

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE POS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

ESTUDO QUÍMICO DE *Luehea speciosa* e *Ocotea costulatum*

WILSON DIAS DA SILVA

SOB A ORIENTAÇÃO DO PROFESSOR

RAIMUNDO BRAZ FILHO

Tese submetida como requisito  
parcial para a obtenção do  
grau de Mestre em Química Or-  
gânica, Área de concentração  
em Fitoquímica.

Itaguaí, Rio de Janeiro

Homenagem aos meus pais, pela abnegação  
à minha educação.

Aos meus ex-professores.

Aos meus irmãos e amigos, meu estímulo.

À minha esposa Angelina M.S.F. Silva e ao  
meu filho Gustavo F. Silva

## AGRADECIMENTOS

O autor expressa sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Raimundo Braz Filho, pelos ensinamentos, orientação, confiança e estímulo constante na realização deste trabalho.

Aos Profs. Maria Elita Leite de Almeida, Maria Auxiliadora Coelho Kaplan e Anselmo Alpande de Moraes, pelas sugestões, apoio e estímulo desde o início dos trabalhos.

Ao Prof. Euclides Lameiras Barreiros, pela ajuda na confecção da introdução e perfil químico da família Tiliaceae.

Ao Prof. Érsio Antônio Ferreira Gomes, pelo estímulo prestado no início da minha carreira de pesquisador.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES-PICD), pela bolsa de Pós-Graduação concedida.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Manaus-Amazonas, pelo fornecimento de extratos de *Luehea speciosa* e *Ocotea costulatum*.

Central Analítica do Núcleo de Pesquisas de Produ-

tos Naturais (UFRJ), pelo registro e obtenção de espectros de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz), r.m.n.  $^{13}\text{C}$  e massa.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Química da UFMT, pelo apoio e confiança dispensados.

Ao Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (UFRRJ), pelo material colocado à disposição.

Aos professores, colegas e funcionários de Pós-Graduação em Química Orgânica da UFRRJ, pelos ensinamentos, incentivo, amizade e serviços prestados.

## Biografia do autor

Wilson Dias da Silva, filho de Caetano Dias Filho e Nely Boabaid Dias, nasceu a 2 de maio de 1950 na cidade de Diamantino-Mt. Realizou sua educação de 1º grau na Escola Industrial Federal de Mato Grosso e secundário na Escola Técnica Federal de Mato Grosso.

Em agosto de 1972 ingressou no curso de Licenciatura Plena com Habilitação em Química da UFMT., tendo se graduado em julho de 1976. Durante o curso foi professor de Química Inorgânica e Orgânica no curso Prés no período de 01/08/72 - 15/07/75, Química Orgânica para o secundário na Escola Técnica Federal de Mato Grosso (01/08/75-31/02/78) e no Colégio Sagrado Coração de Jesus (01/03/73-30/06/74), Química Orgânica para o Curso Intensivo preparatório para o vestibular no Colégio São Gonçalo (01/12/77-03/01/78), foi monitor de Química para o Curso de Engenharia Civil (75/01-76/01) e exerceu o cargo de Assistente Técnico no Laboratório de Análise da METAMAT em Cuiabá-Mt. (07/05/75-03/07/7-).

Em agosto de 1976 foi contratado como Auxiliar de Ensino pelo Departamento de Química da UFMT. onde, atualmente,

exerce cargo de Professor Assistente II com Dedicac~ao Exclusiva (40 HDE).

## SUMÁRIO

	Pág.
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xviii
Índice de Esquemas	xxiii
Índice de Quadro	XXV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1 - Família Tiliaceae (incluindo Elaeo- carpaceae)	3
1.1 - Distribuição geográfica (sensu Hutchinson)	3
1.2 - Importância econômica (sensu Hutchinson)	4
1.3 - Principais classes de constituintes químicos e importância farmacológica.	4
2 - Família Lauraceae	5
2.1 - Distribuição geográfica (sensu Hutchinson)	5
2.2 - Importância econômica (sensu Hutchinson e Gottlieb)	6



2.3	- Principais classes de constituintes químicos	8
3	- As espécies <i>Luehea speciosa</i> e <i>Ocotea costulatum</i> e seus constituintes	
3.1	- <i>Luehea speciosa</i>	
3.1.1	- Descrição botânica	
3.1.2	- Distribuição geográfica	
3.1.3	- Utilidades	
3.1.4	- Coleta da espécie para estudo químico	11
3.1.5	- Constituintes químicos isolados	11
3.2	- <i>Ocotea costulatum</i>	58
3.2.1	- Descrição botânica	58
3.2.2	- Distribuição geográfica	58
3.2.3	- Utilidades	59
3.2.4	- Coleta da espécie para estudo	59
3.2.5	- Constituintes químicos isolados	59
CAPÍTULO II	- DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS CONSTITUIN- TES QUÍMICOS de <i>Luehea speciosa</i>	61
II.1	- Determinação estrutural de Ls-1W(1)	62
II.2	- Determinação estrutural de Ls-2W (2 + 3 + 4)	73

II.3	-	Determinação	estruutral	de	Ls-3W	
		(3a)				83
II.4	-	Determinação	estruutral	de	Ls-4W	
		(4a)				98
CAPÍTULO	III	-	DETERMINAÇÃO	ESTRUTURAL	DOS	CONSTITUIN-
			TES	QUÍMICOS	DE	<i>Ocotea costulatum</i>
						105
III.1	-	Determinação	estruutral	de	Oc-1W	
		(5c)				106
III.2	-	Determinação	estruutral	das	subs-	
		tâncias	Oc-2W	(14)	e	Oc-3W
				(15)		114
CAPÍTULO	IV	-	PARTE	EXPERIMENTAL		151
IV.1	-	Material	e	Métodos		151
IV.2	-	Isolamento	dos	constituintes	quími-	
		cos	de	<i>Luehea speciosa</i>		154
IV.2.1	-	Fracionamento	do	extrato	etanóli-	
		co				154
IV.2.1.1	-	Fração	benzênica			156
IV.2.1.2	-	Fração	clorofórmica			162
IV.3	-	Isolamento	dos	constituintes	de	
		<i>Ocotea costulatum</i>				168
IV.3.1	-	Elaboração	do	extrato	hexânico	
		(I)				170

IV. 3.2	-	Elaboração	do	extrato	benzênico	
		(11)				174
IV.3.3	.	Acetilação	de	Oc-2W	(14) e Oc-3W	
		(15)				180
IV. 4	-	Dados	físicos	e	espectrométricos	dos
		constituíntes	químicos	de	<i>Luehea</i>	
		<i>speciosa</i>				181
IV. 4	-	Dados	físicos	e	espectrométricos	
		dos	constituíntes	químicos	de	
		<i>Ocotea</i>	<i>costulatum</i>			184
CAPÍTULO V	-	BIOGÊNESE				188
CAPÍTULO VI	-	RESUMO				190
CAPÍTULO VII	-	ABSTRACT				192
CAPÍTULO VIII	-	REFERÊNCIAS	BIBLIOGRÁFICAS			194

## ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
01 - Estrutura e ocorrência de alcalóides indolizidínicos na família Elaeocarpaceae	23
02 - Estrutura e ocorrência de alcalóides indoloterpênicos na família Elaeocarpaceae	28
03 - Estrutura e ocorrência de outras substâncias heterocíclicas nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)	32
04 - Estrutura e ocorrência de alcalóides tropânicos na família Elaeocarpaceae	33
05 - Estrutura e ocorrência da flavonóides nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)	34
06 - Estrutura e ocorrência de substâncias derivadas dos ácidos benzóico e cinâmico nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)	38
07 - Estrutura e ocorrência de substâncias derivados de acetato nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)	41
08 - Estrutura e ocorrência de Triterpenos e seus homólogos nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocar-	

paceae (ELA)	49
09 - Atividade biológica de espécies das famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)	56
10 - Dados espectrométricos de r.m.n. $^{13}\text{C}$ a 25,2 MHz ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , TMS) da Ls-1W (1) comparados com os descritos na literatura para fridelina (1)	64
11 - Deslocamentos químicos dos carbonos ( $\delta\text{c}$ ) da Ls-2W (2, 3 e 4) comparados com substâncias "Modelo" Mo-1, Mo-2 e Mo-3 descritos na literatura.	76
12 - Dados espectrais de r.m.n. $^{13}\text{C}$ da substância Ls-3W, registrados (25,2 MHz) em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	88
13- Dados espectrais de r.m.n. $^1\text{H}$ ( $\delta$ ) e de massa da substância Ls-3W. O espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) foi registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	89
14 - Configuração absoluta de lignanas do tipo sesamina (rotações ópticas em $\text{CHCl}_3$ , $20^\circ\text{C}$ , $C=0,4-0,5$ )	86
15 - Dados espectrais de r.m.n. $^1\text{H}$ ( $\delta$ ) da substância Ls-3W registrados a 100 MHz ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) comparados com os modelos Yangambina (3a), epiangambina (3b) e diangambina (3c)	90
16 - Dados de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ ) e de massas de Ls-4W	100
17 - Comparação dos deslocamentos químicos dos hidro-	

- gênios da Ls-4W e modelos descritos na literatura 101
- 18 - Dados espectrométricos de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) e de massas da Oc-1W 110
- 19 - Bandas de absorção registradas nos espectros i.v. das substâncias Oc-2W e Oc-3W 116
- 20 - Estrutura e ocorrência de neolignananas biciclo |3,2,| loctânicas isoladas de Lauraceae 117
- 21 - Dados de r.m.n.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W e Oc-3W em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) e TMS como referência interna 118
- 22 - Dados de r.m.n.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W, Oc-2WAc, Oc-3W e Oc-3WAc, registrados a 100 MHz em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 119
- 23 - Deslocamentos químicos em ppm ( $\delta$ ) dos carbonos Tri-, di-, mono- e não hidrogenados das substâncias Oc-2W e Oc-3W, registrados a 25,2 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 122
- 24 - Dados espectrais de r.m.n.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W (14) e Oc-2WAc (16) comparados com os modelos 18 e 19, registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna. Os espectros da Oc-2W e Oc-2WAc e 18 foram registrados a 100 MHz e de 19 a 270 MHz 125
- 25 - Dados espectrais de r.m.n.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substân-

- cias Oc-3W (15) e Oc-3WAc (17) comparados com os modelos 20, 21 e 22 e TMS como referência interna 126
- 26 - Dados espectrais de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) da Oc-2W(14) comparados com os modelos 23, 24 e 25, registrados em  $\text{CDCl}_3$  como referência interna 127
- 27 - Dados espectrais de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) da Oc-3W (15) comparados com modelos 20 e 22, registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 128
- 28 - Cromatografia em camada de sílicagel de fração benzênica (I, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa* 157
- 29 - Frações reunidas da cromatografia em coluna de sílica gel (Tabela 28) da fração benzênica (I, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa*. 158
- 30 - Cromatografia em coluna da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa* 162
- 31 - Frações reunidas da coluna cromatográfica (sílica gel) da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa* 163
- 32 - Cromatografia em coluna de sílica dos grupos 2 e 3 (Tabela 31) da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa* 165

- 33 - Frações reunidas da cromatografia em coluna de sílica dos grupos 2 e 3 da fração clorofórmica do extrato etanólico de *Luehea speciosa* 166
- 34 - Cromatografia em coluna de sílica do extrato hexânico (I) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum* 171
- 35 - Frações reunidas da coluna cromatográfica (sílica gel) do extrato hexânico (I) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum* 172
- 36 - Cromatografia em coluna do extrato benzênico (II - Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum* 176
- 37 - Frações reunidas da coluna cromatográfica de sílica do extrato benzênico (II - Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum* 177



## ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
01 - Posição das famílias Tiliaceae e Elaeocarpaceae de acordo com Dahlgren	12
02 - Posição da família Lauraceae de acordo com Dahlgren	13
03- 3a. <i>Luehea grandiflora</i> 3b. Variedade <i>laxiflora</i> de <i>Luehea glandiflora</i> .	14
04 - <i>Luehea speciosa</i> , sensu Willd e <i>Luehea speciosa</i> variedade <i>laxiflora</i> St - Hill.	15
05 - Espectro i.v. da Ls-1W (1) registrado em K B r	65
06 - Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) da Ls-1W (1) registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna.	66
07 - Espectro de massas da Ls-1W (1)	67
08 - Espectro de r.m.n. $^{13}\text{C}$ (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-1W (1), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	68
09 - Espectro de r.m.n. $^{13}\text{C}$ (25,2 MHz) com acoplamento residual (SFORD) da Ls-1W (1), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	69

- 10 . Expansão da faixa de 59.39 a 6,80 ppm do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-1W (1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 70
- 11 - Expansão do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) com acoplamento residual (SFORD) da Ls-1W(1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 71
- 12 - Espectro de i.v. da Ls-2W (2 + 3 + 4) registrado em pastilhas de KBr 77
- 13 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (60 MHz) da Ls-2W (2 + 3 + 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 78
- 14 - Espectro de massas da Ls-2W (2 + 3 + 4) 79
- 15 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-2W (2, 3 e 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 80
- 16 - Expansão da faixa de absorção entre 11,89 e 56,74 ppm do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-2W (2, 3 e 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 81
- 17 - Espectro i.v. da Ls-3W (3a) em pastilha de KBr. 91
- 18 . Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), totalmente desacoplado, da Ls-3W (3a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna 92

19-	Espectro de r.m.n. $^{13}\text{C}$ (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Ls-3W (3a), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	93
20	- Espectro de massas da Ls-3W (3a)	94
21	- Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (60 MHz) da Ls-3W (3a), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	95
22	- Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) da Ls-3W (3a), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	96
23	- Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) da Ls-4W (4a), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	102
24	- Espectro de massas da Ls-4W (4a)	103
25	- Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) da Oc-1W (5c), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	111
26	- Espectro de massas da Oc-1W (5c)	112
27	- Espectro i.v. da Oc-2W (14), registrado em pastilha de KBr	133
28	- Espectro i.v. da Oc-3W (15), registrado em pastilha de KBr	134
29	- Espectro de massas da Oc-2W (14)	135
30	- Espectro de massas da Oc-3W (15)	136
31	- Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) da Oc-2W (14),	

registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna	137
32 - Espectro de r.m.n. <sup>1</sup> H (100 MHz) da Oc-2W (14), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna: experiência de dupla irradiação	138
33 - Espectro de r.m.n. <sup>1</sup> H (100 MHz) da Oc-2W (14), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna: experiência de dupla irradiação	139
34 - Espectro de r.m.n. <sup>1</sup> H (100 MHz) da Oc-3W (15), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna, e experiência de dupla irradiação	140
35 - Espectro de r.m.n. <sup>13</sup> C (25,2 MHz), totalmente desacoplado, da Oc-2W (14), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna	141
36 - Espectro de r.m.n. <sup>13</sup> C (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Oc-2W (14), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna	142
37 - Espectro de r.m.n. <sup>13</sup> C (25,2 MHz), totalmente de sacoplado, da Oc-3W (15), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna	143
38- Espectro de r.m.n. <sup>13</sup> C (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Oc-3W (15), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS como referência interna	144
39 - Espectro de r.m.n. <sup>1</sup> H (100 MHz) do derivado acetilado, da Oc-2W, Oc-2WAc (16), registrado em CDCl <sub>3</sub> e TMS	

como referência interna	145
40 - Espectro de r.m.n. $^1\text{H}$ (100 MHz) do derivado acetilado da Oc-3W, Oc-3WAc (17), registrado em $\text{CDCl}_3$ e TMS como referência interna	146
41 - Cromatograma em camada delgada de sílica gel das frações I, II, III e IV (Esquema 11) do fracionamento do extrato etanólico de <i>Luehea speciosa</i> .	156
42 - Cromatograma dos extratos hexânicos (I) e benzênico (II) obtido do extrato etanólico de <i>Ocotea costulatum</i>	170

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

	p á g .
01 - Divisão da família Tiliaceae, incluindo Elaeocarpaceae, em Tribo (sensu Hutchinson)	16
02 - Divisão da família Lauraceae em subfamílias, Tribos e Subtribos segundo Kostermans	19
03 - Substâncias isoladas de <i>Luehea speciosa</i>	22
04 - Interpretação do espectro de massas da substância Ls-1W (1)	72
05 - Interpretação do espectro de massas da substância Ls-2W (2 + 3 + 4)	82
06 - Interpretação do espectro de massas da substância Ls-3W (3a)	97
07 - Interpretação do espectro de massas da substância Ls-4W (4a)	104
08 - Interpretação do espectro de massas da substância Oc-1W (5c)	113
09 - Interpretação do espectro de massas da substância Oc-2W (14)	147

10 - Interpretação do espectro de massas da substância Oc-3W (15)	149
11 - Fracionamento cromatográfico do extrato etanólico de <i>Luehea speciosa</i>	155
12 - Elaboração da fração benzênica (I, Esquema 11) do extrato etanólico de <i>Luehea speciosa</i>	161
13 - Elaboração da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de <i>Luehea speciosa</i>	167
14 - Fracionamento do extrato etanólico de <i>Ocotea costulatum</i>	169
15 - Elaboração do extrato hexânico (I, Esquema 14) do extrato etanólico de <i>Ocotea costulatum</i>	175
16 - Elaboração do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de <i>Ocotea costulatum</i>	179
17 - Proposta biogenética para a lignana Ls-3W e para as neolignanas Oc-1W, Oc-2W e Oc-3W	189

ÍNDICE DE QUADRO

pág.

01	Dedução da presença da unidade aromática nas substâncias Oc-2W e Oc-3W por espectrometria de massas	123
----	---	-----



## I. INTRODUÇÃO

A pesquisa fitoquímica tem como um de seus objetivos, o isolamento, a purificação e a determinação da estrutura molecular de constituintes químicos de origem vegetal. Este tipo de trabalho era realizado inicialmente com o intuito de se descobrir princípios farmacologicamente ativos úteis para a humanidade. A busca de novos fármacos constitui um campo de pesquisa interdisciplinar, necessitando de um trabalho conjunto de botânicos, químicos e farmacólogos. O objetivo dessas pesquisas envolve atualmente, um campo mais amplo de atividades que leva a uma melhor compreensão dos fenômenos químicos que ocorrem nas plantas, tais como, o estudo de sequências biossintéticas, a determinação da localização dos constituintes químicos em órgãos vegetais, o estabelecimento de relações quimiotaxonômicas e evolutivas, e o estudo da interação das espécies vegetais com suas biotas associadas (Ecologia Bioquímica).

Mais uma vez, cabe salientar o caráter interdisciplinar desses tipos de trabalhos que são extremamente importantes para que o homem possa interferir com a natureza sem causar

danos irreparáveis.

No caso do Brasil, onde várias plantas nativas estão ameaçadas de extinção e existe uma grande escassez de recursos humanos, a Química de Produtos Naturais se destaca tanto por sua importância relativa ao estudo de espécies potencialmente úteis, como também na formação de profissionais qualificados para o ensino e pesquisa.

A inesgotável fonte de recursos naturais constituída pela flora brasileira sempre foi, e continuará a ser um campo de pesquisa aberto ao químico de produtos naturais. Lamentavelmente, apesar de consideráveis esforços despendidos, cerca de 99,6% de nossas espécies ainda possui composição química desconhecida.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o conhecimento da composição química de duas espécies vegetais: *Luehea speciosa* (Tiliaceae) e *Ocotea costulatum* (Lauraceae).

O perfil químico da família Tiliaceae (incluindo Elaeocarpaceae) foi elaborado através do levantamento bibliográfico no "Chemical Abstracts" (1950 até o primeiro semestre de 1984), com o objetivo de contribuir para um estudo quimiosistemático.

A posição taxonômica das famílias Tiliaceae (incluindo Elaeocarpaceae) e Lauraceae, assim como, suas importâncias farmacológicas e econômicas, distribuição geográfica e as principais classes de constituintes químicos que as caracterizam

são também discutidas.

## 1. Família Tiliaceae (incluindo Elaeocarpaceae)

A família Tiliaceae compreende espécies arbóreas, arbustivas e raramente herbáceas. Sua divisão em tribos, incluindo Elaeocarpaceae (sensu Hutchinson) [116], encontra-se descrita no Esquema 1.

Segundo Dahlgren [119], as famílias Tiliaceae e Elaeocarpaceae, pertencem à ordem Malvales da superordem Malviflorae (Fig. 1). Estas duas famílias, juntamente com Sterculiaceae, Bombacaceae e Malvaceae, são colocadas por Cronquist [123] também na ordem Malvales.

### 1.1 - Distribuição geográfica (sensu Hutchinson) [116]

Com excessão de *Tilia*, muitos dos gêneros são encontrados nos trópicos ou mais raramente nos subtropicais. *Tilia* ocorre nas regiões temperadas do hemisfério norte, estendendo-se tanto para o sul como para as regiões montanhosas do México. Os gêneros mais restritos são *Entelea* (Nova Zelândia), *Colona* (Sudeste da China através da Maláia até a Nova Guiné), *Erinocarpus* (Bombaim), *Tetralix* (Cuba), *Tahitia* (Tahiti), *Brachypodandra* (Tonkin) e *Eleutheranthus* (Nova Guiné).

O gênero de maior interesse é *Carpodiptera* com cinco espécies, três no oeste da Índia, uma no Leste da África Tropical e uma nas Ilhas Comoro. *Grewia* é o maior gênero e ocorre

completamente nos trópicos e subtropicais. O restante dos gêneros são quase confinados em igual número na África Tropical, na Ásia Tropical e na América Tropical.

O gênero *Luehea* com 40 espécies encontra-se representado do México até a América do Sul Tropical. A espécie *Luehea speciosa* Willd., ocorre do México até a Colômbia, nas Índias Ocidentais (Cuba) e Brasil.

### 1.2 - Importância econômica (*sensu* Hutchinson) [116]

Algumas fibras valiosas são obtidas a partir do floema de algumas espécies de *Corchorus* (especialmente juta), tais como, *Corchorus capsularis* Linn. e *Corchorus olitorius* Linn. Estas fibras são também obtidas de espécies de *Grewia*, *Clappertonia* e *Triumfetta*.

As madeiras de *Tilia vulgaris* Linn. (uma madeira de lei leve e macia que é muito utilizada nos Estados Unidos da América) são bastante importantes do ponto de vista econômico. A espécie *Pentace burmanica* Kurz, é conhecida como "Burma Mahogany" ou "Thitka", *Berrya ammonilla* como "madeira tricomalee", *Grewia tiliifolia* Vahl como "Dahaman" e "Macqui berris" refere-se a *Aristotelia maqui* L. Herit (Chile e Argentina).

### 1.3 - Principais classes de constituintes químicos e importância farmacológica

A família Tiliaceae (*sensu* Hutchinson) [116] compreende dezessete tribos, entre elas, Elaeocarpeae. Classifica-

ções botânicas mais modernas elevam esta tribo a nível de família (Cronquist) [123]. O perfil químico das famílias Tiliaceae e Elaeocarpaceae foi elaborado através de levantamento bibliográfico no "Chemical Abstracts" (1950 até o primeiro semestre de 1984). Esta revisão da literatura possibilitou a confecção das Tabelas 1-8, onde as principais classes de constituintes químicos são mostradas. A atividade biológica de algumas destas substâncias abrange um espectro bastante amplo de propriedades farmacológicas úteis para a humanidade (Tab. 9).

## 2. Família Lauraceae

A família lauraceae consiste de 32 gêneros e 2.000-2.500 espécies (a maioria lenhosa) [117], e é caracterizada por tipos arbóreos ou arbustivos. Muitas de suas madeiras são duras, às vezes fétidas e alguns de seus troncos são gigantescos. Esta família pertence à ordem Laurales da superordem Magnoliiflorae (*sensu* Dahlgren - Fig. 2) [119]. A superordem Magnoliiflorae compreende um dos grupos vegetais mais primitivos dentro da subclasse das Dicotiledôneas. Segundo Kostermans [141], a família Lauraceae é dividida em duas subfamílias: Lauraceae (árvores ou arbustos) e Cassythaideae (ervas) - Esquema 2.

### 2.1 - Distribuição geográfica (*sensu* Hutchinson) [116]

A família Lauraceae é mais abundantemente representada nos trópicos de ambos os hemisférios, possui cerca de de-

zoito gêneros na América tropical e quase que a mesma quantidade na Ásia tropical (sendo que poucos gêneros são comuns nestas duas regiões). Entretanto, o gênero *Cryptocarya* que encerra o maior número de espécies é extremamente espalhado. Espécies desta família são muito raras na África tropical e Madagascar, sendo que no segundo caso existe um gênero com cerca de 18 espécies. Os gêneros indígenas *Persea*, *Laurus* e *Apollonias* ocorrem nas ilhas atlânticas. A espécie *Apollonias barbujana* constitui um dos principais elementos arbóreos da floresta sempre verde das ilhas Canárias e Madeira. Há muito poucas espécies de Lauraceae no nordeste da Austrália. O gênero *Sassafras* ocorre tanto no leste da Ásia (China e Formosa) quanto na parte atlântica da América do Norte.

2.2 - Importância econômica (*sensu* Hutchinson - [116] e Gottlieb [125]).

O gênero *Cinnamomum* é bastante importante e fornece cânfora a partir da destilação da madeira de *Cinnamomum canfora* Nees, fragrância de cássia a partir de flores em botão de *Cinnamomum cassia* Nees e óleo de *Cinnamomum* (produzido a partir do arbusto ou pequenas árvores de *Cinnamomum zeylanicum* Breyn., nativo do Ceilão) usado em medicina e como aromatizante.

O gênero *Sassafras* fornece um material aromatizante obtido da casca das raízes de *Sassafras albidum* Nees, espécie nativa do sudeste da América do Norte cuja madeira é usada para fabricação de cercas.

O loureiro (*Laurus nobilis* Linn.) ou magnolia da virgínia é nativo da Ásia Menor e suas folhas produzem um óleo valioso em perfumaria. Estas folhas eram usadas também pelos antigos gregos e romanos para confeccionar coroas com as quais homenageavam guerreiros e atletas vitoriosos.

O abacateiro (*Persea americana* Miller e *Persea gratissima* Gaertn.) é bem conhecido pela qualidade alimentícia de seus frutos.

A madeira de *Aniba perutilis* Hemsl., uma árvore colombiana, é particularmente valiosa em construção e confecção de móveis. *Aniba rosaeodora* Ducke, conhecida popularmente como "pau rosa" é importante na fabricação de óleos essenciais. Drogas podem ser obtidas a partir das cascas do coto, uma espécie nativa da Bolívia (*Aniba coto* Kosterm. e *A. pseudocoto* Kosterm.)

*Endlicheria sericea* Nees, árvore da floresta do oeste da Índia e Venezuela, fornece uma ótima madeira para fabricação de móveis.

*Nectandra puchury* Nees é uma espécie aromática usada no Brasil como tônico e adstringente.

*Ocotea bullata* E. Mey. é muito usada no Sul da África para fabricação de móveis. O óleo essencial dos frutos de *Ocotea opifera* é empregado para combater reumatismo, artritismo e paralisias. O estudo fitoquímico das folhas de *Ocotea glaziovii* levou ao isolamento de glaziovina, uma substância

empregada nos Estados Unidos da América como ansiolítico que não possui efeitos colaterais [126, 134, 142]. As madeiras de espécies de *Ocotea* são utilizadas na fabricação de móveis e em construções, sendo apreciadas por sua resistência.

A busca desses materiais de grande utilidade para a humanidade foi intensa em todos os tempos e lendas a respeito da árvore de cinnamon, mais provavelmente casca preciosa (*Aniba canelilla* Mez), motivou a viagem de soldados espanhóis dos Andes até o estuário do Amazonas por volta do ano de 1540. A exploração desses recursos naturais tem sido tão intensa que várias espécies estão praticamente em extinção.

### 2.3 - Principais classes de constituintes químicos

O perfil químico das Lauraceae não foi elaborado devido várias teses envolvendo o estudo químico de espécies desta família terem sido feitas por nosso grupo. Um importante trabalho de revisão da quimiosistemática desta família foi publicado por Gottlieb [125]. Isto significa que possuímos um importante acervo bibliográfico referente à estrutura, ocorrência e correlações biossintéticas dos diferentes tipos estruturais que caracterizam a referida família.

A família Lauraceae é portadora de alcalóides benzilisoquinolínicos, arilpropanóides, lignanas, neolignanas, nitroderivados, ésteres derivados de ácido benzóico, pironas, flavonóides, benzofenonas, ácidos graxos, alcenos e alcinos de cadeia longa, monoterpenos e sesquiterpenos.



3 - As espécies *Luehea speciosa* e *Ocotea costulatum* e seus constituintes

### 3.1 - *Luehea speciosa*

#### 3.1.1 - Descrição botânica

A espécie *Luehea speciosa* Willd. (*Brotera maritima* Velloso, *Luehea grandiflora* Martius e Zucc) pertence à família Tiliaceae, sendo uma árvore regular que pode atingir até 8 m de altura. Possui folhas curto-pecioladas, ovadas ou orbiculares, 3-nervadas, irregularmente dentadas, ferrugíneo-tomentosas; flores brancas, grandes, dispostas em panículas terminais, fruto cápsula oblonga, lenhosa, 5-locular, ocráceo-aveludada, de 3-4 cm de diâmetro longitudinal; e semente de 8-9 m/tu. Existe variedade *laxiflora* (*L. grandiflora* var. *laxiflora* St.-Hil.) (Fig. 3, 4) [126, 128].

#### 3.1.2 - Distribuição geográfica

Esta espécie é encontrada da Guiana até São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso. É conhecida vulgarmente como ivitinga ou mutamba preta (no Pará), papeá-guaçú, ubatinga ou uvatinga (no oeste de São Paulo, sendo que no litoral do mesmo Estado este nome pertence a uma Myrtaceae), como guácimo macho (na Costa Rica) e açoita cavalo grande (na Argentina) [126].

#### 3.1.3 - Utilidades

Todas as espécies de *Luehea* apresentam galhos flexí-

veis, os quais servem para chicotes. Algumas destas espécies são boas árvores para oferecer sombra, excelente para abrigo do gado nos campos, e todas elas fornecem madeira branco-amarelada com manchas escuras, muito elástica, leve, resistente, dura, revessa, difícil de rachar, porém fácil de trabalhar (conhecida pelos alemães como coronha de espingarda).

No setor industrial, a madeira sem determinação rigorosa da espécie é muito usada em obras internas, vigotas, pranchões, hélices de aeroplanos, taboado de ferro, esquadrias, pianos e uma infinidade de pequenos artigos (coronhas de espingardas, cabos de ferramentas e de instrumentos agrícolas, cadeiras, cepas para escovas e tamancos, selins, cangas, cangalhas, etc...), podendo ainda servir para a fabricação de papel. A casca por ser adstringente é utilizada em curtume.

Algumas espécies de *Luehea* possuem importância medicinal devido à característica adstringente de suas folhas que são usadas como antidesintéricas e antileucorréicas; são úteis no tratamento de blenorragias, hemorragias, tumores artríticos, diarreias crônicas e reumatismo; a raiz é depurativa. As flores são muito procuradas pelas abelhas e permitem a estas a fabricação de um mel branco-níveo medicinalmente reputado e por isso de bastante aceitação.

O gênero *Luehea* é exclusivamente americano, várias de suas espécies foram introduzidas na Europa, onde são cultivadas nas estufas, mas ali florescem raramente.

A espécie *Luehea rufescens* St.-Hil., é árvore orna-

mental e de sombra, florescendo quase todo o ano. Encontra-se adaptada na arborização pública de Belo Horizonte e Goiás. [126].

*Luehea speciosa*, sensu Willd, é uma espécie nativa do Brasil e pouco estudada [127].

#### 3.1.4 -Coleta da espécie para estudo químico.

O espécime estudado no presente trabalho foi coletado na região Amazônica e classificado pelo Botânico Dr. Willian A. Rodrigues como *Luehea speciosa* (Tiliaceae), registrado no Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) com o nº 67.704.

#### 3.1.5 - Constituintes químicos isolados.

Elaboração do extrato etanólico (83g) da madeira do tronco [11,75 Kg) por processos cromatográficos conduziu ao isolamento de quatro substâncias, que foram designadas pelas siglas Ls-1W, Ls-2W (mistura), Ls-3W e Ls-4W. Dados espectrométricos foram utilizados na elucidação das estruturas moleculares destas substâncias. (Esquema 3).

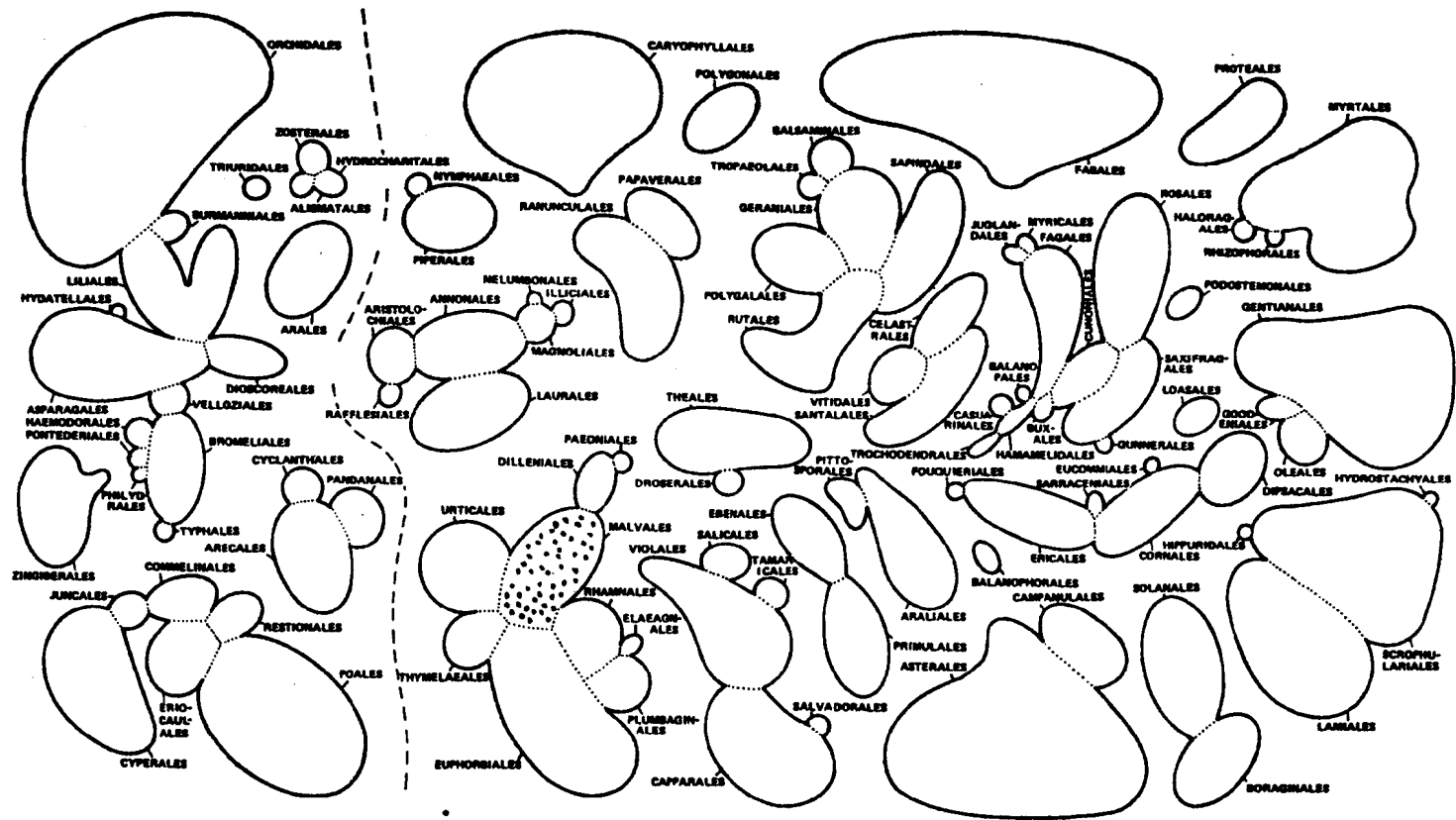


Fig. 1 - Posição das famílias Tiliaceae e Elaeocarpaceae de acordo com Dahlgren [119].

