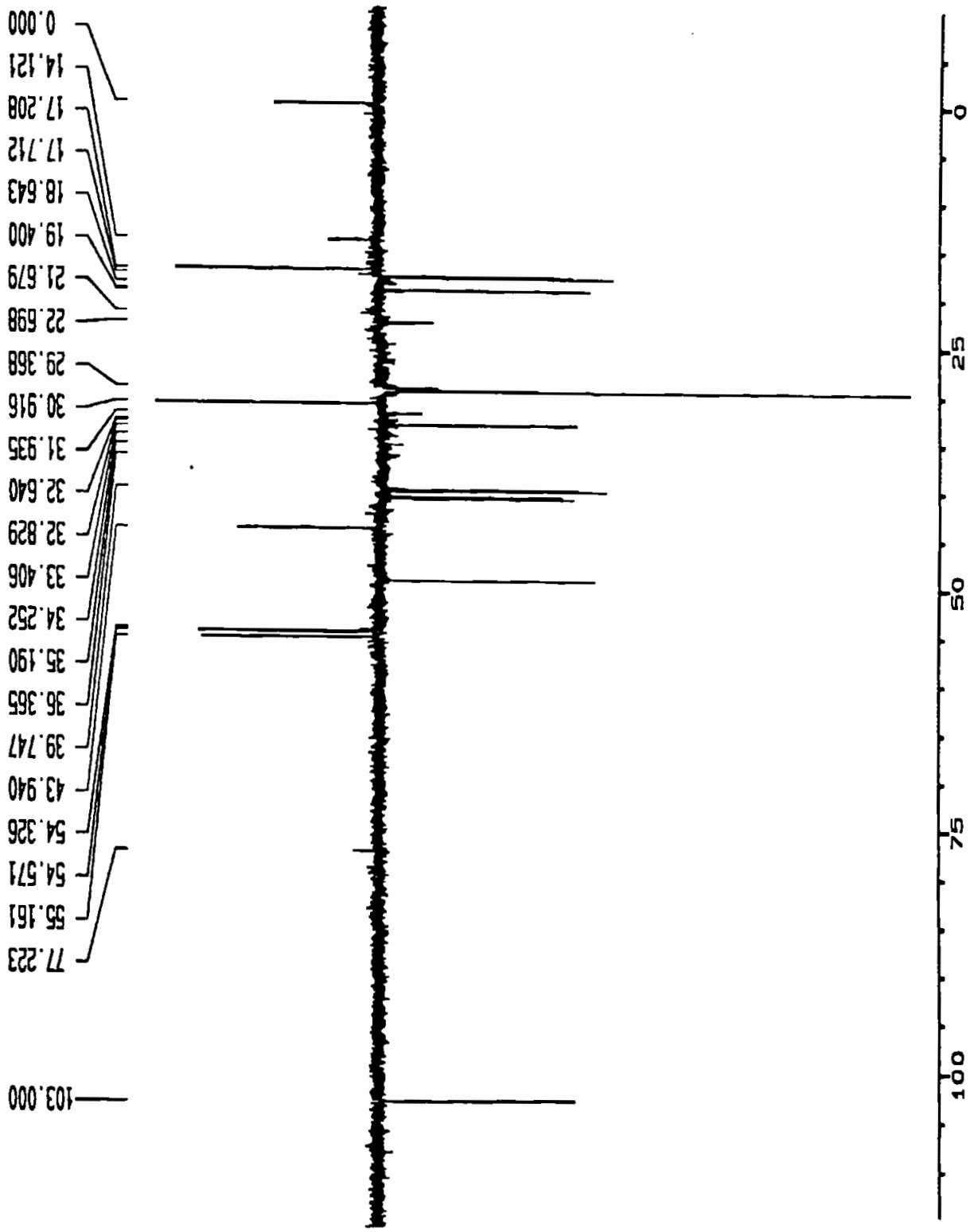
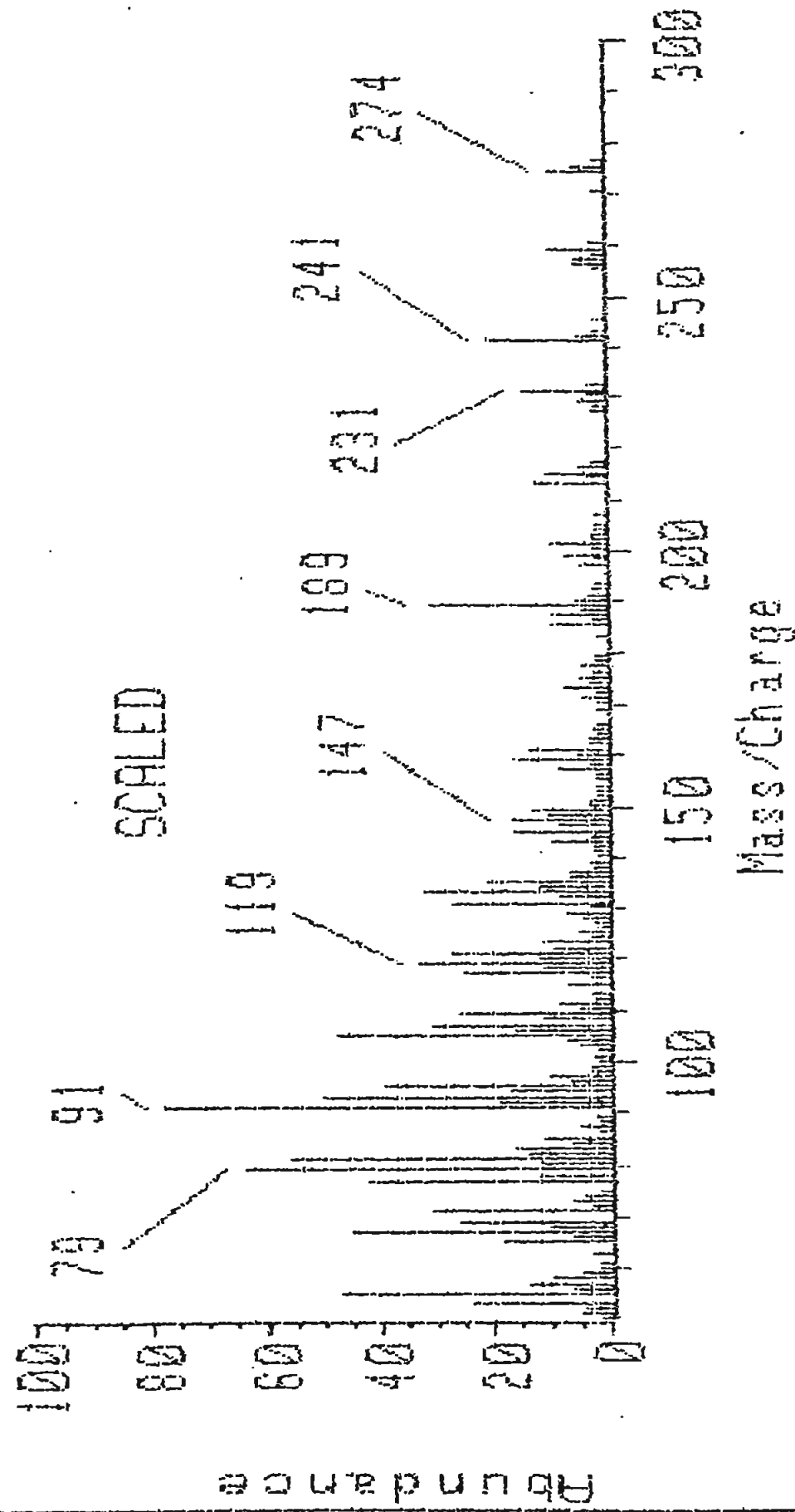


Figura 51: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125,5 MHz, DEPT 135 $^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de 22

Scan 3 (0.131 min) of DATA:156A.D



Scan 3 (0.131 min) of DATA:156A.D

Figura 52: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 22

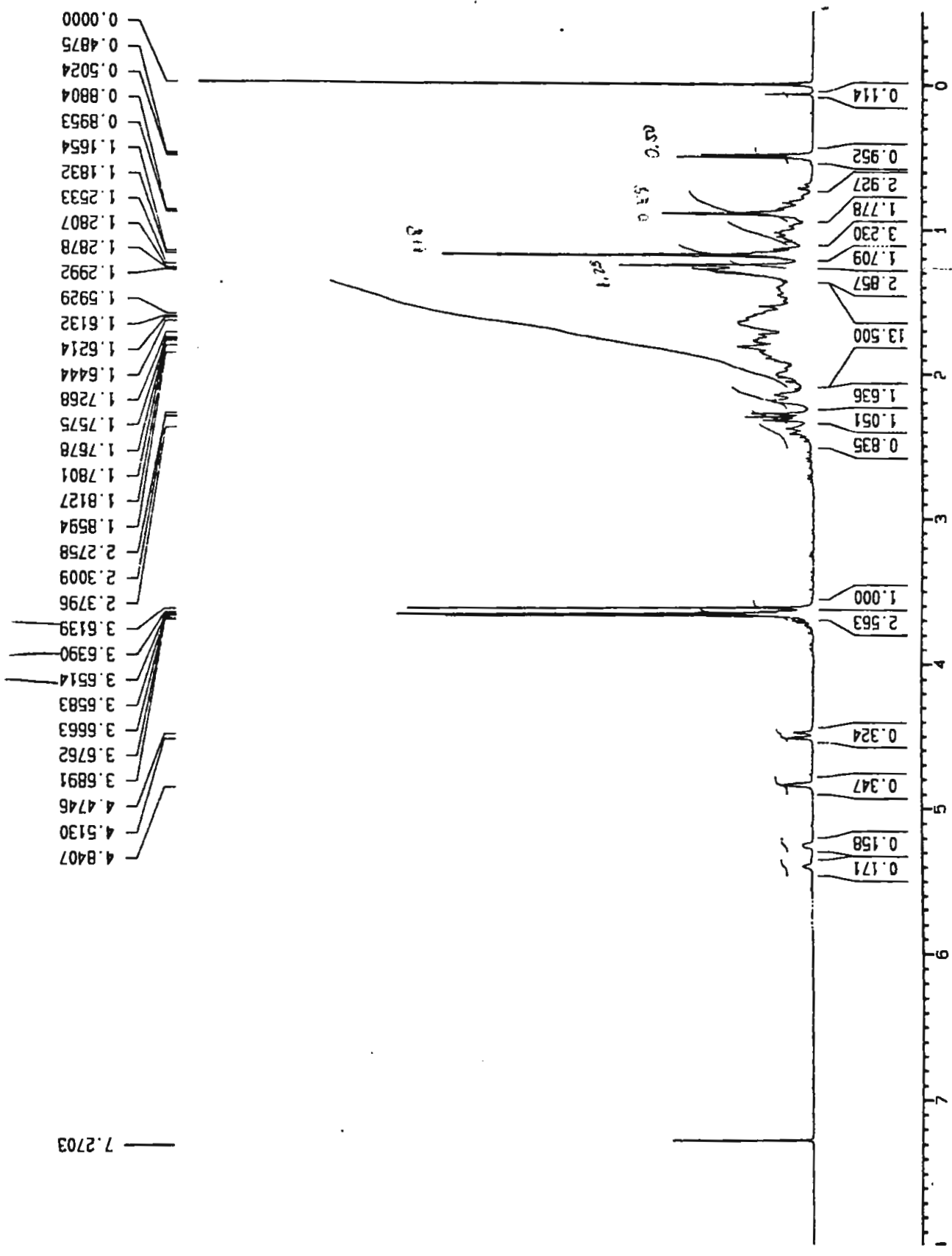


Figura 53: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) da mistura 8 e 9