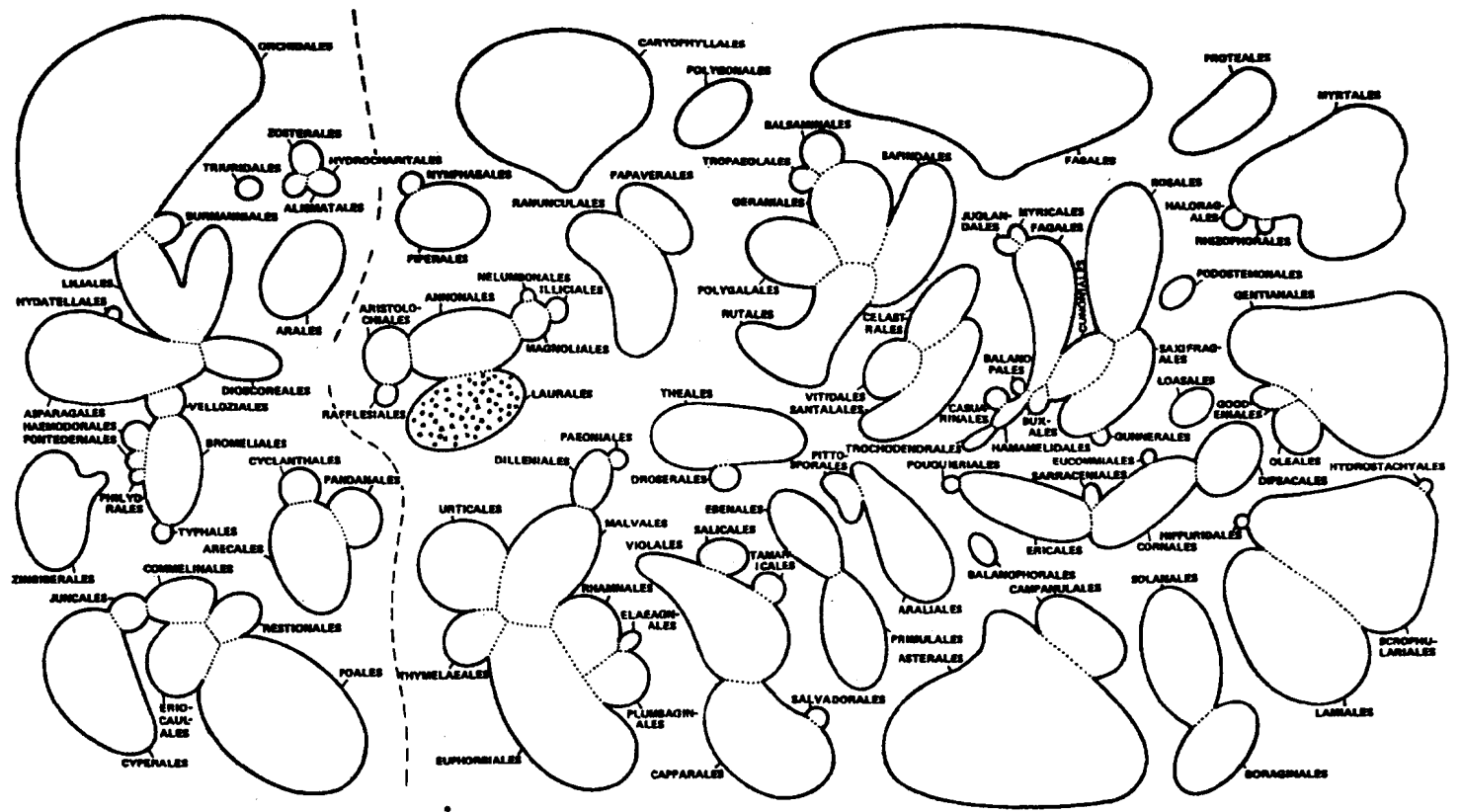


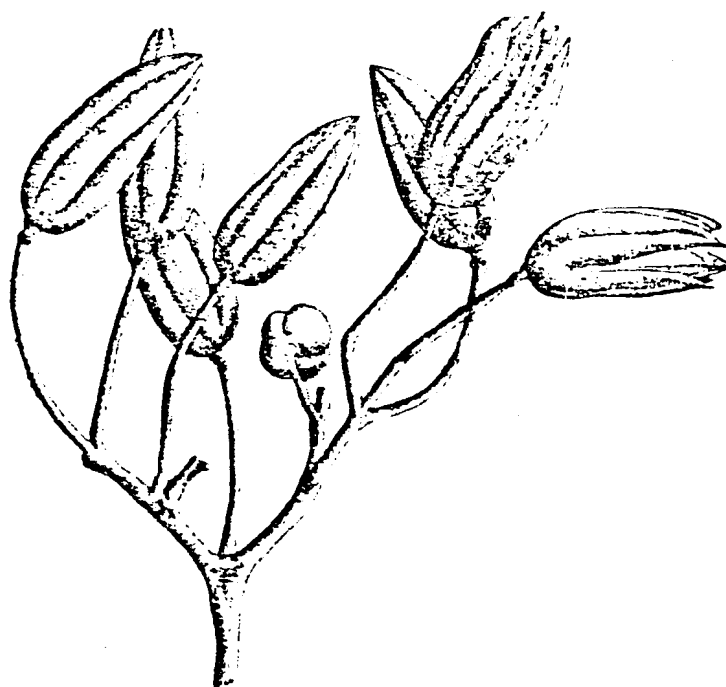
Fig. 2 - Posição da família Lauraceae de acordo com Dahlgren [119].

3a



Luehea glandiflora (segundo Drs. Navarro de Andrade & Vecchi)

3b



Variedade laxiflora de Luehea glandiflora

Figura 3 - 3a. Luehea glandiflora (segundo Drs. Navarro de Andrade & Vecchi)  
3b- Variedade laxiflora de Luehea glandiflora.



- a) Luehea Conwentzii
- b) L. uniflora
- c) L. speciosa
- d) L. speciosa var. laxiflora
- e) L. devariata
- f) L. paniculata

Figura 4 - Luehea speciosa, sensu Willd e Luehea speciosa variedade laxiflora st. Hill

Esquema 1 - Divisão da família Tiliaceae, incluindo Elaeocarpaceae, em tribos (sensu Hutchinson) [116].

Tribos	Gêneros
Prockieae	<u>Prockia</u> <u>Hasseltia</u> <u>Hasseltopsis</u> <u>Plagiopteron</u> <u>Neosprucea</u>
Apeibeae	<u>Glyphaea</u> <u>Apeiba</u> <u>Ancistrocarpus</u>
Enteleaeae	<u>Entelea</u> <u>Nettoa</u> <u>Mortonioidendron</u> <u>Burretiodendron</u> <u>Sicrea</u> <u>Corchorus</u>
Pseudocorchoeae	<u>Pseudocorchorus</u>
Corchoropsidaeae	<u>Corchoropsis</u>
Sparrmanieae	<u>Sparrmania</u> <u>Clappertonia</u> <u>Cephalonema</u>
Lueheaeae	<u>Luehea</u> <u>Trichospermum</u>



Tilieae	<u>Mollia</u>
	<u>Tilia</u>
	<u>Duboscia</u>
	<u>Muntingia</u>
	<u>Brachipodandra</u>
	<u>Schoutenia</u>
Desplatzieae	<u>Desplatzia</u>
	<u>Cotylonychia</u>
	<u>Vasivaea</u>
	<u>Hydrogaster</u>
Grewieae	<u>Grewia</u>
	<u>Tetralix</u>
	<u>Althoffia</u>
	<u>Luehopsis</u>
	<u>Colona</u>
	<u>Diplophractum</u>
	<u>Eleutherostylis</u>
Triumfetteae	<u>Erinocarpus</u>
	<u>Triumfetta</u>
	<u>Heliocarpus</u>
Brownlowieae	<u>Christiania</u>
	<u>Brownlowia</u>
	<u>Pentaplaris</u>
Diplodisceae	<u>Diplodiscus</u>
	<u>Jarandersonia</u>

---

	<u>Pityranthe</u>
	<u>Hainania</u>
	<u>Asterophorum</u>
Berryeae	<u>Berrya</u>
	<u>Tahitia</u>
	<u>Carpodiptera</u>
	<u>Pentace</u>
Neotessmannieae	<u>Neotessmannia</u>
	<u>Dicraspidia</u>
Sloaneae	<u>Echinocarpus</u>
	<u>Vallea</u>
	<u>Sloanea</u>
	<u>Pentenaea</u>
	<u>Antholoma</u>
Elaeocarpeae	<u>Aristotelia</u>
	<u>Dubouzetia</u>
	<u>Peripentadenia</u>
	<u>Elaeocarpus</u>
	<u>Aceratium</u>
	<u>Sericolea</u>
	<u>Crinodendron</u>

---

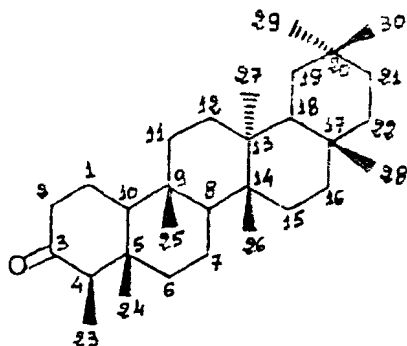
Esquema 2 - Divisão da Família Lauraceae em Subfamílias, Tribos e Subtribos segundo Kostermans  
[141].

Subfamílias	Tribos	Subtribos	Gêneros
Lauroideae	Perseae	Perseineae	<u>Persea</u> = <u>Machilus</u> = <u>Nothaphoebe</u> = <u>Alseodaphne</u> <u>Phoebe</u>
		Beilschmiediinae	<u>Apollonias</u> <u>Beilschmiedia</u> <u>Dehaasia</u> <u>Endiandra</u> <u>Hexapora</u> <u>Mezilaurus</u> <u>Potameia</u> = <u>Syndiclis</u>

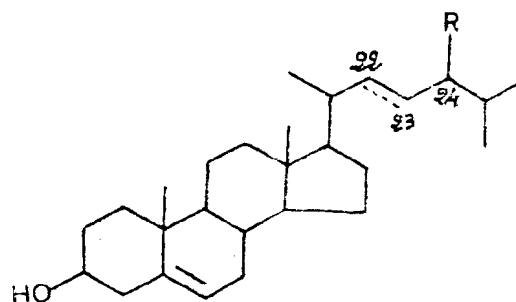
Cinnamomeae	Cinnamomineae	<u>Actinodaphne</u> <u>Cinnamomum</u> =Parthenoxylon <u>Dicypellium</u> <u>Ocotea</u> =Nectandra =Pleurothyrium <u>Sassafras</u> <u>Umbellularia</u>  <u>Aiouea</u> <u>Aniba</u> <u>Endlicheria</u> <u>Licaria</u> =Acroclidium =Misanteca <u>Phyllostemodaphne</u> <u>Systemonodaphne</u> <u>Urbanodendron</u>
	Anibineae	

Cassythoideae	<p data-bbox="774 310 918 341">Litseae</p> <p data-bbox="778 793 1037 824">Cryptocaryeae</p> <p data-bbox="778 1020 1019 1052">Hypodaphneae</p>	<p data-bbox="1144 310 1349 341">Litseineae</p> <p data-bbox="1144 584 1328 616">Laurineae</p> <p data-bbox="1144 793 1468 824">Eusideroxylineae</p> <p data-bbox="1144 871 1446 903">Cryptocaryineae</p>	<p data-bbox="1597 310 1726 341"><u>Litsea</u></p> <p data-bbox="1576 377 1823 409">=<u>Tetranthera</u></p> <p data-bbox="1597 440 1780 471"><u>Neolitsea</u></p> <p data-bbox="1576 503 1802 534">=<u>Tetradenia</u></p> <p data-bbox="1597 584 1726 616"><u>Laurus</u></p> <p data-bbox="1597 647 1737 678"><u>Lindera</u></p> <p data-bbox="1597 710 1802 741"><u>Iteadaphne</u></p> <p data-bbox="1597 793 1856 824"><u>Eusideroxylon</u></p> <p data-bbox="1597 871 1823 903"><u>Cryptocarya</u></p> <p data-bbox="1597 942 1780 973"><u>Ravensara</u></p> <p data-bbox="1597 1020 1823 1052"><u>Hypodaphnis</u></p> <p data-bbox="1597 1099 1759 1130"><u>Cassytha</u></p>
---------------	---	---	--

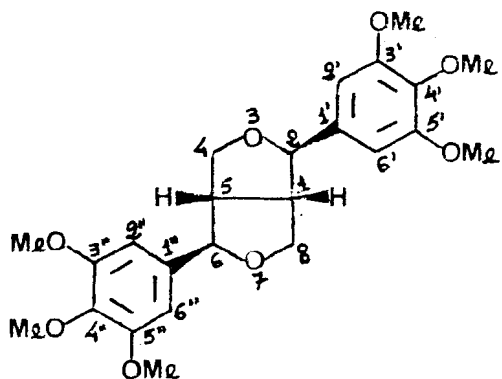
Esquema 3 - Substâncias isoladas de Luehea speciosa



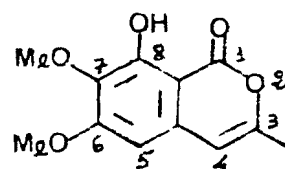
Ls-1W (Fridelina)



Ls-2W: f-sisterol (2) + estigmasterol (3) + 24-metil-colesterol (4).



Ls-3W: (1S,5S,2R,6R)-2,6-di(3,4,5-trimetoxifenil)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0] octano (yangambina).



Ls-4W: 8-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metil-isocumarina.

Tabela 1 - Estrutura e ocorrência de alcalóides indolizidínicos na família Elaeocarpaceae

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Referências
(I)	(+)- Elaeocarpina	<u>Elaeocarpus sphaericus</u> <u>E. ganitrus</u> <u>E. polydactylus</u> <u>E. dolichostylis</u>	26, 53, 56, 57 e 65 41 53 56
(II)	(-)- Elaeocarpina	<u>E. sphaericus</u> <u>E. ganitrus</u> <u>E. polydactylus</u> <u>E. dolichostylis</u>	26, 53, 56, 57 e 65 41 53 56
(III)	(+) - Isoelaeocarpina	<u>E. sphaericus</u> <u>E. ganitrus</u> <u>E. polydactylus</u> <u>E. dolichostylis</u>	26, 53, 56, 57 e 65 41 53 56
(IV)	(-)- Isoelaeocarpina	<u>E. sphaericus</u> <u>E. ganitrus</u> <u>E. polydactylus</u>	26, 53, 56, 57 e 65 41 53

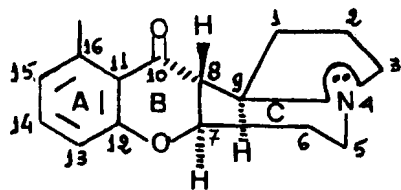
		<u>E. dolichostylis</u>	56
(V)	(+)-Elaeocarpilina	<u>E. dolichostylis</u>	53, 56 e 65
		<u>E. sphaericus</u>	53 e 57
(VI)	(-)-Isoelaeocarpilina	<u>E. altisectus</u>	53
		<u>E. dolichostylis</u>	53, 56 e 65
		<u>E. sphaericus</u>	53 e 56
(VII)	Elaeocarpidina	<u>E. densiflorus</u>	53
		<u>E. polydactylus</u>	53
		<u>E. sphaericus</u>	53 e 65
		<u>E. dolichostylis</u>	53 e 56
(VIII)	Elaeokanina A	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(IX)	Elaeokanina B	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(X)	Elaeokanina C	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(XI)	Elaeokanina D	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(XII)	Elaeokanina E	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(XIII)	Elaeokanidina A, B*, C*	<u>E. kaniensis</u>	53, 57, 59 e 64
(XIV)	(+)-Isoelaeocarpicina	<u>E. polydactylus</u>	53
(XV)	(-)-Alloelaeocarpilina	<u>E. sphaericus</u>	53, 56 e 65
(XVI)	(+)-Epialloelaeocarpilina	<u>E. sphaericus</u>	53, 56 e 65



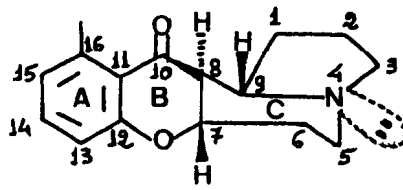
(XVII)	(-)-Epielaecarpilina	<u>E. sphaericus</u>	53, 56, 57 e 65
(XVIII)	(+)-Epiisoelaecarpilina	<u>E. sphaericus</u>	53, 56 e 65
(XIX)	(+)-Pseudoepiisoelaecarpilina	<u>E. sphaericus</u>	53, 56 e 65
(XX)	Rudrakina	<u>E. ganitrus</u>	26
(XXI)	Elaeocarpina**	<u>E. dolichostylis</u>	53 e 56
		<u>E. polydactylus</u>	73
(XXII)	Isoelaecarpina**	<u>E. dolichostylis</u>	53 e 56
		<u>E. polydactylus</u>	73

(\*) Estereoisômeros da elaeokanidina A

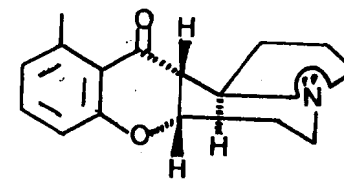
(\*\*) Rotação Óptica não determinada



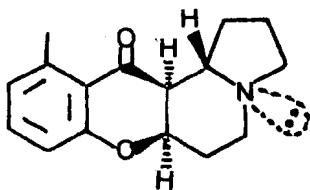
(I)



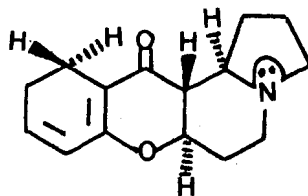
(II)



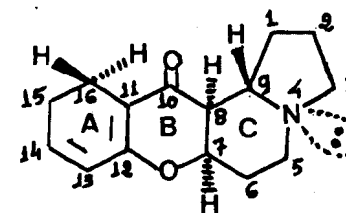
(III)



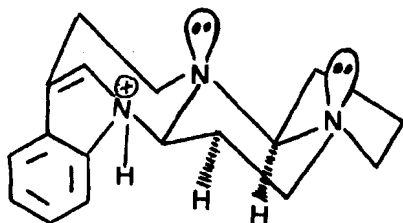
(IV)



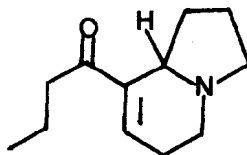
(V)



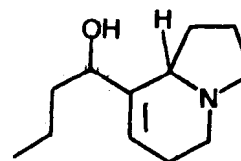
(VI)



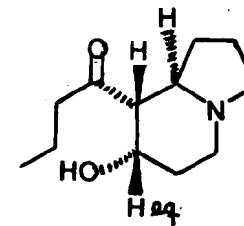
(VII)



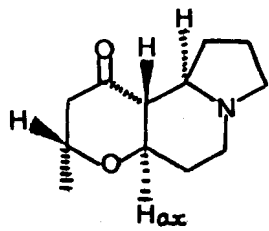
(VIII)



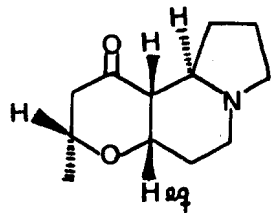
(IX)



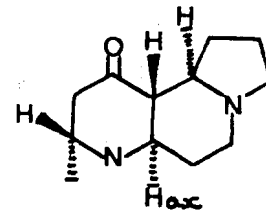
(X)



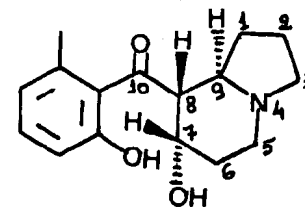
(XI)



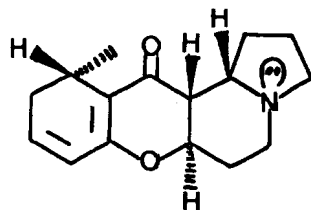
(XII)



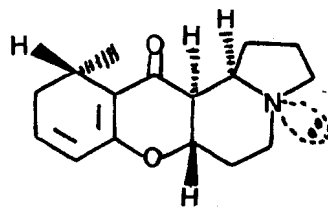
(XIII)



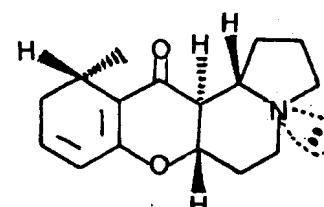
(XIV)



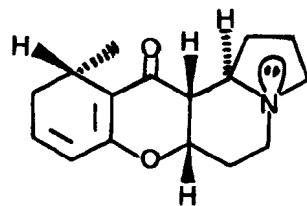
(XV)



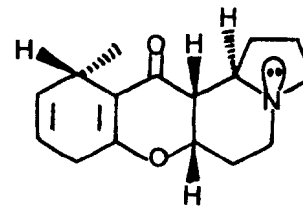
(XVI)



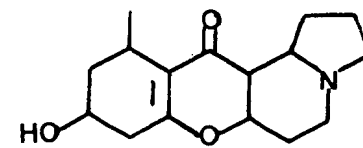
(XVII)



(XVIII)



(XIX)

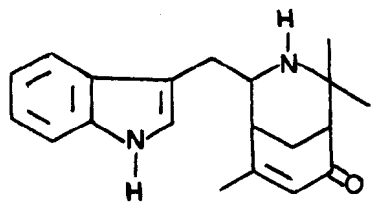


(XX)

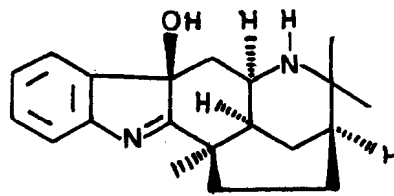
Tabela 2 - Estrutura e ocorrência de alcalóides indoloterpênicos na família Elaeocarpaceae

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Referências
I	Serratenona	<u>Aristotelia serrata</u>	4
II	Serratolina	<u>A. serrata</u>	*4, 17 e 31
III	Tasmanina	<u>A. serrata</u>	10
IV	Aristotelina	<u>A. serrata</u> <u>A. peduncularis</u> <u>A. chilensis</u>	10, 36, 42 e 51 10, 11 e 17 10, 31, 36 e 42
V	Aristomakina	<u>A. serrata</u>	11
VI	Aristoserrätina	<u>A. serrata</u> <u>A. peduncularis</u>	17 17
VII	Aristotelinona	<u>A. serrata</u>	17 e 31
VIII	Peduncularina	<u>A. peduncularis</u> <u>A. serrata</u>	17, 27, 32, 36, 42, 51 e 60 51
IX	Sorellina	<u>A. peduncularis</u>	17 e 27
X	Hobartina	<u>A. peduncularis</u>	17 e 27
XI	Makomakina	<u>A. serrata</u>	23

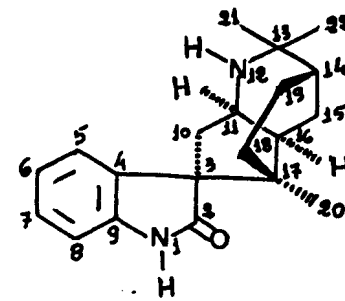
XII	Makonina	<u>A. serrata</u>	23
XIII	Desidroaristotelinona	<u>A. serrata</u>	23
XIV	Fruticosonina	<u>A. fruticosa</u>	29
XV	Aristotelinina	<u>A. chilensis</u>	36 e 42
XVI	Aristona	<u>A. chilensis</u>	36
XVII	Aristotelona	<u>A. chilensis</u>	36 e 42



(I)

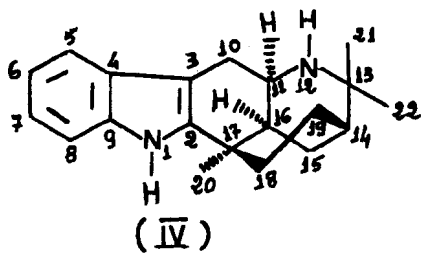


(II)

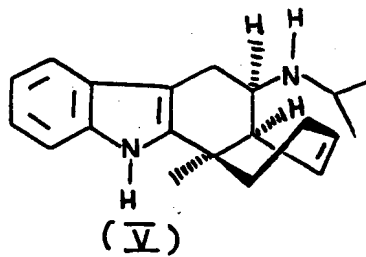


(III)

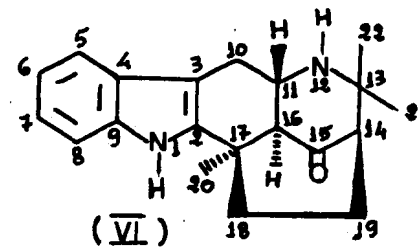
\* Estrutura revisada



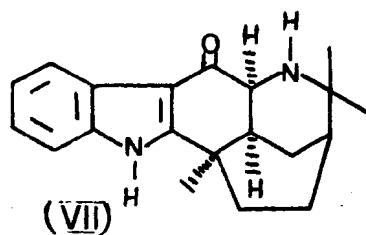
(IV)



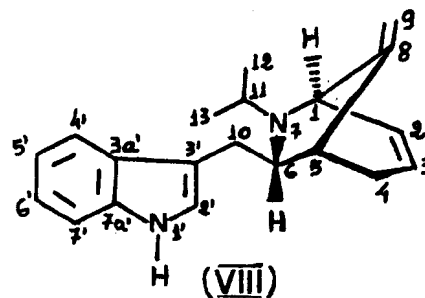
(V)



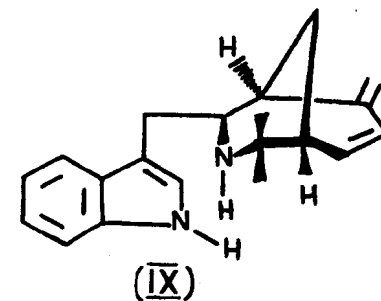
(VI)



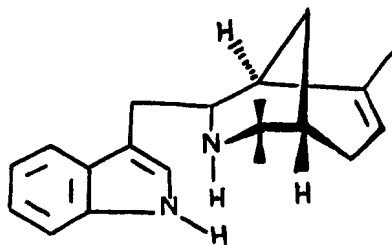
(VII)



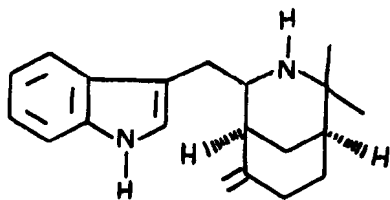
(VIII)



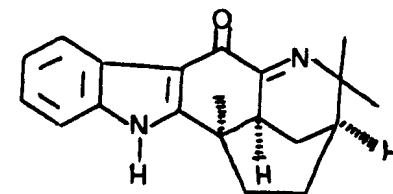
(IX)



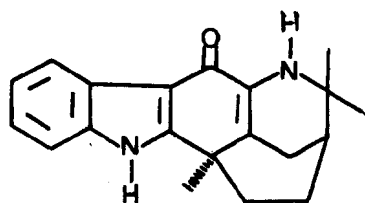
(X)



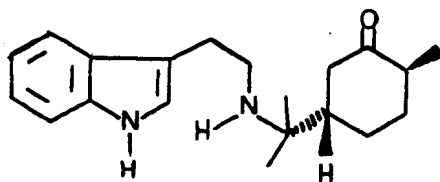
(XI)



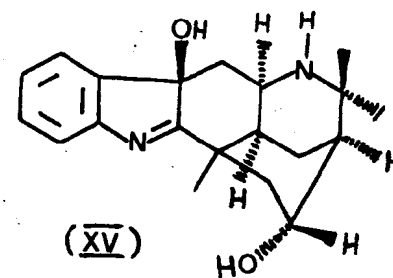
(XII)



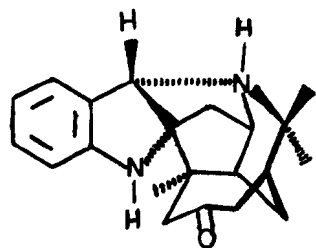
(XIII)



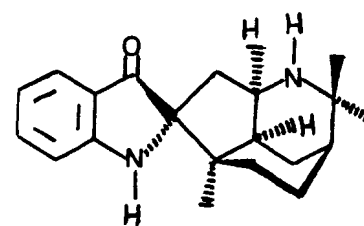
(XIV)



(XV)



(XVI)



(XVII)

Tabela 3 - Estrutura e ocorrência de outras substâncias heterocíclicas nas famílias *Tiliaceae* (TIL) e *Elaeocarpaceae* (ELA).

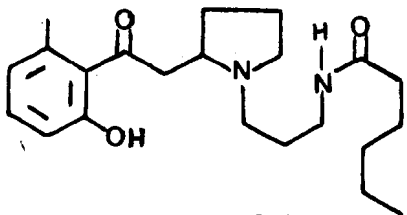
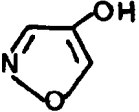
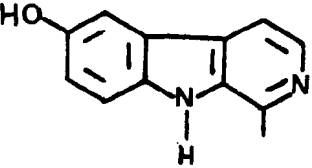
Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Referências
	Peripentadenina	<u>Peripentadenia mearsii</u> (ELA)	6
	Triumferol	<u>Triumfetta rhomboidea</u> (TIL)	2, 9 e 13
	6-hidroxiharmano	<u>Grewia mollis</u> (TIL)	37



Tabela 4 - Estrutura e ocorrência de alcalóides tropânicos na família Elaeocarpaceae

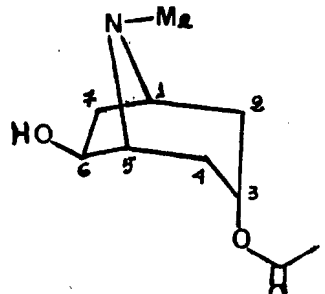
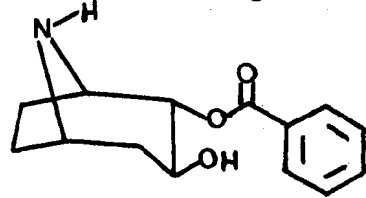
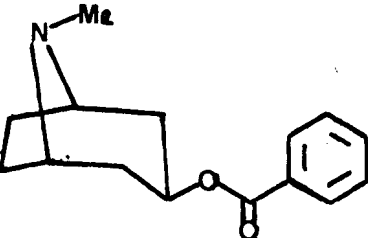
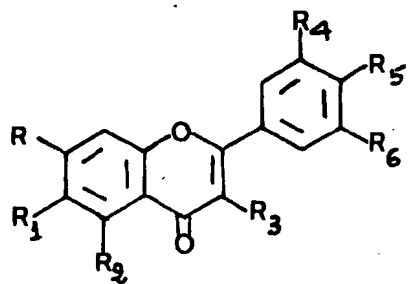
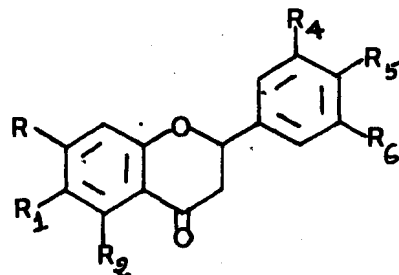
Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Referências
	<p>(+)-(3R,6R)- 3<math>\alpha</math>-Acetoxi-6<math>\beta</math>-hidroxi-Tropano</p>	<p><u>Peripentadenia mearsii</u></p>	<p>66</p>
	<p>(+)-2<math>\alpha</math>-Benzoiloxi-3<math>\beta</math>-hidroxi-Nortropano</p>	<p><u>P. mearsii</u></p>	<p>66</p>
	<p>Tropacocaína</p>	<p><u>P. mearsii</u></p>	<p>66</p>

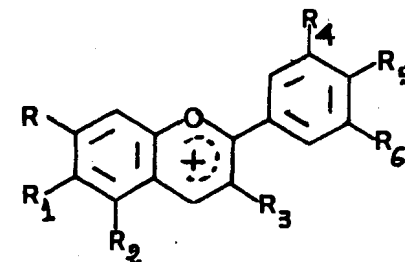
Tabela 5 - Estrutura e ocorrência de flavonóides nas famílias Tiliaceae (TIL) e Eleocarpaceae (ELA)



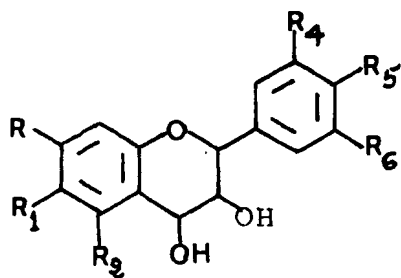
(I)



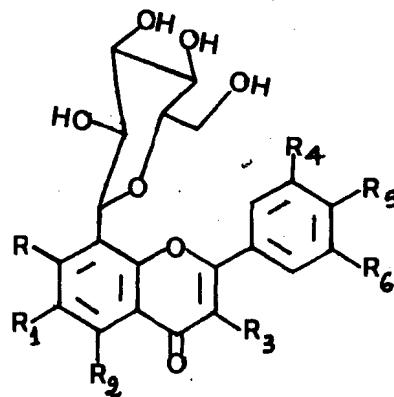
(II)



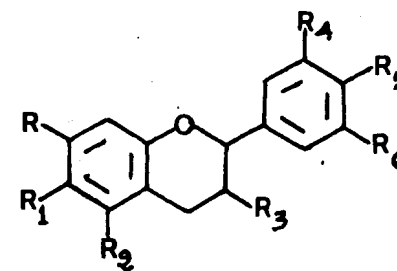
(III)



(IV)



(V)



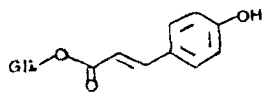
(VI)

Esqueleto	Substituição do esqueleto							Nome trivial	Ocorrência		Referências
	R	R1	R2	R3	R4	R5	R6		Espécie	(Fam.)	
I	OH	H	OH	OH	H	OH	H	Kaempferol	<u>Grewia asiatica</u>	(TIL)	15
									<u>Eleocarpus sikkimensis</u>	(ELA)	19
									<u>E. tuberculatus</u>	(ELA)	41
									<u>Colona auriculata</u>	(TIL)	62 e 78
	O-Ram	H	OH	O-Gli	H	OH	H	3-Gli-7-Ram-Kaempferol	<u>T. argentea</u>	(TIL)	41
	OH	H	OH	OR <sub>7</sub> *	H	OH	H	Tilirosídeo	<u>T. argentea</u>	(TIL)	101,103e120
									<u>Colona auriculata</u>	(TIL)	62
									<u>Grewia tomentosa</u>	(TIL)	62 e 78
	OH	H	OH	OH	OH	OH	H	Quercetina	<u>G. asiatica</u>	(TIL)	15 e 25
									<u>Elaeocarpus sikkimensis</u>	(ELA)	19
									<u>E. tuberculatus</u>	(ELA)	41
									<u>E. ganitrus</u>	(ELA)	41
									<u>Tilia albumum</u>	(TIL)	68
									<u>Cordorus acutangulus</u> =		
									<u>C. aestunans</u>	(TIL)	91
	OH	H	OH	O-Ram	OH	OH	H	Quercitrina	<u>T. albumum</u>	(TIL)	68
							<u>T. argentea</u>		(TIL)	41, 103	
OH	H	OH	O-Gli	OH	OH	H	Isoquercitrina	<u>T. albumum</u>	(TIL)	68	
								<u>T. argentea</u>	(TIL)	103	
								<u>T. parvifolia</u>	(TIL)	114	
OH	H	OH	O-β-D-Gli	OH	OH	H	3-O-β-D-Gli-Quercetina	<u>Grewia asiatica</u>	(TIL)	25	
O-Ram	H	OH	O-Gli	OH	OH	H	3-Gli-7-Ram-Quercetina	<u>Tilia argentea</u>	(TIL)	120	
								<u>T. albumum</u>	(TIL)	68	
O-Ram	H	OH	O-Ram	H	OH	H	Kaempferitrina=lespedina	<u>T. platyphyllos</u>	(TIL)	41, 72, 103	
								<u>T. albumum</u>	(TIL)	68	
OH	H	OH	H	H	OMe	H	acacetina	<u>T. japonica</u>	(TIL)	120	

	OH	H	OH	OH	OH	OMe	OH	Mearnsetina	<u>Elaeocarpus floribundus</u> (ELA)	40,41
									<u>E. lanceofolius</u> (ELA)	41
									<u>E. serratus</u> (ELA)	41
									<u>E. oblongus</u> (ELA)	41
	OH	H	OH	OH	OH	OH	OH	Miricetina	<u>E. floribundus</u> (ELA)	40,41
									<u>E. serratus</u> (ELA)	41
									<u>E. oblongus</u> (ELA)	41
	OH	H	OH	O-Ram	OH	OH	OH	Miricitrina	<u>E. floribundus</u> (ELA)	40,41
									<u>E. serratus</u> (ELA)	41
	OH	H	OH	H	OH	OH	H	Luteolina	<u>Grewia tomentosa</u> (TIL)	62,78
	OH	H	OH	O-Gli	H	OH	H	Astragalina	<u>Tilia albumum</u> (TIL)	68
									<u>T. argentea</u> (TIL)	103
	O-Gli	H	OH	H	H	OMe	H	Tilianina=Moldavosideo	<u>T. japonica</u> (TIL)	86,88,108,120
									<u>T. albumum</u> (TIL)	68
	O-Ram-Gli	H	OH	H	H	OMe	H	Linarina=Acaciina	<u>T. sphaethii</u> (TIL)	72
									<u>T. vulgaris</u> (TIL)	72
	O-Ram-Gli	H	OH	H	OH	OMe	H	Diosmina	<u>Tilia</u> (TIL)	72
	OH	H	OH	O-Ram-Gli	H	OH	OH	Rutina	<u>Tilia albumum</u> (TIL)	68
									<u>T. japonica</u> (TIL)	108
	O-Ram	OH	OH	H	H	OH	H	Sorbifolina	<u>Triumfetta rhomboidea</u> (TIL)	16
II	O-Ram-Arab	OH	OH	H	H	OH	H	Triumboidina	<u>T. rhomboidea</u> (TIL)	16
	O-S-D-Gli	H	OH	H	H	OH	H	Naringenina	<u>Grewia asiatica</u> (TIL)	25
	OH	H	OH	OH	H	OH	H	Aromadendrina	<u>Tilia</u> (TIL)	120
	OH	H	OH	OH	H	H	H	Pinobanksin	<u>Tilia</u> (TIL)	120
									<u>Tilia platyphylla</u> (TIL)	120
	OH	H	OH	OH	H	OH	H	Diidrokaempferol	<u>Tilia platyphylla</u> (TIL)	120
	OH	H	OH	OH	OH	OH	H	Diidroquercetina	<u>T. platyphylla</u> (TIL)	120
	OH	H	H	OH	OH	OH	H	Fustina	<u>Tilia</u> (TIL)	120
III	OH	H	OH	O-Gli	OH	OH	OH	Delphinidina	<u>Grewia subinaequalis</u> (TIL)	18
									<u>Muntingia calabura</u> (TIL)	120
	OH	H	OH	O-Gli	H	OH	OH	Cianidina	<u>Grewia subinaequalis</u> (TIL)	18

										<u>Muntingia calabura</u> (TIL)	120
	OH	H	OH	OH	H	OH	OMe	Peonidina		<u>Elaeocarpus mastersii</u> (ELA)	120
	OH	H	OH	O-Xil-Gli	OH	OH	OMe	3-Xil-Gli-Petunidina		<u>E. mastersii</u> (ELA)	63,120
	OH	H	OH	O-Xil-Gli	OMe	OH	H	3-Xil-Gli-Peonidina		<u>E. mastersii</u> (ELA)	63
IV	OMe	H	OH	OH	OH	OH	OH	5,3',4',5',-tetraidroxi-7-metoxi-3,4-Flavanadiol		<u>Grewia rothii</u> (TIL)	47
	OH	H	OH	OH	OH	OH	H	Leucocianidol		<u>Colona auriculata</u> (TIL)	62,78
										<u>Grewia tomentosa</u> (TIL)	62,78
V	OH	H	OH	H	H	O-Gli	H	4'-O-Gli-Vitexina		<u>Colona auriculata</u> (TIL)	62
	-	-	-	-	-	-	-	3-Gli-7-Ram-Quercetol**		<u>Tilia argentea</u> (TIL)	103
	-	-	-	-	-	-	-	Aspetiolarosídeo ***		<u>T. miqueliana</u> (TIL)	72
										<u>T. moltkei</u> (TIL)	72
										<u>T. petiolaris</u> (TIL)	72
										<u>T. tomentosa</u> (TIL)	72
VI	OH	H	OH	OH	OH	OH	H	catequina		<u>Grewia asiatica</u> (TIL)	25

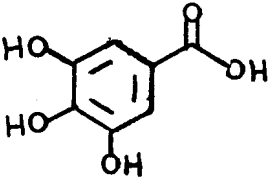
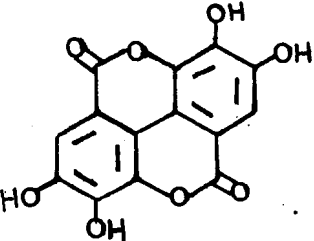
\* R<sub>7</sub> = p-cumaril-glicosil =

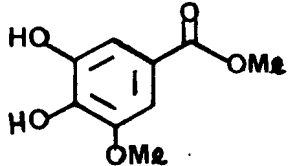
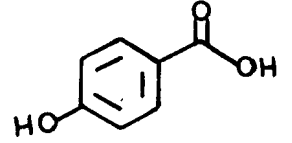
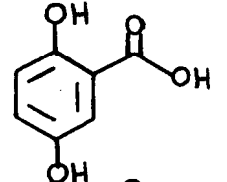
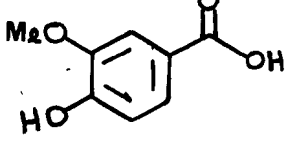
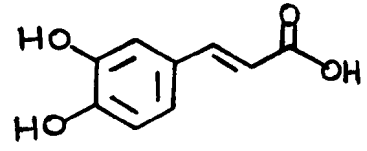
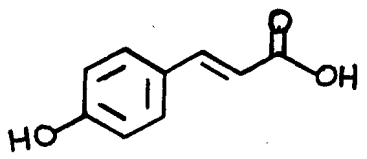


\*\* não conhecemos a fórmula

\*\*\* Estrutura não determinada.

Tabela 6 - Estrutura e ocorrência de substâncias derivadas dos ácidos benzóico e cinâmico nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Referências
	Ácido gálico	<u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA) <u>Elaeocarpus sikkimensis</u> (ELA) <u>Crinodendron hookerianum</u> (ELA) <u>Tilia platyphylla</u> (TIL) <u>Elaeocarpus tuberculatus</u> (ELA) <u>Tilia</u> (TIL)	41 19 58 103 41 109
	Ácido elágico	<u>Elaeocarpus sikkimensis</u> (ELA) <u>E. serratus</u> (ELA) <u>Crinodendron hookerianum</u> (ELA) <u>E. ganitrus</u> (ELA) <u>Elaeocarpus hookerianus</u> (ELA) <u>E. dentatus</u> (ELA) <u>Tilia</u> (TIL) <u>Aristotelia serrata</u> (ELA)	19 41 58 41 69 69 109 112

	3-O-metil-Galato de metila	<u>Crinodendron hookerianum</u> (ELA)	58
	Ácido p-hidroxi-Benzóico	<u>Colona auriculata</u> (TIL) <u>Grewia tomentosa</u> (TIL)	78 78
	Ácido gentísico	<u>Colona auriculata</u> (TIL)	78
	Ácido vanílico	<u>Colona auriculata</u> (TIL) <u>Grewia tomentosa</u> (TIL)	78 78
	Ácido cafeico	<u>Colona auriculata</u> (TIL) <u>Tilia platyphylla</u> (TIL) <u>Tilia</u> (TIL)	78 103 109
	Ácido p-cumárico	<u>Colona auriculata</u> (TIL) <u>Grewia tomentosa</u> (TIL) <u>Tilia platyphylla</u> (TIL) <u>Tilia</u> (TIL)	78 78 103 109

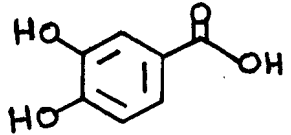
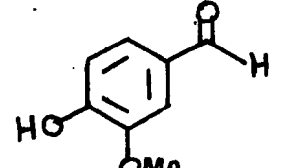
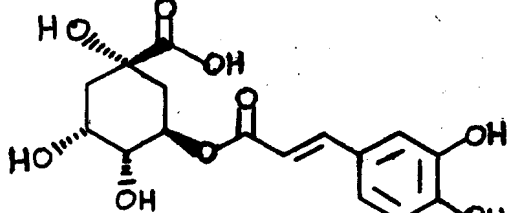
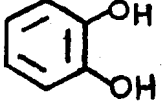
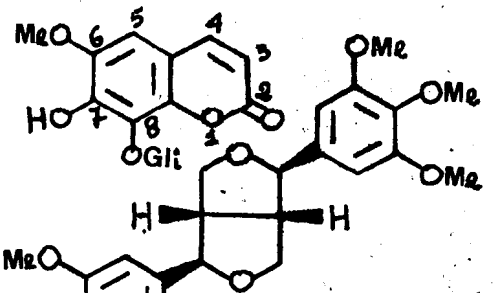
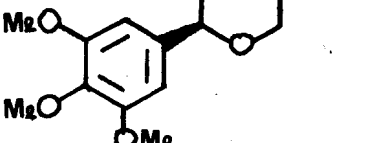
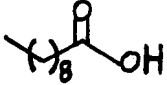
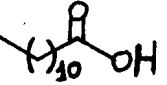
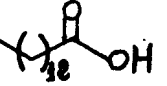
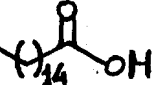
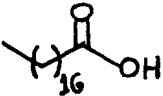
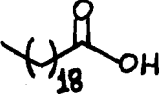
	Ácido protocatecuico	<u>T. platyphylla</u> (TIL) <u>Tilia</u> (TIL)	103 109
	Vanilina	<u>T. sylvestris</u> (TIL) <u>T. platyphylla</u> (TIL)	106 106
	Ácido Clorogênico	<u>T. platyphylla</u> (TIL) <u>Tilia</u> (TIL)	103 109
	Catecol	<u>Tilia</u> (TIL)	109
	8-Glicosilfraxetol	<u>T. argentea</u> (TIL)	103
	Yangambina	<u>Luehea speciosa</u> (TIL)	Esta tese


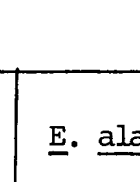
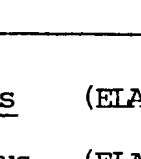
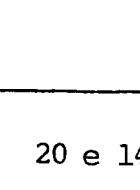


Tabela 7 - Estrutura e ocorrência de substâncias derivadas de acetato nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)

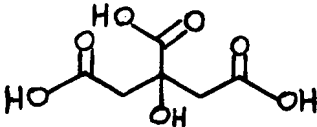
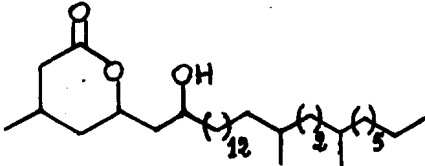
Estrutura	Nome trivial	Ocorrências	Referências
	Ácido cáprico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL) <u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA)	14 50
	Ácido láurico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL) <u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA)	14 50
	Ácido mirístico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL) <u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA) <u>E. reticulatus</u> (ELA) <u>E. persicifolius</u> (ELA) <u>E. rotundifolius</u> (ELA)	14 22 28 28 28
	Ácido palmítico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL) <u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA)	14 22

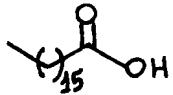
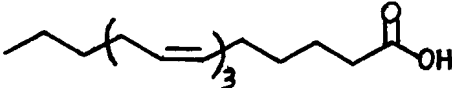
	<p>Ácido esteárico</p>	<p><u>E. reticulatus</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. persicifolius</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. rotundifolius</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. alaternoides</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. dentatus</u> (ELA) 50</p> <p><u>Grewia asiatica</u> (TIL) 45</p> <p><u>Tilia argentea</u> (TIL) 71</p> <p><u>T. platyphyllos</u> (TIL) 71</p> <p><u>T. sylvestris</u> (TIL) 71</p> <p><u>Muntingia calabura</u> (TIL) 14</p> <p><u>Elaeocarpus reticulatus</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. persicifolius</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. rotundifolius</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. alaternoides</u> (ELA) 28</p> <p><u>E. dentatus</u> (ELA) 50</p> <p><u>Grewia asiatica</u> (TIL) 45</p>	
	<p>Ácido araquídico</p>	<p><u>Muntingia calabura</u> (TIL) 14</p> <p><u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA) 50</p>	

	Ácido behênico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL)	14
		<u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA)	50
	Ácido oleico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL)	14
		<u>Grewia asiatica</u> (TIL)	45
		<u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA)	50
		<u>Tilia argentea</u> (TIL)	71
		<u>T. platyphyllos</u> (TIL)	71
		<u>T. sylvestris</u> (TIL)	71
	Ácido linoleico	<u>Muntingia calabura</u> (TIL)	14
		<u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA)	22
		<u>Grewia asiatica</u> (TIL)	45
		<u>Elaeocarpus dentatus</u> (ELA)	50
		<u>Tilia argentea</u> (TIL)	71
		<u>T. platyphyllos</u> (TIL)	71
		<u>T. sylvestris</u> (TIL)	71
	Ácido diidromalvânico	<u>Elaeocarpus reticulatus</u> (ELA)	20 e 140

	Triacontanol	<u>E. alaternoides</u> (ELA) <u>E. persicifolius</u> (ELA) <u>E. rotundifolius</u> (ELA)	20 e 140 20 e 140 20 e 140
	12-Ceto-21-hidroxitetratriacontano	<u>Grewia populifolia</u> (TIL) <u>G. flavescens</u> (TIL) <u>G. tenax</u> (TIL)	21 24 30
	Ácido isopalmítico	<u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA)	22
	Ácido glutárico	<u>Grewia asiatica</u> (TIL)	25

	<p>Ácido malvático</p>	<p><u>Elaeocarpus reticulatus</u> (ELA)</p>	<p>28</p>
	<p>Ácido estercúlico</p>	<p><u>Elaeocarpus reticulatus</u> (ELA)</p>	<p>28</p>
	<p>Éster do ácido dihidroestercúlico</p>	<p><u>Elaeocarpus rotundifolius</u> (ELA)</p>	<p>28</p>
	<p>Grewinol</p>	<p><u>Grewia asiatica</u> (TIL)</p>	<p>38</p>

	<p>Ácido cítrico (é derivado da condensação dos ácidos acético e oxaloacético)</p>	<p><u>Elaeocarpus serratus</u> (ELA)</p>	<p>39</p>
	<p>δ-lactona do ácido 5,7-diidroxí-3,21,24-trimetiluntriacontanóico</p>	<p><u>Grewia asiatica</u> (TIL)</p>	<p>45</p>
<p><math>C_{15}H_{29}COOH</math></p>	<p>Ácido hexadecenóico</p>	<p><u>Elaeocarpus alaternoides</u> (ELA)</p> <p><u>E. reticulatus</u> (ELA)</p> <p><u>E. persicifolius</u> (ELA)</p> <p><u>E. rotundifolius</u> (ELA)</p>	<p>28</p> <p>28</p> <p>28</p> <p>28</p>
<p><math>C_{16}H_{31}COOH</math></p>	<p>Ácido heptadecenóico</p>	<p><u>E. dentatus</u> (ELA)</p> <p><u>E. dentatus</u> (ELA)</p>	<p>50</p> <p>50</p>

	Ácido heptadecanóico	<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
$C_{17}H_{29}COOH$	Ácido octadecatrienóico	<u>E. reticulatus</u> (ELA)	28
		<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
	Ácido $\gamma$ -linolênico	<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
$C_{17}H_{31}COOH$	Ácido octadecadienóico	<u>E. reticulatus</u> (ELA)	28
		<u>E. persicifolius</u> (ELA)	28
		<u>E. rotundifolius</u> (ELA)	28
		<u>E. alaternoides</u> (ELA)	28
		<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
$C_{17}H_{33}COOH$	Ácido octadecenóico	<u>E. alaternoides</u> (ELA)	28
		<u>E. reticulatus</u> (ELA)	28

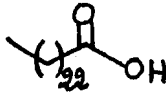
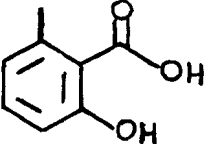
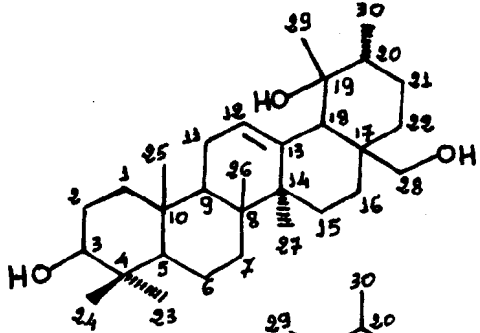
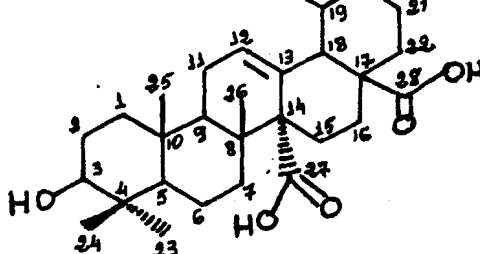
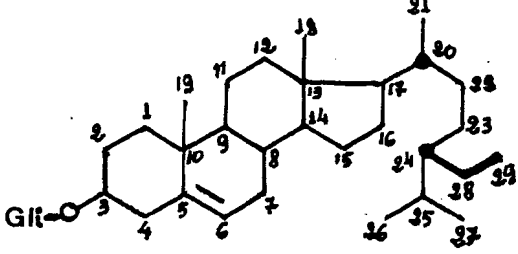
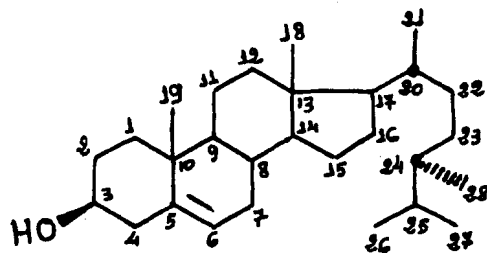
$C_{19}H_{37}COOH$	Ácido eicosenóico	<u>E. persicifolius</u> (ELA)	28
		<u>E. retundifolius</u> (ELA)	28
		<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
		<u>E. persicifolius</u> (ELA)	28
		<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
	Ácido tetraeicosanóico	<u>E. dentatus</u> (ELA)	50
	2-Hidroxi-6-metilaceto- fenona	<u>E. polydactylus</u> (ELA)	56



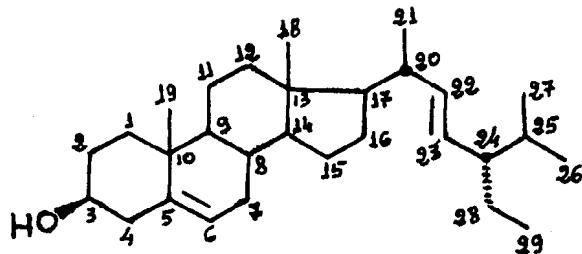
Tabela 8 - Estrutura e ocorrência de Triterpenos e seus homólogos nas famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência Espécie (Família)	Referências
	19-hidroxiuvaol	<u>Grewia villosa</u> (TIL)	3
	Ácido quinôvico	<u>Grewia villosa</u> (TIL)	3
	3-O-glicosil -β-sitosterol	<u>Grewia villosa</u> (TIL) <u>Elaeocarpus sikkimensis</u> (ELA) <u>Aristolelia serrata</u> (ELA)	3 19 112



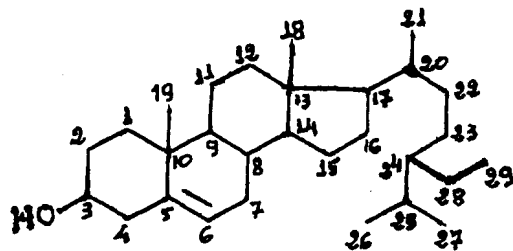
Campesterol

Grewia (TIL) 3  
Elaeocarpus hookerianus (ELA) 69



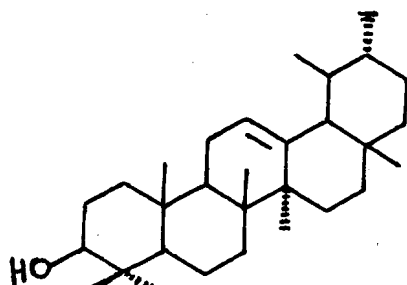
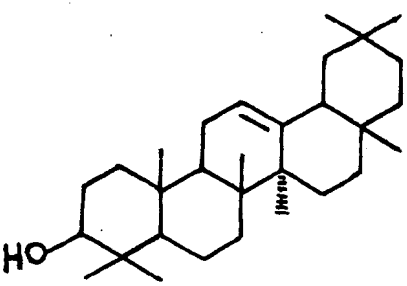
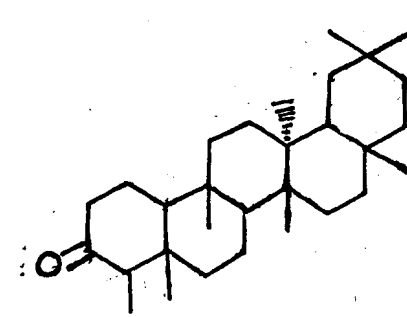
Stigmasterol

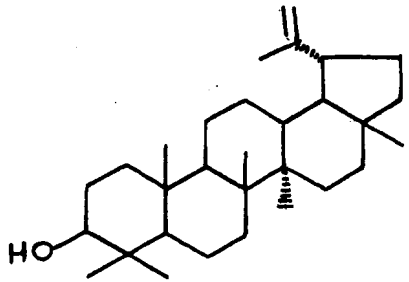
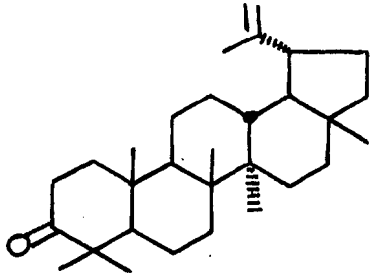
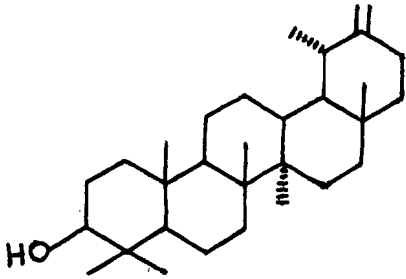
Grewia (TIL) 3  
Elaeocarpus hookerianus (ELA) 69  
Grewia populifolia (TIL) 83  
Luehea speciosa (TIL) Esta tese

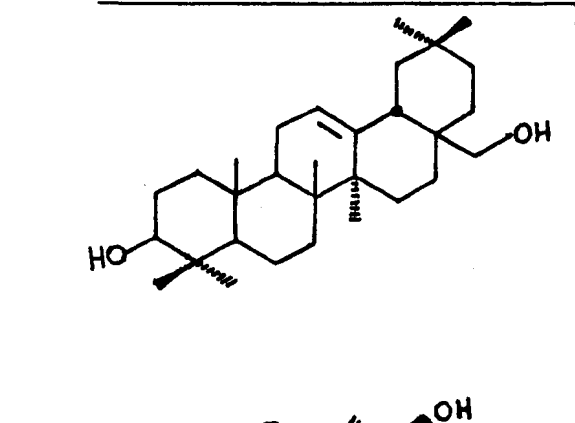
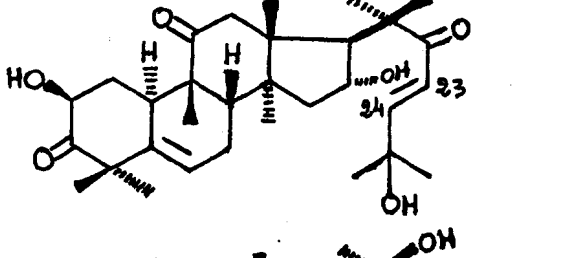
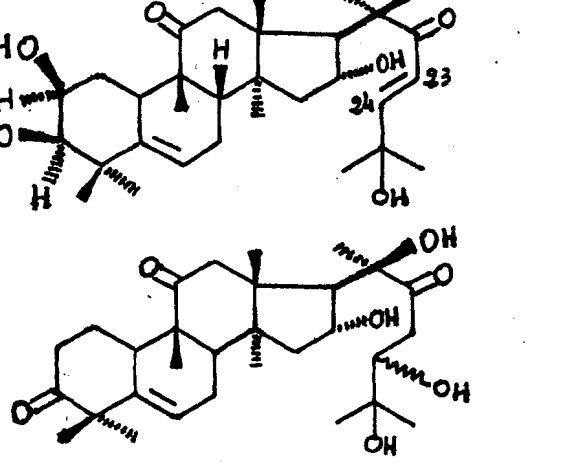



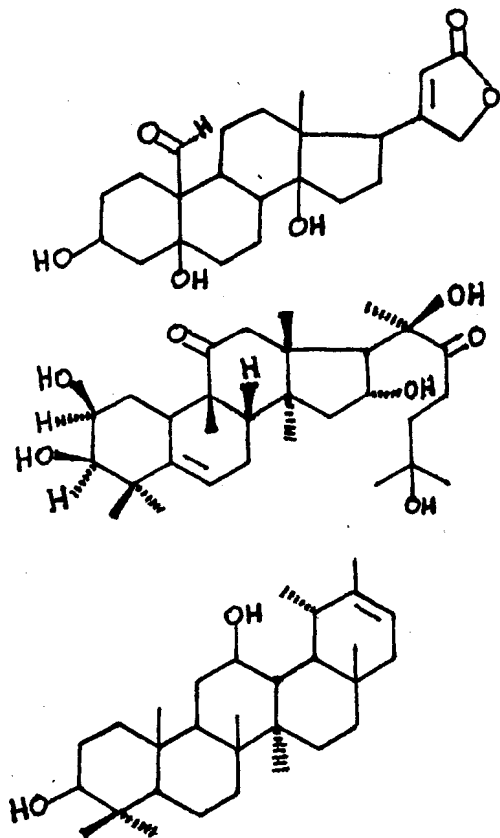
$\beta$ -sitosterol

Luehea speciosa (TIL) Esta tese  
Elaeocarpus sikkimensis (ELA) 19  
Grewia populifolia (TIL) 21,78,83,110  
Grewia flavescens (TIL) 24, 30  
Grewia tenax (TIL) 30  
Grewia asiatica (sin. G. subnaequalis) (TIL) 45,48,49,54

	<p><math>\alpha</math>-amirina</p>	<p><u>Elaeocarpus hookerianus</u> (EIA) 69</p> <p><u>E. dentatus</u> (EIA) 69</p> <p><u>Aristolelia serrata</u> (EIA) 112</p>	
	<p><math>\beta</math>-amirina</p>	<p><u>Grewia flavescens</u> (TIL) 24, 30</p> <p><u>G. tenax</u> (TIL) 30</p> <p><u>G. populifolia</u> (TIL) 78</p>	
	<p>Fridelina</p>	<p><u>G. Flavescens</u> (TIL) 24, 30</p> <p><u>G. asiatica</u> (TIL) 48, 49</p> <p><u>G. tenax</u> (TIL) 30</p> <p><u>G. populifolia</u> (TIL) 78, 110</p>	<p><u>G. flavescens</u> (TIL) 24</p> <p><u>G. asiatica</u> (sin. <u>G. subnaequalis</u>) 49</p>

	Lupeol	<u>Elaeocarpus hookerianus</u> (ELA) 69 <u>Luehea speciosa</u> (TIL) Esta tese  <u>G. rothii</u> (TIL) 47 <u>G. asiatica</u> (sin. <u>G. subnaequalis</u> ) (TIL) 49
	Lupenona	<u>Grewia asiatica</u> (sin. <u>G. subnaequalis</u> ) (TIL) 49 <u>G. tenax</u> (TIL) 30
	taraxasterol	<u>Grewia asiatica</u> (TIL) 54

	Eritrodiol	<u>Grewia asiatica</u> (sin. <u>G. subnaequalis</u> (TIL) <u>G. tenax</u> (TIL) <u>G. flavescens</u> (TIL)	30  54 54
	Cucurbitacina D	<u>Crinodendron hookerianum</u> (ELA)	58
	Cucurbitacina F	<u>C. hookerianum</u> (ELA)	58
	Cucurbitacina H	<u>C. hookerianum</u> (ELA)	58



Glicosídeo cardíaco

Estrofantidina

23,24-Diidrocucurbitacina F

Corchorgenina

Faradiol

Ácido corchorólico

Corchorosídeo A e B

Corchorus olitorius (TIL)

Crinodendron hookerianum (ETA)

Corchorus olitorius (TIL)

Grewia populifolia (TIL)

Corchorus olitorius (TIL)

Corchorus capsularis, (TIL)

C. olitorius e outras espécies  
(TIL)

95

58

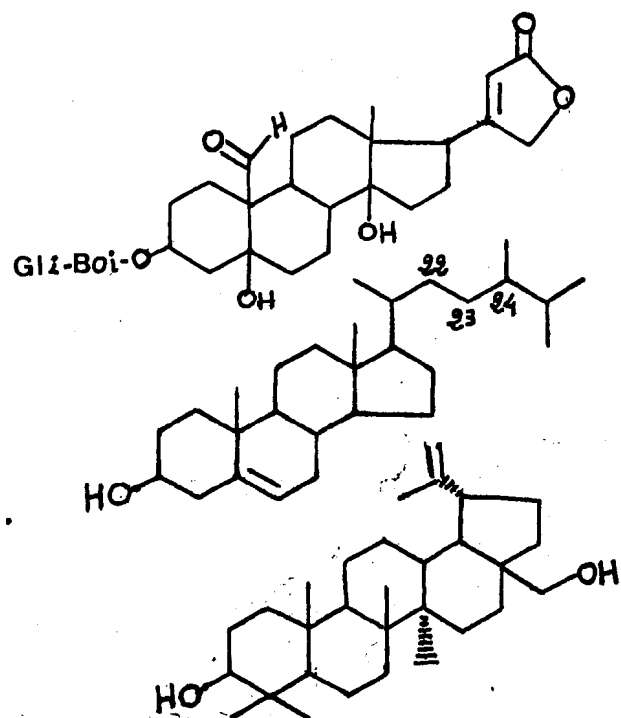
95

78, 110

95

80, 137

80, 137



Corchsularina

\* Olitorosídeo=3-β-D-  
Boi-β-D-Gli-estrofanti-  
dina

24-metil-colesterol

Betulina

C. olitorius (TIL)

95

Corchorus olitorius (TIL)

79, 80, 87, 95  
113, 137

Luehea speciosa (TIL)

Esta tese

Grewia flavescens (TIL)

24

G. asiatica (TIL)

48, 49

G. tenax (TIL)

30

\*Boi = boivinose =

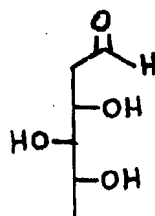


Tabela 9 - Atividade biológica de espécies das famílias Tiliaceae (TIL) e Elaeocarpaceae (ELA)

Princípio ativo	Espécies (Família)	Atividade biológica	Referências
Polissacarídeo	Tiliaceae	Antiinflamatória (superior ao butadion)	7
Substâncias voláteis do óleo das sementes	<u>Elaeocarpus ganitrus</u> (ELA)	Estimulante do miocárdio	22
Sementes (medicina popular)	<u>E. ganitrus</u> (ELA)	Tratamento de epilepsia e distúrbios cardíacos	44
Extrato etanólico das sementes	<u>Berrya ammonilla</u> (TIL)	Inseticida (100% de mortalidade das larvas da broca do milho)	33
Flavonóides	<u>Colona auriculata</u> (TIL)	Diurética	62
Extratos	<u>Grewia mollis</u> (TIL)	Citotóxica	36
Flavonóides	<u>G. tomentosa</u> (TIL)	Diurética	62
Casca	<u>G. elyseoi</u> (TIL)	Oxitóxica	78
	<u>G. cyclopetala</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. barteri</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. bicolor</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. carpinifolia</u> (TIL)	Oxitóxica	78
	<u>G. cissoides</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. lasiodiscus</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. maleocarpa</u> (TIL)	" "	"
Raízes, cascas, fôlhas e frutos	<u>G. venusta</u> (TIL)	" "	"
	<u>G. vilosa</u> (TIL)	" "	"
Fruto verde e casca do tronco (medicina popular)	<u>G. asiatica</u> (TIL)	Tratamento de reumatismo e dor de estômago	48
	<u>G. asiatica</u> (TIL)	Antiinflamatória. Tratamento de problemas respiratórios, sanofi- neos, cardíacos, insuficiência bili- ar e febre (fruto verde). A casca do tronco é usada no combate à diarréia e possui atividade antiipi- rética.	38



Fruto maduro	<u>G. asiatica</u> (TIL)	Tônica e afrodisíaca	45
Triumferol extraído das folhas	<u>Triumfeta rhomboidea</u> (TIL)	Inibidora da germinação de sementes e reguladora do crescimento de plantas	2, 7, 13
Flores, frutos e folhas (medicina popular)	<u>T. rhomboidea</u> (TIL)	Antidiarréica e no tratamento de lepra	16
Olitorosídeo isolado das sementes (pode substituir a estrofantidina)	<u>Corchorus olitorius</u> (TIL)	Cardiotônica	79, 87
Olitorosídeo e corchorosídeo isolados das sementes	<u>C. olitorius</u> , (TIL) <u>C. capsularis</u> e outras espécies (TIL)	} Cardiotônica e hemodinâmica menor que de outros glicosídeos	80, 95, 96, 137
Sementes	<u>C. acutangularis</u> (TIL)		
Extratos (contêm vários flavonóides)	<u>Tilia alburnum</u> (TIL)	Antidispéptica em distúrbios hepatobiliares	68
Flores e alburno	<u>T. platyphylla</u> (TIL)	Miopasmolítica	106
Extrato hidroalcolico das folhas e tronco	<u>Crinodendron hookerianum</u> (ELA)	Inibidora de leucemia em ratos (anticancerígena)	58

### 3.2 - *Ocotea costulatum*

#### 3.2.1 - Descrição botânica

A *Ocotea costulata* Mez. (*Oreodaphne costulata* Nees., *Ocotea nesiana* Meissn.), família Lauraceae, é uma espécie arbórea ou arbustiva; com ramos delicados; pilosidade curta e adpressa; ferrugínea; casca insípida; folhas coriáceas, glabras depois de adultas, lanceolado-oblongas ou lanceolado-elípticas, de base aguda e ápice acuminado, 15,5 cm de comprimento e 4 cm de largura, subtriplinérveas, ou subquintuplinérveas, promínulo-costadas nas duas faces, lisas na página superior e areolado-reticuladas na inferior; pecíolo com 1 cm de comprimento, canaliculado; inflorescência multiflora, corimboso-paniculada, cinéreo-subserícea; flores hermafroditas, pediceladas, com 2-3 mm de comprimento; pedicelo com 3-8 mm de comprimento; bractéola decídua; tudo do perianto constricto no ápice e segmentos ovais, agudos; filetes pilosos, os da série III providos na base de 2 glândulas globosas, curto-estipitadas; anteras subquadriformes, de ápice truncado; estaminódio nulo ou pequeno, estipitiforme; ovário glabo, elipsóide; estigma obtuso [129].

3.2.2 - Distribuição geográfica: Guiana Inglesa, Juri-ti Velho, Manaus, Rio Trombetas e Breves.

É conhecida vulgarmente como louro cânfora, louro rosa e pau rosa [129, 130].

### 3.2.3 - Utilidade

A madeira tem odor de cânfora e a casca apresenta cheiro característico e agradável.