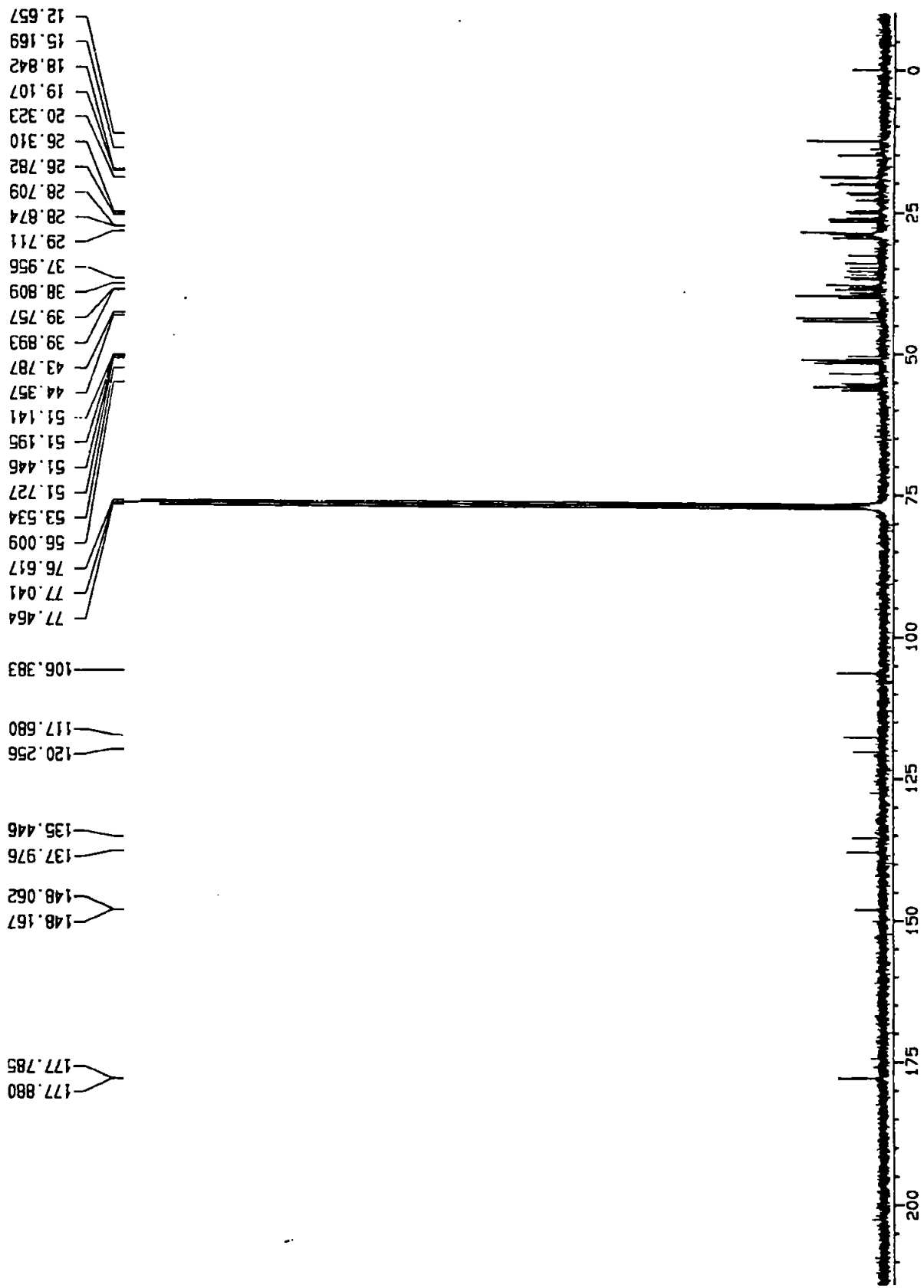


Figura 54: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura 8 e 9

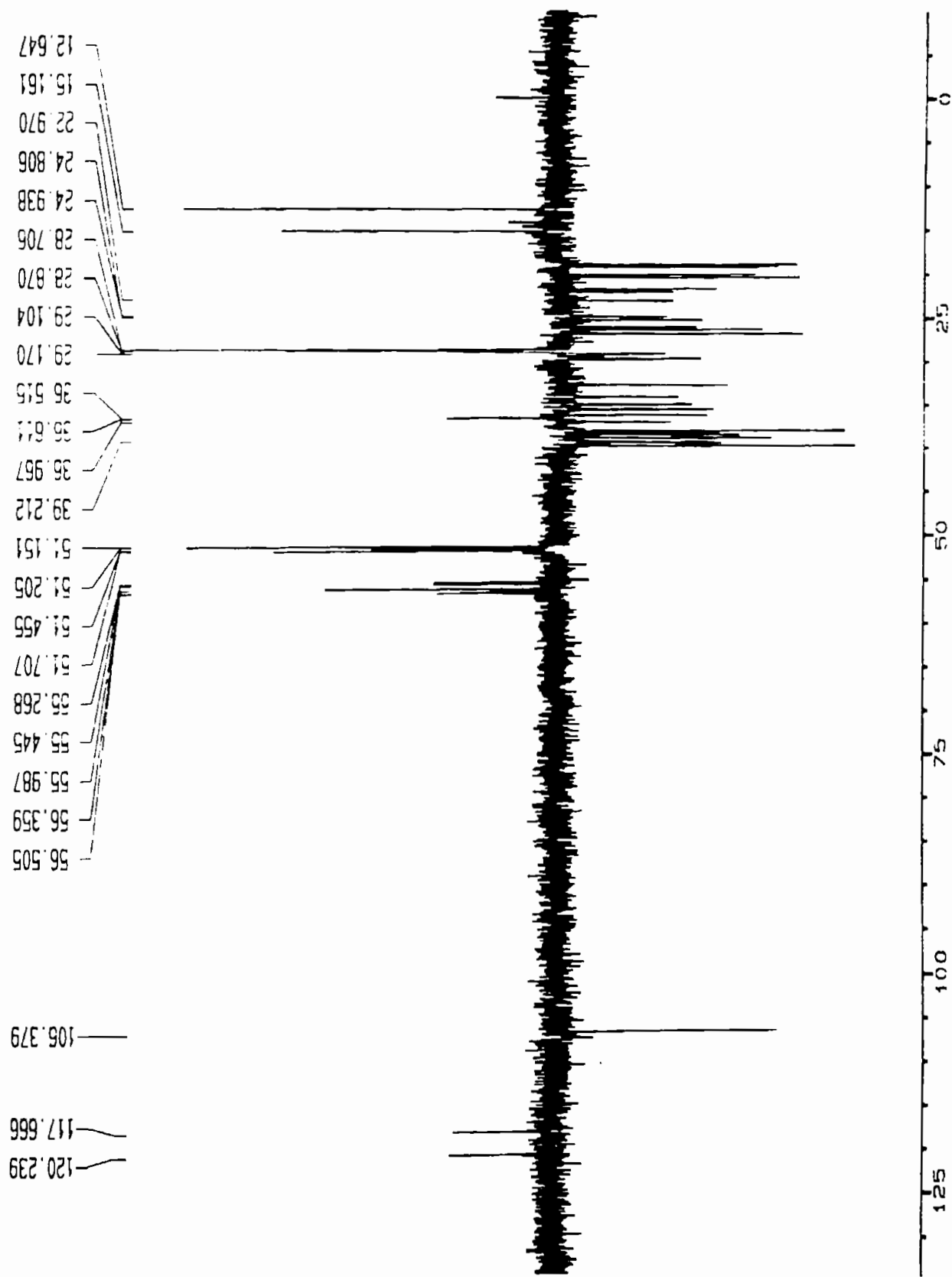


Figura 55: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura 8 e 9

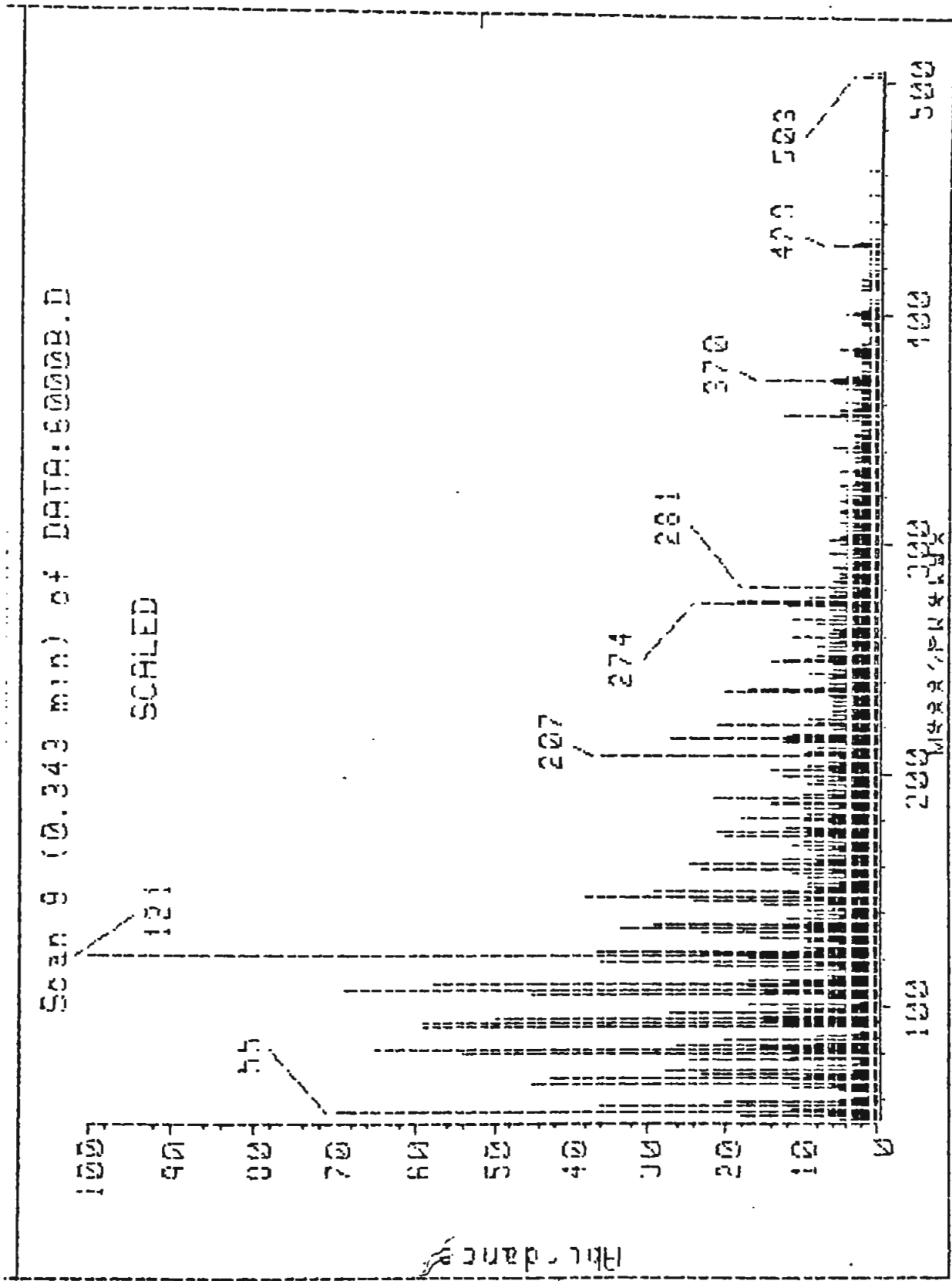


Figura 56: Espectro de Massa por IE (70 ev) da mistura 8 e 9

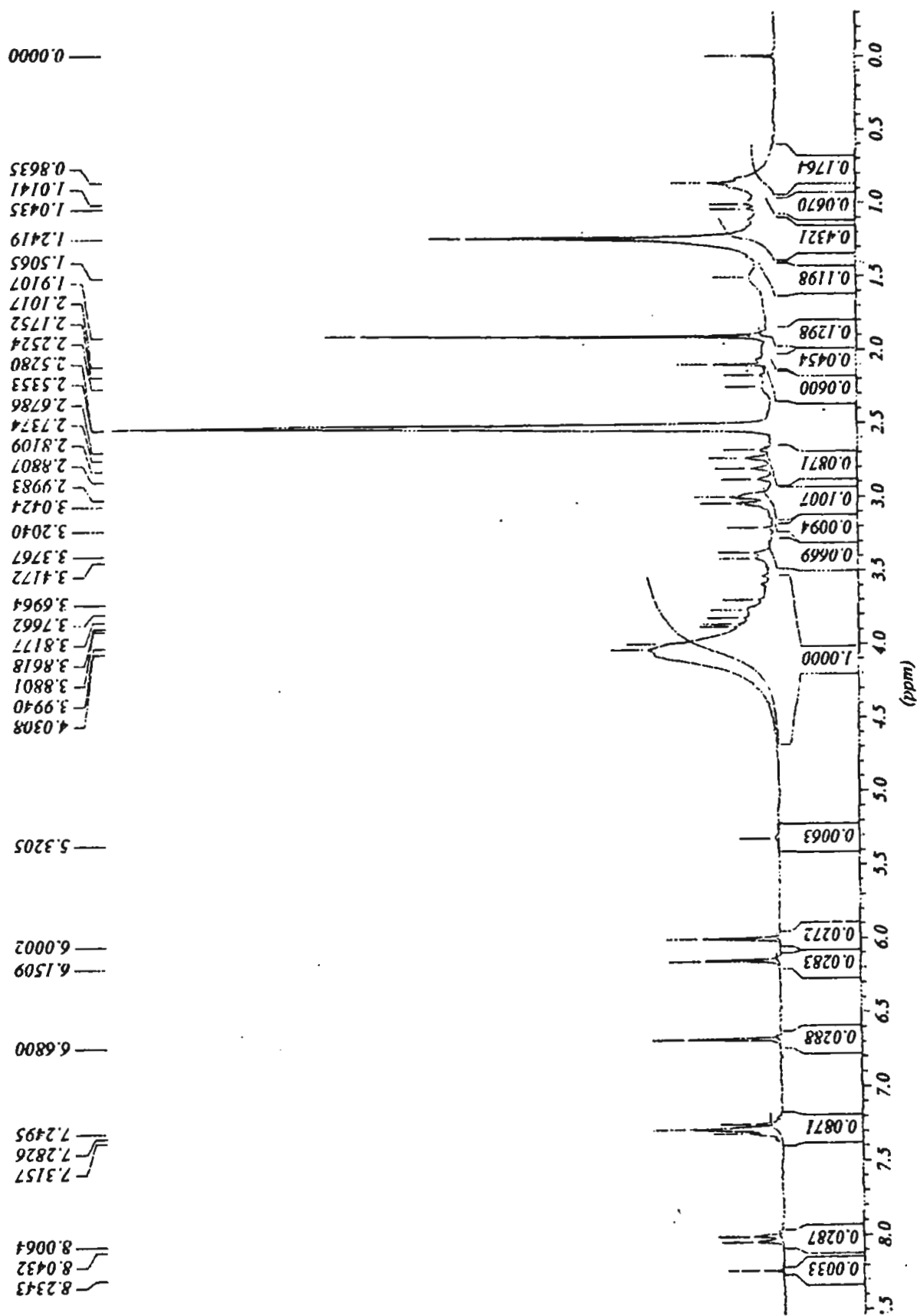


Figura 57: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 15

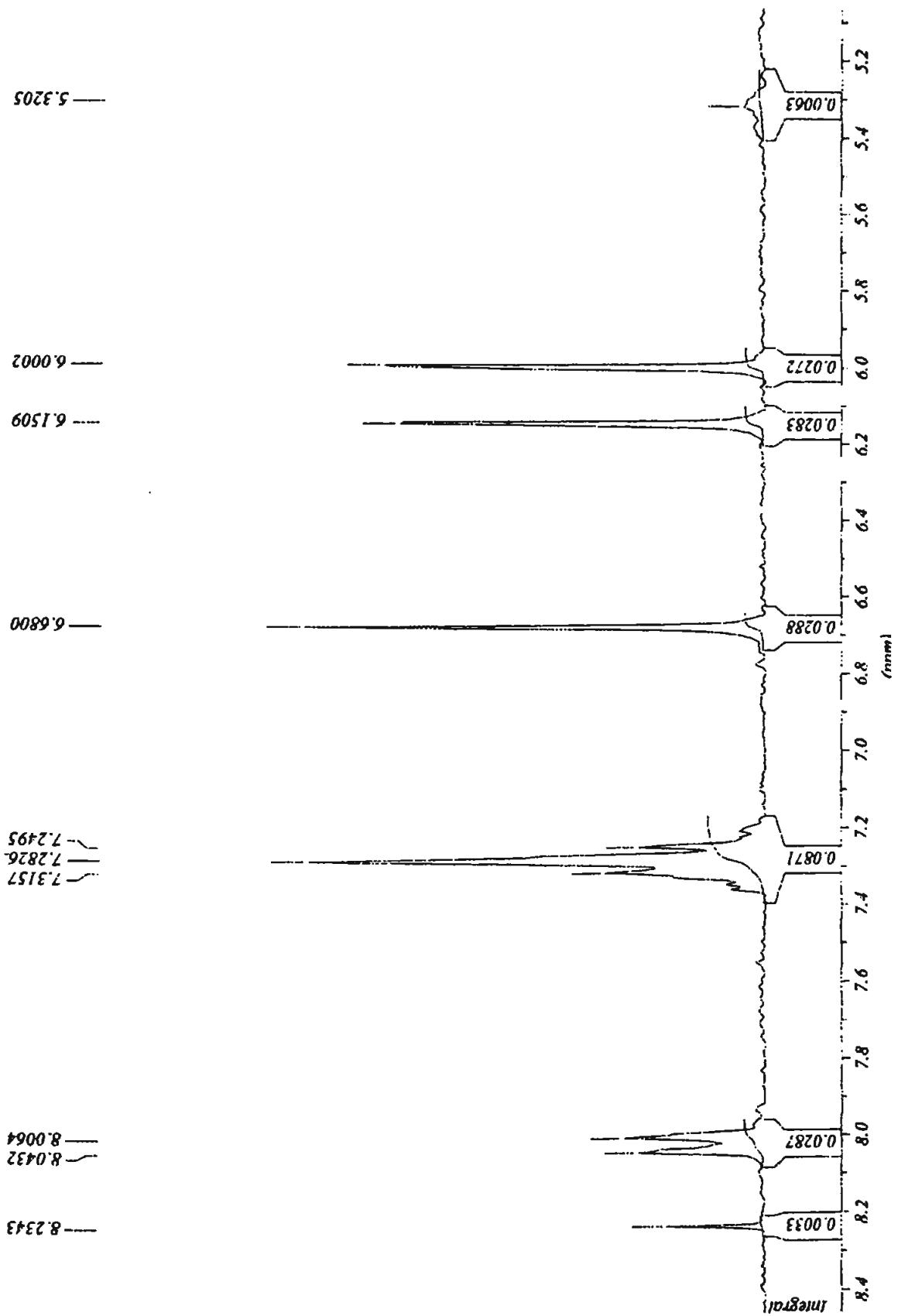


Figura 57a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (5,2  $\delta$  a 8,4  $\delta$ ) (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 15