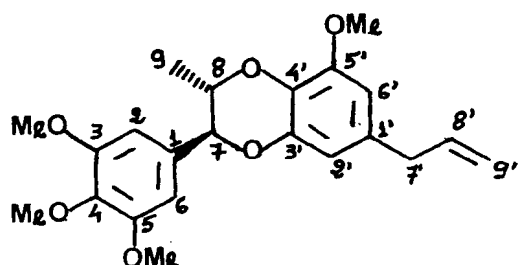
Industrialmente extrai-se por destilação da madeira um óleo volátil que contém 45% de terebentina (ou água rás) [129, 130].

### 3.2.4 - Coleta da espécie para estudo

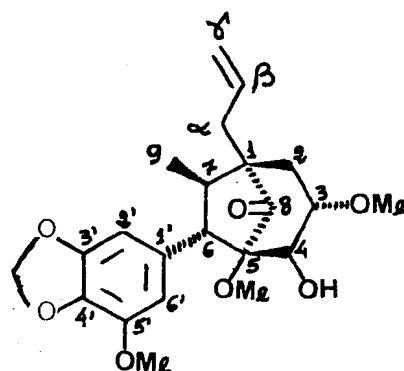
A planta utilizada neste estudo foi coletada na região Amazônica e classificada pelo botânico Dr. Klaus Kubitzki como *Ocotea costulatum*, (Lauraceae) registrada no herbário do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) com o nº 406.

### 3.2.5 - Constituintes químicos isolados

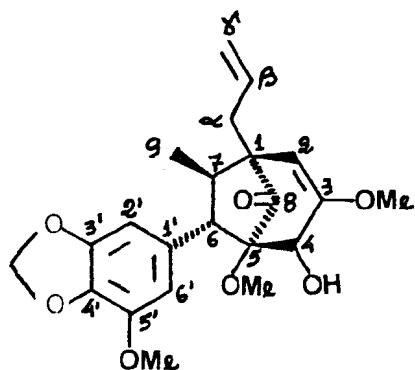
O fracionamento cromatográfico do extrato etanólico (7,5g) da madeira (9,5 Kg) levou ao isolamento de uma neolignana benzodioxânica, denominada Oc-1W, e duas neolignanas biciclo [3,2,1] octânicas, codificadas como, Oc-2W e Oc-3W. Isolou-se também,  $\beta$ -sitosterol e misturas de ácidos carboxílicos alifáticos.



Oc-1W: -rel (7R,8R)- $\Delta^{8'}$ -5'-metoxi-3,4,5-trimetoxi-7.0.3, 8.0.4'-lignana.



Oc-2W: -rel (1R,3S,4R,5S,6S,7R)-1-allyl-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6 (3',4'-metilenodioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] octano.



Oc-3W: -rel (1S,4R,5S,6S,7R)-1-allyl-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6 (3',4'-metilenodioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] oct-2-eno.

Determinação estrutural dos constituintes químicos de Luehea speciosa.

## DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE Ls-1W

O espectro na região do i.v. (Fig. 5) mostrou a presença de banda correspondente a grupo carbonila cetônica ( $\gamma$  1714  $\text{cm}^{-1}$ ) e permitiu caracterizar a natureza alifática da substância.

A análise do espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Fig. 6) mostrou sinais simples em 0,76(CH<sub>3</sub>), 0,90 (CH<sub>3</sub>), 0,99(2CH<sub>3</sub>) 1,05(CH<sub>3</sub>), 1,10(CH<sub>3</sub>) e 1,20  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), que foram correlacionados com sete grupos CH<sub>3</sub> ligados a carbono não protonados, e um dubleto em 0,88 $\delta$  (J= 7,0 Hz), que foi atribuído a um grupo CH<sub>3</sub> ligado a um átomo de carbono monoprotonado.

Estes dados e a presença do pico em m/z 426 ( $\text{M}^+$ ) no espectro de massas (Fig. 7) permitiram suspeitar da possibilidade de tratar-se do triterpeno da fridelina (1).

O espectro de massas revelou, ainda, picos em  $m/z$  424, 412 e 410 sugerindo a presença de impurezas triterpênicas ( $M^+$  424:  $(C_{30}H_{48}O)$ ) e esteroidais ( $M^+$  412 :  $C_{29}H_{48}O$ ) (3);  $M^+$  410 :  $C_{29}H_{46}O$ )

Os espectros de r.m.n. de  $^{13}C$  totalmente desacoplado e com acoplamento residual (Figs. 8 e 9) comparados com os dados descritos na literatura[145] para a fridelina (Tabela 10) permitiram confirmar definitivamente a identidade da Ls-1W com a fridelina (1) [145].

Os principais fragmentos racionalizados para justificar o espectro de massas da Ls-1W (1) encontram-se descritos no Esquema 4.

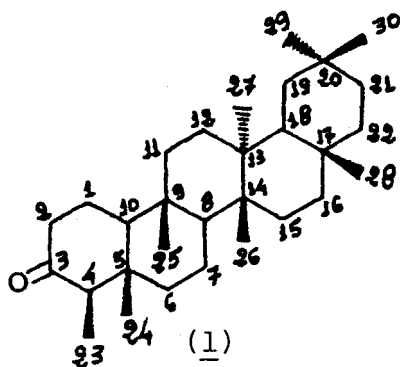


Tabela 10. . Dados espectrométricos de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  a 25,2 MHz ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) da Ls-1W (1) comparados com os descritos na literatura para fridelina (1) [145] .

Carbonos	Ls-1W ( <u>1</u> )		Fridelina ( <u>1</u> )	
	$\delta$	feição	$\delta$	feição
C - 1	22,23	t	22,30	t
C - 2	42,08	t	42,20	t
C - 3	212,82	s	213,00	s
C - 4	58,11	d	58,20	d
C - 5	41,44	s	41,50	s
C - 6	41,23	t	41,30	t
C - 7	18,21	t	18,30	t
C - 8	53,00	d	53,10	d
C - 9	37,38	s	37,30	s
C - 10	59,39	d	59,50	d
C - 11	35,57	t	35,60	t
C - 12	29,96	t	30,50	t
C - 13	39,64	s	39,70	s
C - 14	38,22	s	38,30	s
C - 15	32,35	t	32,50	t
C - 16	35,95	t	36,00	t
C - 17	29,69	s	30,00	s
C - 18	42,73	d	42,80	d
C - 19	35,27	t	35,40	t
C - 20	28,09	s	28,20	s
C - 21	39,10	t	39,30	t
C - 22	32,73	t	32,80	t
C - 23	6,80	q	6,90	q
C - 24	14,62	q	14,70	q
C - 25	17,90	q	18,00	q
C - 26	18,62	q	18,70	q
C - 27	20,22	q	20,30	q
C - 28	32,04	q	32,10	q
C - 29	30,47	q	31,80	q
C - 30	34,98	q	35,00	q

Gross.:s = sigleto, d= dubleto, t= triplete e q = quarteto



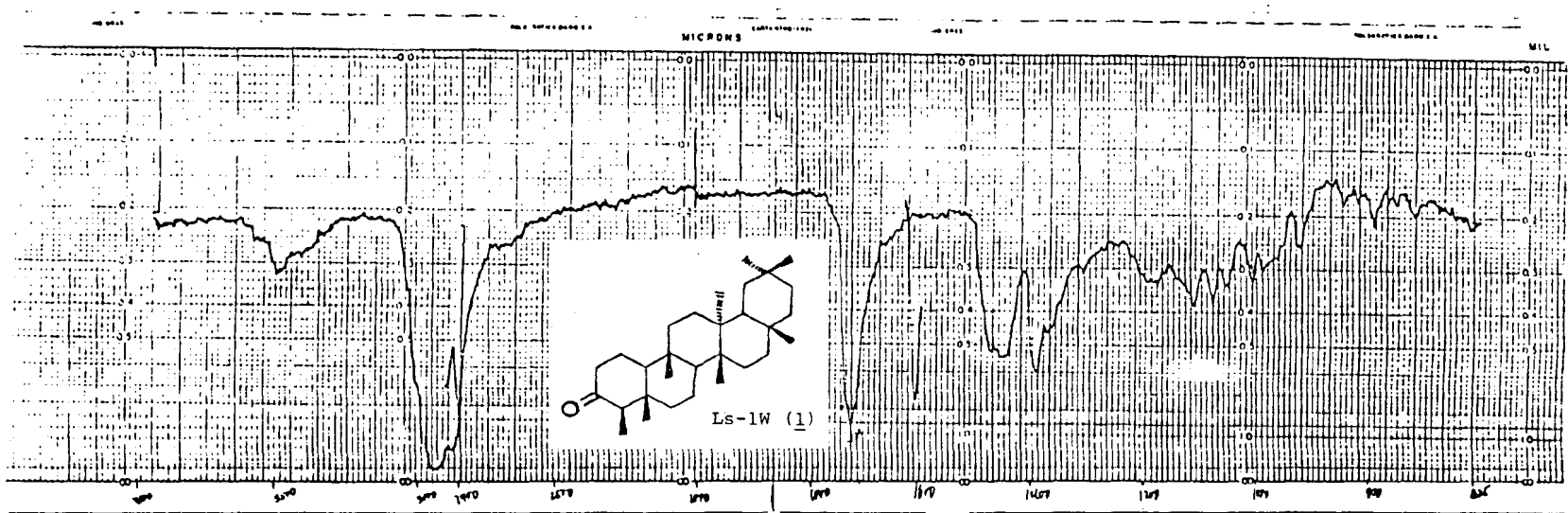


Figura 5 - Espectro i.v. da Ls-1W (1) registrado em KBr.

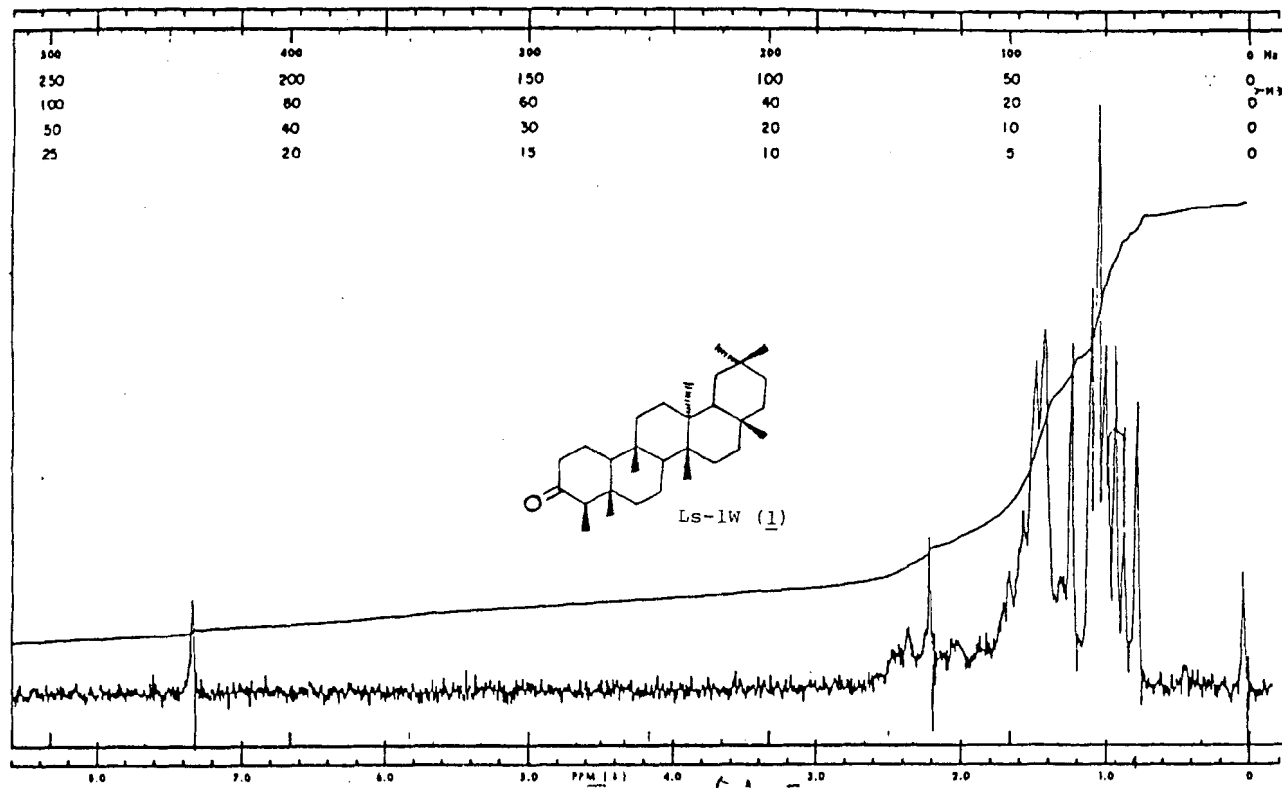


Figura 6 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Ls-1W (1) registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

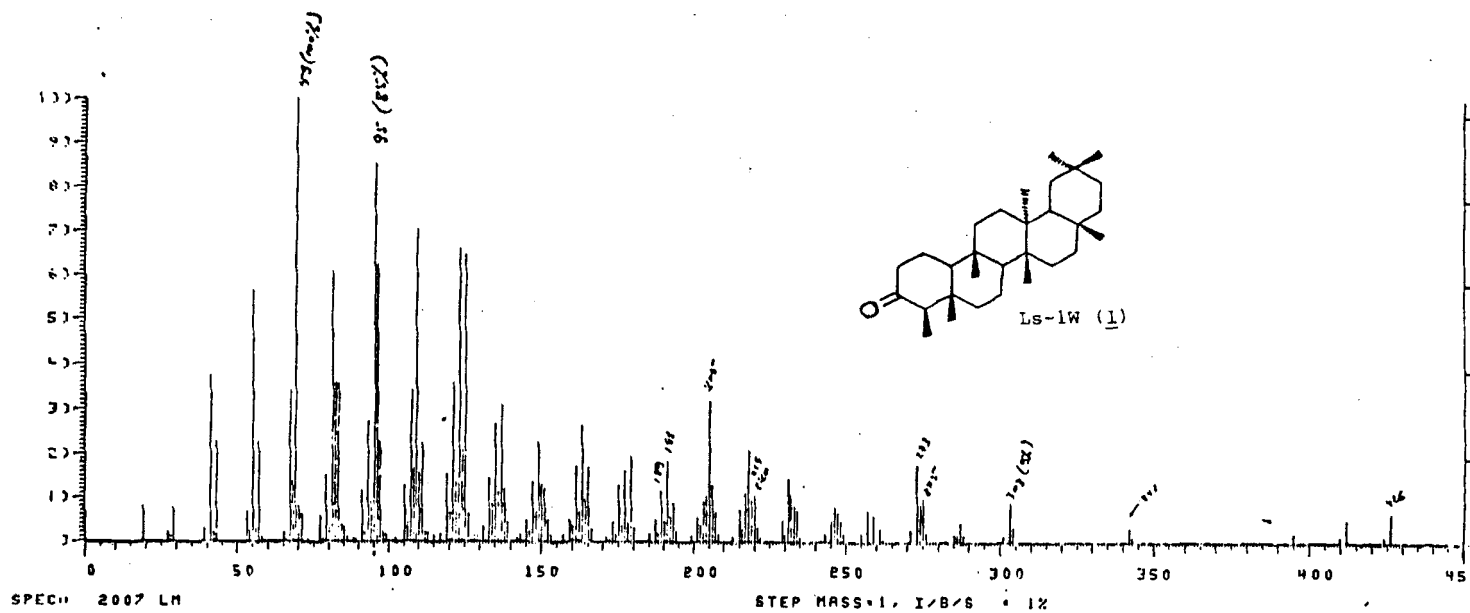


Figura 7 - Espectro de massas da Ls-1W (1).

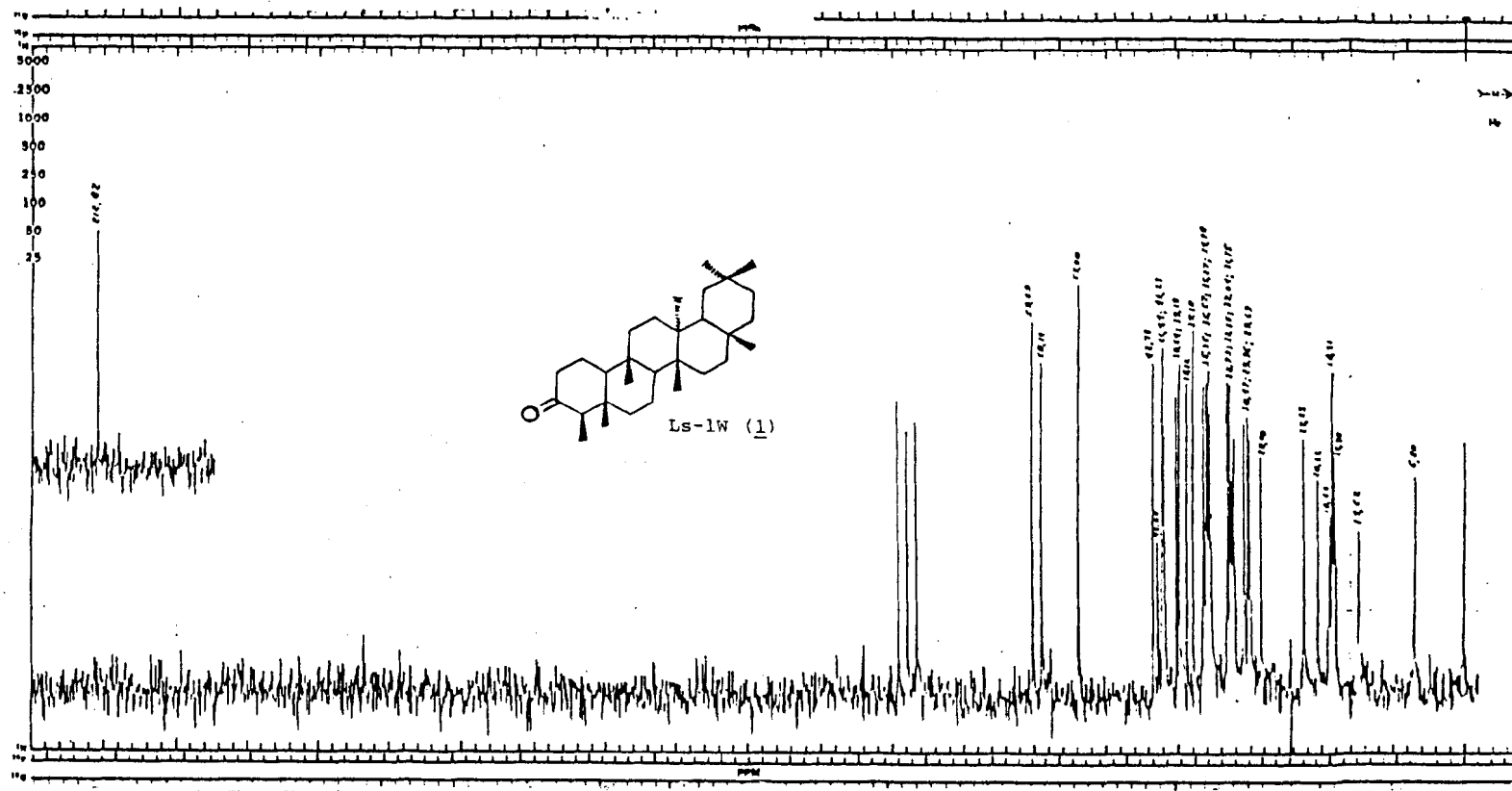


Figura 8 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-1W (1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

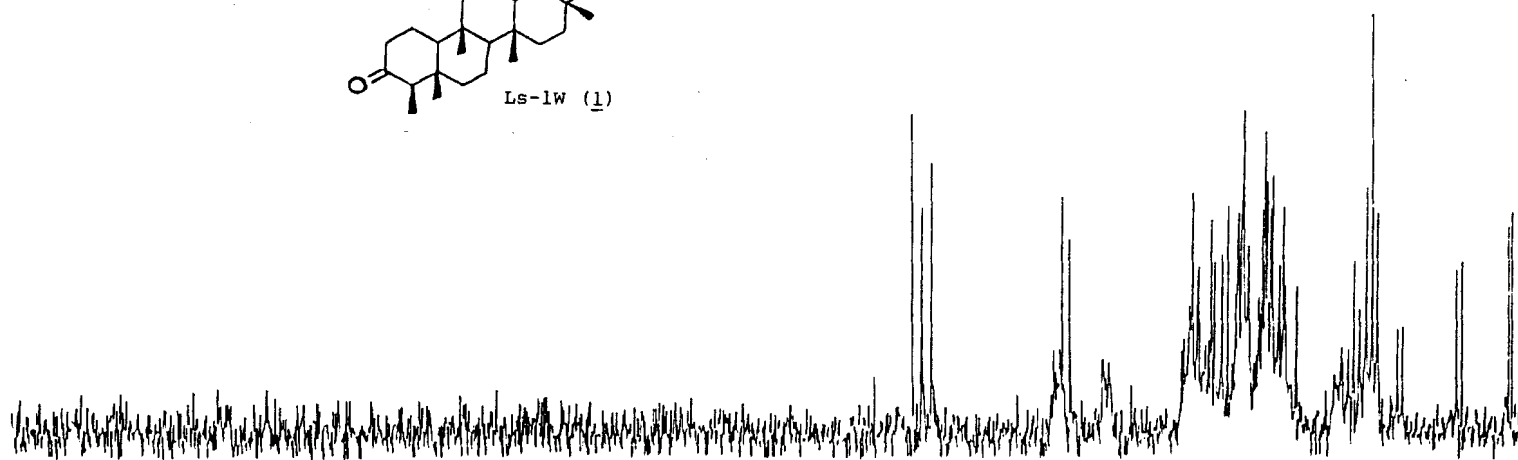
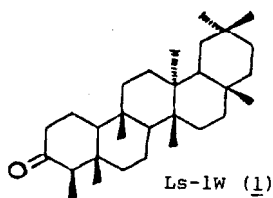


Figura 9 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) com acoplamento residual (SFORD) da Ls-1W (1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

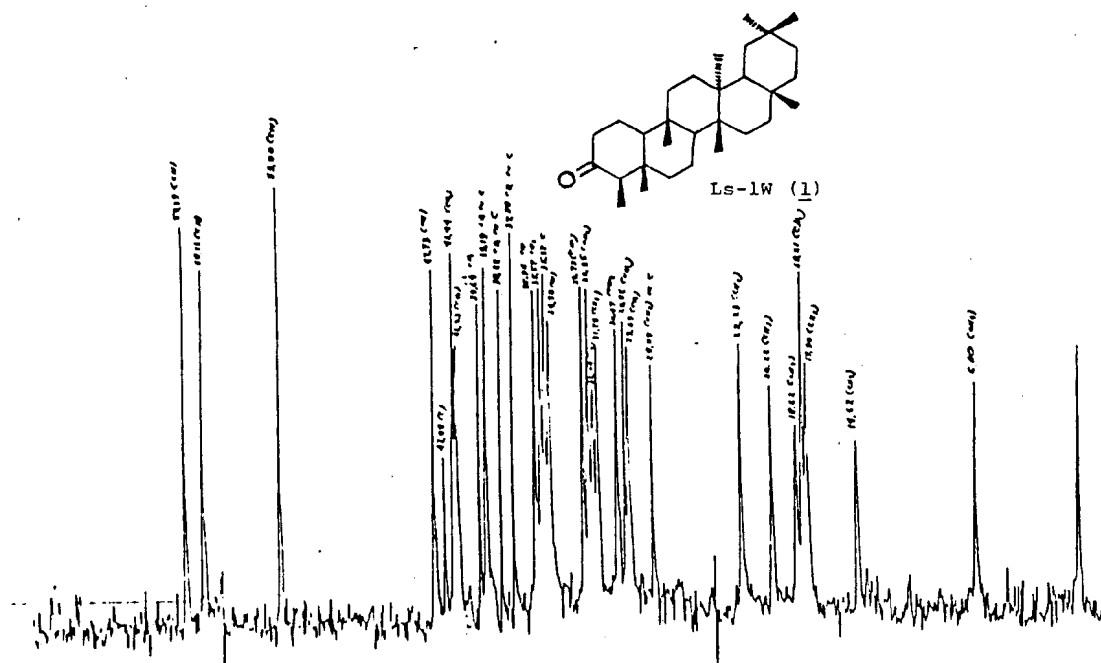


Figura 10 - Expansão da faixa de 59,39 a 6,80 ppm do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-1W (1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

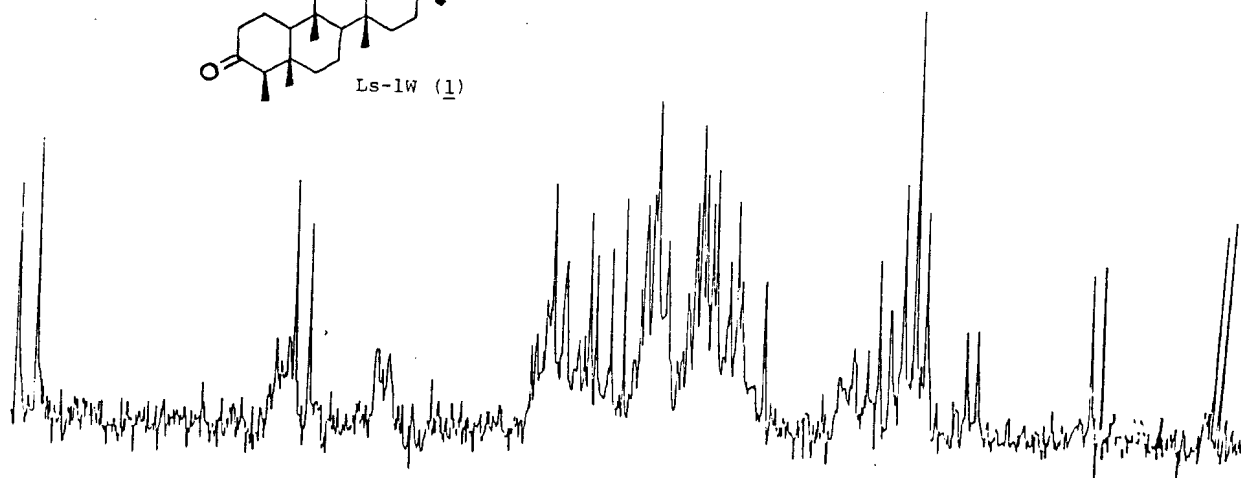
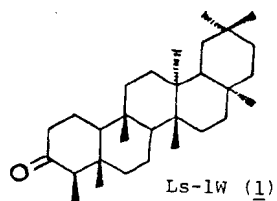
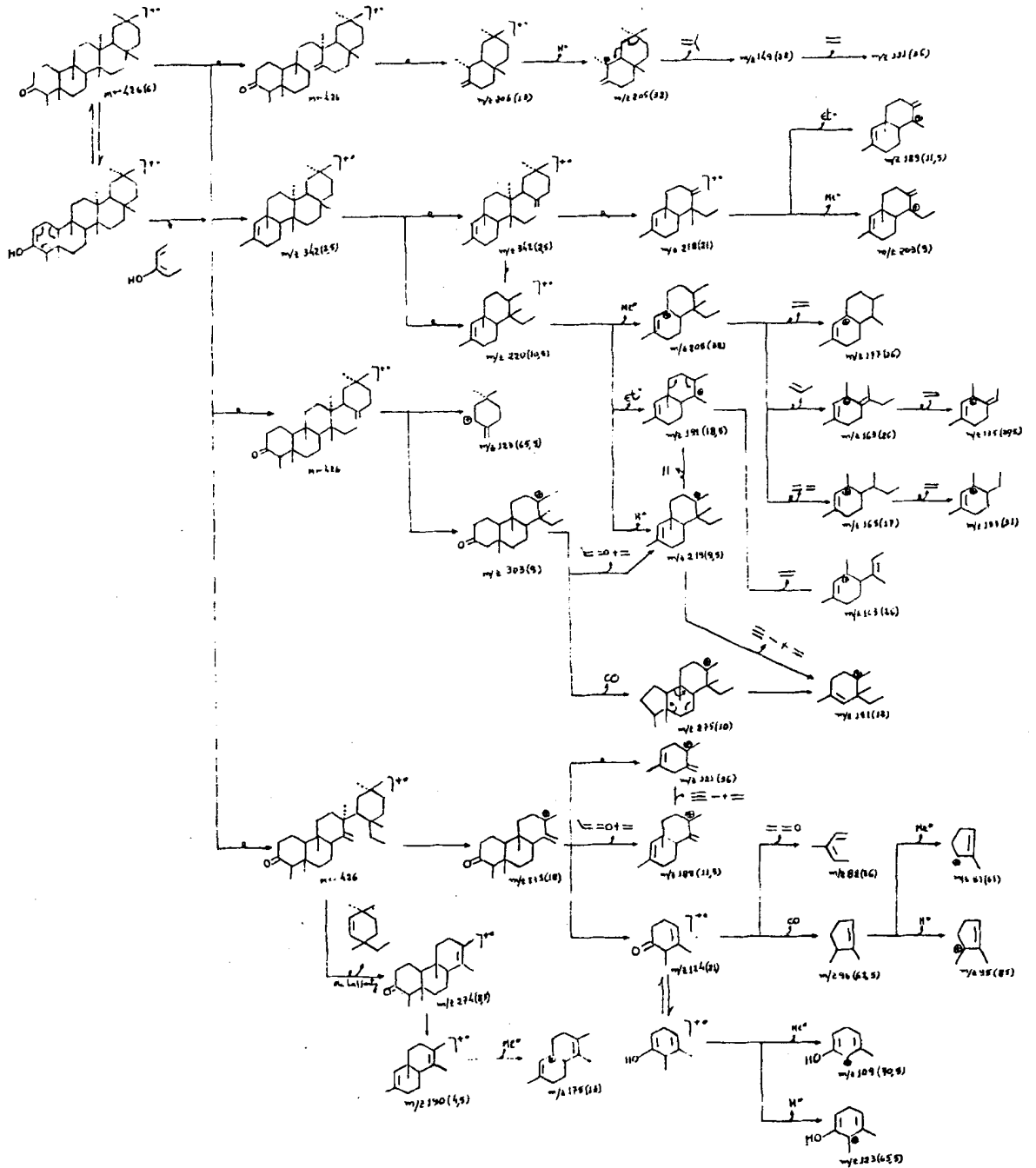


Figura 11 - Expansão do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) com acoplamento residual (SFORD) da Ls-1W (1), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

Esquema 4. Interpretação do espectro de massas da substância Ls-1W (1)



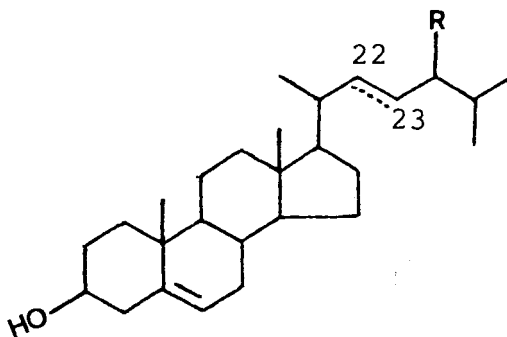


## II.2 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE Ls-2W

A análise do espectro i.v. (Fig. 129) sugeriu a presença de grupo OH ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) e revelou a natureza alifática de Ls-2W.

O espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Fig. 13) apresentou bandas que permitiram reconhecer a natureza da substância, com base nos sinais correspondentes a grupos  $\text{CH}_3$  ( $0,60 - 1,30\ \delta$ ), a próton carbinólico [ $3,20 - 3,60\ \delta$  (m)] e a prótons olefínicos [ $5,00 - 5,50\ \delta$  (m)].

A presença de picos em m/z 414,412 e 400 no espectro de massas (Fig. 14) sugeriu a existência de três substâncias esteroidais na Ls-2W. Estes dados, a interpretação de outros picos deste espectro (Esquema 5) e as informações dos espectros de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Fig. 13) e i.v. (Fig. 12), permitiram propor as estruturas 2, 3 e 4 para os componentes da mistura, substâncias frequentemente encontradas em plantas superiores.



- 2 M<sup>+</sup> 414: 22,23-diidro, R=Et ( $\beta$ -sitosterol)  
 3 M<sup>+</sup> 412:  $\Delta^{22}$  R=Et (estigmasterol)  
 4 M<sup>+</sup> 400: 22,23-diidro, R=Me (24-metil-colesterol)

Considerando-se a mesma estabilidade para as três substâncias no espectrômetro de massa, calculou-se as porcentagens aproximadas de cada componente da mistura. Este cálculo baseou-se nas intensidades (abundância relativa) dos picos correspondentes aos íons moleculares de 2 (30%), 3 (10%) e 4 (19%), sendo a soma das abundâncias relativas (=59) considerada igual a 100. Assim, aplicando-se regra de três simples, obteve-se 50,8%, 16,9% e 32,3% para 2, 3 e 4, respectivamente.

A análise dos dados espectrais de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  totalmente desacoplado (Fig.15), facilitada pela expansão da faixa de absorção entre 11,89 e 56,74 ppm (Fig. 16), confirmou a presença de três substâncias (Tabela 11). A comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos da Ls-2W com os dos modelos Mo-1 [146] Mo-2 [147] e Mo-3 [146] descritos na literatura, concordou com as estruturas propostas para os constituintes de Ls-2W (2, 3 e 4). Os sinais em 33,95 e 40,42 ppm correspondem aos carbonos 22 e 24, respectivamente, do asteróide 4. Outros picos po-

dem ser assinalados para cadeia lateral de 4 por comparação com o modelo Mo-4 [147].

A interpretação dos picos julgados importantes do espectro de massas aparece no Esquema 5.

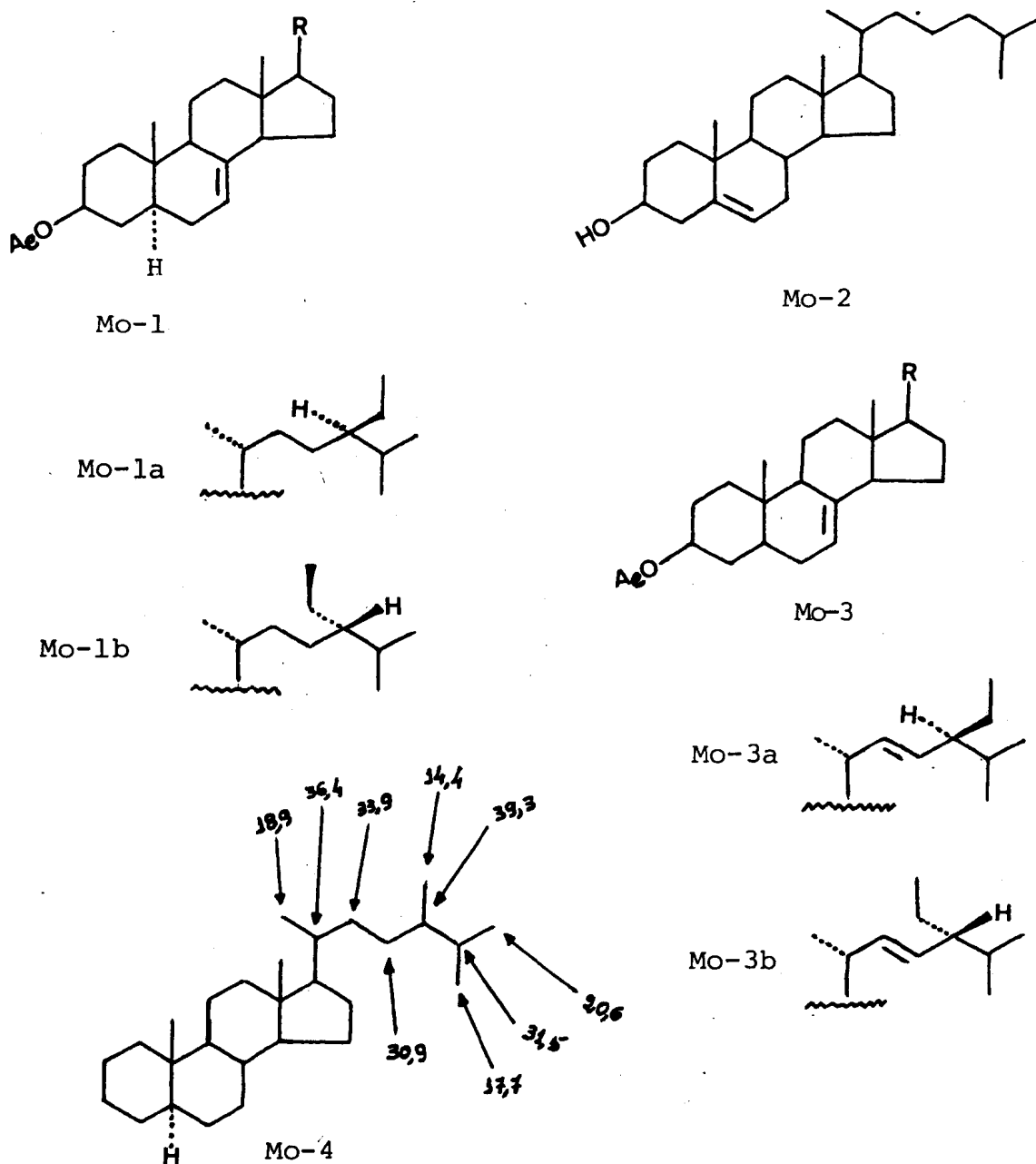


Tabela 11 - Deslocamentos químicos dos carbonos ( $\delta_c$ ) da Ls-2W (2, 3 e 4) comparados com substâncias "Modelo" Mo-1 [146], Mo-2 [147] e Mo-3 [146] descritos na literatura.

C	Mo-1a	Mo-1b	Mo-2	Ls-2Wa (2)	Ls-2Wb (3)	Mo-3a	Mo-3b
1	36,8		37,3	37,29		36,8	
2	27,4		31,6	31,60		27,4	
3	73,4		71,6	71,59		73,4	
4	33,8		42,2	42,26		33,8	
5	40,0		140,6	140,64		40,0	
6	29,5		121,4	121,47		29,5	
7	117,2		31,9	31,89		117,3	
8	139,5		31,9	31,89		139,4	
9	49,2		50,2	50,15		49,2	
10	34,2		36,5	36,47		34,2	
11	21,4		21,1	21,11		21,4	
12	39,5		39,8	39,77		39,5	
13	43,3		42,3	42,26		43,2	
14	54,9		56,8	56,74		55,0	
15	23,0		24,3	24,31		23,0	
16	27,9		28,3	28,22		28,5	28,4
17	56,0	55,8	56,2	56,07		55,8	
18	11,8		11,9	11,89		12,0	
19	12,9		19,4	11,99		12,9	
20	36,6	36,4	35,8	36,14	39,77	40,0	
21	18,9		18,8	18,80	19,81	21,1	20,9
22	33,8		36,2	138,13		138,1	
23	26,1	26,4	23,9	129,20		129,4	
24	45,8	46,0	39,5	45,83	50,15	51,2	
25	29,1	28,9	28,0	29,19	31,89	31,8	
26	19,8	19,0	22,6	19,38	19,06	21,4	19,0
27	19,0	19,6	22,8	19,06		19,0	21,4
28	23,0			23,10	25,37	25,4	
29	11,9	12,3		11,89	11,99	12,2	12,4

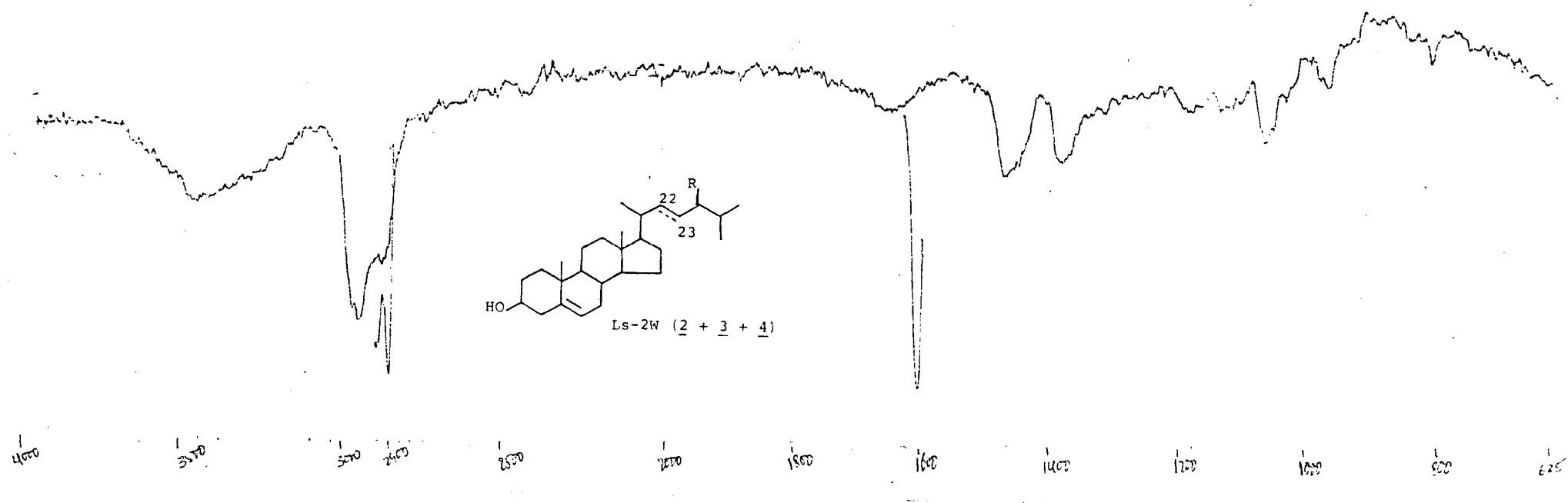


Figura 12 - Espectro d i.v. da Ls-2W (2 + 3 + 4) registrado em pastilhas de KBr.

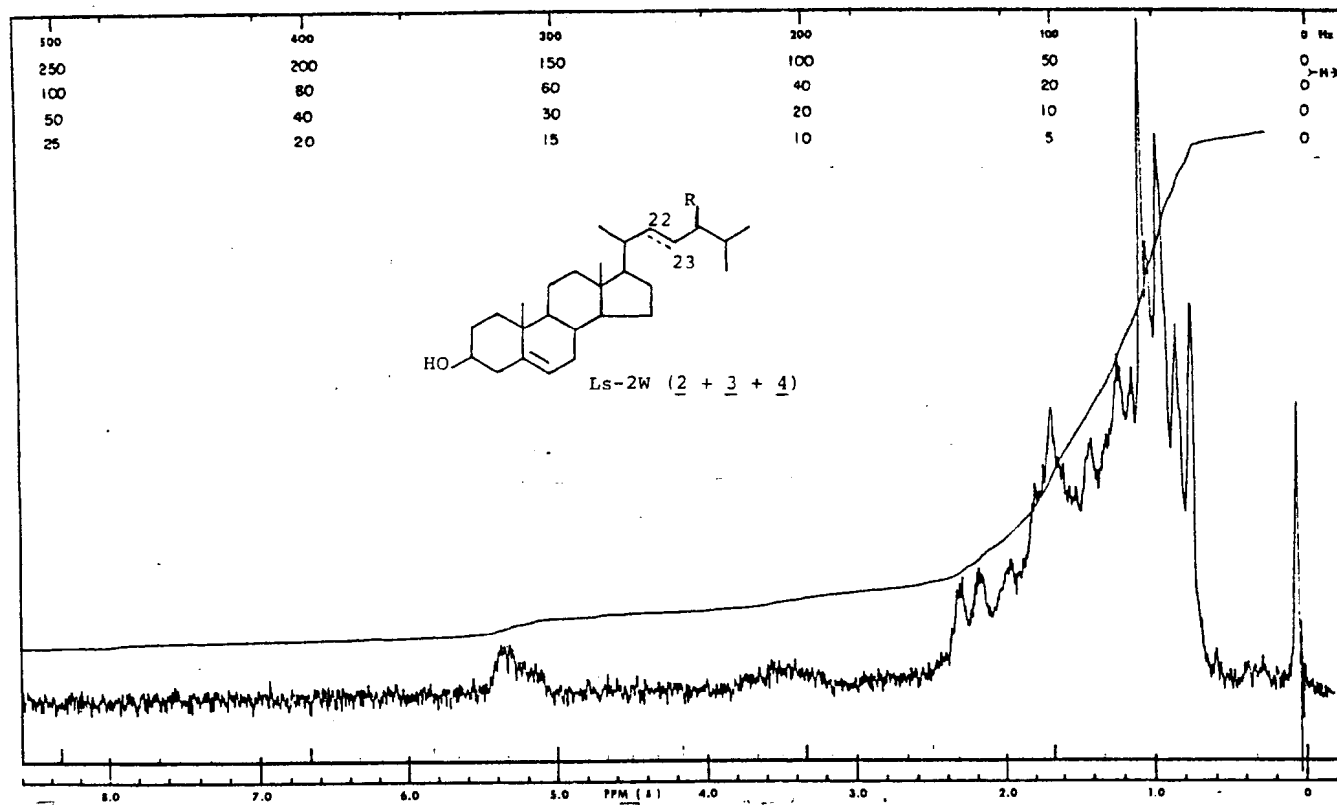


Figura 13- Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (60 MHz) da Ls-2W (2 + 3 + 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

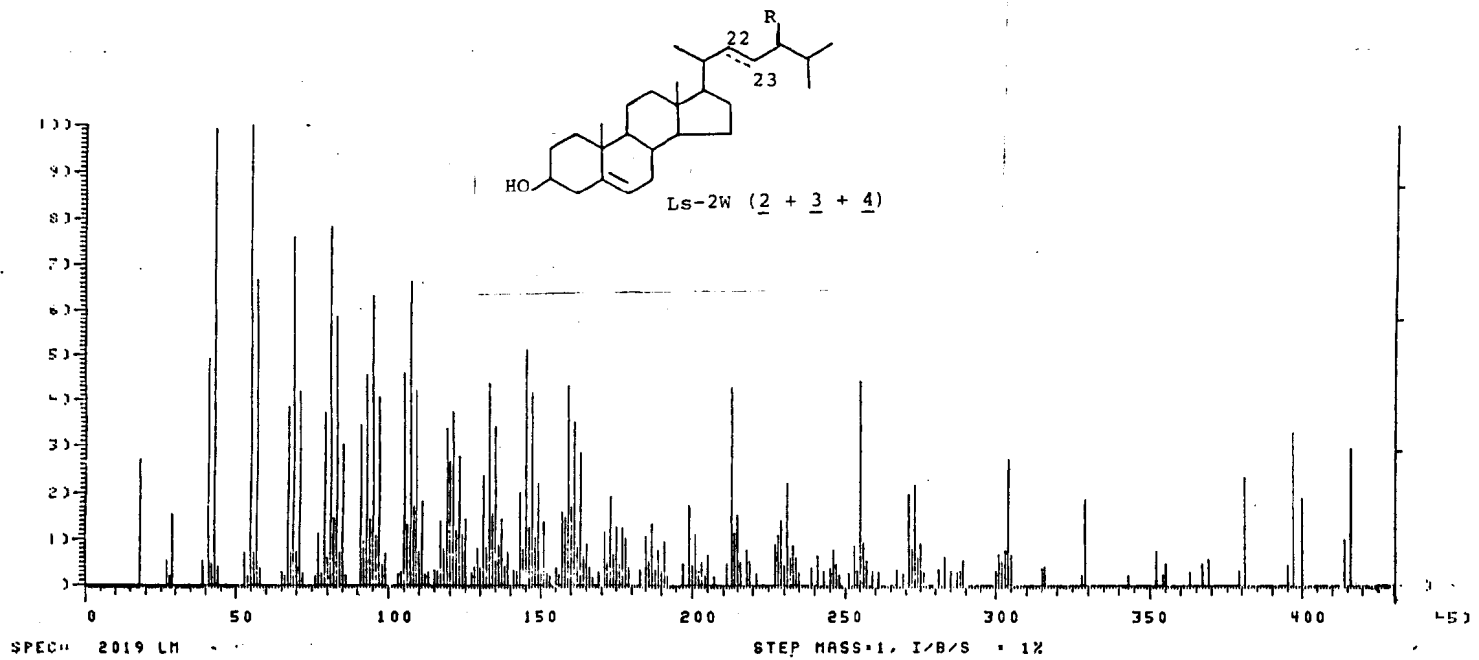


Figura 14- Espectro de massas da Ls-2W (2 + 3 + 4).

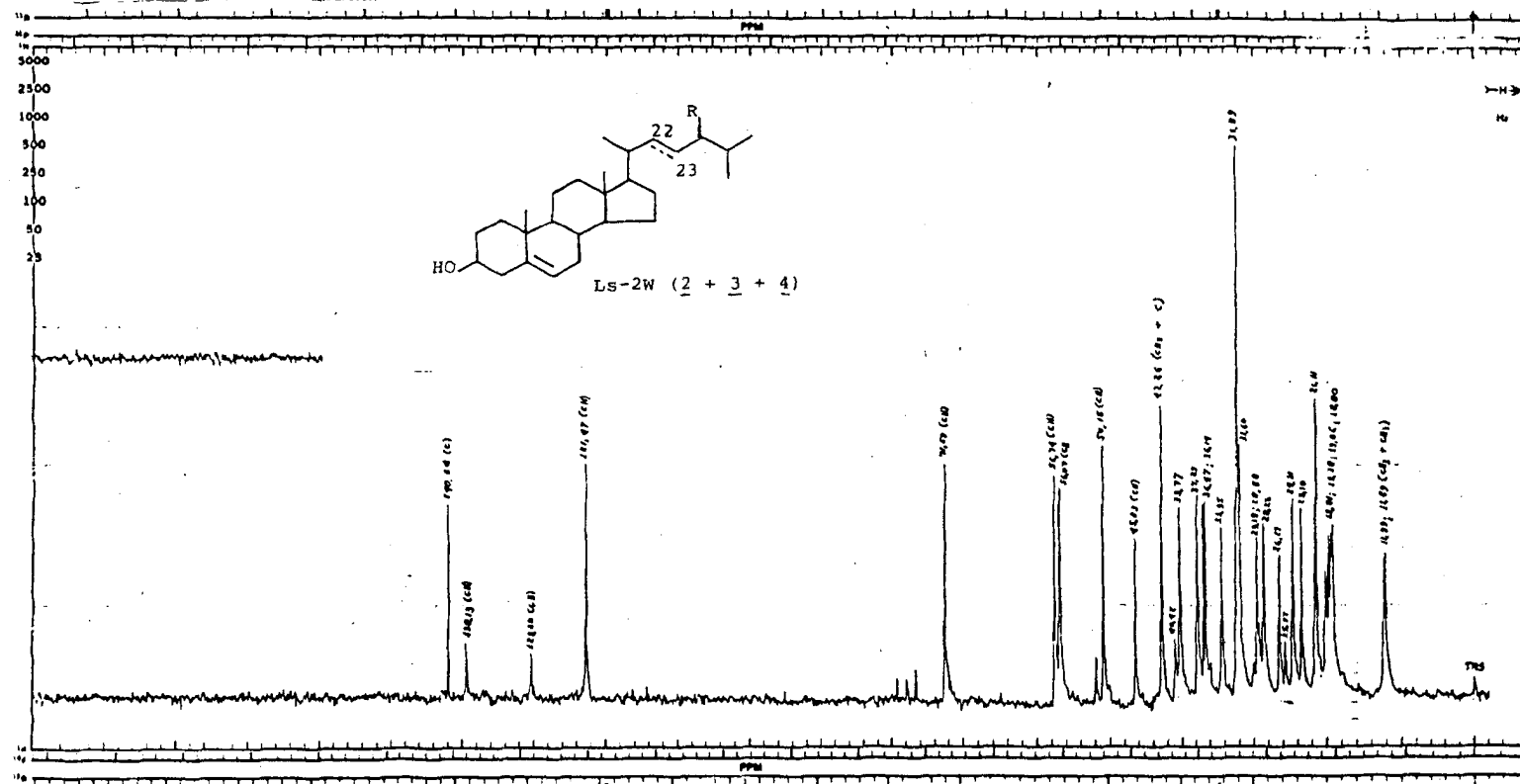


Figura 15 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-2W (2, 3 e 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.



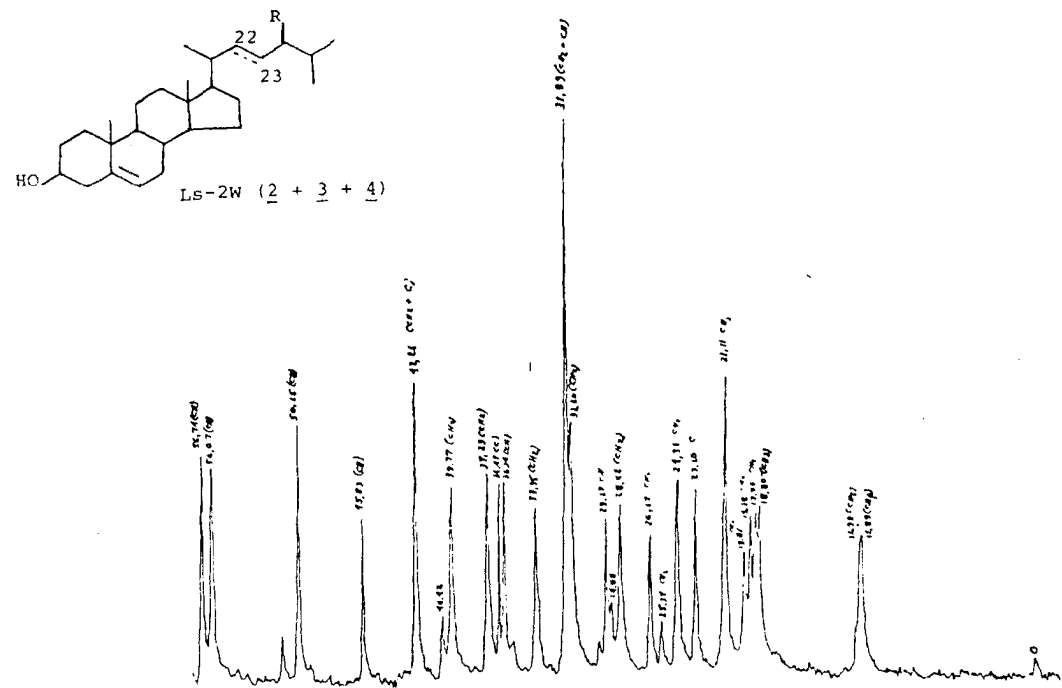
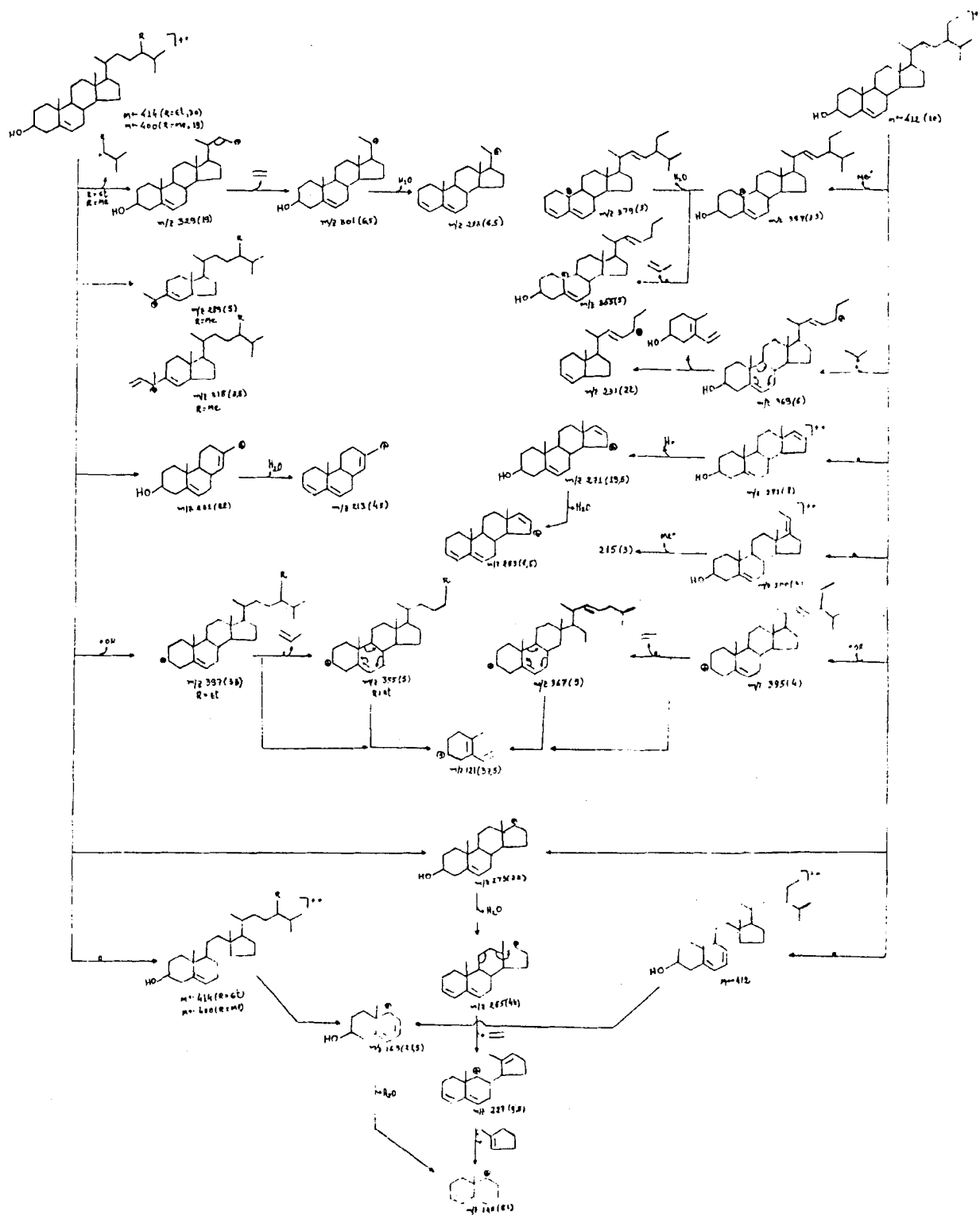


Figura 16 - Expansão da faixa de absorção entre 11,89 e 56,74 ppm do espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz) totalmente desacoplado da Ls-2W (2, 3 e 4), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

Esquema 5: Interpretação do espectro de massas da substância  
 1a-2W (2 + 3 + 4)



### II. 3 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE Ls-3W

A análise do espectro no i.v. (Fig. 17) revelou bandas de absorção em 1585 e 1510  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando a natureza aromática da substância, em 1325, 1230, 1120, 1050  $\text{cm}^{-1}$  que foram atribuídas aos estiramentos assimétrico ( $\gamma$  as 1325, 1230  $\text{cm}^{-1}$ ) e simétrico ( $\gamma$  s 1120, 1050  $\text{cm}^{-1}$ ) de -C-O-C- do éter.

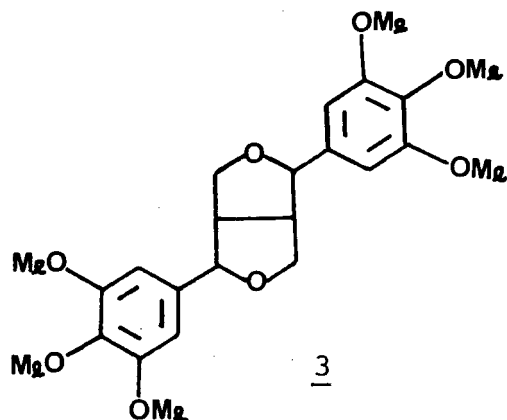
Os espectros de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  da substância Ls-3W (Tabela 12), permitiram assinalar o número de átomos de carbono tri-, di-, mono- e não protonados, com base na comparação de espectros totalmente desacoplado (Fig. 18) e com acoplamento residual (Fig. 19). Estes dados, em conjunto com o peso molecular revelado por espectrometria de massa (Fig. 20, Esquema 6), permitiram deduzir a fórmula  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$  para a substância Ls-3W, sendo o número de átomos de hidrogênio confirmado pela análise da curva de integração do espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Figs. 21 e 22, Tabelas 13 e 14). Estas informações permitiram, ainda ampliar esta formulação para  $\text{C}_8 (\text{CH})_8 (\text{OCH}_2)_2 (\text{OCH}_3)_6$ .

Subtraindo-se desta formulação os seis átomos de carbono, seis átomos de oxigênio e dezoito átomos de hidrogênio, cor-

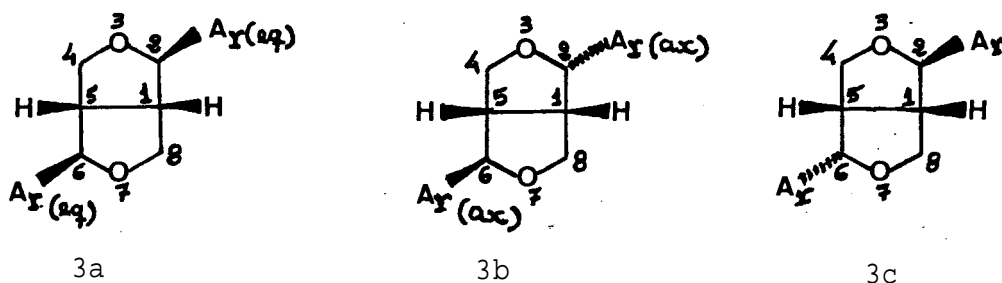
respondentes às metoxilas, obteve-se a fórmula  $C_{18}H_{12}O_2$  para o esqueleto básico da Ls-3W. A existência de dezoito átomos de carbono no esqueleto básico, possibilitou classificar a substância como um lignóide, constituída por duas unidades  $C_6C_3$ . Estas unidades foram confirmadas pelo espectro de massas através do pico em  $m/z$  208, correspondente a fragmento oriundo do íon molecular (Esquema 6). Neste mesmo Esquema, encontram-se relatados outros picos compatíveis com a estrutura da Ls-3W.

A análise dos espectros de r.m.n. de  $^1H$  [60 MHz (Fig. 21) e 100 MHz (Fig. 22)] revelou-se compatível com o esqueleto lignóide com dois anéis aromáticos. Esta dedução, baseou-se nos deslocamentos químicos e feições dos sinais correspondentes aos prótons desta substância (Tabela 13).

Com base nos dados descritos e na comparação com isômeros configuracionais de lignanas do tipo sesamina (Tabela 14) [148], tornou-se possível propor a constituição 3 para a substância Ls-3W.



As possibilidades estruturais 3a, 3b e 3c (Tabela 14), além dos enantiômeros correspondentes, podem ser formulados para a constituição 3, que podem ser distinguidos por r.m.n.  $^1\text{H}$  (Tabela 15) [148], sendo que a estrutura da Ls-3W corresponde a 3a (Yangambina), substância já descrita na literatura [148]. Para definição da configuração absoluta da Ls-3W torna-se necessário a obtenção da rotação óptica. Observação de rotação óptica positiva permitirá deduzir as configurações R para os átomos de carbono 1 e 5 [148]. Conseqüentemente, efeito levorotatório possibilitará atribuição S para estes átomos de carbono.



$A\gamma = (3,4,5\text{-trimetoxifenil})$

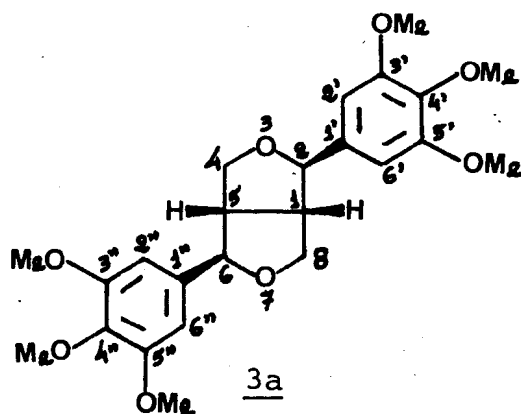
Os espectros de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) totalmente desacoplado (Fig. 18) e com acoplamento residual (Fig. 19) da substância Ls-3W confirmaram esta dedução (Tabela 12). Quando o grupo 3,4,5-trimetoxifenil ocupa posição equatorial os átomos de carbono 1' e 1" absorvem em torno de 136,6 ppm. O deslocamento químico em torno de 134,1 ppm para estes carbonos são observado quando o grupo 3,4,5-trimetoxifenil ocupa posição axial [149].

Tabela 14- Configuração absoluta de lignanas do tipo sesamina (rotações ópticas em CHCl<sub>3</sub>, 20°C, c= 0,4-0,5) [148].

Nomes triviais	Nomes alternativos	Configuração absoluta C-1,C-5,C-2,C-6	Substituintes C-2/C-6	Configuração relativa C-2/C-6	PF/°C	[α] <sub>D</sub> /O
Yangambina	lirioresinol B-dimetil-éter	R,R,S,S	Ar/Ar	eq/eq	120-122	+48
Epiangambina	lirioresinol A-dimetil-éter	R,R,R,S	Ar/Ar	Ax/Ax	118-120	+120
diangambina	lirioresinol C-dimetil-éter	R,R,R,R	Ar/Ar	Ax/Ax	158-159	+287

(Ar = 3',4',5'-trimetoxifenil/3'',4'',5''-trimetoxifenil)

Assim, a Ls-3W foi classificada como lignana tetrahidrofurofurânica, possuindo a estrutura (1S, 5S, 2R, 6R)-2,6-di(3,4,5-trimetoxifenil)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]octano. Esta configuração é relativa, tornando-se necessária a medida da rotação óptica para definir a configuração absoluta [148].



1S, 5S, 2R, 6R

Tabela 12 - Dados espectrais de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  da substância Ls-3W, registrados (25,2 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

Protonação Carbonos	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{H}-\text{C}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \end{array}$	feição
C-1' C-1''				136,63	s
C-1 C-5			54,34		d
C-2 C-6			85,83		d
C-4 C-8		71,89			t
C-2' C-2'' C-6' C-6''			102,73		d
C-4' C-4''				137,34	s
C-3' C-3'' C-5' C-5''				153,22	s
$\text{H}_3\text{CO}-4'$ $\text{H}_3\text{CO}-4''$	60,73				q
$\text{H}_3\text{CO}-3'$ $\text{H}_3\text{CO}-3''$ $\text{H}_3\text{CO}-5'$ $\text{H}_3\text{CO}-5''$	56,09				q
Total	$(\text{H}_3\text{CO}-)_6$	$(\text{H}_2\overset{ }{\text{C}}-\text{O})_2$	$\begin{array}{c}   \\ (\text{H}-\text{C}=\text{O})_4 \\ (\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{O})_2 \\ (\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-\text{O})_2 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ (-\text{C}=\text{O})_8 \\   \end{array}$	



Tabela 13 - Dados espectrais de r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) e de massa da substância Ls-3W. O espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (100 MHz) foi registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

Prótons	r.m.n. $^1\text{H}$			E.M.		
	$\delta$	feição	$[\text{H}]^a$	J(Hz)	m/z	(%)
H-2/H-6	4,74	d	2	4	446	100 $\text{M}^+$
					431	2,5
					415	5,5
					265	5,5
					250	9,0
H-1/H-5	3,12	m	2	-	249	10,0
					235	12,0
					224	23,5
H-4/H-8	3,80-4,14	b	2	-	223	11,5
					219	10,0
					208	15,0
H-2'	4,30	dd	2	9,0e7,0	207	62,5
					197	26,0
H-2''	6,68	s	4	-	196	26,5
H-6'					195	58,0
H-6''	3,84	s	6	-	194	16,5
$\text{H}_3\text{CO}-4'$					181	84,0
$\text{H}_3\text{CO}-4''$	3,88	s	12	-	168	17,0
$\text{H}_3\text{CO}-3'$					167	7,5
$\text{H}_3\text{CO}-3''$					165	9,5
$\text{H}_3\text{CO}-5'$	3,88	s	12	-	153	12,0
$\text{H}_3\text{CO}-5''$					151	8,0
					135	3,0

<sup>a</sup>Número de hidrogênios; <sup>b</sup>Parcialmente superposto com o sinal de metoxilas.

Tabela 15 - Dados espectrais de r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) da substância Ls-3W registrados a 100 MHz ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) comparados com os modelos Yangambina (3a), epiangambina (3b) e diangambina (3c) [148]

Prótons	Ls-3W				Yangambina (3a)				epiangambina (3b)				diangambina (3c)			
	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)
H-2/H-6	4,74	d	2	4	4,76	d	2	4	4,46	d	1	7,0	4,93	d	2	4,5
H-1/H-5	3,12	m	2	-	3,12	m	2	-	4,87	d	1	5,5	3,22	m	2	-
									2,94	m	1	-				
H-4/H-8	3,80-4,14	b	2	-	3,95	dd	2	9,5 e 3,5	3,37	m	1	-	3,61	dd	2	9,5 e 8,5
	4,30	dd	2	9,0 e 7,0	4,32	dd	2	9,0 e 7,0	3,90	m	2	-	3,76	dd	2	9,5 e 2,5
H-2'	6,68	s	4	-	6,58	s	4	-	3,88	s	3	-	3,87	s	6	-
H-2''																
H-6'																
H-6''																
H <sub>3</sub> CO-4'	3,84	s	6	-	3,85	s	6	-	3,90	s	3	-				
H <sub>3</sub> CO-4''																
H <sub>3</sub> CO-3'	3,88	s	12	-	3,89	s	12	-	3,92	s	12	-	3,90	s	12	-
H <sub>3</sub> CO-3''																
H <sub>3</sub> CO-5'																
H <sub>3</sub> CO-5''																

<sup>a</sup>Número de hidrogênios; <sup>b</sup>Parcialmente superposto com o sinal de metoxilas.

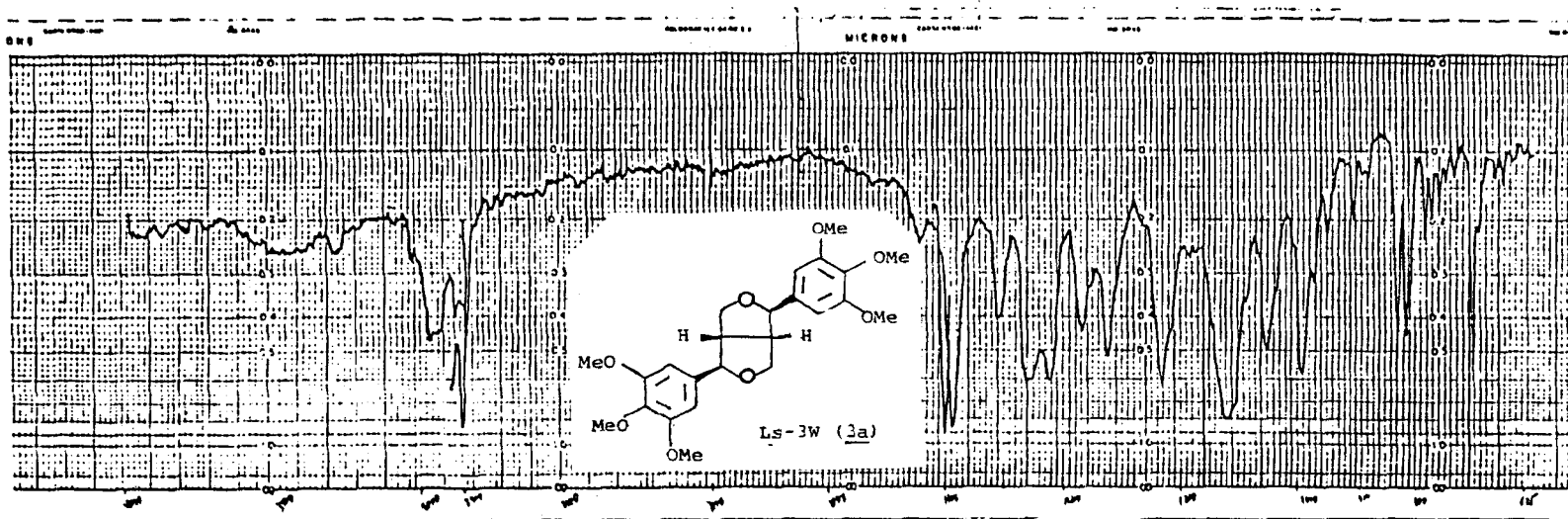


Figura 17 - Espectro i.v. da Ls-3W (3a) em pastilha de KBr.