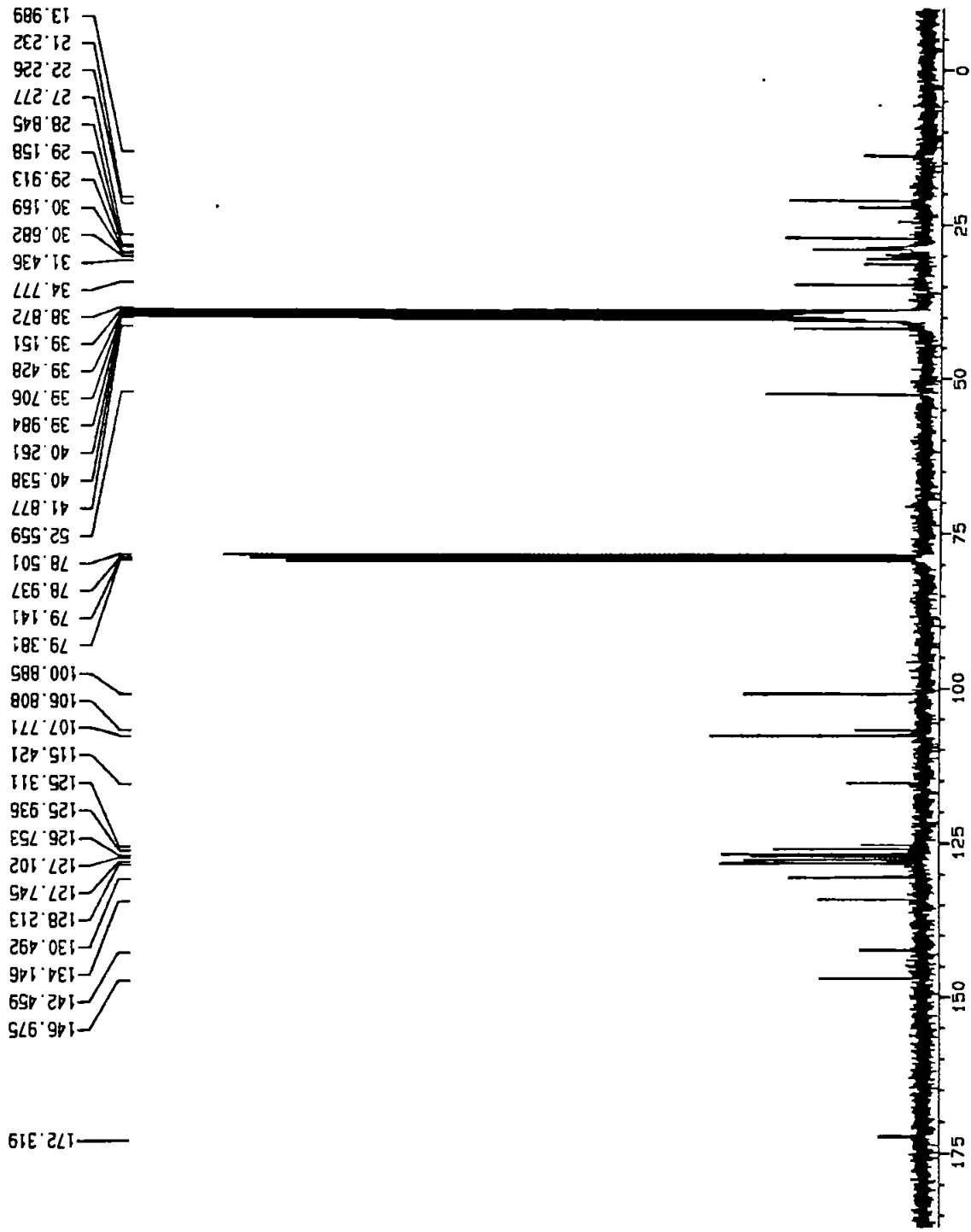


Figura 58: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de **15**

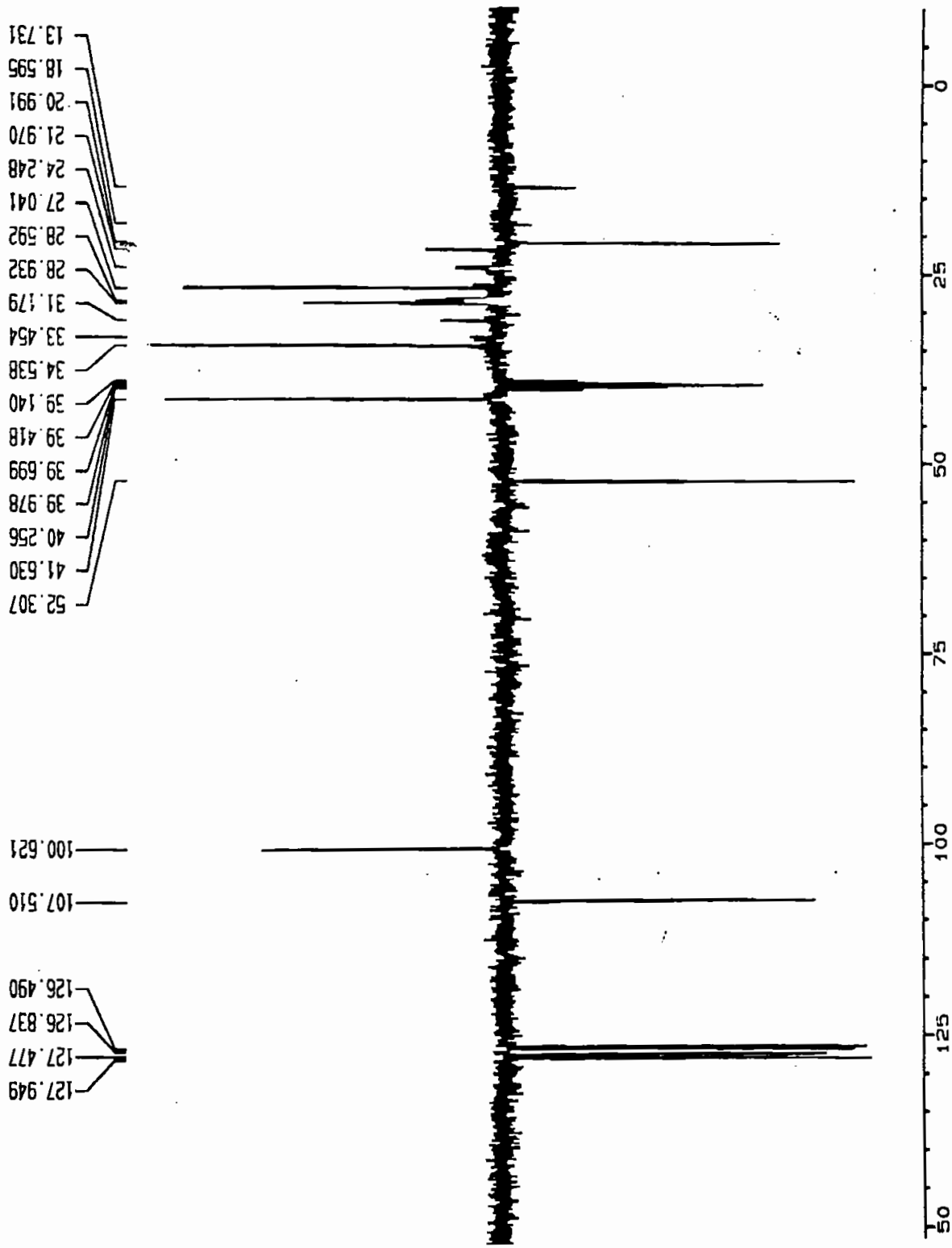


Figura 59: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 15

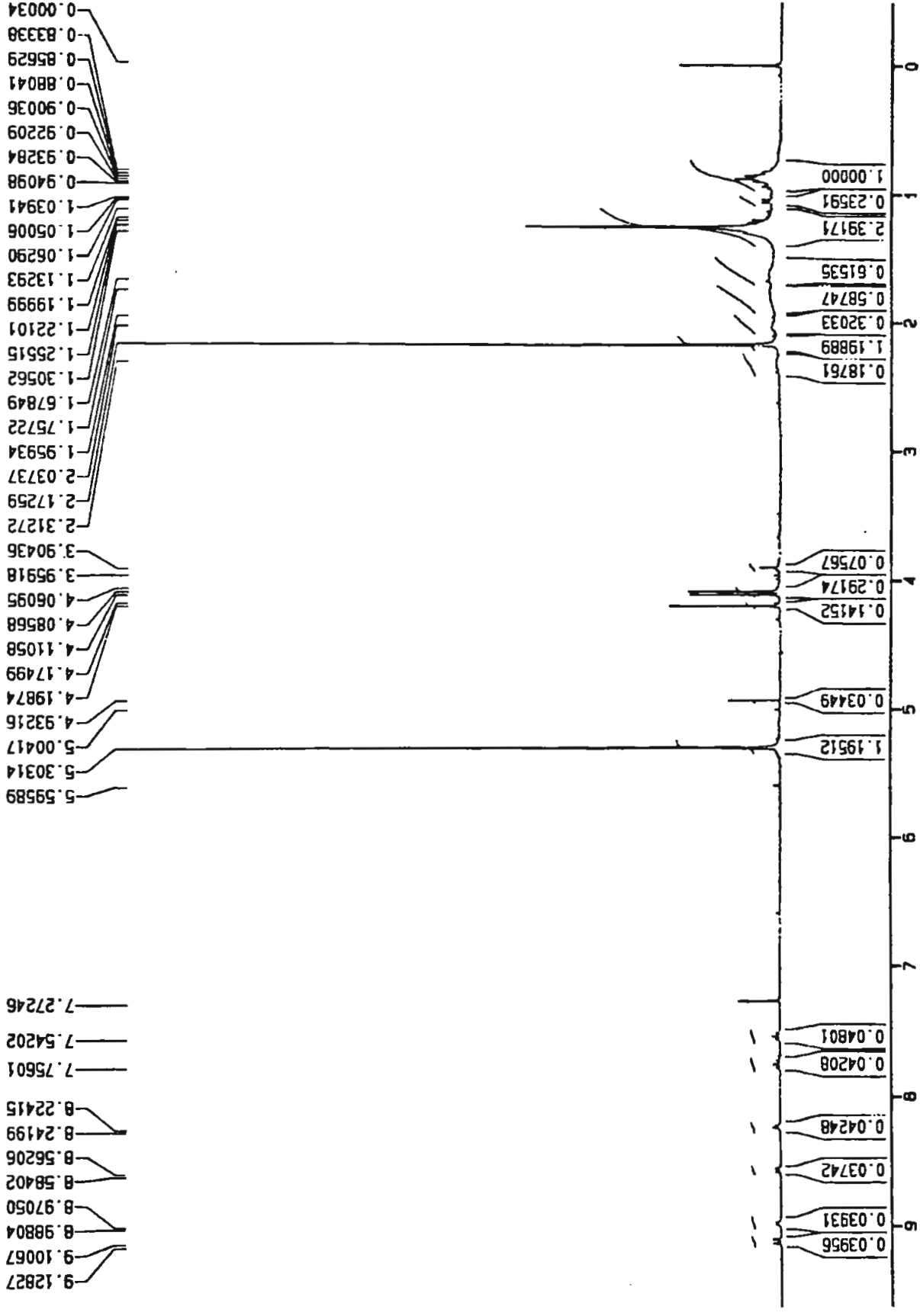


Figura 60: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 18



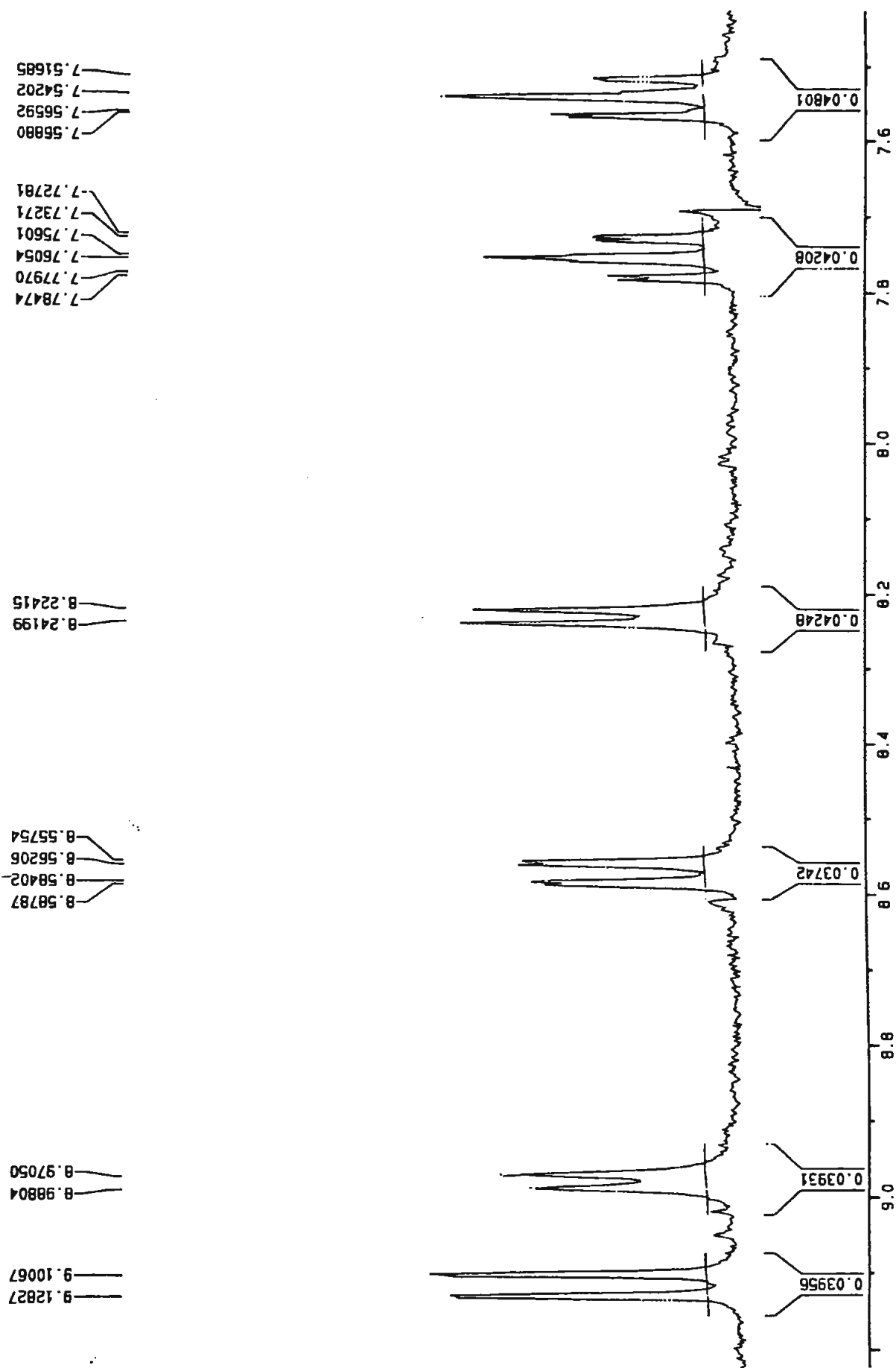


Figura 60a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (7,4  $\delta$  a 9,2  $\delta$ ) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **18**

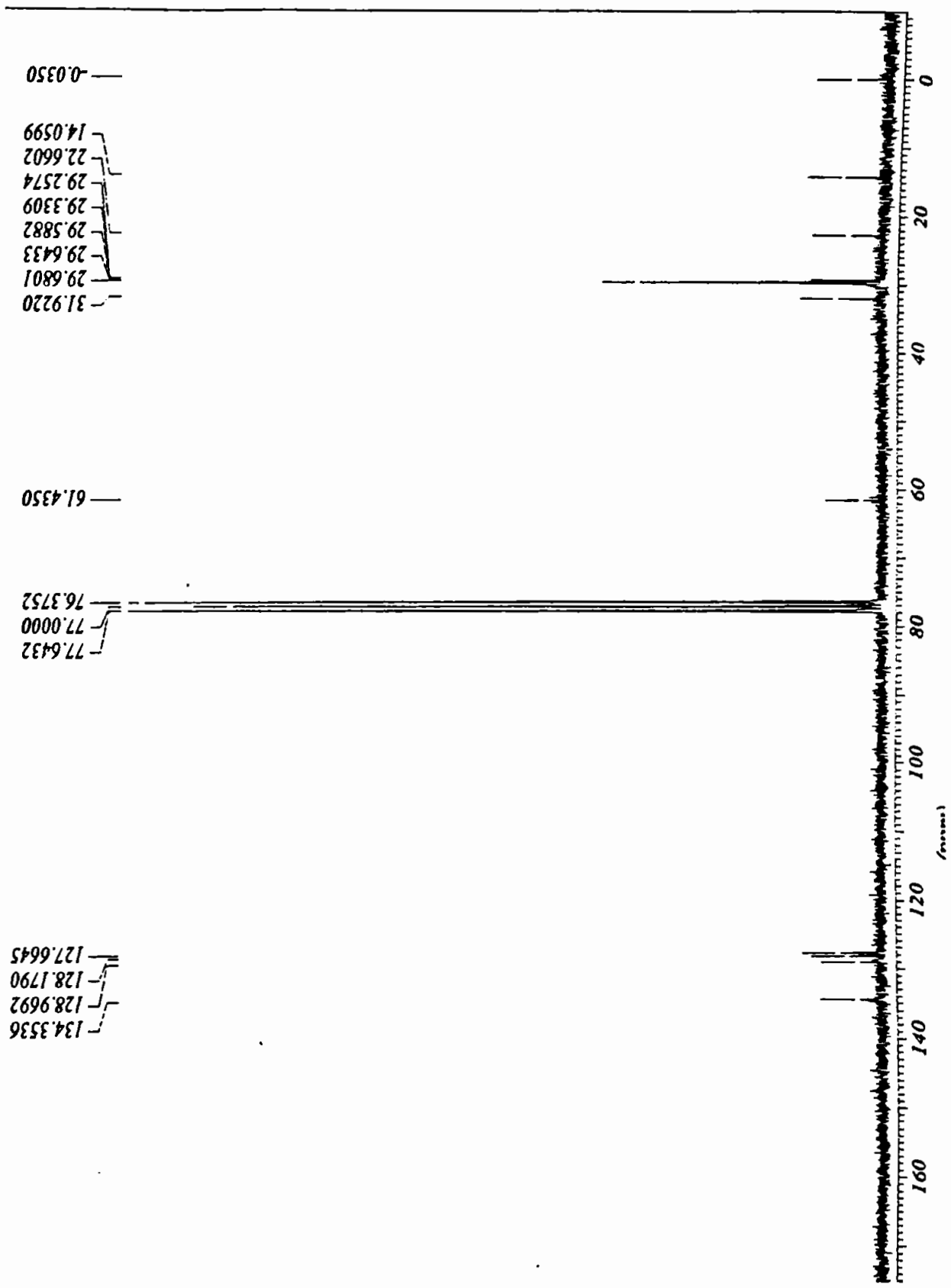


Figura 61: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 18

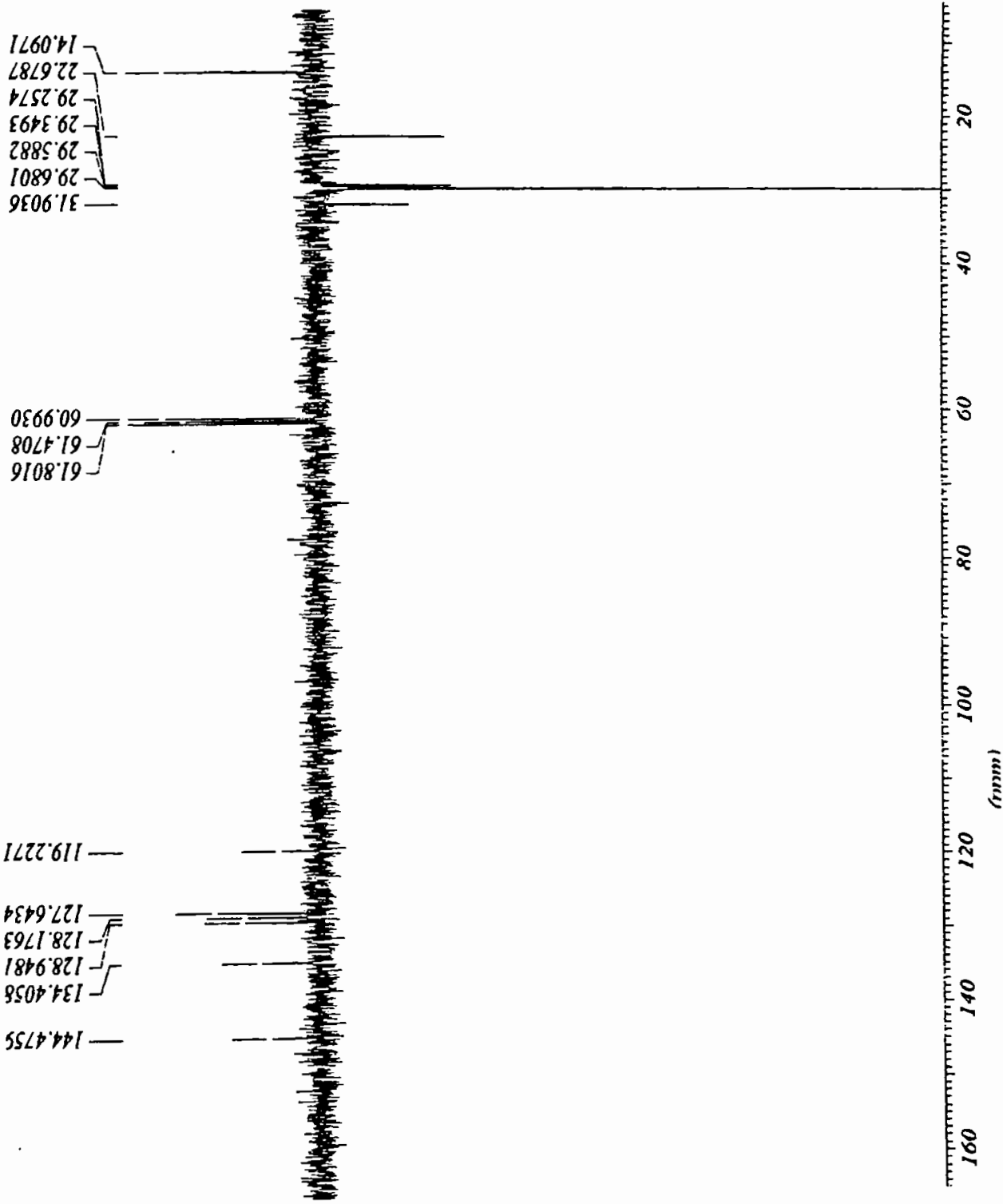


Figura 62: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de 18

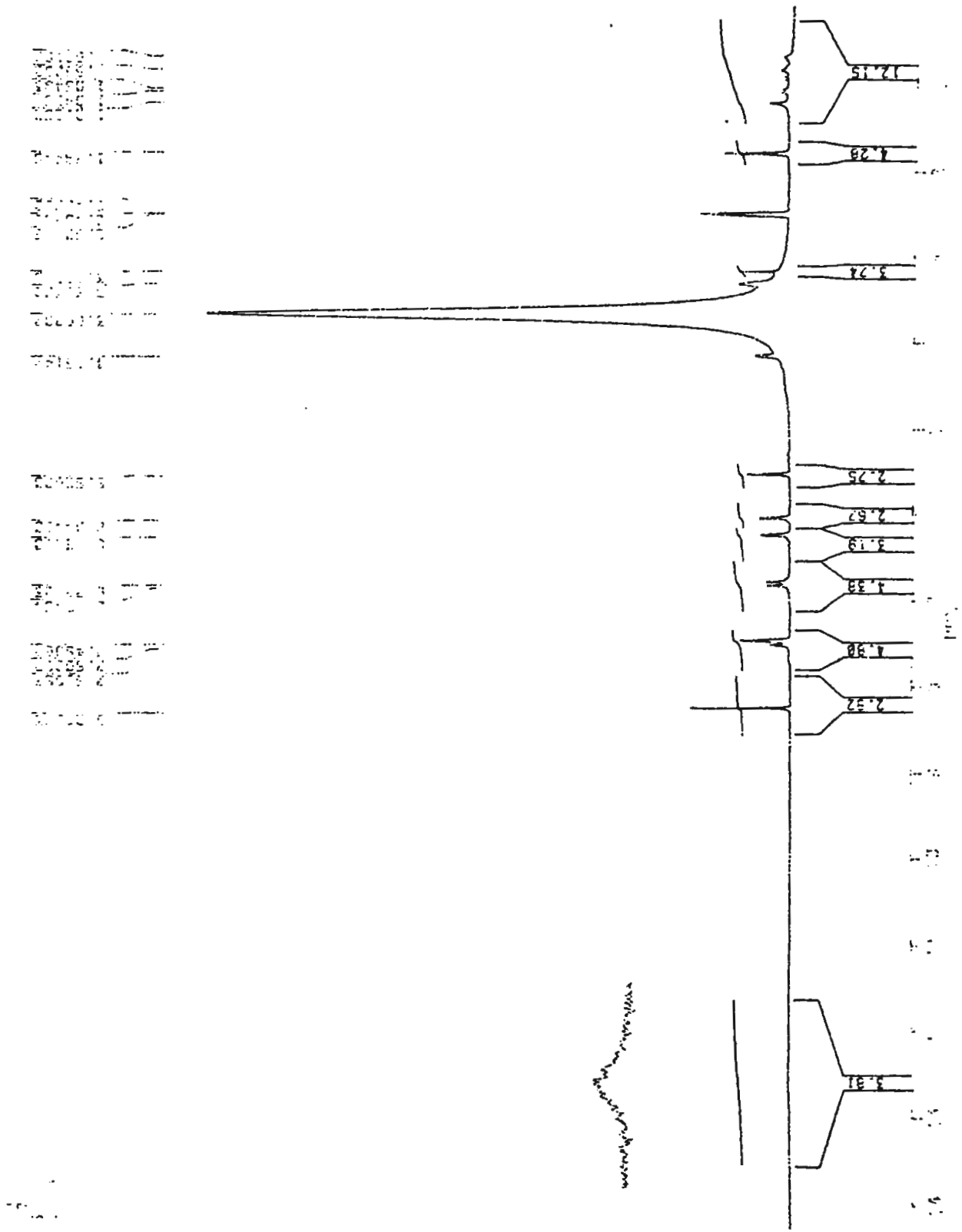


Figura 63: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub> e DMSO) de 12

7.103 8

7.103 8

7.103 8

7.103 8

7.103 8

7.103 8

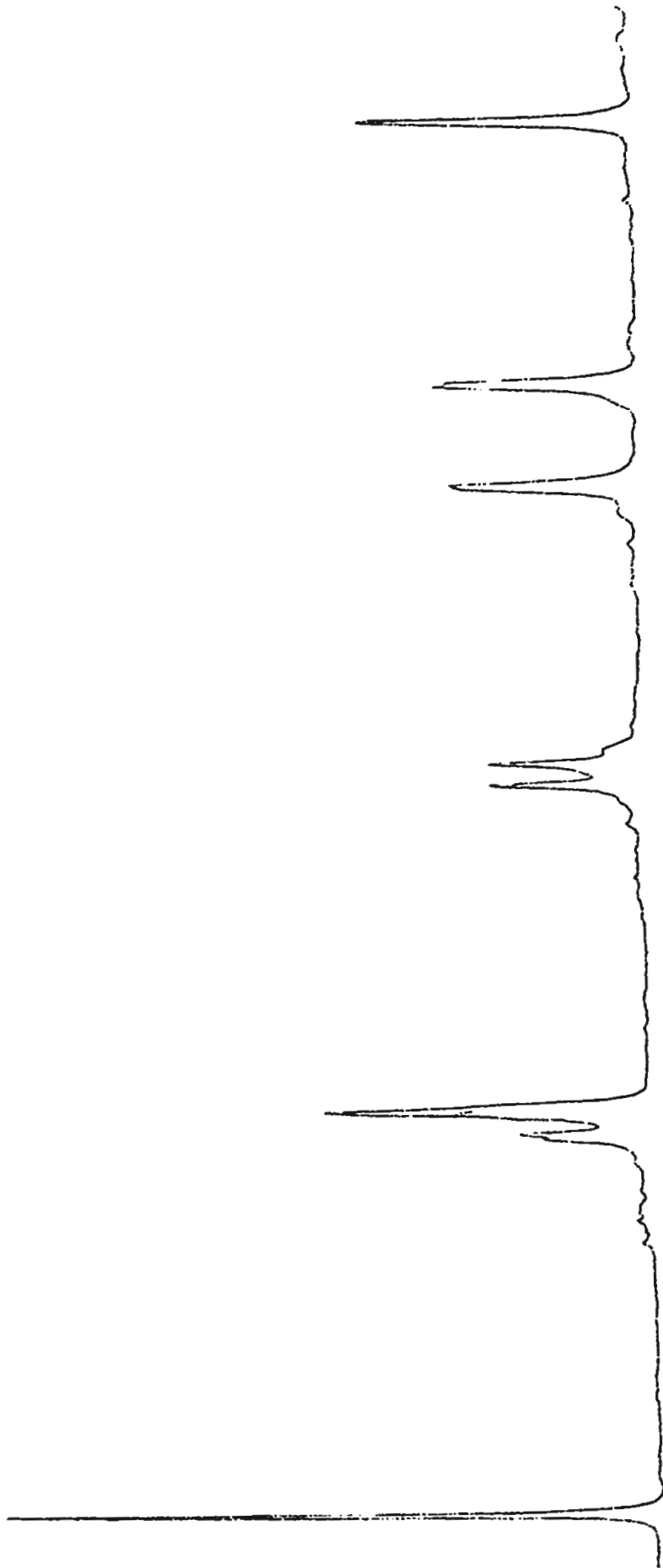


Figura 63a: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (5,1  $\delta$  a 8,3  $\delta$ ) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 12

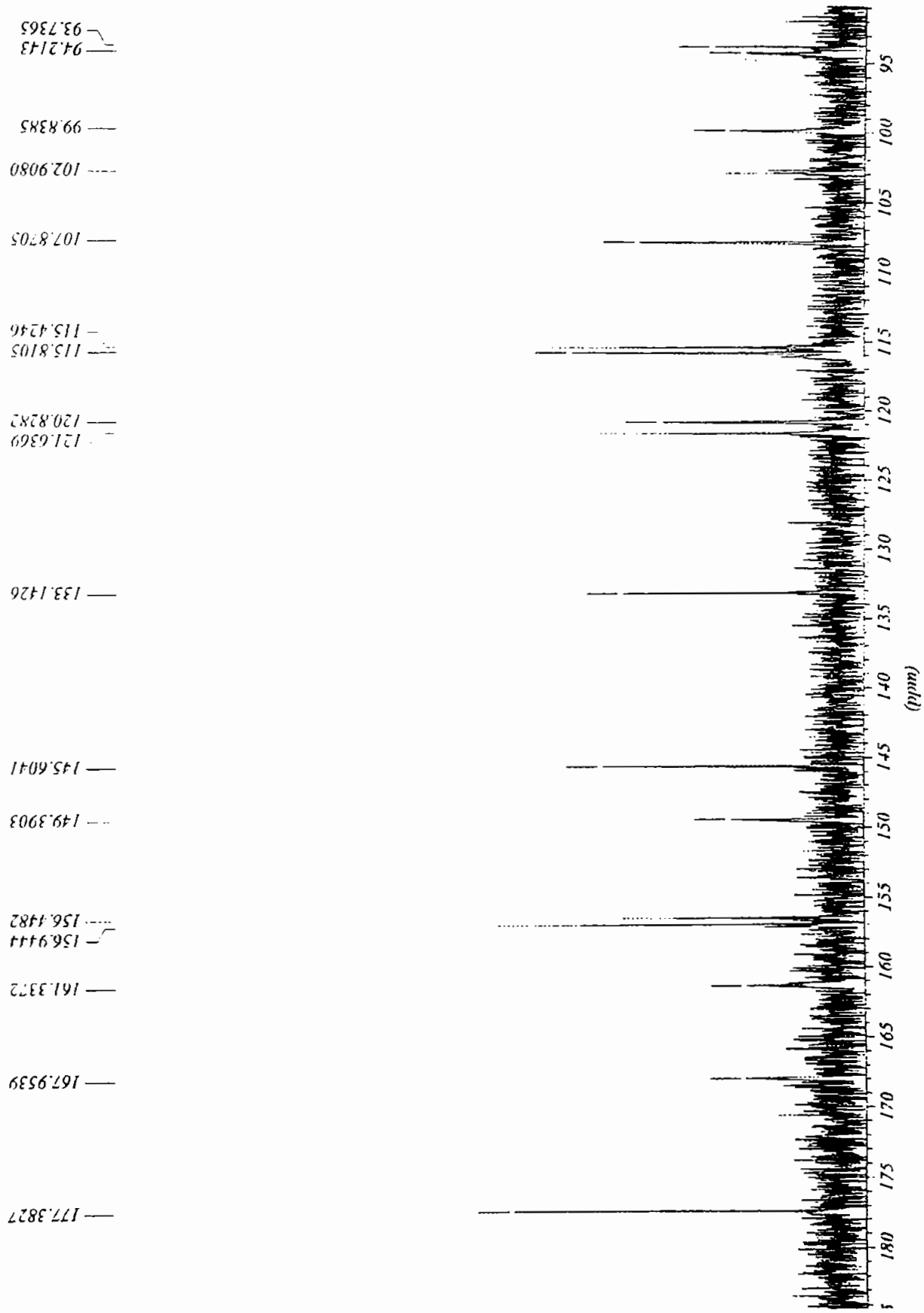


Figura 64: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de **12**

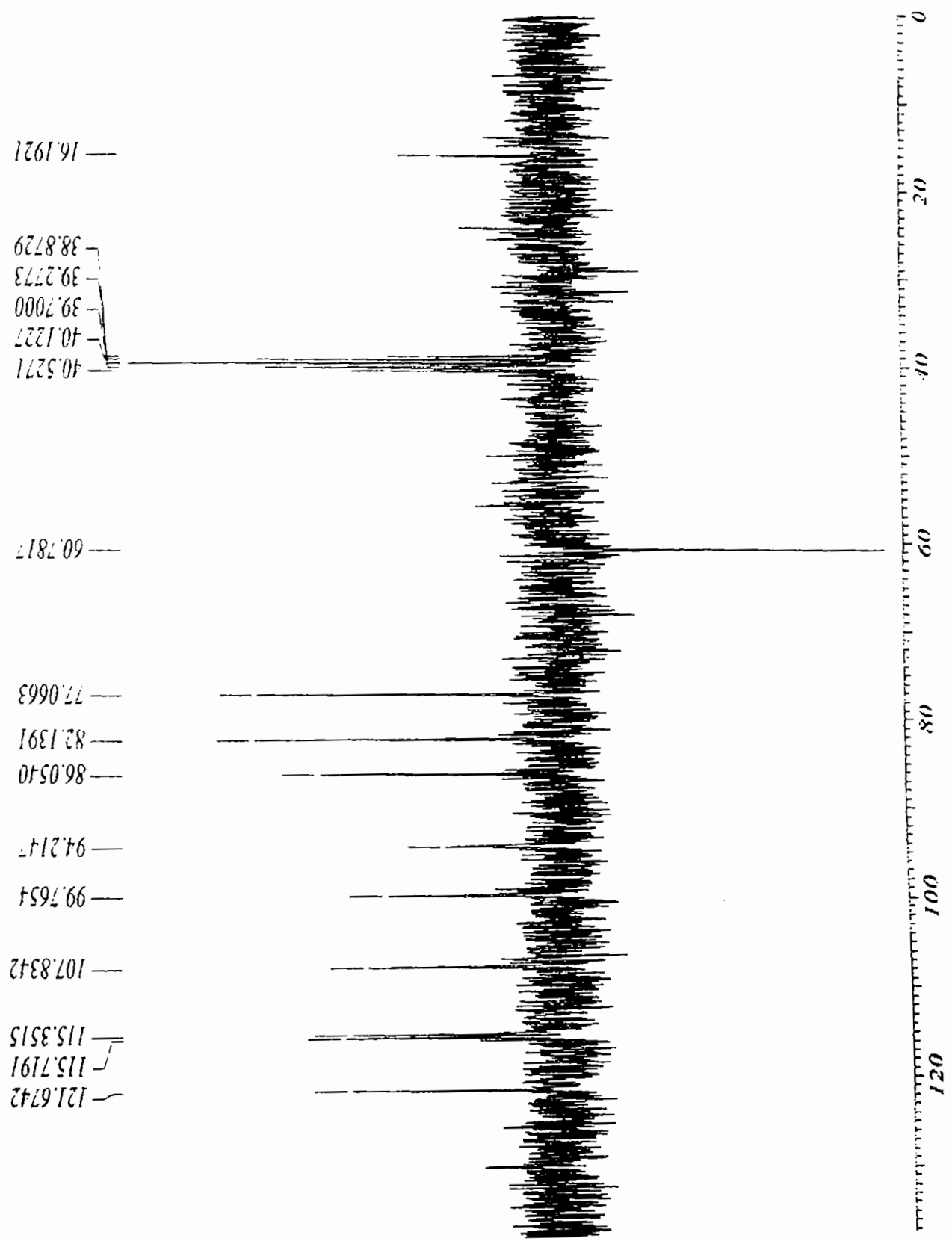


Figura 65: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT  $135^\circ$ ,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 12