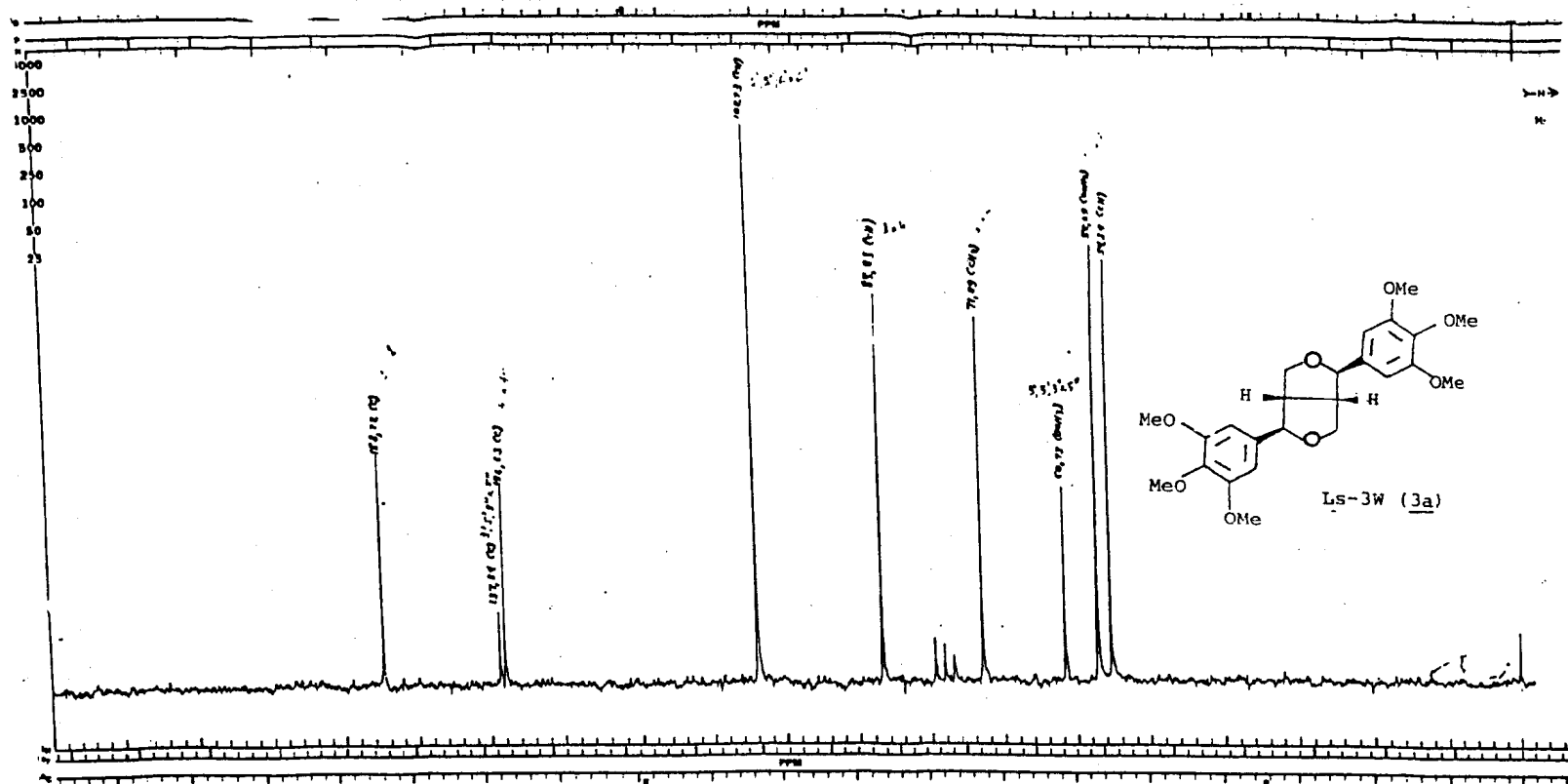


Figura 18 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), totalmente desacoplado, da Ls-3W, (3a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

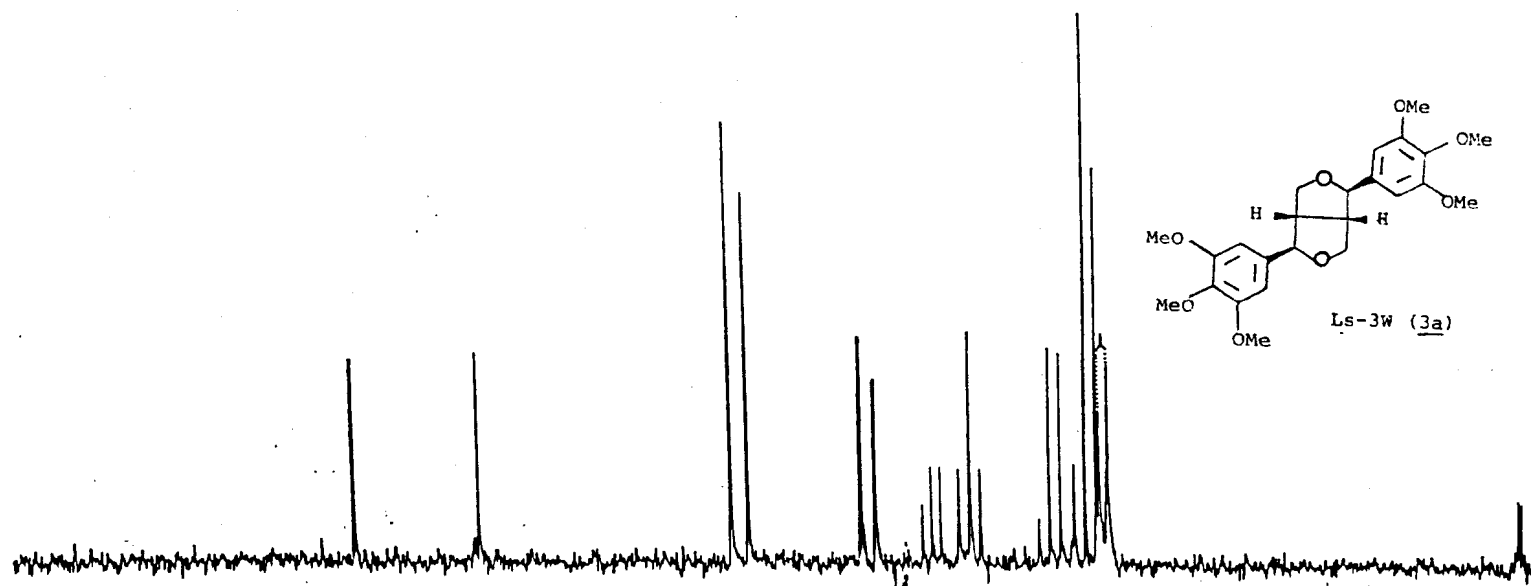


Figura 19 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Ls-3W (3a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

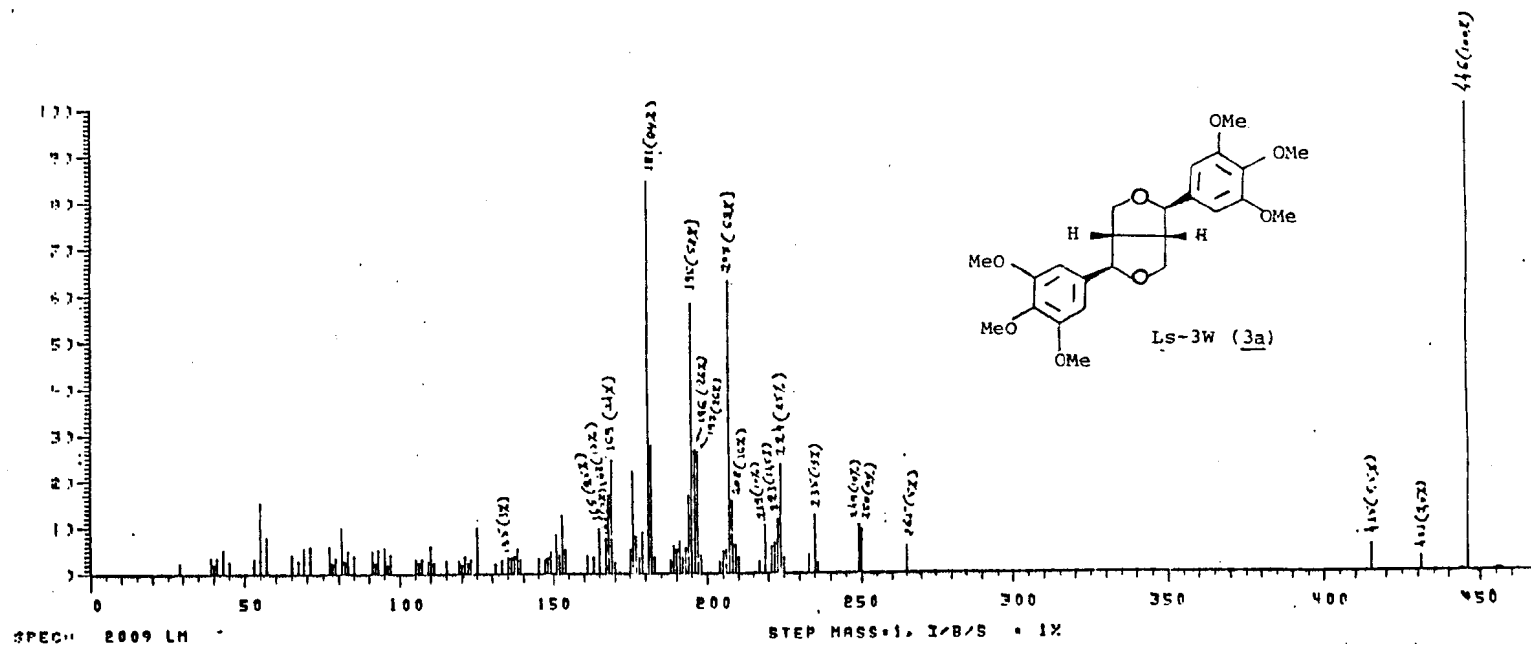


Figura 20 - Espectro de massas da Ls-3W (3a).

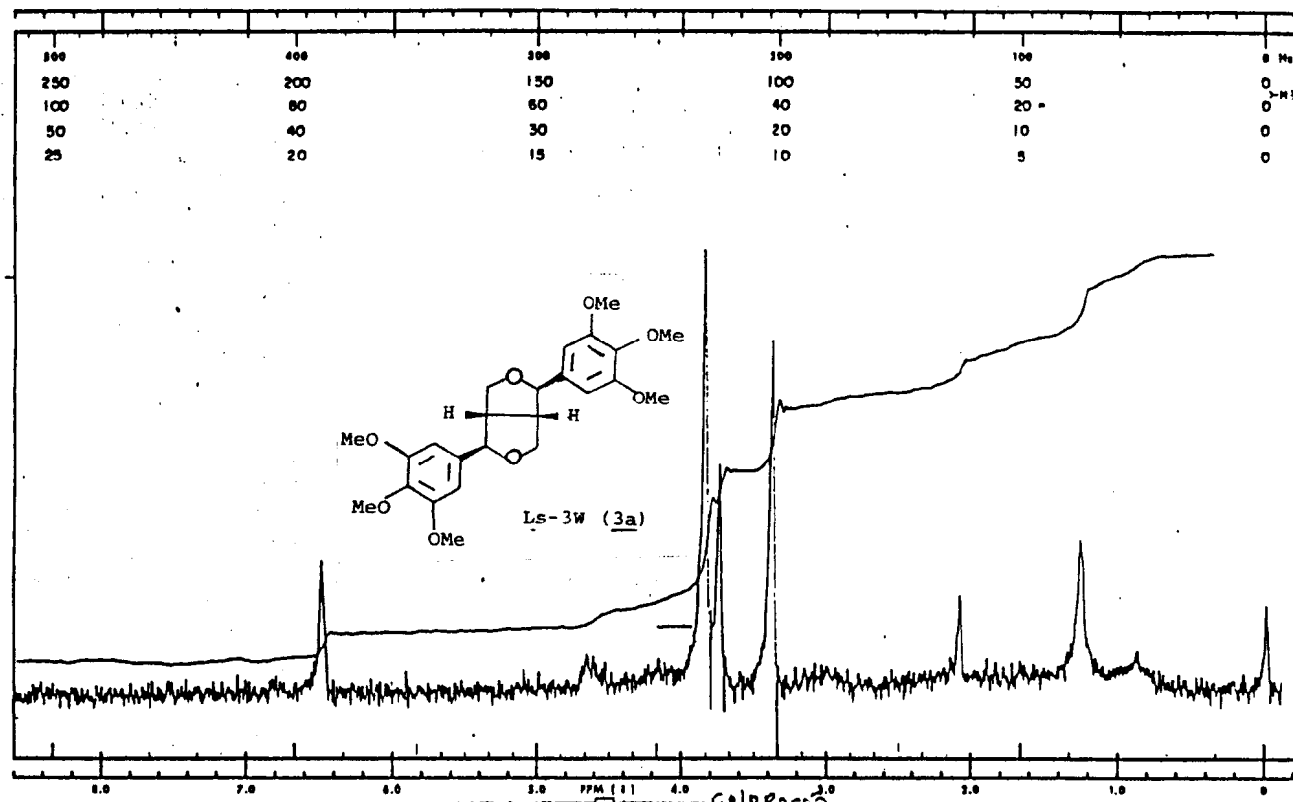


Figura 21 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (60 MHz) da Ls-3W, (3a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

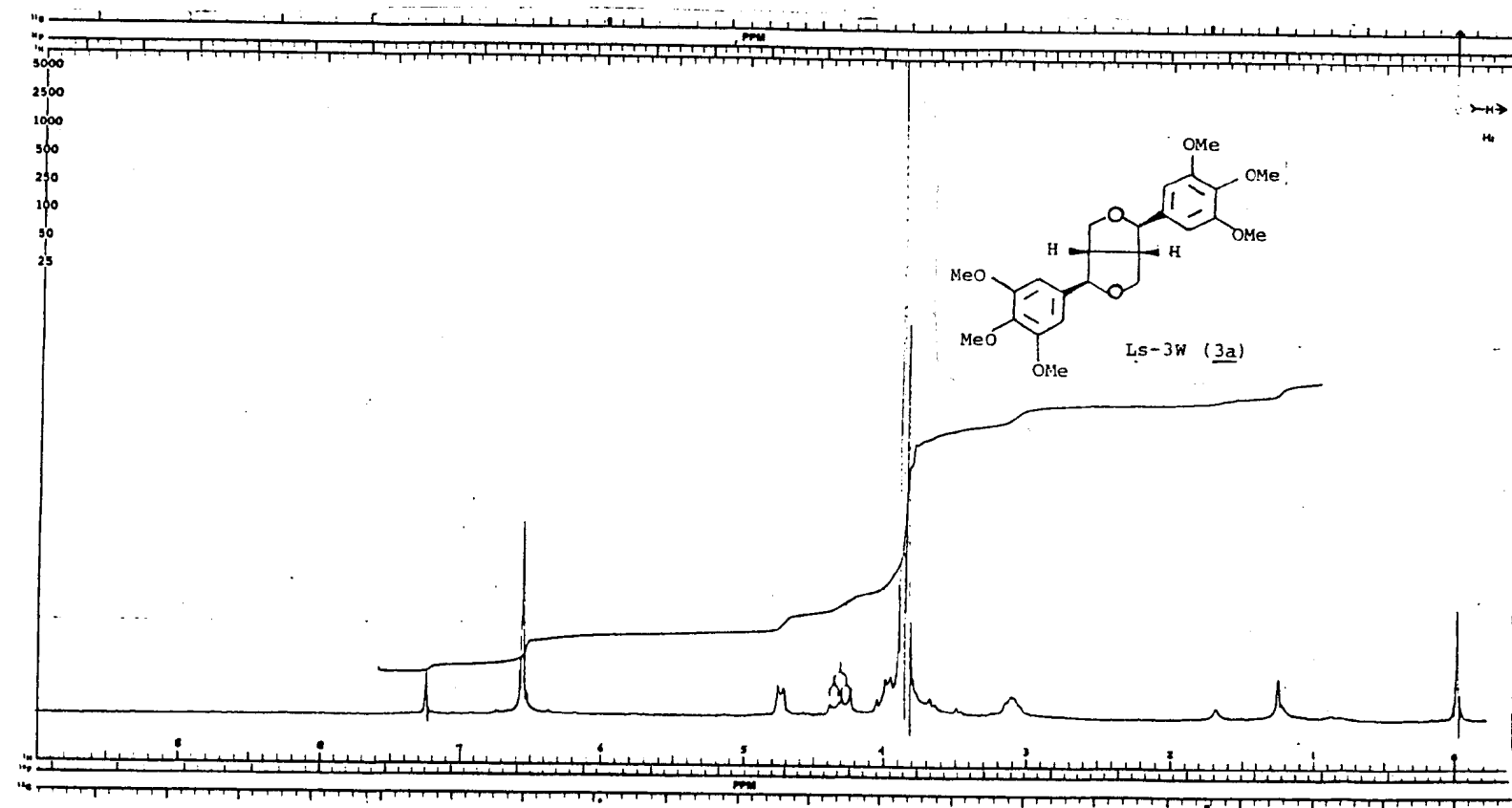
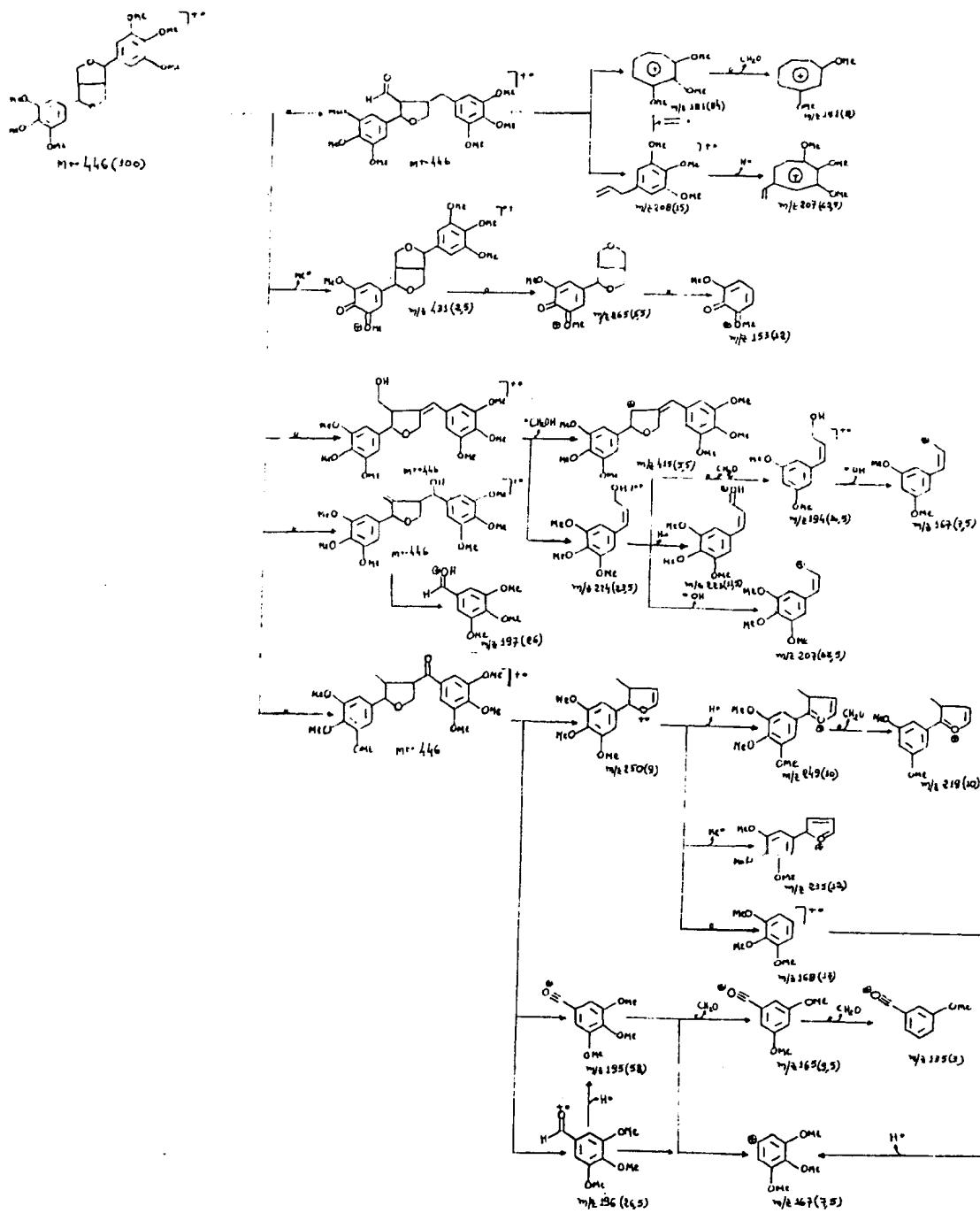


Figura 22 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Ls-3W. (3a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.



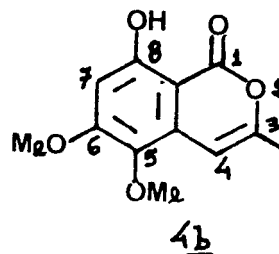
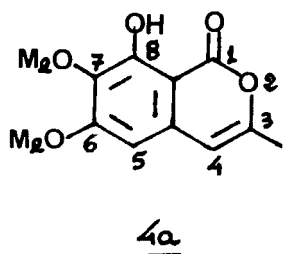
Esquema 6 : Interpretação do espectro de massas da substância Ls-3W (3a)



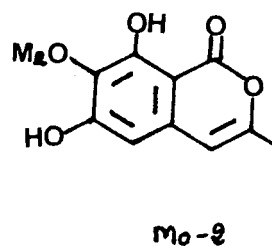
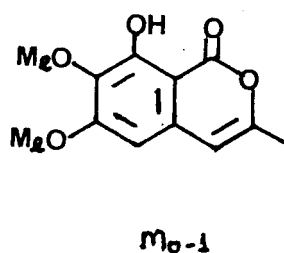
#### II-4 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE Ls-4W

A análise da curva de integração do espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Fig. 23, Tabela 16) desta substância, indicou a presença de 12 prótons, dos quais seis foram atribuídos a dois grupos metoxila caracterizados pelos singletos em 3,94 e 3,97  $\delta$ . O aparecimento de um singlete em 11,06  $\delta$  caracterizou o próton do grupo hidroxila fenólica em ponte de hidrogênio intramolecular. Os singletos largos em 6,20 (1H) e 2,28  $\delta$  (3H) foram correlacionados com um próton e um grupo metila, ambos ligados diretamente a átomos de carbono de dupla ligação. O singlete em 6,34  $\delta$ , correspondente a um próton aromático, revelou que a substância contém um anel pentasubstituído.

O espectro de massas (Fig. 24, Tabela 16, Esquema 7) forneceu um pico em  $m/z$  236 (96,5%) correspondente ao íon molecular, compatível com a fórmula  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Esta fórmula permitiu calcular sete insuficiências. Estes dados em conjunto permitiram postular as estruturas 4a e 4b para esta substância em estudo.



Estes dados, o cálculo de deslocamento químico para próton aromático ( $\delta \text{ } \phi\text{H-5} = 6,67$  e  $\delta \text{ } \phi\text{H-7} = 6,57$ ) e análise comparativa dos dados espectrais de r.m.n. de  $^1\text{H}$  com os modelos Mo-1 e Mo-2 descritos na literatura [150] apontaram para a estrutura 4a como a mais provável a Ls-4W (Tabela 17).



A estrutura 4a corresponde a da 8-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metil-isocumarina (MO-1), já descrita na literatura [150] como produto do metabolismo de fungos. Por isto, torna-se possível admitir que o material utilizado neste estudo foi infestado por fungos.

Os principais caminhos de fragmentação da estrutura 4a encontram-se descritos no Esquema.

Tabela 16 - Dados de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) e de massas de Ls-4w.

Prótons	r.m.n. $^1\text{H}$		E.M.	
	$\delta$	feição	m/z	(%)
$\text{H}_3\text{C-3}$	2,28	s	236	96,5
H-4	6,20	s	235	4,0
H-5	6,34	s	221	100,0
$\text{H}_3\text{CO-6}$	3,97	s	207	11,5
$\text{H}_3\text{CO-7}$	3,94	s	206	1,0
$\text{HO-8}$	11,06	s	205	1,5
			193	48,0
			178	0,5
			177	2,0
			175	2,0
			165	4,0
			150	12,0
			147	1,5

Tabela 17 - Comparação dos deslocamentos químicos dos hidrogênios da Ls-4W e modelos descritos na literatura [150]

H	Ls-4W		Mo-1		Mo-2	
	$\delta$	feição	$\delta$	feição	$\delta$	feição
CH <sub>3</sub> -3	2,28	s	2,28	s	2,23	s
H -4	6,20	s	6,20	s	6,47	sl
H -5	6,34	s	6,36	s	6,47	sl
CH <sub>3</sub> O-6	3,97	s	3,98	s	-	-
CH <sub>3</sub> O-7	3,94	s	3,93	s	3,81	s
H -8	11,06	s	11,12	s	11,10	s

s = singlete sl= singlete largo.

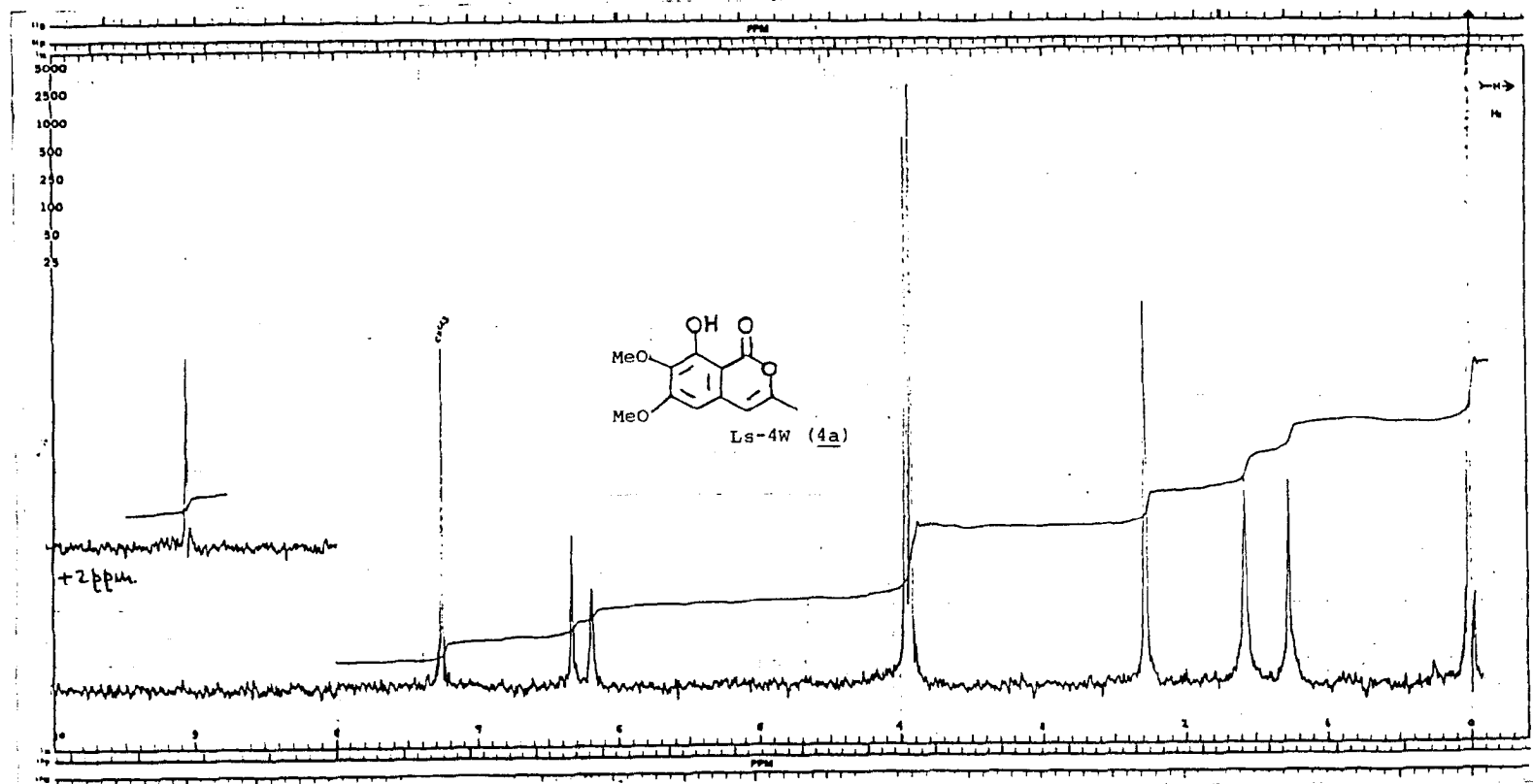


Figura 23 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Ls-4W (4a), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

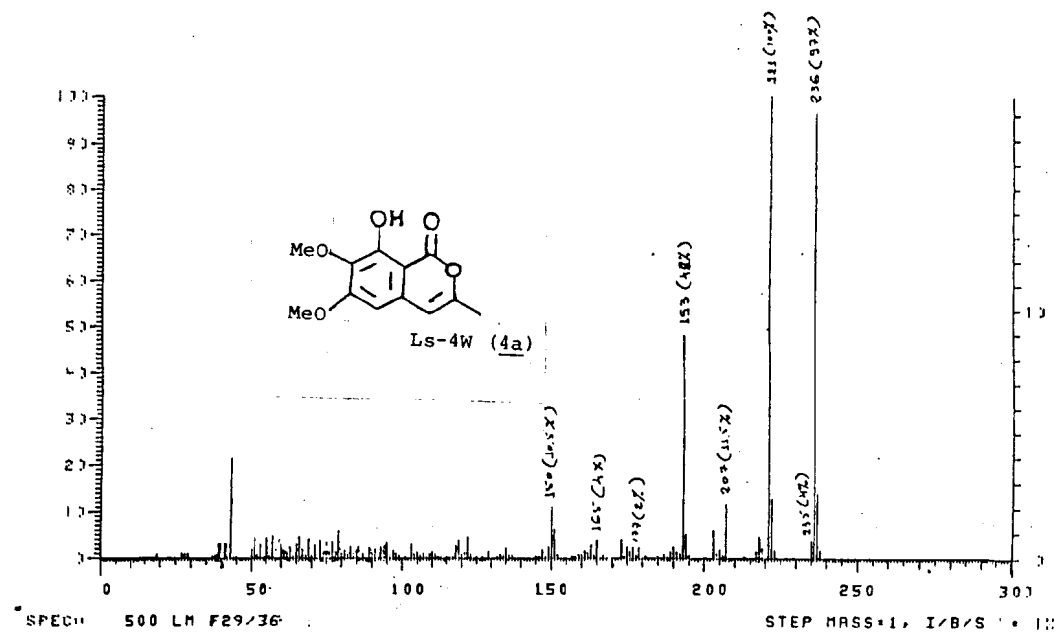
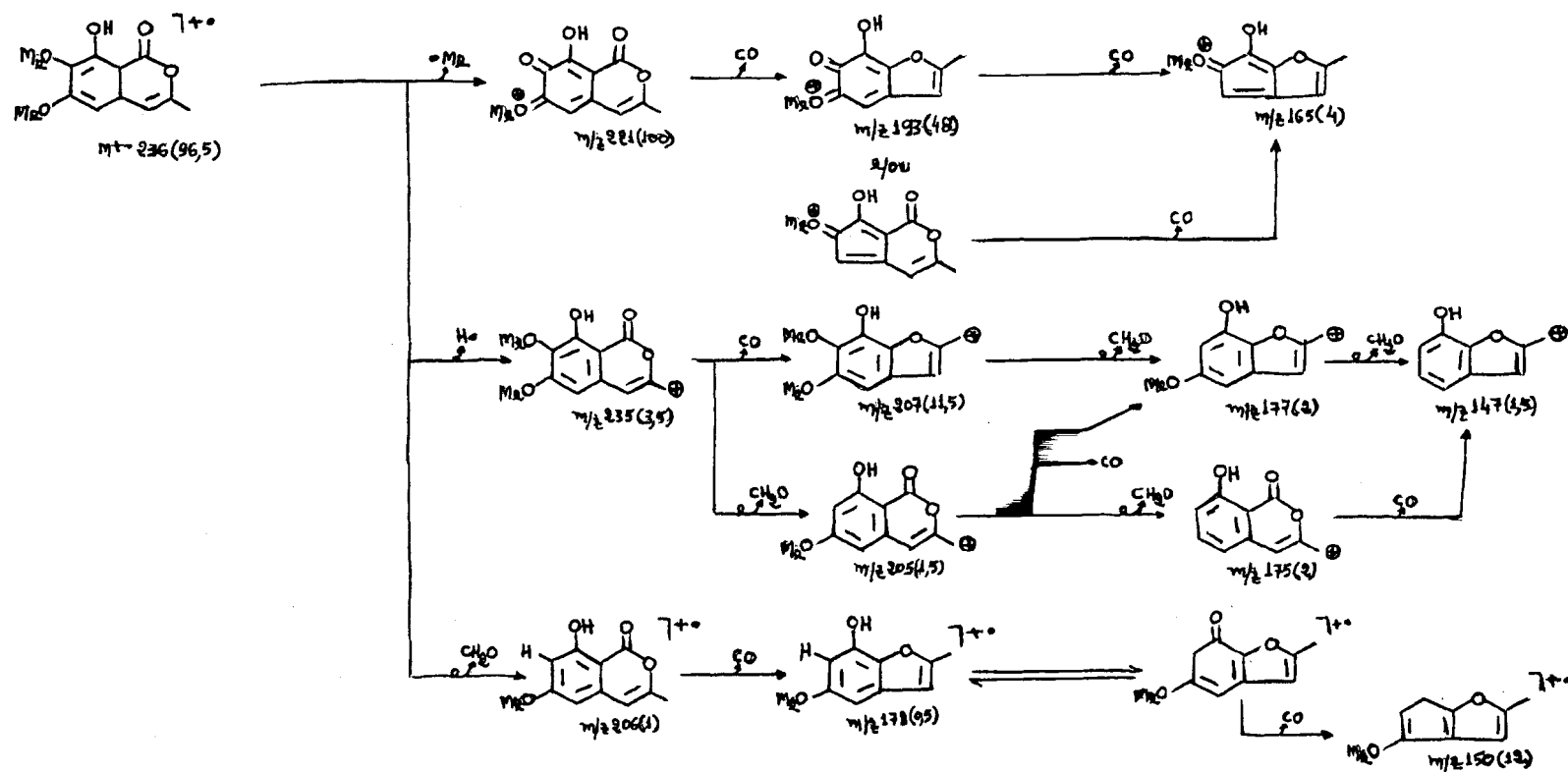


Figura 24 - Espectro de massas da Ls-4W (4a).

Esquema 7 : Interpretação do espectro de massas da substância  
Ls-4w (4a)





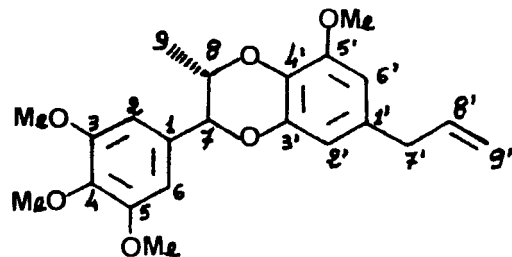
III - Determinação estrutural dos constituintes  
químicos de Ocotea costulatum

### III-1. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE Oc-1W

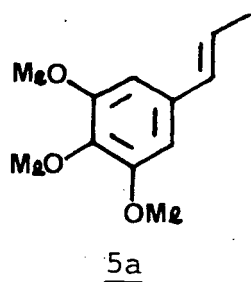
A análise do espectro de r.m.n. de  $^1\text{H}$  desta substância (Fig. 25) revelou-se compatível com esqueleto neolignânico benzodioxânico, com a curva de integração sugerindo a presença de vinte e seis prótons (Tabela 18).