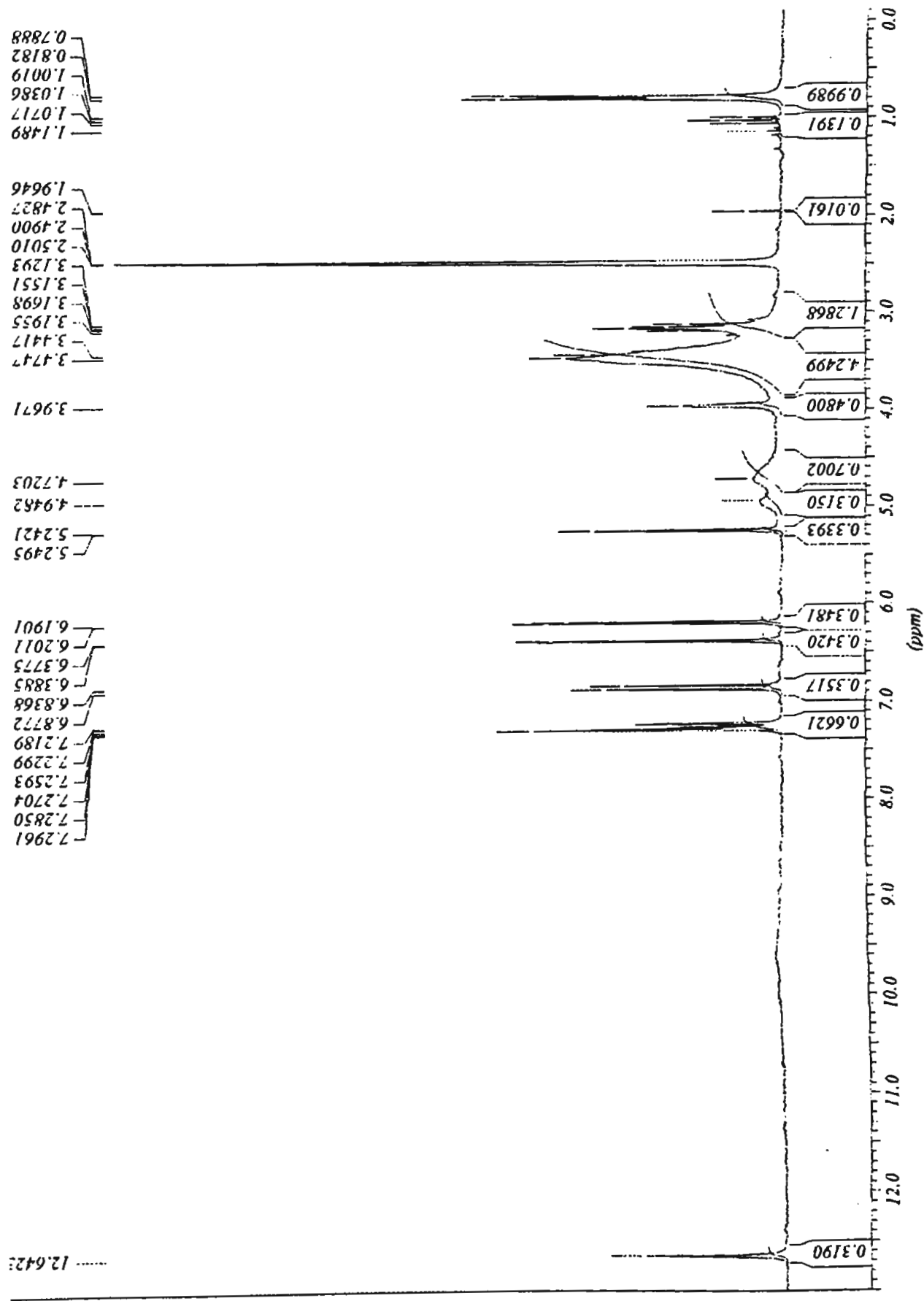


Figura 66: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 13



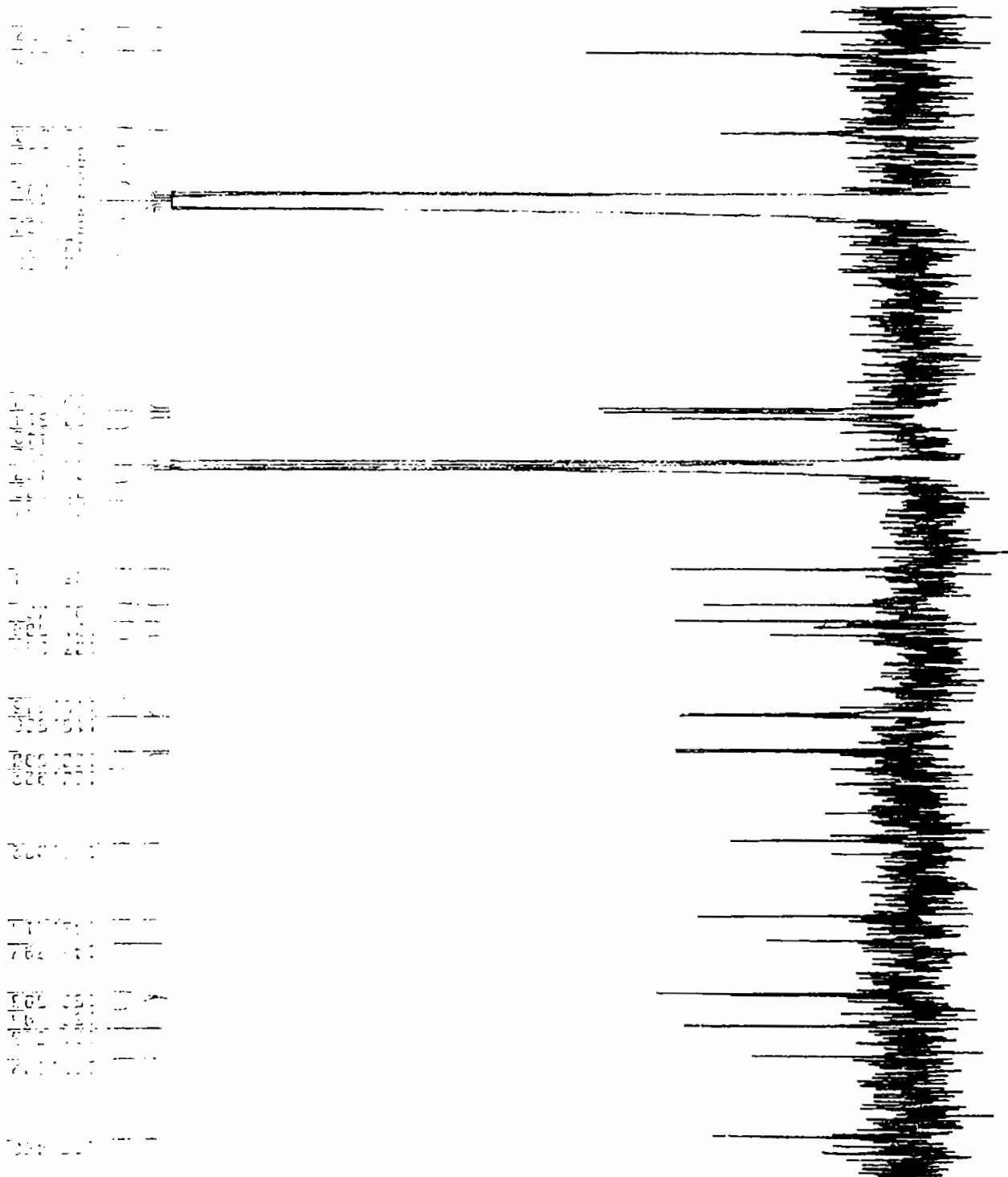


Figura 67: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de **13**

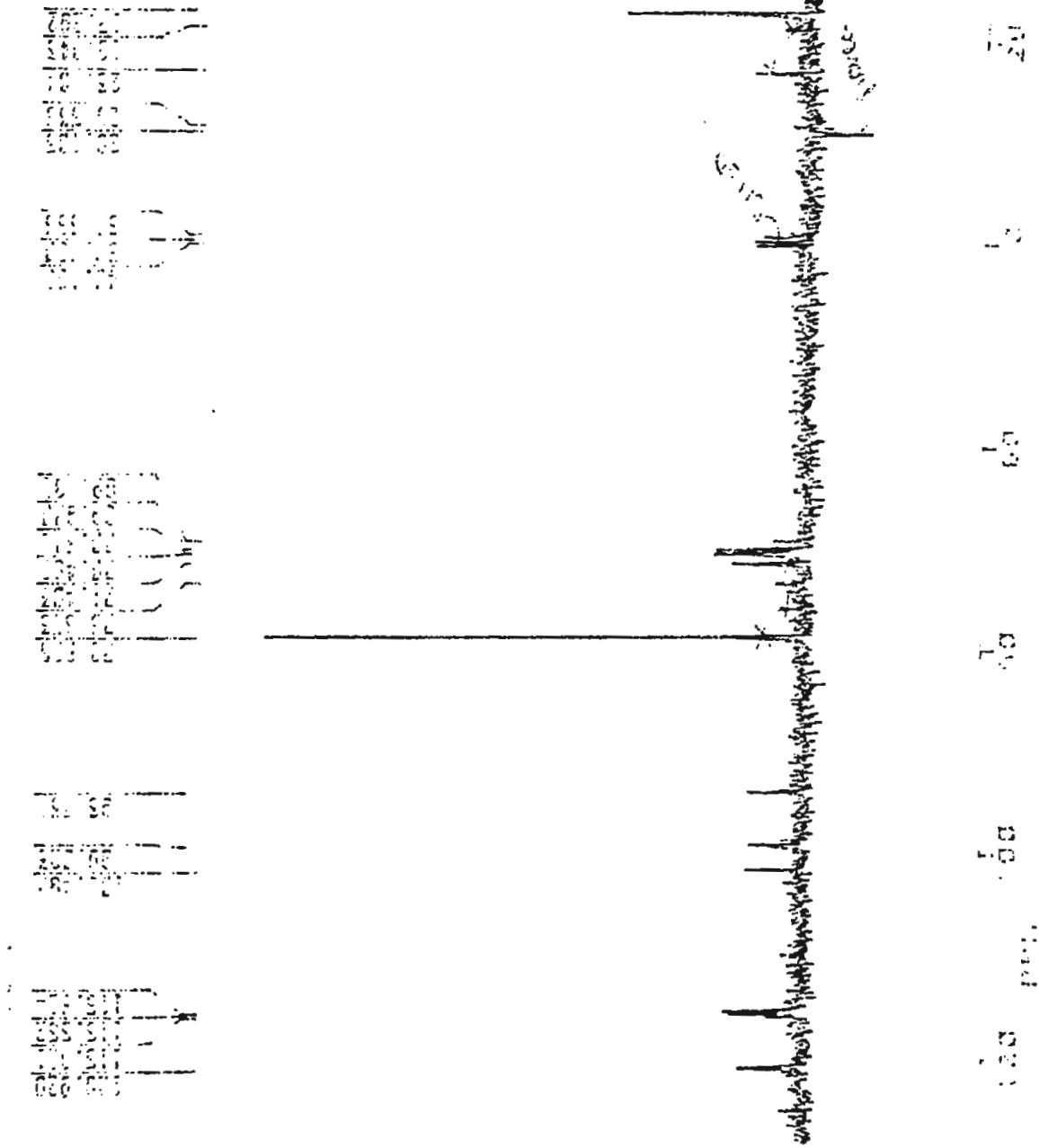


Figura 68: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 13

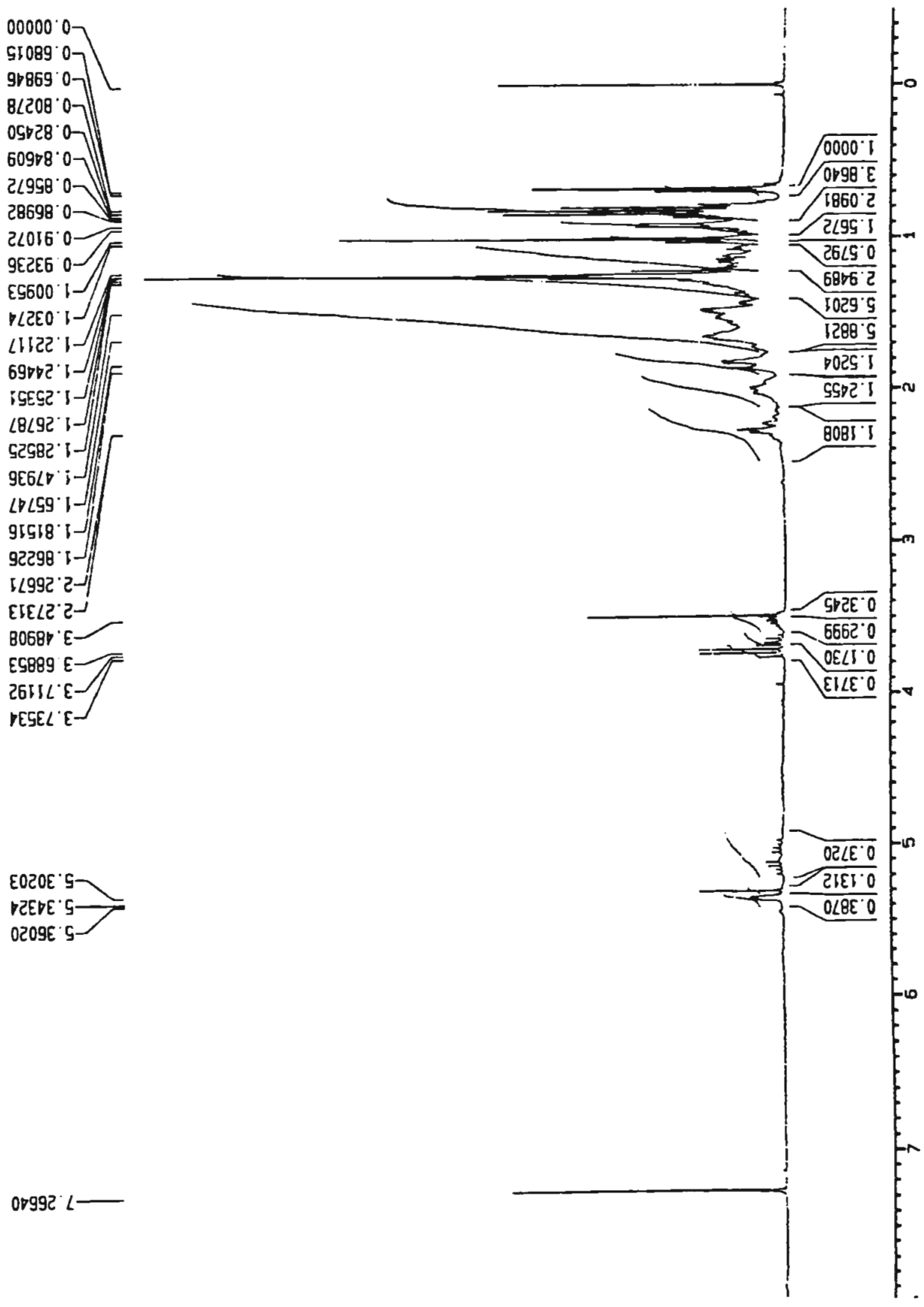


Figura 69: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) da mistura 5 e 6

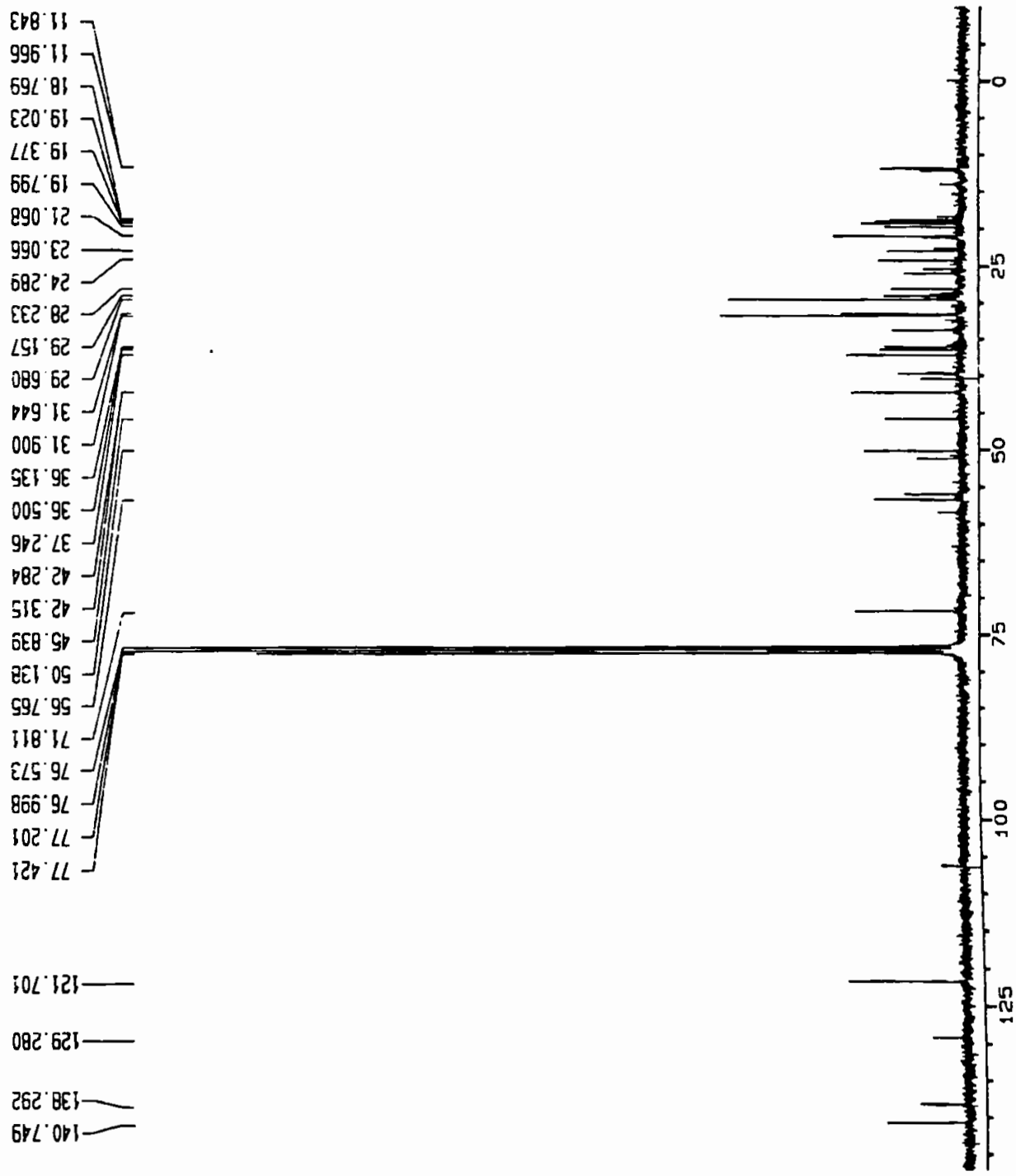


Figura 70: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura 5 e 6

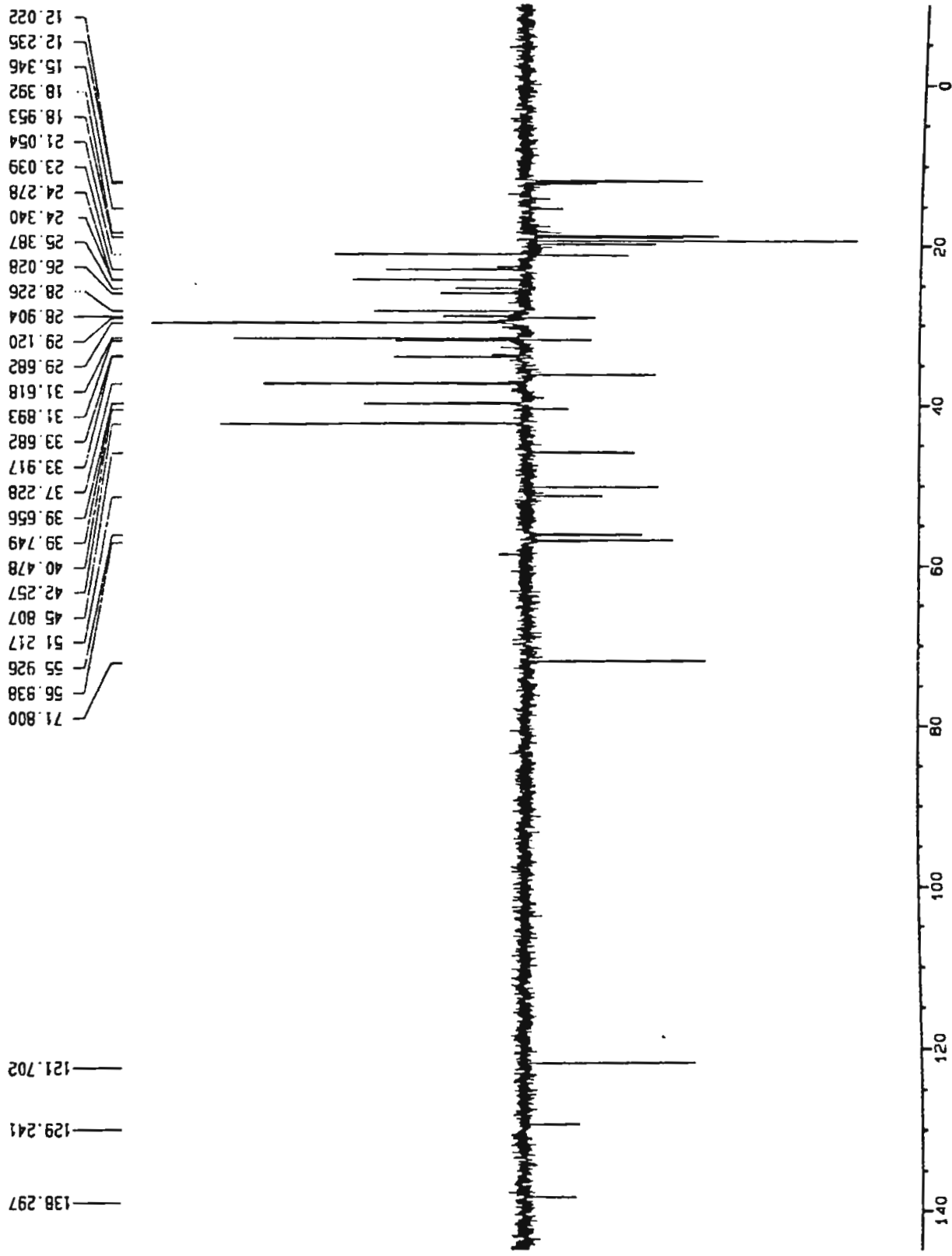


Figura 71: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura 5 e 6

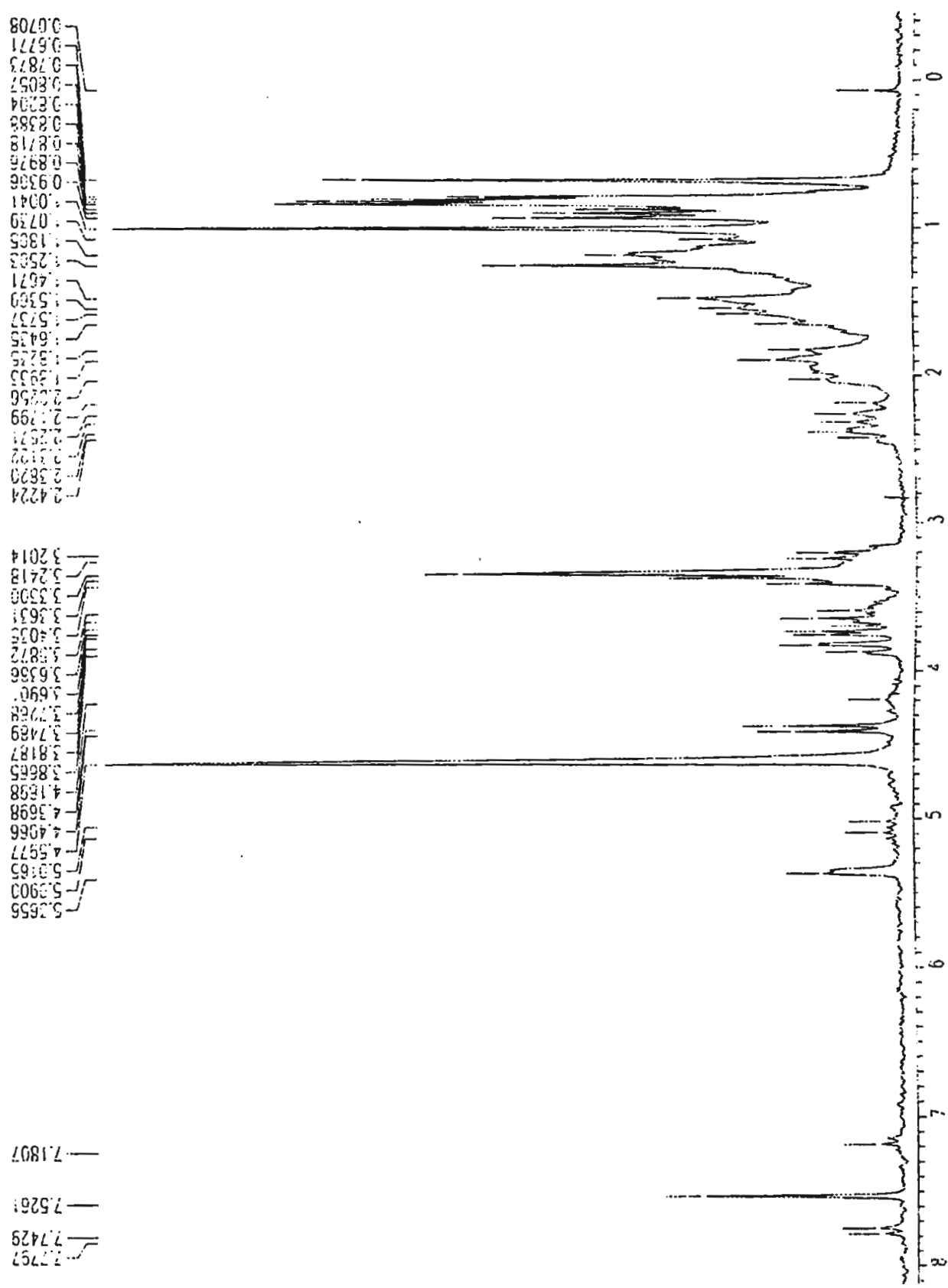


Figura 72: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de 11

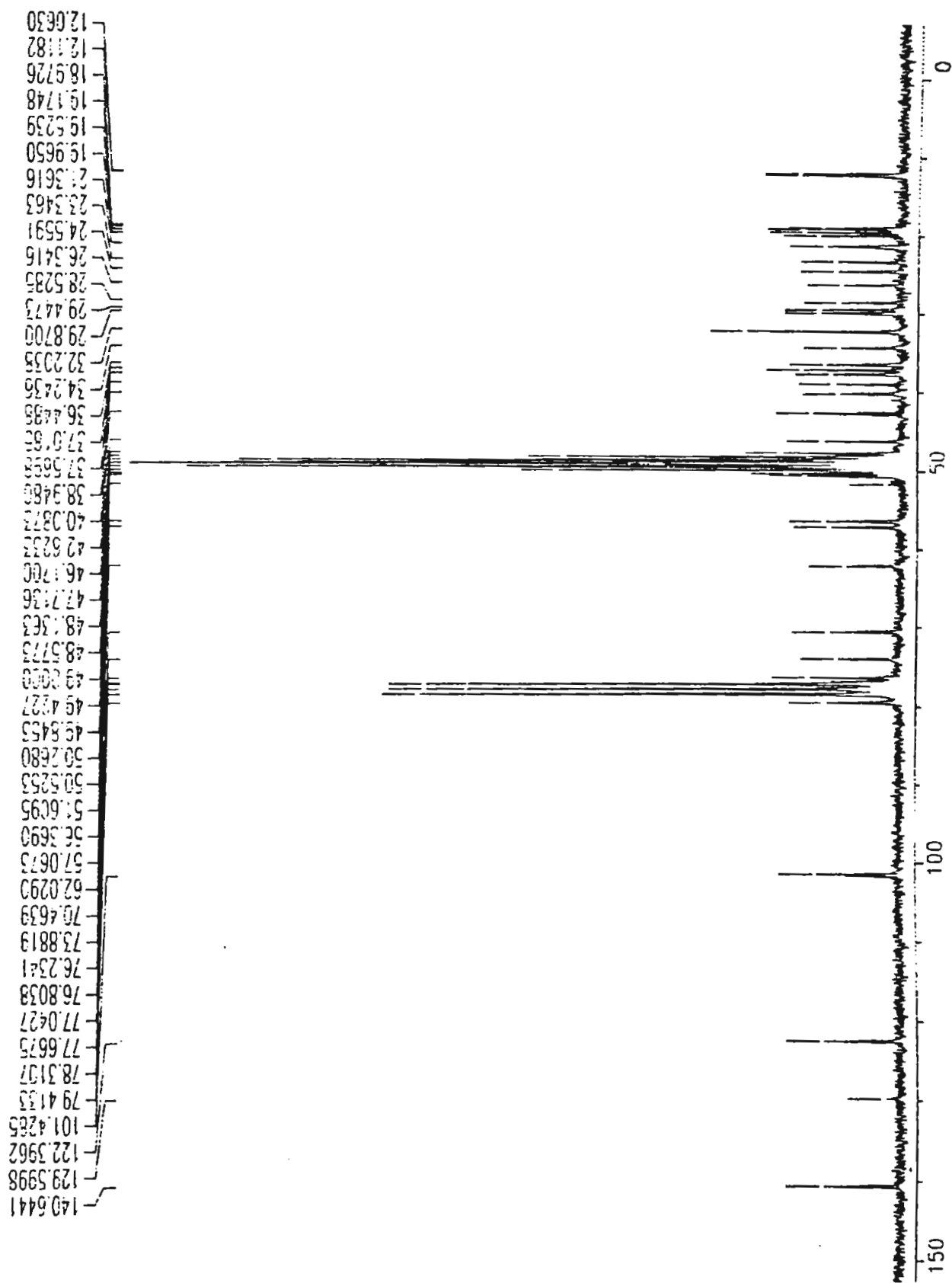


Figura 73: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$  e DMSO) de **11**

K1-1 16/05/96

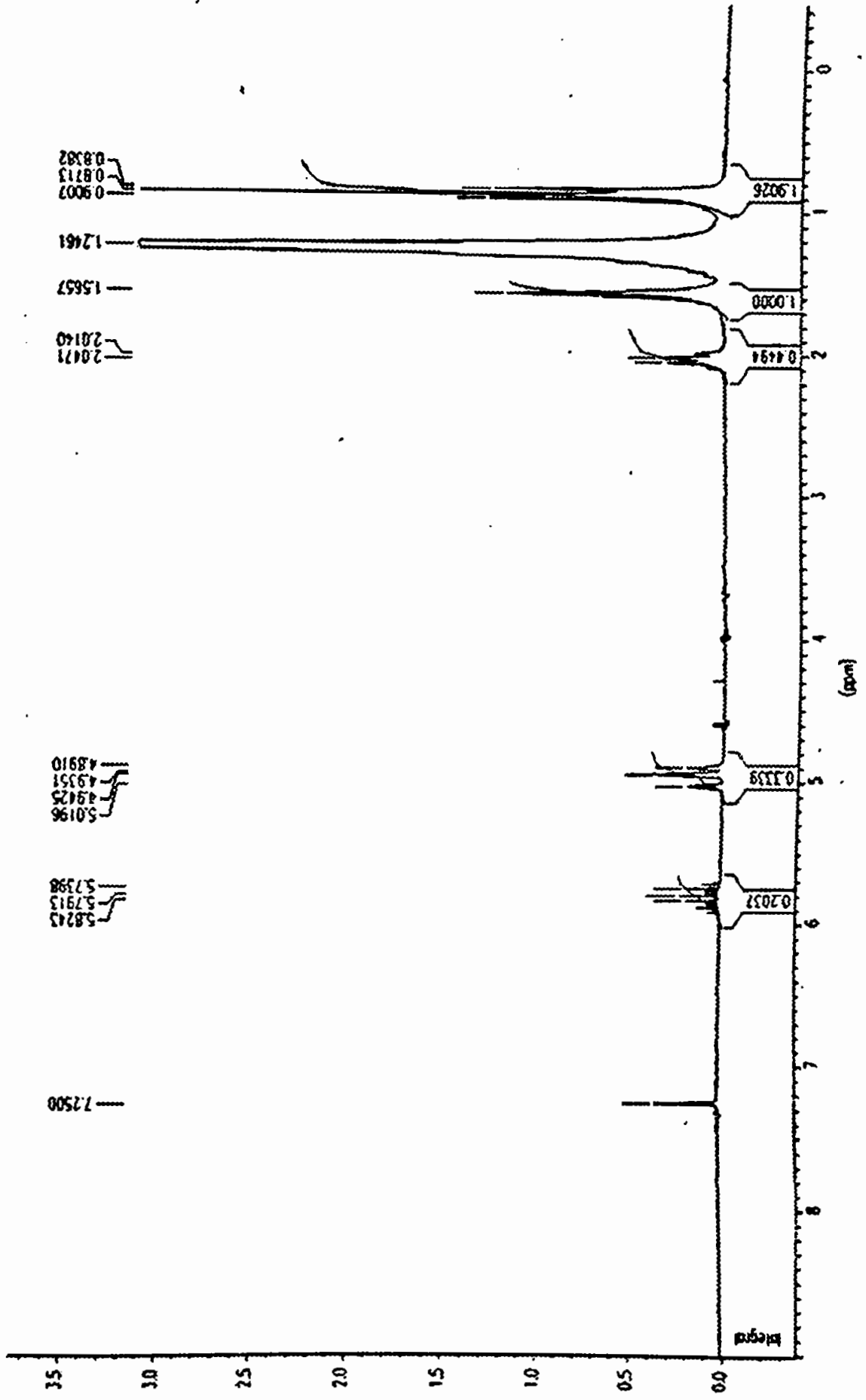


Figura 74: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 24



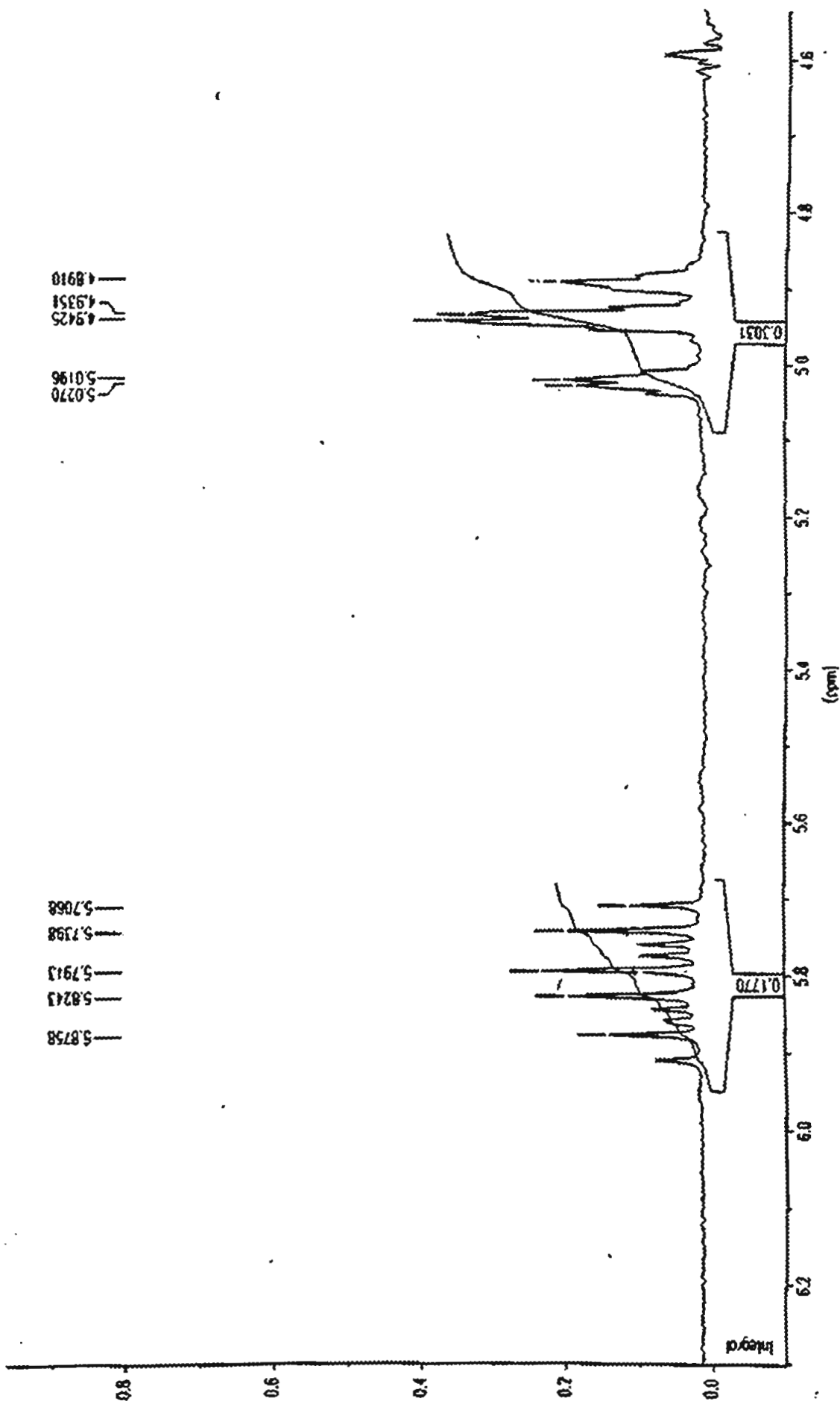


Figura 74a: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (4,5 δ a 6,3 δ) (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 24