O espectro de massas (Fig. 26, Esquema 8) mostrou pico molecular em  $m/z$  386, compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , e picos de fragmentos em  $m/z$  208 (100%) e 191 (15%) que se coaduna com este tipo de substância (Esquema 8).

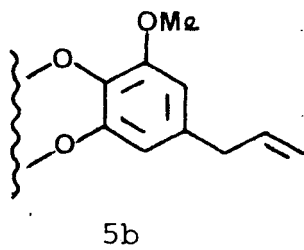
A estrutura parcial 5, que corresponde biogeneticamente a uma unidade  $\text{C}_6\text{C}_3$  [132], foi deduzida com base nos seguintes dados.



- a) o grupo metila  $\text{CH}_3-9$  é representado por um dubleto ( $J = 7,0$  Hz) em  $1,27 \delta$ . Este deslocamento químico sugeriu configuração trans para os grupos metila e arila, já que na configuração cis deve absolver em campo mais alto [132];
- b) a presença de um multiplete entre  $4,02-4,25 \delta$  foi atribuído ao próton em CH-8 interagindo com os prótons do grupo  $\text{CH}_3-9$  e do carbono 7 (CH-7);
- c) um dubleto em  $4,56 \delta$  foi correlacionado com próton do CH-7, interagindo com o próton do CH-8. O valor de  $J=8,0$  Hz revelou-se de acordo com interação do tipo axial-axial dos H-7 e H-8;
- d) o singlete em  $6,58 \delta$  foi atribuído aos dois prótons aromáticos dos carbonos 2 e 6;
- e) os singletos em  $3,88$  e  $3,90 \delta$  foram atribuídos aos três grupos metoxila  $\text{CH}_3\text{O}-4$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-3$  e  $\text{CH}_3\text{O}-5$ ;
- f) o pico observado em  $m/z$  208 no espéctro de massas pode ser justificado pelo fragmento 5a, formado através de reação do tipo Retro Diels Alder.



A presença da estrutura parcial 5b, que também corresponde biogeneticamente a uma unidade  $C_6C_3$  foi deduzida com base nos seguintes argumentos:



a) as absorções em 3,30  $\delta$  (d,  $CH_2-7'$ ), 5,00-5,22  $\delta$  (m,  $CH_2-9$ ), 6,24-5,76  $\delta$  (m,  $CH-8'$ ) foram atribuídas aos prótons do

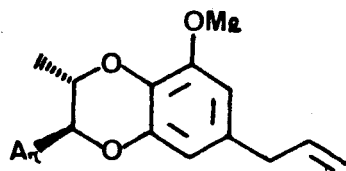
grupamento alila;

b) os dubletos em 6,36  $\delta$  ( $J = 2,0$  Hz) e 6,48  $\delta$  ( $J = 2,0$  Hz)

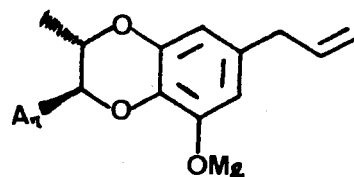
foram correlacionados com prótons aromáticos em  $CH-2'$  e  $CH-6'$ , que mantém entre si relação meta ( $J = 2,0$  Hz);

c) o singlete em 3,91  $\delta$  foi correlacionado aos três prótons do grupo metoxila.

Com base nas estruturas parciais 5a e 5b, que estão em acordo com a previsão biogenética [132], foi possível postular alternativas estruturais 5c e 5d para a substância Oc-1W.



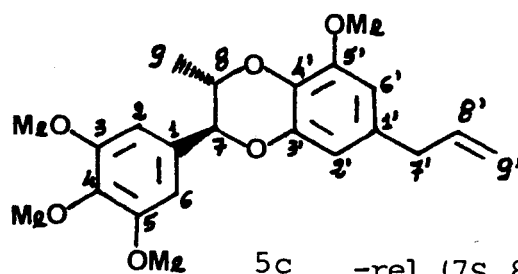
5c



5d

Ar=3,4,5 trimetoxifenil  
(Tp)

A alternativa 5c corresponde a estrutura da eusiderina A, substância já descrita na literatura [132]. Os dados espectrais e comparação direta com amostra autêntica, envolvendo cromatografia de camada delgada de sílica (C.C.D.), utilizando vários sistemas de solventes, e ponto de fusão (p.f.), permitiram identificar a substância Oc-1W com a eusiderina A (5c).

5c

-rel (7S, 8S)- $\Delta^{8'}$ -5'-metoxi-3,4,5-trimetoxi-7,0,3', 8.0.4'-lignana:

Tabela 18 - Dados espectrométricos de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (100 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) e de massas da Oc-1W

Prótons	r.m.n. $^1\text{H}$				E.M.	
	$\delta$	feição	[H]	J(Hz)	m/z	%
H-2	6,58	s	2	-	386	45,0 ( $\text{M}^{+}$ )
H-6					371	
H-7	4,56	d	1	8,0	355	2,0
H-8	4,02 - 4,25	m	1	-	343	5,0
$\text{H}_3\text{C-9}$	1,27	d	3	7,0	208	100,0
H-2'	6,36	d	1	2,0	195	3,0
H-6'	6,48	d	1	2,0	193	45,0
H-7'	3,30	d	2	7,0	191	15,0
H-8'	5,76 - 6,24	m	1	-	165	3,0
H-9'	5,00 - 5,22	m	2	-	135	2,5
$\text{H}_3\text{CO-4}$	3,88	s	3	-	105	2,5
$\text{H}_3\text{CO-3}$	3,90	s	6	-		
$\text{H}_3\text{CO-5}$						
$\text{H}_3\text{CO-5}'$	3,91	s	3	-		

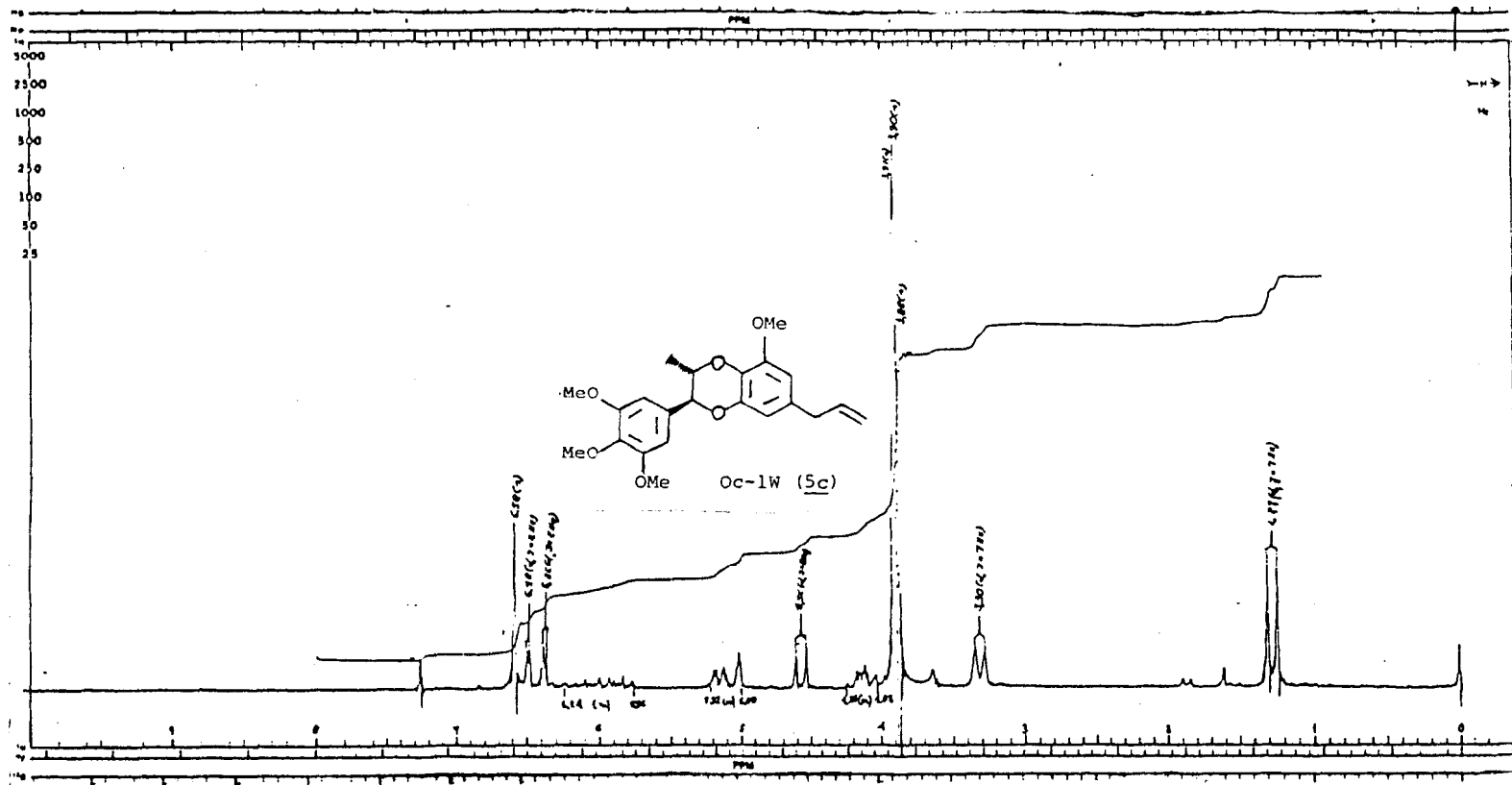


Figura 25 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Oc-1W (5c), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

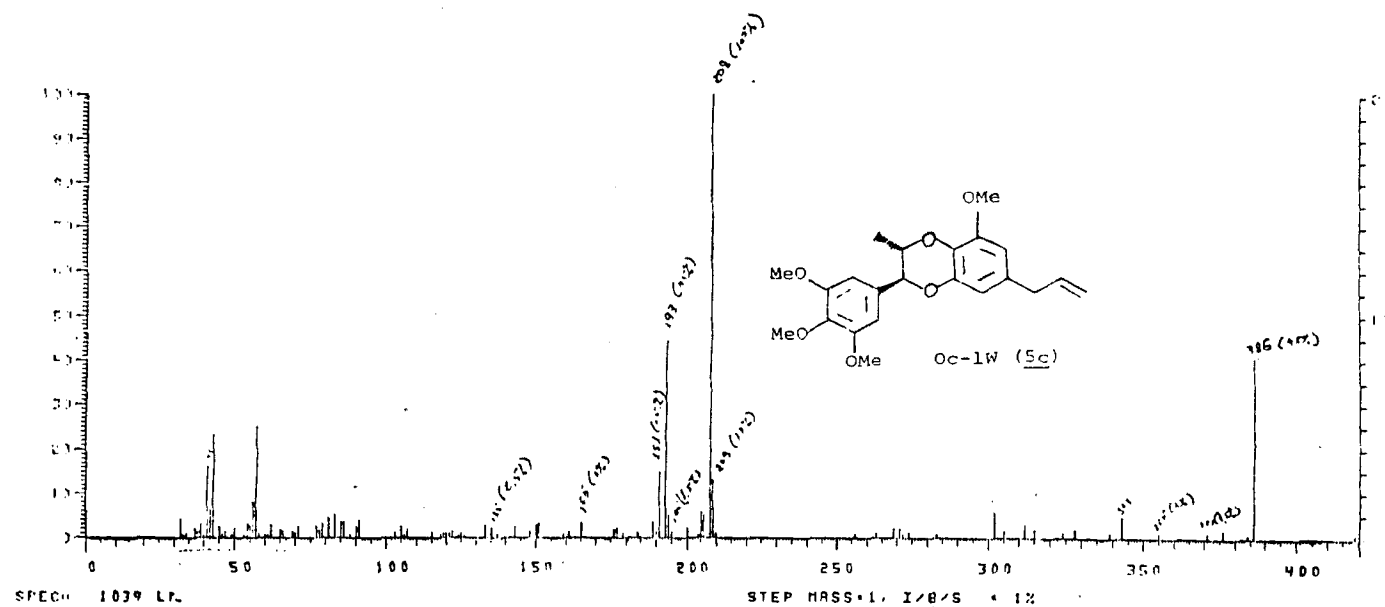
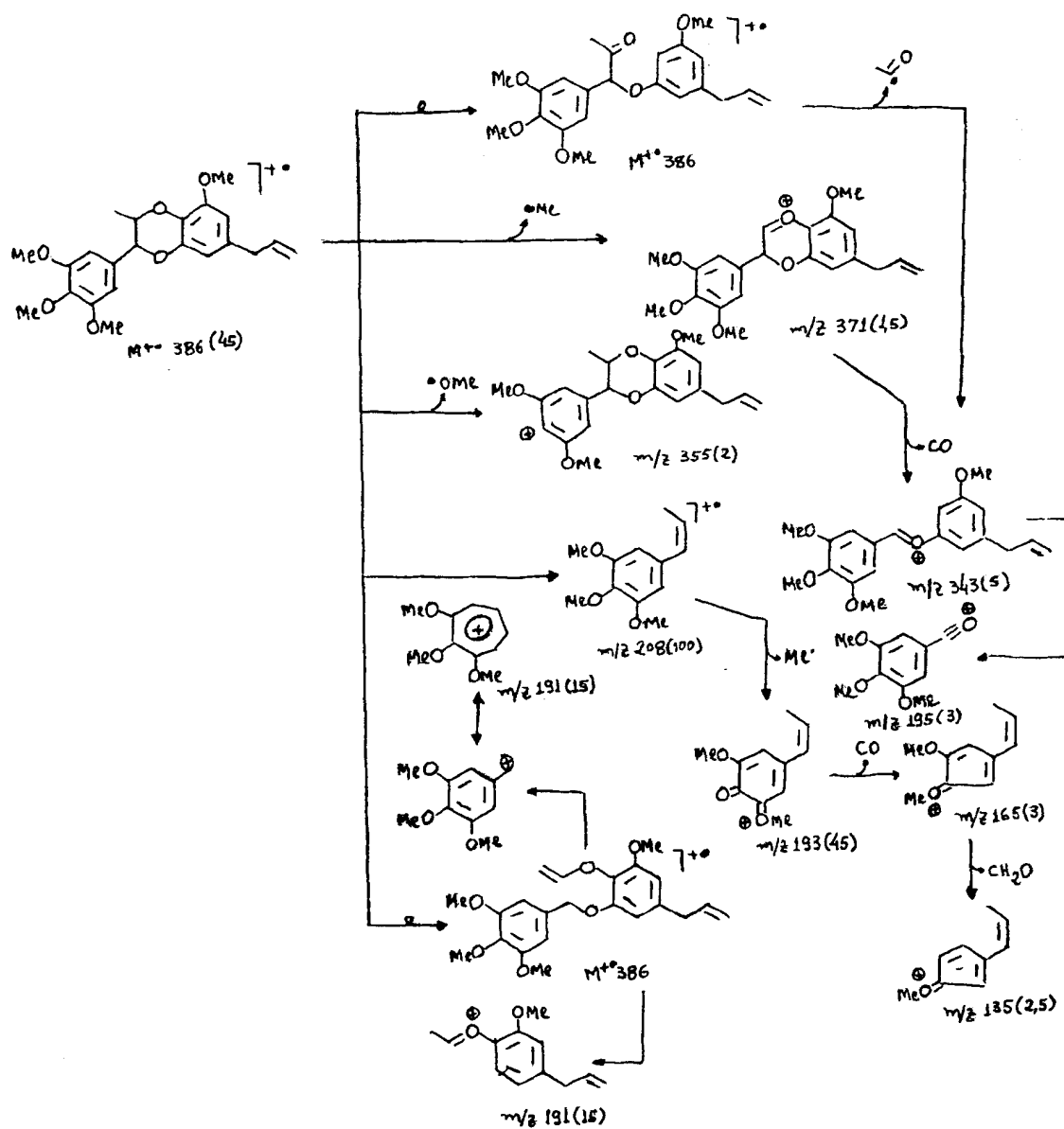


Figura 26 - Espectro de massas da Oc-1W (5c)



Esquema 8 : Interpretação do espectro de massas da substância Oc-1W (5c)



### III-2. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS Oc-2W e Oc-3W

As bandas de absorção mais informativas dos espectros i.v. destas duas substâncias (Figs. 27 e 28) permitiram sugerir a presença de grupos funcionais (Tabela 19), reconhecendo-se a existência de ligação dupla disubstituída em cis no hexanel somente na Oc-3W. A intensidade desta banda sugeriu ligação dupla polar, tipo enol éter.

As fórmulas  $C_{22}H_{28}O_7$  e  $C_{22}H_{26}O_7$  para as substâncias Oc-2W e Oc-3W, respectivamente, foram deduzidas a partir da análise dos íons moleculares ( $M^+$  404 e  $M^+$  402) observados nos espectros de massas (Figs. 29 e 30). Estas deduções receberam apoio na análise dos espectros de r.m.n. de  $^1H$  (Oc-2W: Figs. 31, 32 e 33; Oc-3W: Fig. 34; Tabela 21) e de r.m.n. de  $^{13}C$  (Oc-2W: Figs. 35 e 36; Oc-3W: Figs. 37 e 38; Tabela 23).

Estas fórmulas foram ampliadas para  $C_6$  (C=O) (CH) $_7$  (CH $_2$ ) $_3$  (CH $_3$ ) (OCH $_2$ O) (OCH $_3$ ) $_3$  (OH) e  $C_7$  (C=O) (CH) $_6$  (CH $_2$ ) $_2$  (CH $_3$ ) (OCH $_2$ O) (OCH $_3$ ) $_3$  (OH), Oc-2W e Oc-3W respectivamente, com base na análise comparativa dos espectros de r.m.n. de  $^{13}C$  totalmente desacoplado e com acoplamento residual (Figs. 35, 36 e 37, 38, Tabela

23) e nas absorções de grupos carbonila em pentanel e hidroxila (Tabela 19). Com fórmulações parciais  $C_4 (CH)_4 (OCH_2O) (OCH_3) CH_3$ , unidade aromática presente nas duas substâncias,  $C_2 (C=O) (CH)_3 (CH_2)_3 (OCH_3)_2 (OH)$  para a Oc-2W e  $C_3(C=O) (CH)_2 (CH_2)_2 (OCH_3)_2 (OH)$  para a Oc-3W. Estas unidades parciais se coadunam com esqueleto básico lignoidico formada por duas unidades  $C_6C_3$ , substâncias comumente encontradas em Lauraceae.

Análise adicional dos espectros de massas (Figs. 29 e 30), e de r.m.n. de  $^1H$  (Figs. 31 a 34), de r.m.n. de  $^{13}C$  (Figs. 35 a 38) e i.v. (Fig.27,  $\gamma_{C=O}$  1760; Fig. 28,  $\gamma_{C=O}$  1750  $cm^{-1}$ ) permitem, ainda, a classificação das duas substâncias como neolignananas biciclo |3,2,1| octânicas, através de comparação com dados descritos na literatura [134, 135]. A Tabela 20 mostra a estrutura e ocorrência de neolignananas biciclo |3,2,1| octânicas isoladas de Lauraceae.

De acordo com a Tabela 20, as neolignananas biciclo |3,2,1| octânicas naturais descritas até o momento podem ser classificadas em três tipos de esqueletos básicos estruturais (6, 7 e 8) podendo ter as posições C-3, C-4, C-5 e C-8 oxigenadas. O grau de oxigenação desses átomos de carbono pode variar de C-OR (R = H, Me, Ac) a C=O.

Tabela 19- Bandas de absorção registradas nos espectros i.v. das substâncias Oc-2W e Oc-3W

Oc-2W ( $\text{cm}^{-1}$ )	Oc-3W ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais
3440	3360	$\gamma$ - OH
1760	1750	$\gamma$ C=O em pentanel
	1650	}
	725	
	695	
1630	1635	}
990	990	
910	910	
1610	1620	}
1510	1505	
1495		
1225	1205	}
1125	1120	
1080	1085	
1025	1050	$\gamma$ C-O

Tabela 20- Estrutura e ocorrência de neclignanas biciclo [3,2,1] octânicas isoladas de Lauraceae.

Estrutura		Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Gênero	Ref.
	a	MP	OMe		OMe	OH	<u>Aniba</u>	134
	b	MP	H		H	=O	<u>Aniba</u>	134
	c	MP	OMe		H	=O	<u>Aniba</u>	134
	d	Pi	OMe		OMe	OH	<u>Licaria</u>	134
	a	MP	H			OMe	<u>Aniba</u>	134
	b	MP	OMe			OMe	<u>Aniba</u>	134
	c	MP	H			OH	<u>Aniba</u>	134
	d	MP	OMe			OH	<u>Aniba</u>	134
	e	Pi	H			OH	<u>Aniba</u>	134
	f	Pi	H			OMe	<u>Aniba</u>	134
	g	Pi	H			OMe	<u>Aniba</u>	134
	h	Pi	OMe			OH	<u>Licaria</u>	134
	a	MP	OMe			OAc	<u>Ocotea</u>	134
	b	Pi	OMe			OAc	<u>Ocotea</u>	134
	a	Gu	H		OMe		<u>Aniba</u>	134
	a	Pi	OMe	OAc	Me		<u>Licaria</u>	136
	a	MP	H	H	H		<u>Aniba</u>	134
	b	MP	OMe	H	H		<u>Aniba</u>	134
	c	Pi	H	H	Me		<u>Aniba</u>	134
	d	Pi	OMe	H	Me		<u>Aniba</u>	134
	e	Pi	OMe	Ac	H		<u>Aniba</u>	134
	f	Pi	OMe	Ac	Me		<u>Aniba</u>	134
	a	MP	OMe		OMe	OAc	<u>Ocotea</u>	134
	b	TP	OMe		OMe	OAc	<u>Ocotea</u>	134
	c	Pi	OMe		OMe	OAc	<u>Ocotea</u>	134
	a	MP	OH	OMe			<u>Licaria</u>	134
	b	TP	=O	H		OH	<u>Nectandra</u>	134

Nota: MP: O-Metil-O,O-metilpirogalila (3,4-metilenodioxo-5-metoxifenila)

TP: Tri-O-metilpirogalila (3,4,5 - trimetoxifenila)

Pi: Piperonila (3,4-metilenodioxifenila)

Gu: Guaiacila (4-hidroxi-3-metoxifenila)

Tabela 21 - Dados r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W e Oc-3W em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) e TMS como referência interna

(s=singlete, sl=singlete largo, d=dublete, dd=duplo dublete, dq= duplo quarteto e m= multipleto).

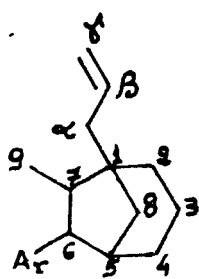
Prótons	Oc-2W				Oc-3W			
	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J (Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J (Hz)
H-2'	6,26	d	1	2,0	6,32	d	1	2,0
H-6'	6,36	d	1	2,0	6,36	d	1	2,0
O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -3'4'	5,94	s	2	-	5,94	s	2	-
H- $\beta$	5,68-6,14	m	1	-	5,70-6,16	m	1	-
H- $\gamma$	5,01	dd	1	2,0 e 16,0	4,94-5,20	m	2	-
H- $\gamma$	5,04	dd	1	2,0 e 10,0				
H-4	4,54	sl	1	-	4,68	sl	1	-
CH <sub>3</sub> O-5'	3,90	s	3	-	3,90	s	3	-
H-3	3,26-3,68	m	1	-	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> O-3	3,48	s	3	-	3,66	s	3	-
CH <sub>3</sub> O-5	2,90	s	3	-	2,92	s	3	-
H-6	3,32	d	1	8,5	2,52	d	1	8,5
H-7	1,80-2,46	m	1	-	2,02	dq	1	8,5 e 7,0
2H - $\alpha$	1,80-2,46	m	2	-	2,20-2,50	m	2	-
OH-4	-	-	-	-	2,70	d	1	3,0
H-2	1,80-2,46	m	2	-	4,54	d	1	2,0
CH <sub>3</sub> -9	1,11	d	3	7,0	0,97	d	3	6,5

<sup>a</sup>Número de átomos de hidrogênio

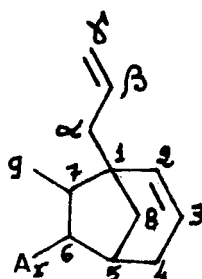
Tabela 22- Dados de r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W, Oc-2WAc, Oc-3W e Oc-3WAc, registrados a 100 MHz em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna. (s=singlete, sl=singlete largo, d=dublete, dd=duplo dublete, dq=duplo quarteto e m=multiplete).

Prótons	Oc-2W				Oc-2WAc				Oc-3W				Oc-3WAc			
	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)	$\delta$	feição	[H] <sup>a</sup>	J(Hz)
H-2'	6,26	d	1	2,0	6,24	d	1	2,0	6,32	d	1	2,0	6,32	d	1	2,0
H-6'	6,36	d	1	2,0	6,30	d	1	2,0	6,36	d	1	2,0	6,35	d	1	2,0
$\text{O}_2\text{CH}_2$ -3',4'	5,94	s	2	-	5,94	s	2	-	5,94	s	2	-	5,94	s	2	-
H- $\beta$	5,68-6,14	m	1	-	5,70-6,12	m	1	-	5,70-6,16	m	1	-	5,74-6,18	m	1	-
H- $\delta^1$	5,01	dd	1	2,0e16,0	5,00	dd	1	2,0e16,0	4,94-5,20	m	2	-	4,96-5,24	m	2	-
H- $\delta^2$	5,04	dd	1	2,0e10,0	5,04	dd	1	2,0e10,0								
H-4	4,54	sl	1	-	5,76	d	1	2,0	4,68	sl	1	-	6,08	d	1	2,0
$\text{CH}_3$ -5'	3,90	s	3	-	3,88	s	3	-	3,90	s	3	-	3,90	s	3	-
H-3	3,26-3,68	m	1	-	3,32-3,56	m	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CH}_3$ -O-3	3,48	s	3	-	3,53	s	3	-	3,66	s	3	-	3,62	s	3	-
$\text{CH}_3$ -O-5	2,90	s	3	-	2,80	s	3	-	2,92	s	3	-	2,78	s	3	-
H-6	3,32	d	1	8,5	3,40	d	1	8,5	2,52	d	1	8,5	2,56	d	1	8,5
H-7	1,80-2,46	m	1	-	1,76-2,54	m	1	-	2,02	dq	1	8,5e7,0	1,82-2,20	m	1	-
2H- $\alpha$	1,80-2,46	m	2	-	1,76-2,54	m	2	-	2,20-2,50	m	2	-	2,39	d	2	7,0
OH-4	-	-	-	-	-	-	-	-	2,70	d	1	3,0	-	-	-	-
$\text{OCOCH}_3$ -4	-	-	-	-	2,10	s	3	-	-	-	-	-	2,12	s	3	-
H-2	1,80-2,46	m	2	-	1,76-2,54	m	2	-	4,54	d	1	2,0	4,64	d	1	2,0
$\text{CH}_3$ -9	1,11	d	3	7,0	1,12	d	3	6,5	0,97	d	3	6,5	0,98	d	3	6,5

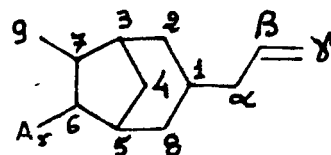
<sup>a</sup>Número de átomos de hidrogênio.



(6)



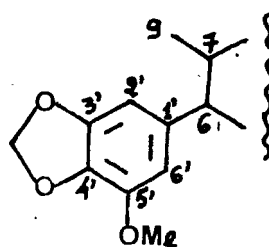
(7)



(8)

A distinção entre esses três tipos de esqueletos básicos estruturais, envolvendo dados espectrais, inclusive métodos de determinação das estereoquímicas relativa e absoluta, encontra-se descrita na literatura [131].

A unidade aromática  $C_6C_3$  (9) nas substâncias Oc-2W e Oc-3W foi deduzida através dos seguintes dados:



(9)

- Os dubletos observados em 1,11  $\delta$  ( $J = 7,0\text{Hz}$ ) e 0,97  $\delta$  ( $J = 6,5\text{ Hz}$ ) nos espectros de r.m.n. de  $^1\text{H}$  (Figs. 31 a 34, Tabela 21) das substâncias Oc-2W e Oc-3W, respectivamente, foram atribuídos aos prótons do grupo  $\text{CH}_3$ -9, vizinhos ao próton do CH-7. Esta atribuição foi confirmada por experiên-



- cia de dupla irradiação (Oc-2W: Figs. 32 e 33; Oc-3W: Fig. 34);
2. O sinal do átomo de carbono do grupo CH<sub>3</sub>-9 da Oc-2W aparece em 11,62  $\delta$  (q) e da Oc-3W em 12,30  $\delta$  (q) (Figs. 35a 38, Tabela 23);
  3. O duplo quarteto (dq) em torno de 2,02  $\delta$  ( $J = 8,5$  e  $7,0$  Hz) nos espectros de r.m.n. de <sup>1</sup>H, foi correlacionado com o próton do CH-7. Irradiação na frequência de absorção do próton do CH-6 da Oc-2W (Fig. 32) converteu o sinal do H-7 num quarteto ( $J = 7,0$  Hz). Irradiação na frequência de absorção dos prótons do grupo CH<sub>3</sub>-9 da Oc-2W (Fig. 32) modificou a feição do sinal de H-7 para dubleto. As mesmas modificações foram observadas nas experiências de dupla irradiação com a Oc-3W (Fig. 34), observando-se a conversão do duplo quarteto do H-7 num dubleto ( $J = 8,5$  Hz) por irradiação na frequência do CH<sub>3</sub>-9 e num quarteto quando irradiou-se na frequência do H-6. A constante de acoplamento ( $J = 8,5$  Hz) entre o H-6 e H-7 sugeriu estereoquímica trans para estes prótons [134];
  4. o átomo de carbono C-7 na Oc-2W absorve em 44,41  $\delta$  (d) e na Oc-3W em 48,67  $\delta$  (d) (Tabela 23);
  5. o dubleto em 3,32  $\delta$  ( $J = 8,5$  Hz) no espectro da Oc-2W foi atribuído ao H-6. Na Oc-3W este próton absorve em 2,52  $\delta$  (d,  $J = 8,5$  Hz). A interação deste próton com H-7 foi comprovada por experiência de dupla irradiação, descrita acima;
  6. o sinal do átomo de carbono 6 da Oc-2W aparece em 47,23  $\delta$  (d) e da Oc-3W em 52,70  $\delta$  (d);

Tabela 23 - Deslocamentos químicos em ppm ( $\delta$ ) dos carbonos tri-, di-, mono- e não hidrogenados das substâncias Oc-2W e Oc-3W, registrados a 25,7 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

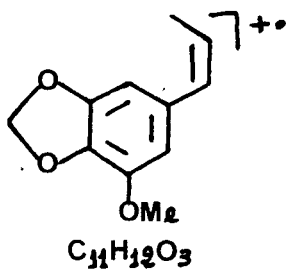
Hidrogenação Carbonos	Oc-2W				Oc-3W			
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C
C-1				50,99				49,01
C-2		36,02					100,19	
C-3			77,78					154,34
C-4			78,36				77,98	
C-5				85,50				83,09
C-6			47,23				52,70	
C-7			44,41				48,67	
C-8				a				a
H <sub>3</sub> C-9	11,62				12,30			
C- $\alpha$		37,49				35,21		
C- $\beta$			133,67				133,56	
C- $\gamma$		117,86				117,93		
C-1'				135,67				132,66
C-2'			103,01				103,34	
C-3'				148,52				148,59
C-4'				135,67				134,07
C-5'				143,03				143,04
C-6'			108,50				108,99	
H <sub>3</sub> C-3	57,11				55,61			
H <sub>3</sub> C-5	50,73				51,24			
H <sub>3</sub> C-5'	56,61				56,68			
H <sub>2</sub> C-3',4'		101,21				101,26		
Total	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> (C=O)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> (C=O)

<sup>a</sup>O  $\delta$ c-8 não foi registrado ( $\delta > 200$  ppm)

7. os sigletos observados em 3,90 e 5,94  $\delta$  nos espectros de r.m.n, de  $^1\text{H}$  das substâncias Oc-2W e Oc-3W indicaram a presença de grupos metoxila ( $\text{OCH}_3$ ) e metilenodioxi ( $\text{O}_2\text{CH}_2$ ) aromático;
8. os dubletos em 6,26 e 6,32  $\delta$ , 6,32 e 6,36  $\delta$ , com constantes de acoplamento de 2,0 Hz, foram correlacionados aos prótons aromáticos H-2' e H-6' nas duas substâncias, respectivamente. O valor de  $J = 2,0$  Hz sugeriu relação meta entre estes prótons [134];
9. os valores dos deslocamentos químicos observados nos espectros de r.m.n, de  $^{13}\text{C}$  dos átomos de carbono dos grupos metilenodioxi, metoxila, e do anel aromático estão descritos na Tabela 23.

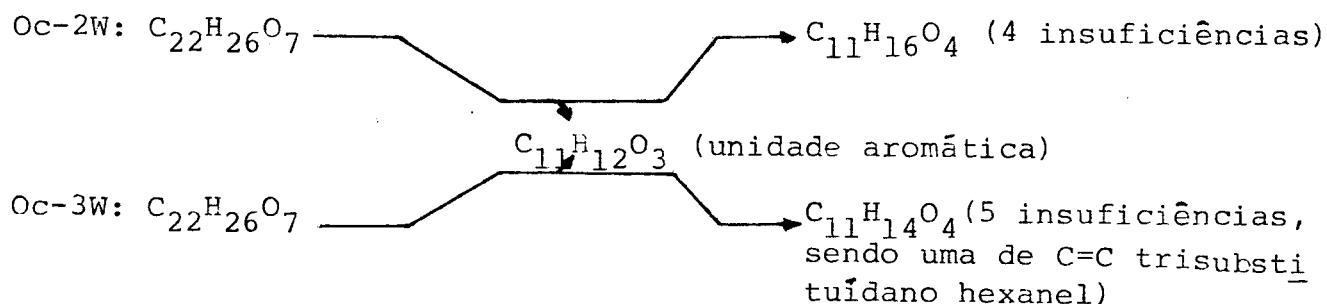
Estes dados e o pico de massa em  $m/z$  192 (Quadro 1) presente nos espectros de massas das substâncias Oc-2W (Fig. 29, Esquema 9) e Oc-3W (Fig. 30, Esquema 10) confirmaram a presença desta unidade

Quadro 1 - Dedução da presença da unidade aromática nas substâncias Oc-2W e Oc-3W por espectrometria de massa.

Substância	$M^+$	$m/z$	%	fragmento
Oc-2W $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$	404	192	36	 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$
Oc-3W $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$	402	192	20	

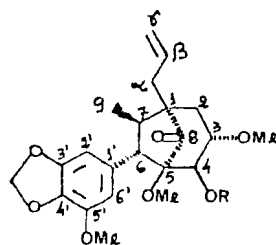
A localização do grupo metilenodioxi nos átomos de carbono 3' e 4' e da metoxila no carbono 5' decorreu da análise dos espectros de r.m.n. de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das duas substâncias Oc-2W e Oc-3W. Estes dados estão em acordo com aqueles de modelos descritos na literatura (Tabelas 24, 25, 26 e 27).

Tratando-se de produtos naturais com fórmulas moleculares definidas (Quadro 1), tornou-se possível deduzir que a outra unidade  $\text{C}_6\text{C}_3$  nestas neolignan biciclo 13,2,11 octânicas Oc-2W e Oc-3W não é aromática.