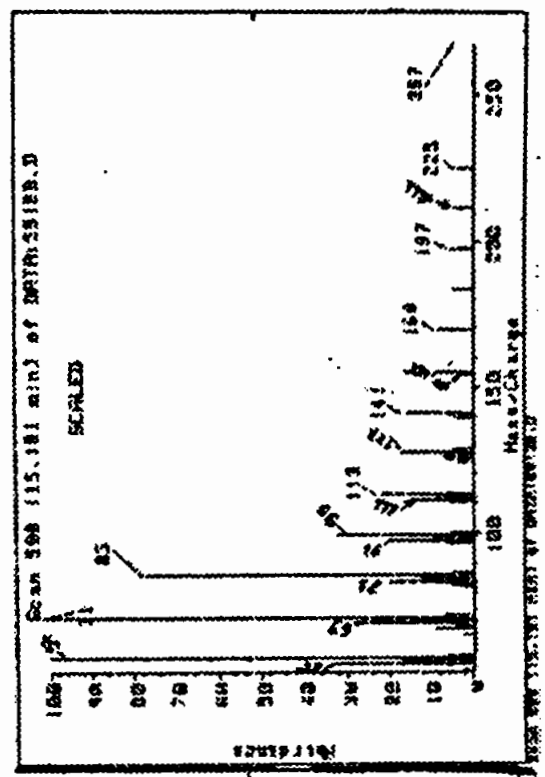
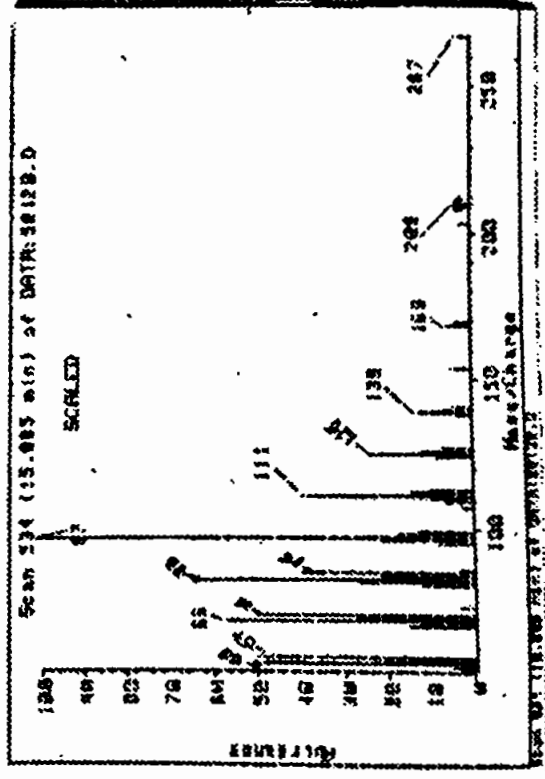
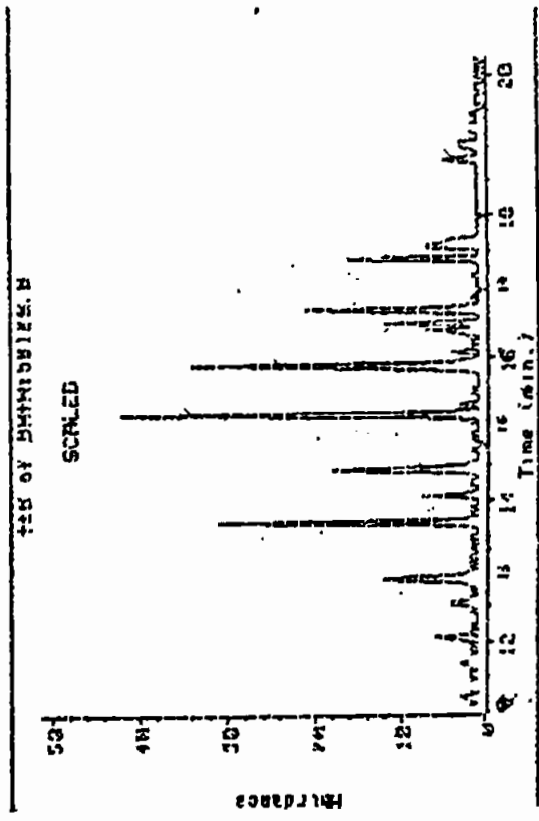


Figura 75: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 24



K68-8 16/05/95

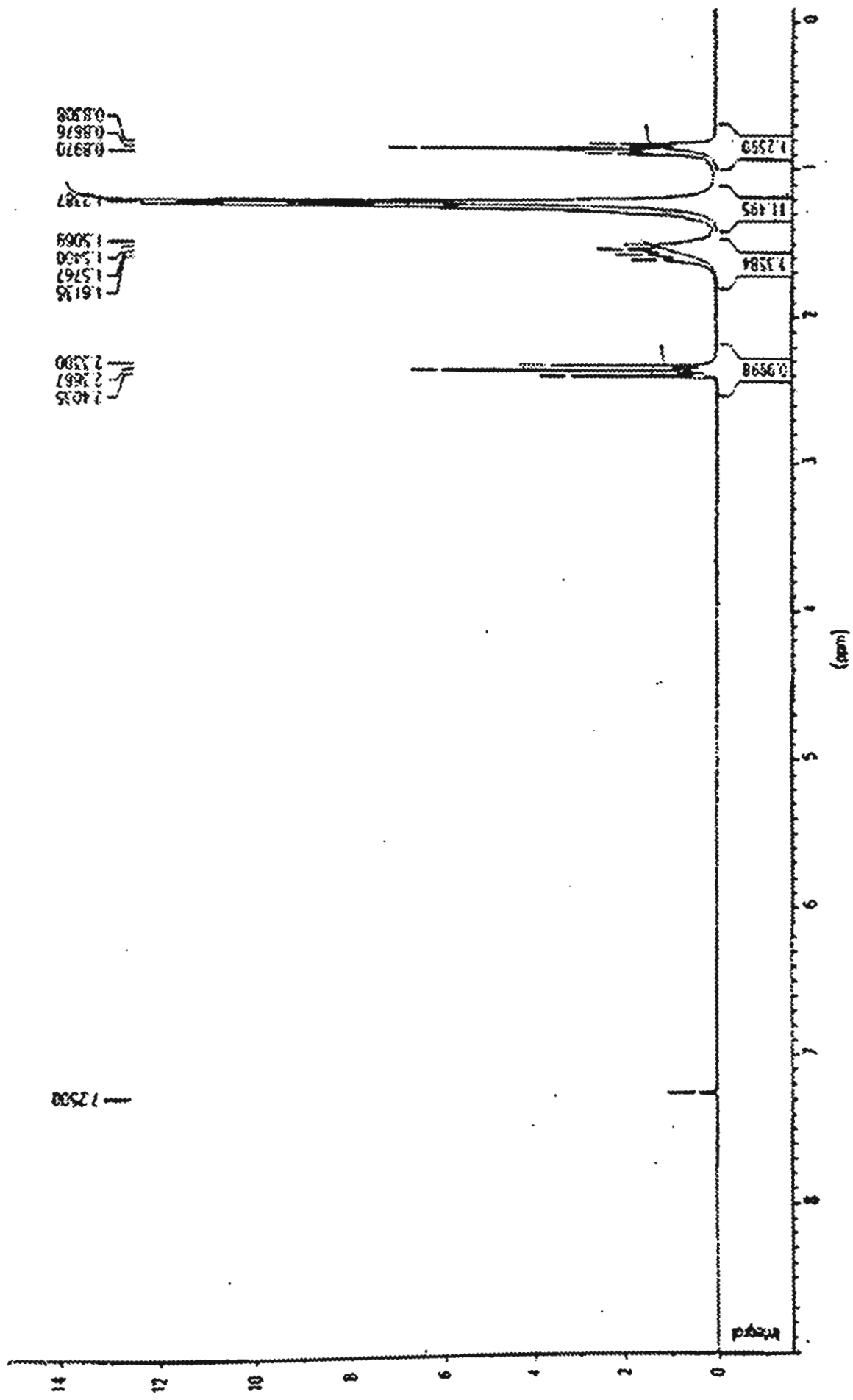


Figura 77: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 25

KARLA K-66-1 (TEMPO DE AQUISIÇÃO: 1M 23MIN) 08/07/98

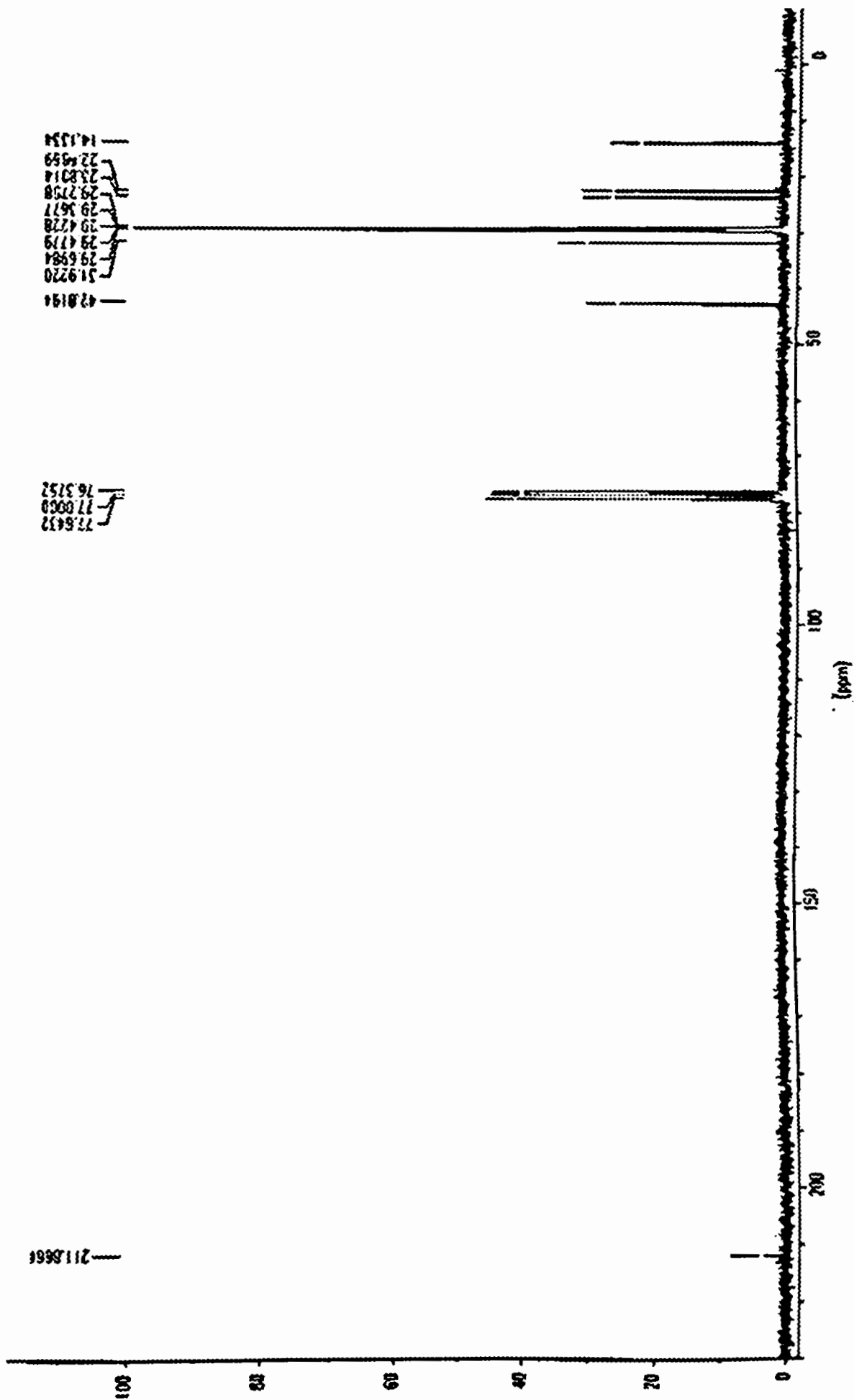


Figura 78: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 25

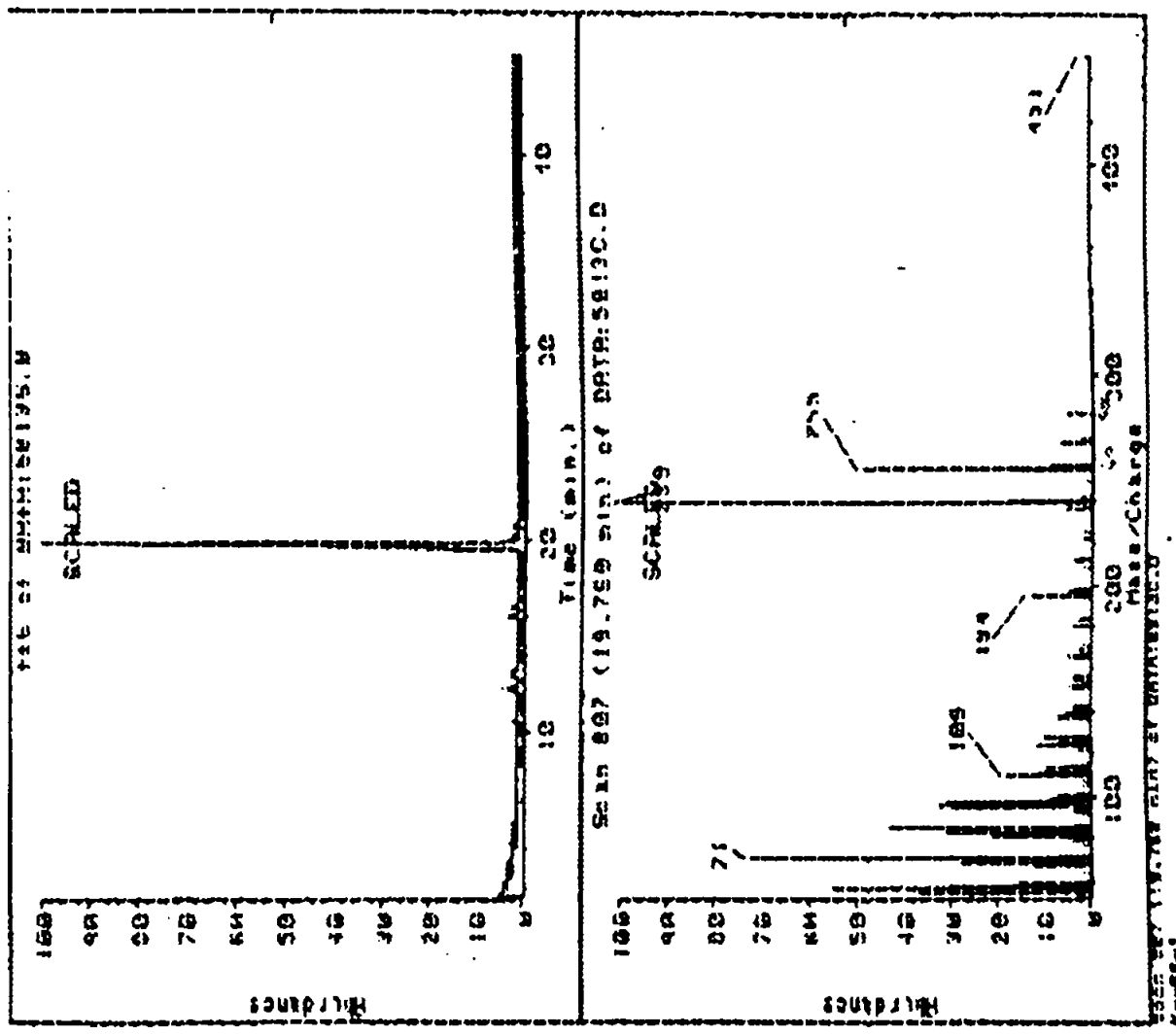


Figura 79: Espectro de Massa por IE (70 ev) de 25

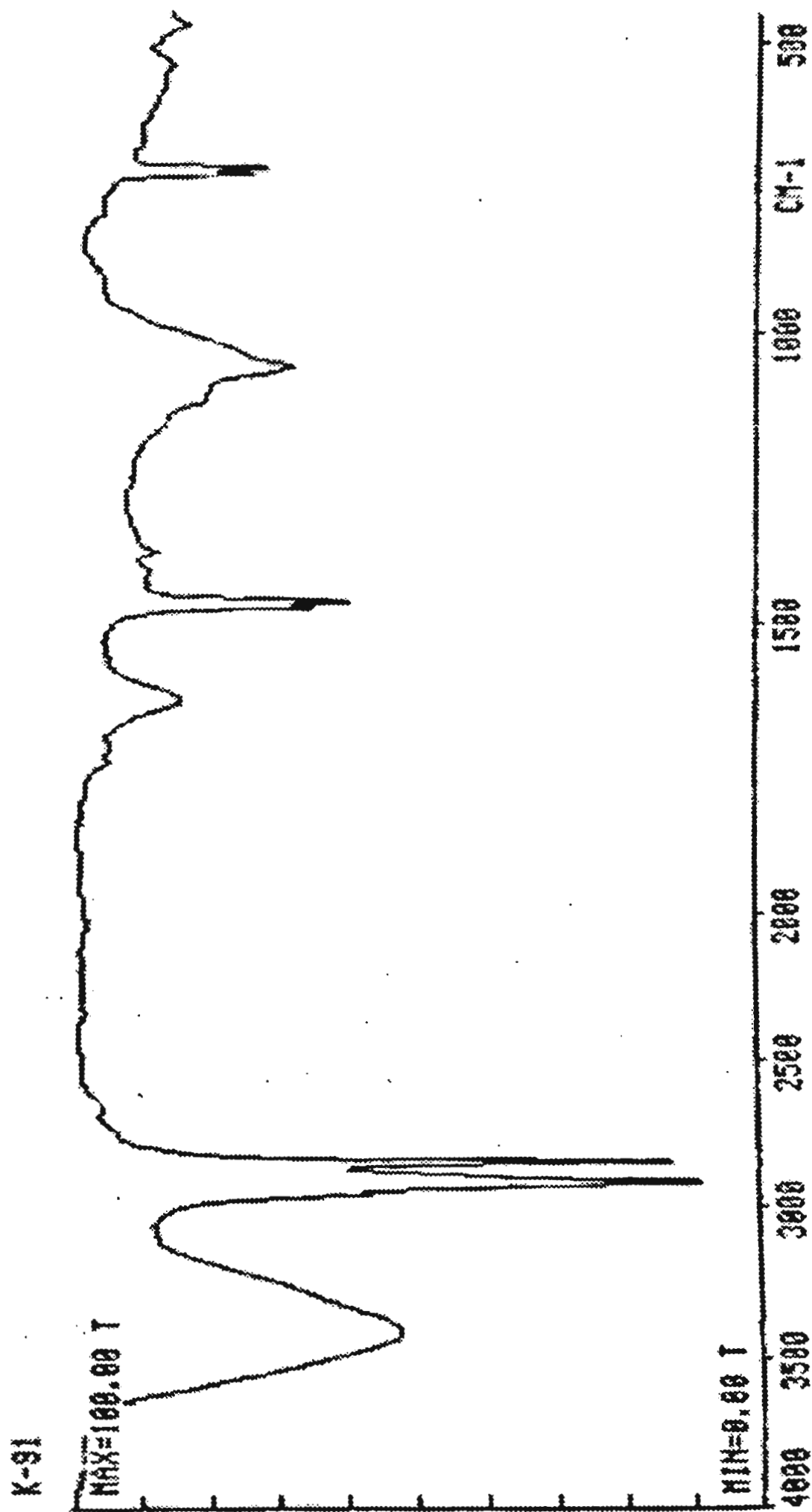


Figura 80: Espectro de I. V. (KBr) de 26

KARLA K-91 06/07/98

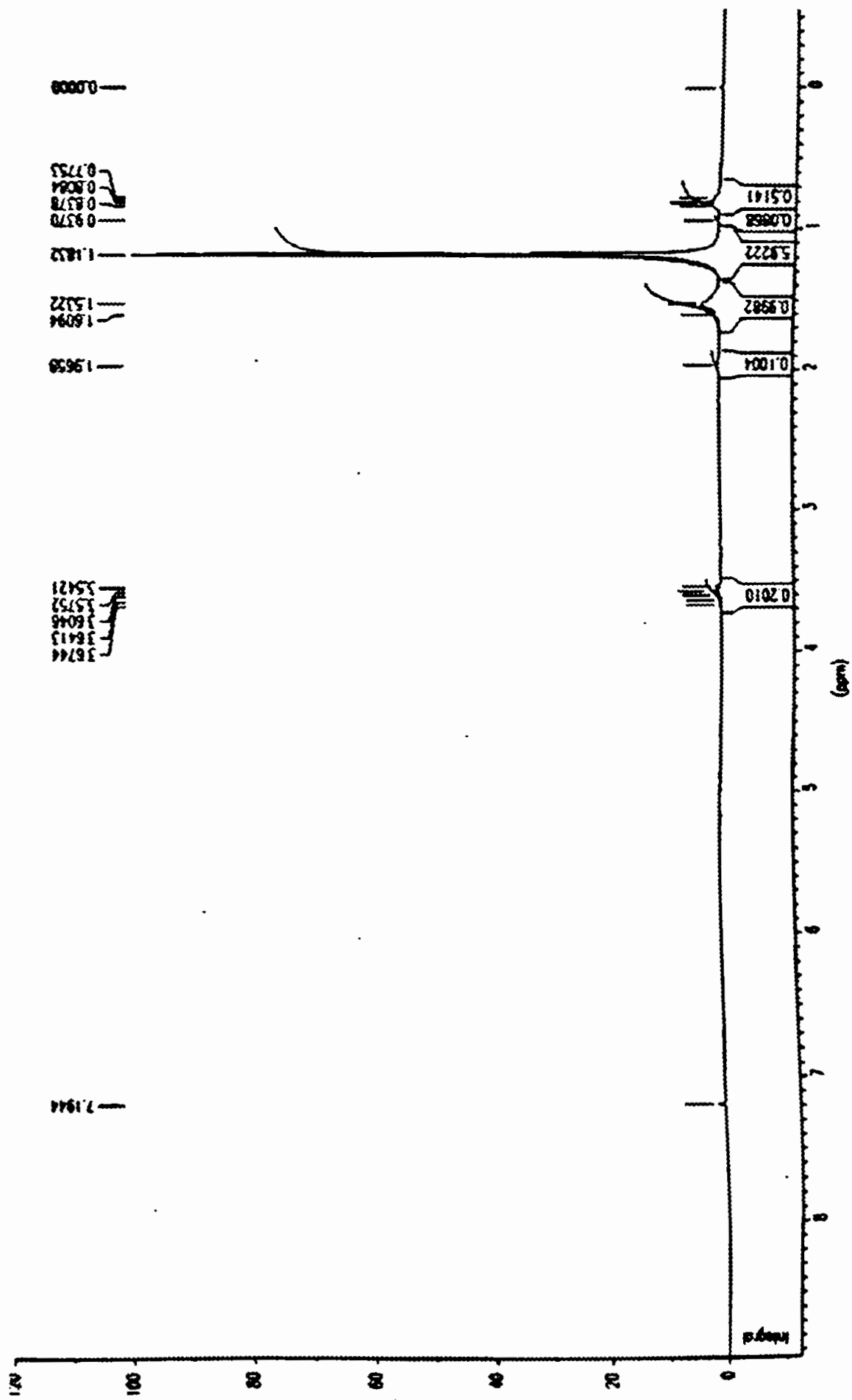


Figura 81: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 26



AMPLA K-91 (CARB.13 / TEMPO DE AQUISIÇÃO: 1H 54MIN.) .09/07/98

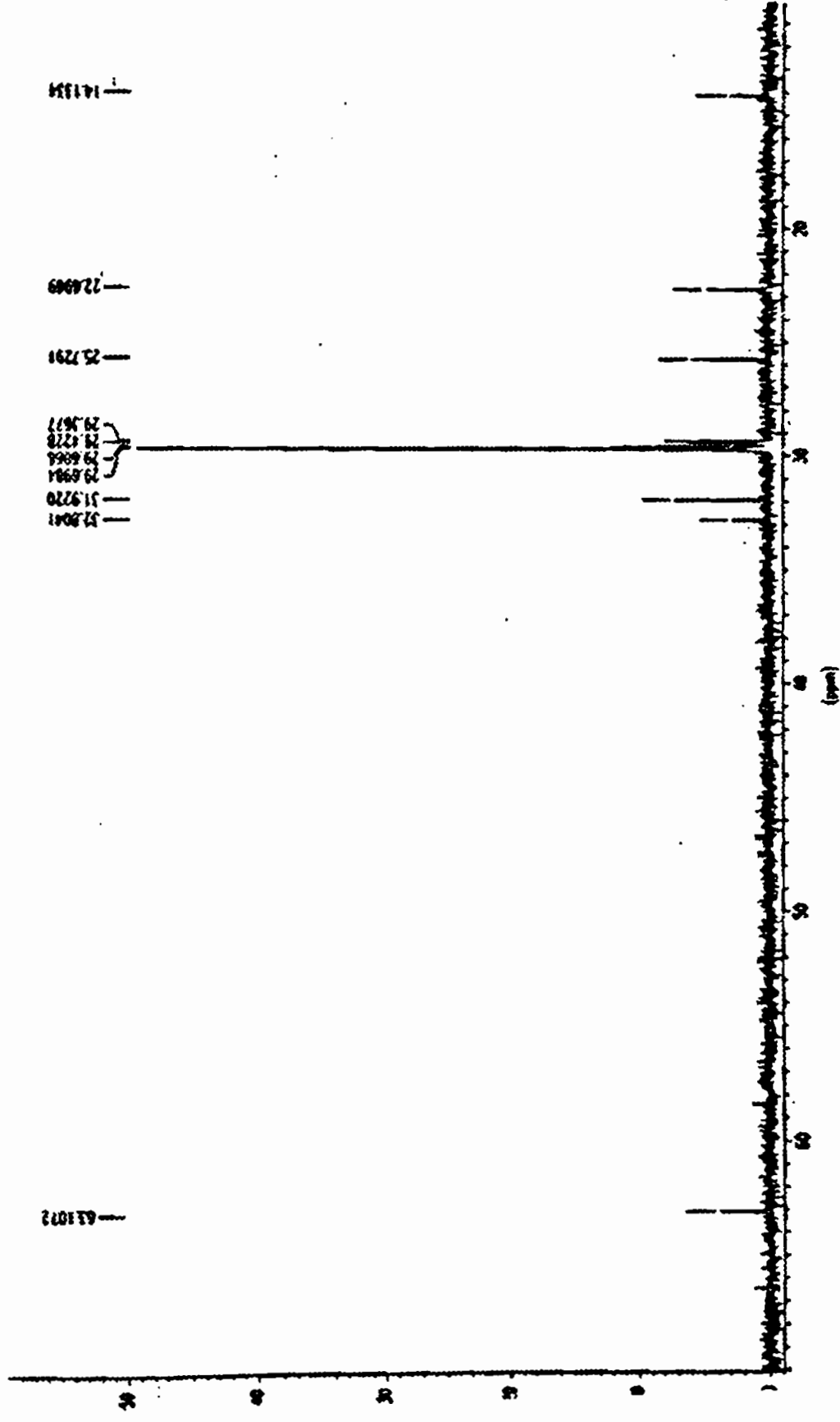


Figura 82: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, PND,  $\text{CDCl}_3$ ) de 26

KARLA K-91 (DEPT.135 / TEMPO DE AQUISICAO: 1N 41MIN.) 08/07/96

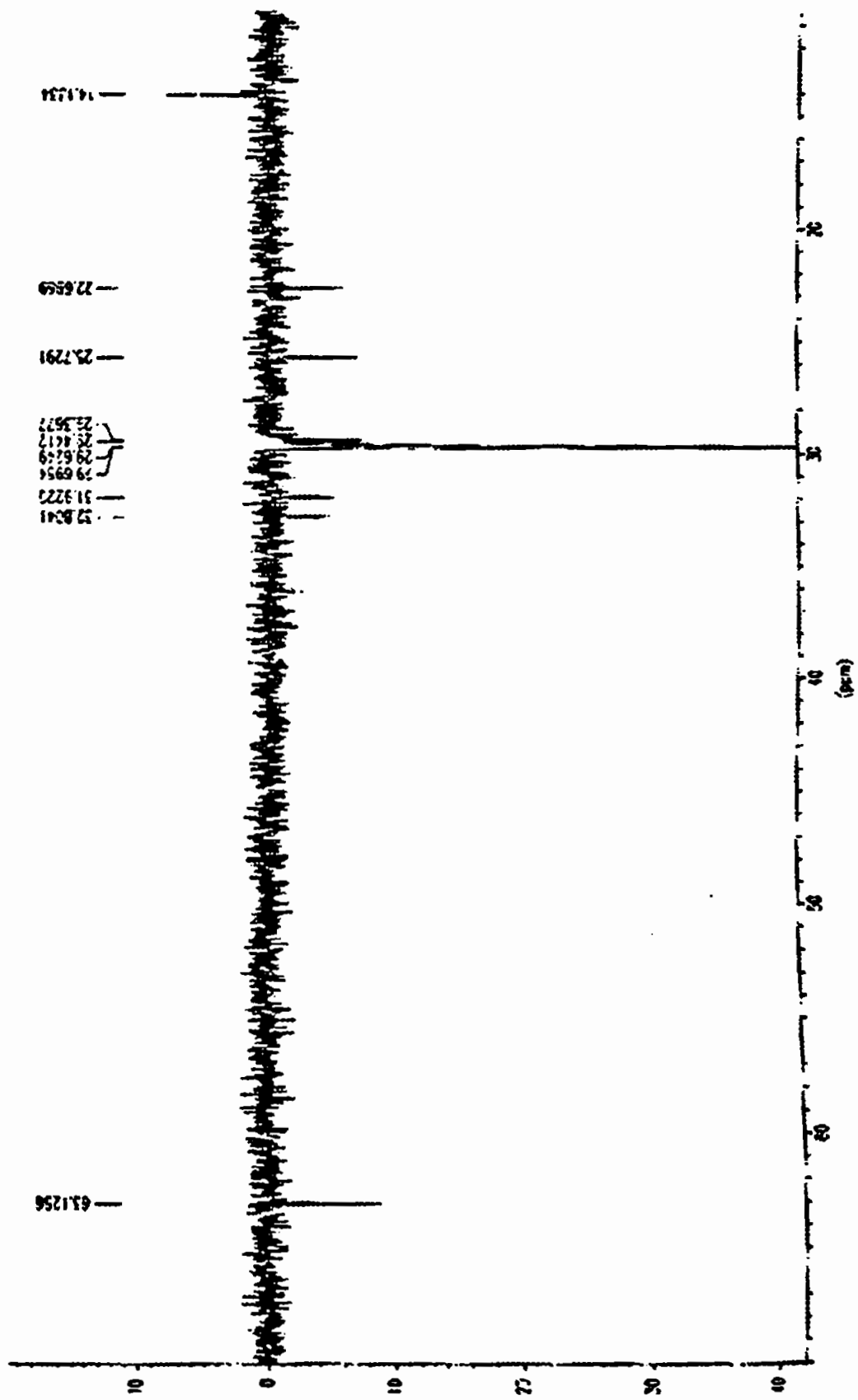


Figura 83: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz, DEPT 135°,  $\text{CDCl}_3$ ) de 26

## Resultados e discussão

O estudo químico das espécies *Xylopi* *emarginata* e *Xylopi* *brasiliensis* resultou no isolamento e na identificação ou determinação estrutural de 26 substâncias (p.33), algumas delas comuns a ambas espécies.

Da *Xylopi* *emarginata* foram isolados cinco sesquiterpenos, *trans*-1(10)-epóxi-4(15)-cariofileno (1), espatulenol (2), alismol (3), 1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diidróxi-4(15)-eudesmano (14) e 4 $\alpha$ -hidróxi-1,15-peróxi-eudesmano (16); quatro diterpenos, ácido caur-16-eno-19-óico (4), ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico (7), derivado diidropirazolina do ácido 15-oxo-caur-16-eno-19-óico (10), ácido 16 $\alpha$ , 17-diidroxi-caurenóico (17); três esteróides, sitosterol (5), estigmasterol (6), sitosterol 3-O-galctopiranosídeo (11); dois flavonóides, quercetina 3-O-arabinofuranosídeo (12) e quercetina 3-O-ramnose (13); um alcalóide, anonaina (15); dois adutos diterpênicos (8 e 9) inéditos e três substâncias graxas mistura de hidrocarbonetos C<sub>19</sub>H<sub>38</sub> e C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> (24), cetona alifática C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O (25) e mistura de álcoois primários (26).

Da *Xylopi* *brasiliensis* foram isolados sete sesquiterpenos, espatulenol (2), alismol (3), 1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diidróxi-4(15)-eudesmeno (14), 4 $\beta$ ,10 $\alpha$ -aromadendranodiol (19), 4 $\alpha$ ,10 $\beta$ -aromadendranodiol (20), 4 $\alpha$ ,10 $\beta$ -aloaromadendrano (21) e 4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,15-aromadendranotriol (23), sendo este último inédito na literatura; um alcalóide (O-metilmoscatoлина (18); um nor-diterpeno, ruilopezol (22); dois diterpenos, ácido caur-16-eno-19-óico (4), ácido 16 $\alpha$ , 17-diidroxi-caurenóico (17) e três esteróides sitosterol (5), estigmasterol (6), sitosterol 3-O-galctopiranosídeo (11).

Esses resultados mostram, assim como em outros relatos, que a composição química das 29 espécies de *Xylopi* analisadas quimicamente é bastante homogênea. Nelas predominam os diterpenos caurânicos e os alcalóides benzilisoquinolínicos e aporfínicos.

Da espécie *Xylopi* *emarginata* vale ressaltar o isolamento de dois novos adutos de Diels-Alder, entre diterpenos caurânicos e labdânicos. Estes são análogos aos anteriormente detectados nas espécies *Xylopi* *acutiflora*, *Xylopi*

*frutencens*, *Xylopi*a *amazonica* [1, 2 e 3] e em um outro espécimem de *Xylopi*a *emarginata* [4] coletada no Amazonas, sugerindo uma proximidade genética entre essas espécies.

Por outro lado a espécie *Xylopi*a *brasiliensis*, embora produza também diterpenos, biossintetiza sesquiterpenos do tipo aromadendrano (**2**, **19**, **20**, **21** e **23**) em quantidades significativas. O espatulenol (**2**), pertencente a esta classe de metabólitos vem sendo encontrado com frequência em várias outras espécies do gênero *Xylopi*a e foi o único dos sesquiterpenos aromadendrânicos comum as duas espécies. Os demais sesquiterpenos aromadendrânicos (**19**, **20**, **21** e **23**), não tinham sido encontrados em nenhuma espécie de *Xylopi*a até o momento, sendo a substância **23** inédita na literatura.

Através da análise dos resultados obtidos com o estudo químico destas duas espécies observamos que estas possuem uma boa quantidade e variedade de sesquiterpenos, diferente dos outros estudos do gênero *Xylopi*a relatados na literatura. A presença de sesquiterpenos no gênero tinha sido relatada basicamente apenas em óleos voláteis.

## Bibliografia

- 1) Hasan, C. M.; Healey, T. M.; Waterman, P. G.; *Phytochemistry* **1985**, 24, 192.
- 2) Takahashi, J. A.; Boaventura, M. A. D.; Bayma, J. de C.; Oliveira, A. B.; *Phytochemistry* **1995**, 40, 607.
- 3) Martins, D.; Hamerski, L.; Alvarenga, S. A. V.; Roque, N. F.; *Phytochemistry* **1999**, 51,
- 4) Vilegas, W.; Felicio, J. D.; Roque, N. F.; Gottlieb, H. E.; *Phytochemistry* **1991**, 30, 1869.