As formulações  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  e  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  para as unidades não aromáticas das substâncias Oc-2W e Oc-3W correspondem a  $\text{C}_2$  ( $\text{C}=\text{O}$ )  $(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_3$   $(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$  e  $\text{C}_3$  ( $\text{C}=\text{O}$ )  $(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_2$   $(\text{OCH}_3)_2$   $(\text{OH})$ , respectivamente. A análise dos dados de r.m.n., de  $^{13}\text{C}$  permitiu ainda classificar, além de dois átomos de carbono metoxílicos [Oc-2W: 57,11  $\delta$ (q), 50,73  $\delta$  (q); Oc-3W: 55,61  $\delta$ (q), 51,24  $\delta$  (q)], dois átomos de carbono monoprotonados na Oc-2W [77,78  $\delta$  (d), 78,36  $\delta$  (d)], um monoprotonado na Oc-3W [77,98  $\delta$  (d)] e um não protonado na

Tabela 24- Dados espectrais de r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-2W (14) e Oc-2WAc (16) comparados com os modelos 18 e 19 [135] registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna<sup>a</sup>. Os espectros da Oc-2W, Oc-2WAc e 18 foram registrados a 100 MHz e de 19 a 270 MHz.



18 R = H

19 R = Ac

Prótons	Oc-2W (14)			Oc-2WAc (16)			18			19		
	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)
H-2'	6,26	d	2,0	6,24	d	2,0	6,27	d	1,6	6,27	sl	-
H-6'	6,32	d	2,0	6,30	d	2,0	6,25	d	1,6	6,22	sl	-
O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -3',4'	5,94	s	-	5,94	s	-	5,91	s	-	5,91	s	-
H- $\beta$	5,68-6,14	m	-	5,70-6,12	m	-	5,62-6,00	m	-	5,77-5,91	m	-
H- $\gamma$	5,01	dd	2,0e16,0	5,00	dd	2,0e16,0	4,84-5,14	m	-	4,92-5,02	m	-
H- $\delta$	5,04	dd	2,0e10,0	5,04	dd	2,0e10,0						
H-4	4,54	sl	-	5,76	d	2,0	4,49	dl	2,0c/D <sub>2</sub> O	5,72	sl	-
CH <sub>3</sub> O-5'	3,90	s	-	3,88	s	-	3,84	s	-	3,84	s	-
H-3	3,26-3,68	m	-	3,32-3,56	m	-	3,50	dd	2,0 e 6,5	3,31	dl	6,5
CH <sub>3</sub> O-3	3,48	s	-	3,53	s	-	3,42	s	-	3,48	s	-
CH <sub>3</sub> O-5	2,90	s	-	2,80	s	-	2,82	s	-	2,75	s	-
H-6	3,32	d	8,5	3,40	d	8,5	3,29	d	8,0	3,35	d	8,0
H-7	1,80-2,46	m	-	1,76-2,54	m	-	1,64-1,96	m	-	1,85	dq	7,0 e 8,0
H- $\alpha$	1,80-2,46	m	-	1,76-2,54	m	-	2,30	dd	6,5 e 14,0	2,30	dd	6,5 e 14,0
H- $\alpha'$							1,96-2,30	m	-	2,06-2,17	m	-
OCOCH <sub>3</sub> -4	-	-	-	2,10	s	-	-	-	-	2,05	s	-
H-2	1,80-2,46	m	-	1,76-2,54	m	-	1,96-2,30	m	-	2,16	dl	15,5
H-2							1,96-2,30	m	-	1,97	dl	6,5e15,5
CH <sub>3</sub> -9	1,11	d	7,0	1,12	d	6,5	1,05	d	7,0	1,08	d	7,0

<sup>a</sup>s= singlete, sl=singlete largo, d=dublete, dd=duplo dublete, dq=duplo quarteto, dl=dublete largo e m=multiplete

Tabela 25 - Dados espectrais de r.m.n. de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) das substâncias Oc-3W (15) e Oc-3WAc (17) comparados com os modelos 20, 21 e 22 [134] e TMS como referência interna<sup>a</sup>.

Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	MHz/solvente	20		21		22		
15	Mp	=O	OMe	OH	OMe	100/CDCl <sub>3</sub>	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)
17	Mp	=O	OMe	OAc	OMe	100/CDCl <sub>3</sub>	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)

Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	MHz/solvente	20		21		22		
20	Mp	OH	OMe	OAc	OMe	270/CDCl <sub>3</sub>	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)
21	Tp	=O	OMe	OAc	OMe	270/CDCl <sub>3</sub>	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)
22	Pi	OH	OMe	OAc	OMe	270/CDCl <sub>3</sub>	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)

Prótons	Oc-3W 15			Oc-3WAc 17			20			21			22		
	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)	$\delta$	feição	J(Hz)
H-2'	6,32	d	2,0	6,32	d	2,0	6,53	s	-	6,57	s	-	6,84	d	1,5
H-6'	6,36	d	2,0	6,35	d	2,0	6,53	s	-	6,57	s	-	6,77	dd	8,0 e 1,5
O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -3',4'	5,94	s	-	5,94	s	-	5,91	s	-	-	-	-	5,89	s	-
H- $\beta$	5,70-6,16	m	-	5,74-6,18	m	-	5,87	m	-	5,89	m	-	5,87	m	-
2H- $\alpha$	4,94-5,20	m	-	4,96-5,24	m	-	5,21-5,13	m	-	5,20	m	-	5,21-5,13	m	-
H-4	4,68	sl	-	6,08	d	2,0	6,04	dd	2,0 e 1,0	6,07	dd	1,5 e 1,0	6,03	dd	2,0 e 1,0
CH <sub>3</sub> O-5'	3,90	s	-	3,90	s	-	3,87	s	-	3,85	s	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> O-3	3,66	s	-	3,62	s	-	3,51	s	-	3,61	s	-	3,51	s	-
CH <sub>3</sub> O-5	2,92	s	-	2,78	s	-	3,35	s	-	3,56	s	-	3,34	s	-
H-6	2,52	d	8,5	2,56	d	8,5	3,23	dd	7,0 e 2,0	2,93	dd	6,0 e 1,5	3,24	dd	7,0 e 2,0
H-7	2,02	dq	7,0 e 6,5	1,82-2,20	m	-	2,45	dq	7,0 e 1,0	2,74	q	6,5	2,48	dq	7,0 e 1,0
H- $\alpha$							2,25	ddt	14,0; 8,0 e 1,0	2,28	ddt	14,0; 7,0 e 1,0	2,26	ddt	14,0; 6,5 e 1,5
H- $\alpha$	2,20-2,50	m	-	2,39	d	7,0	2,59	ddt	14,0; 3,0 e 1,0	2,44	ddt	14,5; 7,0 e 1,0	2,59	ddt	14,0; 8,0 e 1,5
COOCH <sub>3</sub> -4	-	-	-	2,12	s	-	1,54	s	-	1,48	s	-	1,49	s	-
2H-2	4,54	d	2,0	4,64	d	2,0	4,87	d	1,0	4,96	d	1,0	4,88	d	1,0
CH <sub>3</sub> O-3'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,85	s	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> O-4'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,83	s	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> -9	0,97	d	6,5	0,98	d	6,5	1,14	d	7,0	1,04	d	7,0	1,12	d	7,0
OH-4	2,70	d	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

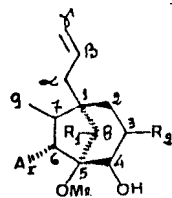
Mp: O-metil-O,0-metilenilpirogalila (3',4'-metilenodioxil-5'-metoxifenila)

Tp: Tri-O-metilpirogalila (3', 4', 5'- trimetoxifenila)

Pi: Piperonila (3',4'-metilenodioxifenila)

<sup>a</sup>s=singleteo, sl=singleteo largo, d=dubelto, dd=duplo dubelto, ddt=duplo duplo tripleto, dq=duplo quarteto, q=quarteto e m=multipleteo.

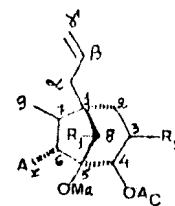
Tabela 26- Dados espectrais de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) da Oc-2W (14) comparados com os modelos 23, 24 e 25 [134], registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.



14 Ar = Mp,  $R_1 = \text{O}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$

23 Ar = Pi,  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$

24 Ar = Pi,  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{O}$



25 Ar = Mp,  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{O}$

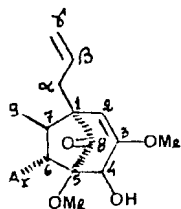
Carbono	Oc-2W 14		23		24		25	
	$\delta$	feição	$\delta$	feição	$\delta$	feição	$\delta$	feição
C-1	50,99	s	47,4	s	47,9	s	44,3	s
C-2	36,02	t	30,4	t	43,1	t	50,8	t
C-3	77,78	d	77,2	d	208,0	s	201,9	s
C-4	78,36	d	71,4	d	77,7	d	75,2	d
C-5	85,50	s	85,3	s	86,0	s	86,4	s
C-6	47,23	d	47,4	d	47,9	d	42,1	d
C-7	44,41	d	51,9	d	55,0	d	59,0	d
C-8	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>3</sub> C-9	11,62	q	11,8	q	11,6	q	18,1	q
C- $\alpha$	37,49	t	38,9	t	37,4	t	34,9	t
C- $\beta$	136,67	d	135,6	d	133,7	d	133,9	d
C- $\gamma$	117,86	t	117,4	t	118,6	t	119,2	t
C-1'	135,67	s	135,6	s	134,3	s	131,8	s
C-2'	103,01	d	107,5	d	107,6	d	104,1	d
C-3'	148,52	s	147,4	s	147,5	s	148,0	s
C-4'	135,67	s	145,8	s	146,2	s	133,9	s
C-5'	143,03	s	110,5	d	110,3	d	142,8	s
C-6'	108,50	d	123,3	d	123,2	d	108,4	d
H <sub>3</sub> CO-3	57,11	q	57,4	q	-	-	-	-
H <sub>3</sub> CO-5	50,73	q	52,2	q	-	-	52,0	q
H <sub>3</sub> CO-5'	56,61	q	-	-	-	-	56,4	q
O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -3',4'	101,21	t	100,7	t	100,8	t	101,4	t

Mp: O-Metil-0,0-metilpirogallila (3',4'-metilendioxi-5'-metoxifenila)

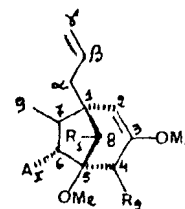
Pi: piperonila (3',4'-metilendioxiifenila)

s: singelto, d=dubleteo, t=tripleteo e q=quarteto

Tabela 27 - Dados espectrais de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) da Oc-3W (15) comparados com modelos 20 e 22 [134] registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.



(15)

20 Ar = Mp, R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OAc22 Ar = Tp, R<sub>1</sub> = O, R<sub>2</sub> = OAc

Carbono	Oc-3W (15)		20		22	
	$\delta$	feição	$\delta$	feição	$\delta$	feição
C-1	49,01	s	46,1	s	48,5	s
C-2	100,19	d	106,3	d	102,5	d
C-3	154,34	s	150,3	s	151,9	s
C-4	77,98	d	69,0	d	71,3	d
C-5	83,09	s	87,7	s	87,2	s
C-6	52,70	d	60,2	d	53,4	d
C-7	48,67	d	48,8	d	44,9	d
C-8	-	-	78,3	d	-	-
H <sub>3</sub> C-9	12,30	q	18,4	q	18,8	q
C- $\alpha$	35,21	t	34,8	t	32,7	t
C- $\beta$	133,56	d	135,0	d	133,6	d
C- $\gamma$	117,93	t	117,7	t	118,9	t
C-1'	132,66	s	135,5	s	135,8	s
C-2'	103,34	d	104,2	d	107,4	d
C-3'	148,59	s	148,0	s	152,5	s
C-4'	134,07	s	135,5	s	137,0	s
C-5'	143,04	s	142,7	s	152,5	s
C-6'	108,99	d	109,7	d	107,4	d
H <sub>3</sub> CO-3	55,61	q	55,1	q	55,3	q
H <sub>3</sub> CO-5	51,24	q	52,2	q	52,7	q
H <sub>3</sub> CO-3'	-	-	-	-	56,2	q
H <sub>3</sub> CO-4'	-	-	-	-	60,9	q
H <sub>3</sub> CO-5'	56,68	q	56,6	q	56,2	q
OCOCH <sub>3</sub> -4	-	-	170,3; 20,2	s;q	169,4; 20,1	s;q
O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -3', 4'	101,26	t	101,0	t	-	-

Mp: O-metil-O-metilpirogala (3,4-metilenodioxo-5-metoxifenila)

Tp: Tri-O-metilpirogala (3,4,5-trimetoxifenila)

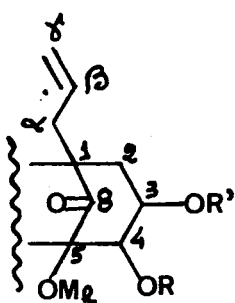
s : singlete, d=dublete, t= tripleto e q= quarteto



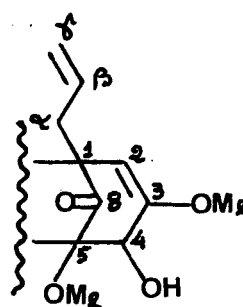
Oc-2W: 85,50  $\delta$  (s); Oc-3W: 83,09  $\delta$  (s). Um outro átomo de carbono não protonado nas duas substâncias corresponde a um carbono carbonílico em pentanel, confirmado na análise dos espectros i.v. pelas bandas de absorção em 1760 (Oc-2W) e 1750  $\text{cm}^{-1}$  (Oc-3W).

Os espectros de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  evidenciaram a presença de um grupo alila através das absorções em 37,49 (t,  $\text{CH}_2\text{-}\alpha$ ) 133,67  $\delta$  (d, =  $\text{CH-}\beta$ ) e 117,86  $\delta$  (t, =  $\text{CH}_2 - \gamma$ ) para a Oc-2W e 35,21  $\delta$  (t,  $\text{CH}_2 - \alpha$ ), 133,56  $\delta$  (d, =  $\text{CH} - \beta$ ) e 117,93  $\delta$  (t, =  $\text{CH}_2 - \gamma$ ) para a Oc-3W. Os dados de r.m.n, de  $^1\text{H}$  (Tabela 21) confirmaram esta dedução, inclusive experiências de dupla irradiação.

Com base nos dados discutidos e em razões biogenéticas tornou-se possível postular as formulações parciais (10) e (11), sendo a Oc-2W o diidroderivado da Oc-3W.



(10)



(11)

A presença de um sistema olefínico na Oc-3W foi revelada pelos dados espectrais, principalmente r.m.n, de  $^{13}\text{C}$  através dos sinais em 100,19 (d, =  $\text{CH}$ ) e 154,34 (s,C).

A multiplicidade do sinal dos prótons do grupo  $\text{CH}_2$

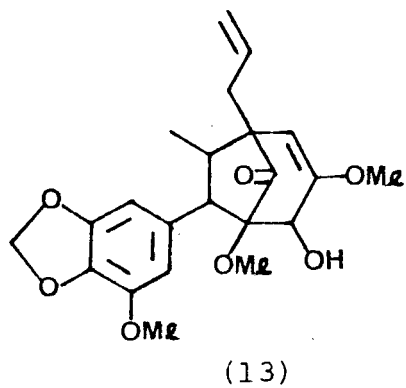
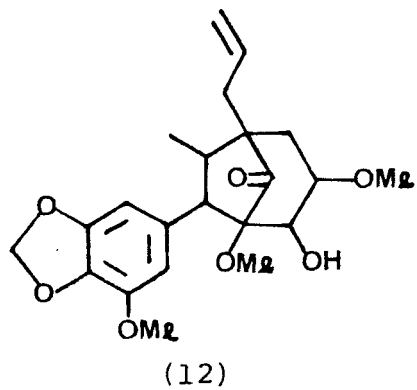
alila nas duas substâncias sugeriu que este grupo deve estar ligado a carbono quaternário e quirálico, já que os átomos de hidrogênio são diastereotópicos [131, 134 e 135].

Os deslocamentos químicos dos prótons dos grupos metoxila ligados a carbono  $sp^3$  (Tabela 21) estão em acordo com as unidades estruturais 10 e 11.

Os singletos largos que aparecem em 4,54  $\delta$  no espectro de r.m.n. de  $^1H$  da Oc-2W e 4,68  $\delta$  no da Oc-3W (Tabelas 21 e 23) foram atribuídos aos prótons oximetínicos do CH-4. A diferença destes deslocamentos químicos decorre do efeito anisotrópico exercido pela ligação dupla presente na Oc-3W. A confirmação desta dedução foi obtida através da análise dos espectros de r.m.n. de  $^1H$  dos derivados acetilados (Oc-2WAc: Fig. 39; Oc-3WAc: Fig. 40). Os deslocamentos paramagnéticos observados para o H-4 (Tabela 22) demonstraram a interpretação correta dos dados acima discutidos.

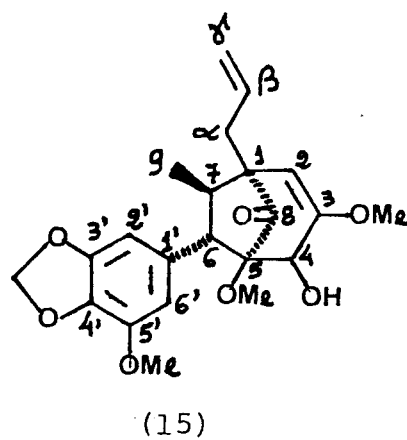
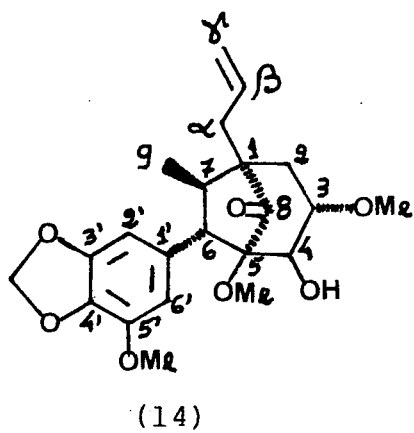
O multiplete entre 3,26-3,68  $\delta$  que aparece no espectro de r.m.n. de  $^1H$  da Oc-2W foi atribuído ao próton oximetínico do CH-3.

A união das unidades (9, 10 e 11) permitiram lançar as propostas constitucionais 12 (9 + 10) e 13 (9 + 11) para Oc-2W e Oc-3W.



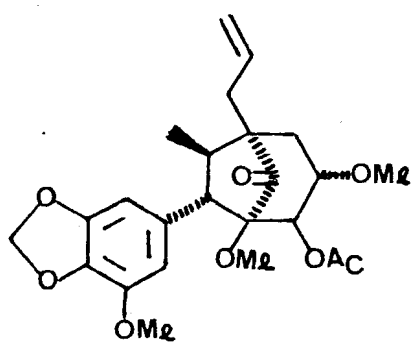
O valor de  $J = 2,0$  Hz nos espectros de r.m.n, de  $^1\text{H}$  dos derivados monoacetilados (Tabela 22) das duas indica interações vicinal do tipo axial - equatorial (ou equatorial - equatorial) entre os prótons em CH-4 - CH-3 na Oc-2W [135] e a longa distância entre os prótons em CH-4 - = CH-2 e /ou CH-6 na Oc-3W

Todos os dados discutidos e comparação com substâncias modelo com estereoquímica definidas (Tabelas 24, 25, 26 e 27)[134 e 135] permitiram postular a estrutura (14) para a substância Oc-2W e (15) para a Oc-3W.

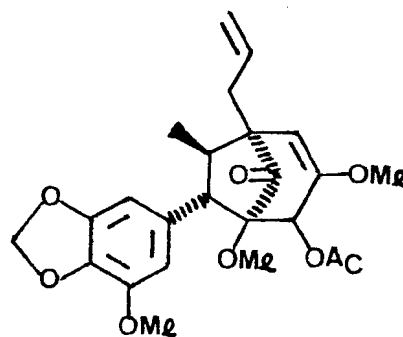


Assim, a Oc-2W tem a configuração relativa rel (1R,3S,4R,5S,6S,7R)-1-alil-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6 (3',4'-metilenodioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] octano, substância já descrita na literatura [135], e a Oc-3W rel (1S,4R,5S,6S,7R)-1-alil-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6 (3',4'-metilenodioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] oct-2-eno, substância que, pelo o que nos consta, ainda não foi relatada na literatura.

Conseqüentemente, as estruturas dos derivados acetilados ficam estabelecidas como 16 (Oc-2W Ac) e 17 (Oc-3W Ac).



(16)



(17)

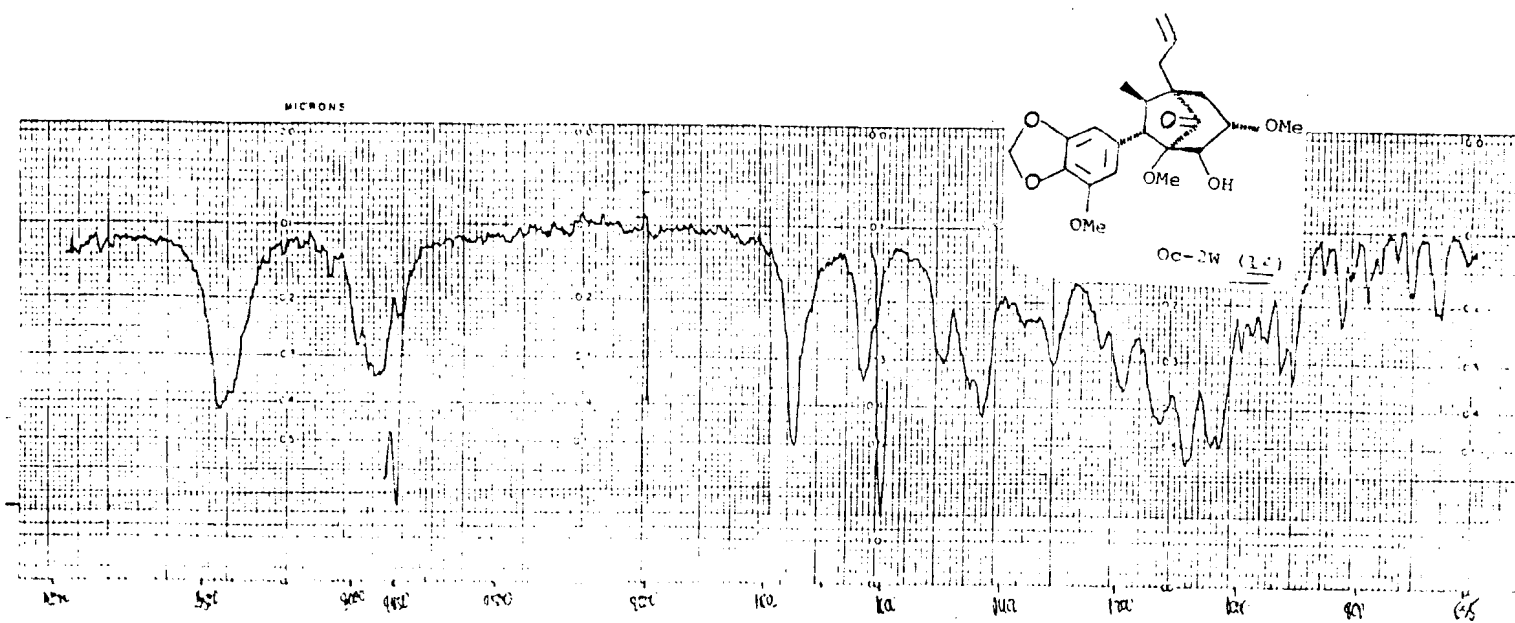


Figura 27 - Espectro i.v. da Oc-2W (14) registrado em pastilha de KBr.

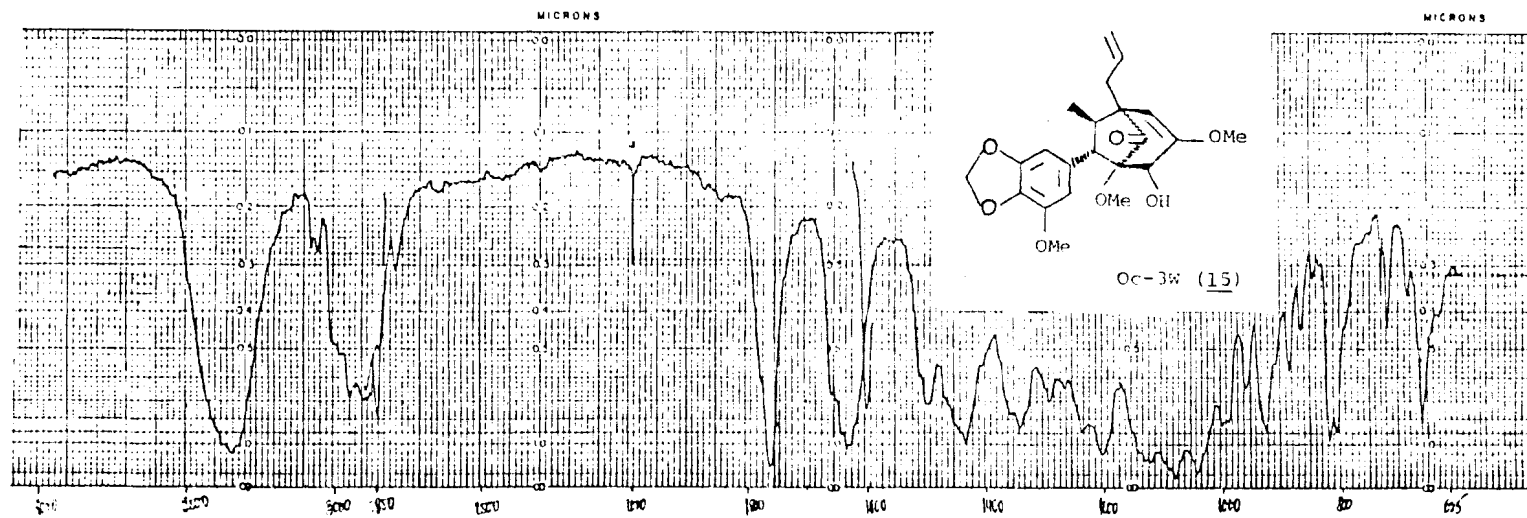


Figura 28 - Espectro i.v. da Oc-3W (15) registrado em pastilha de KBr.

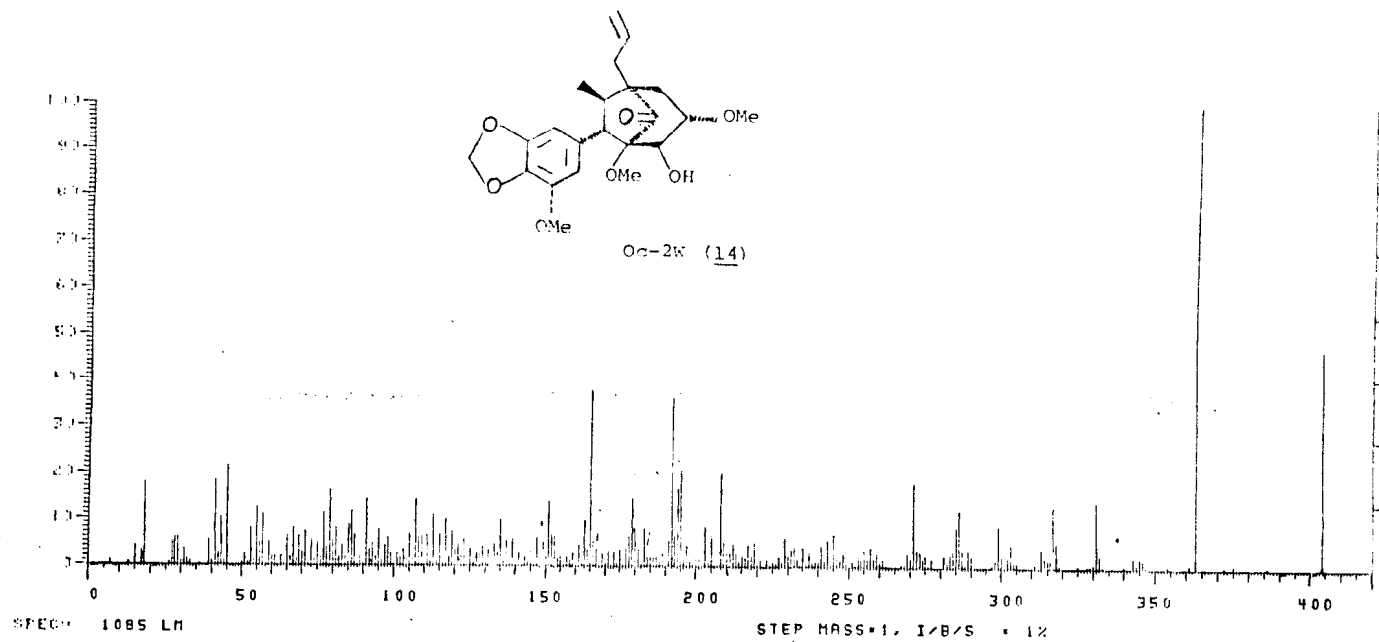


Figura 29 - Espectro de massas da Oc-2W (14)

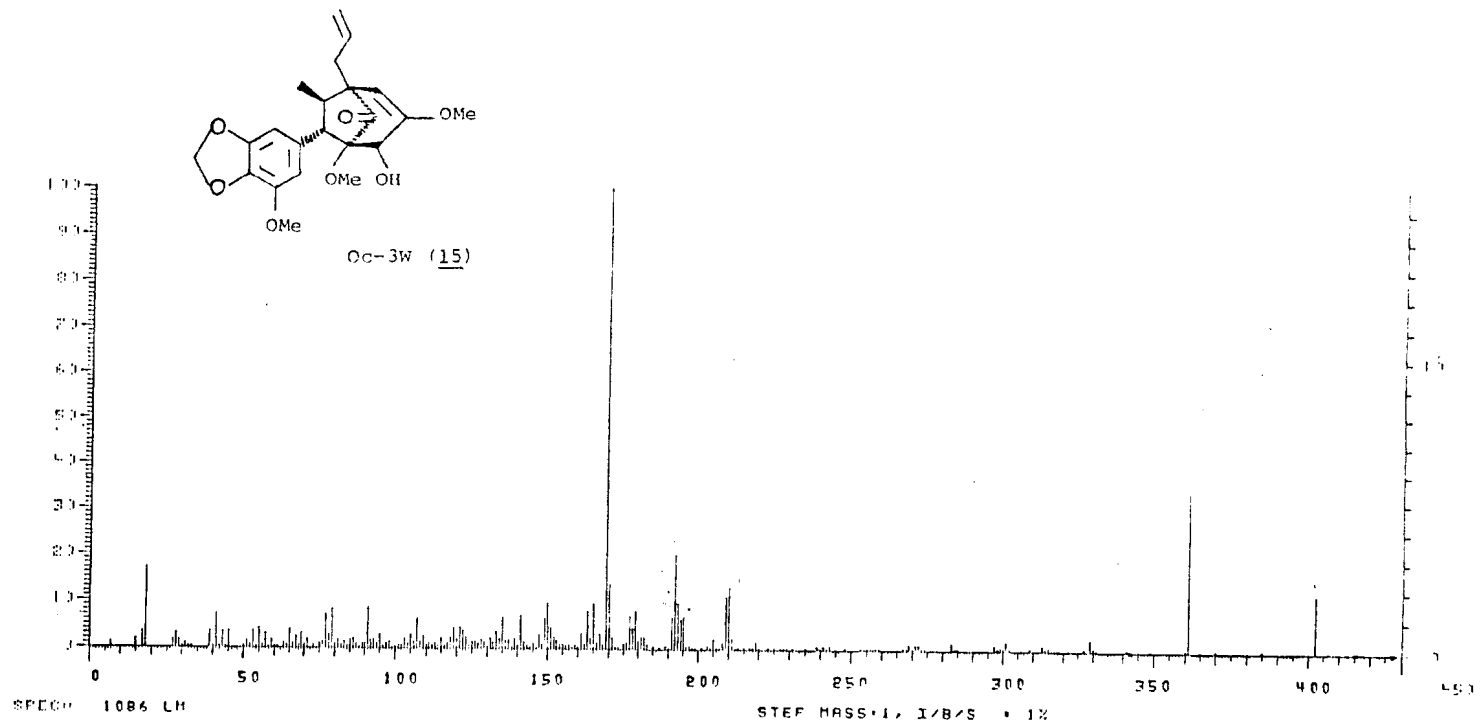


Figura 30 - Espectro de massas da Oc-3W (15).



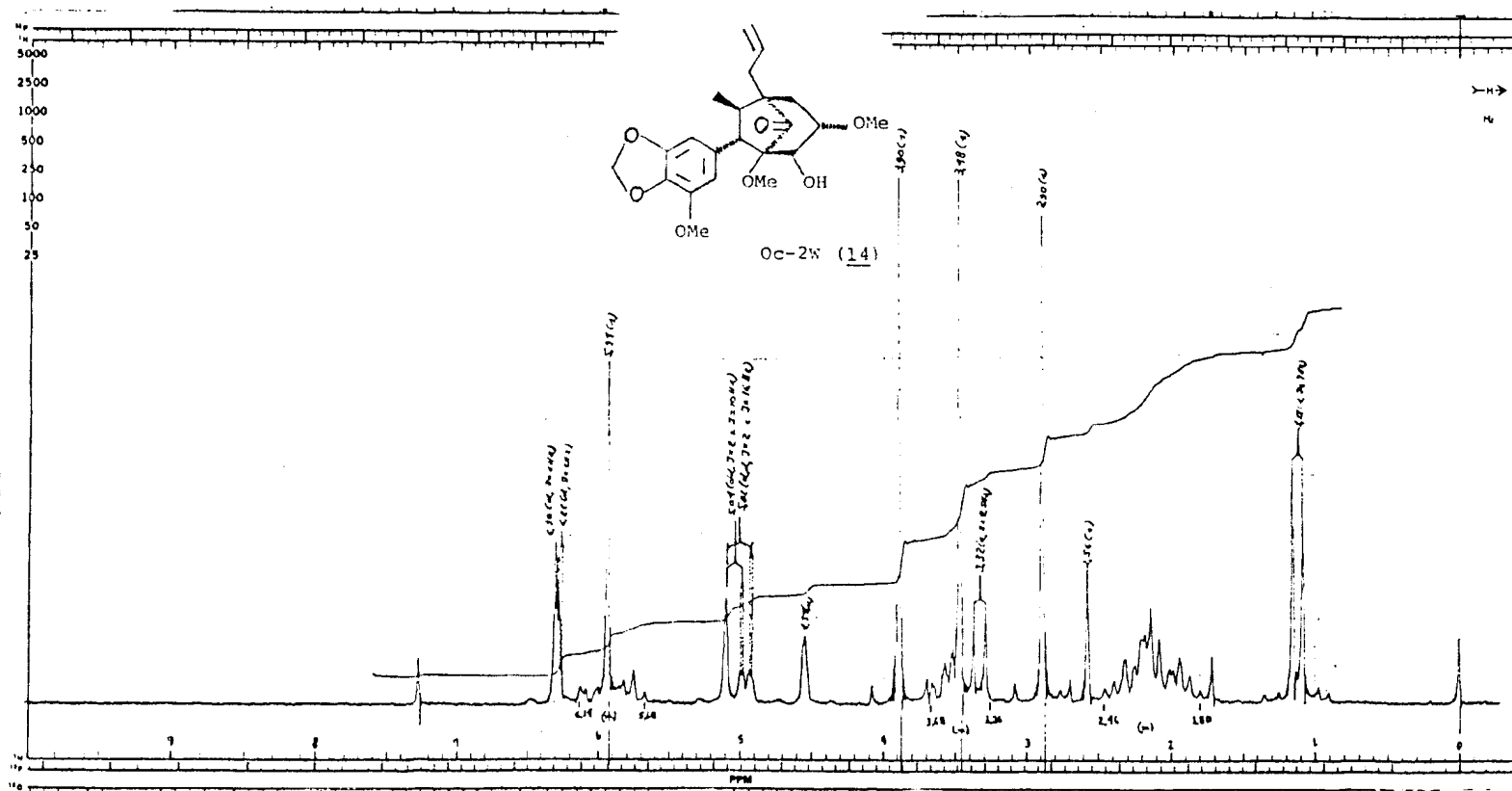


Figura 31 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Oc-2W (14), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

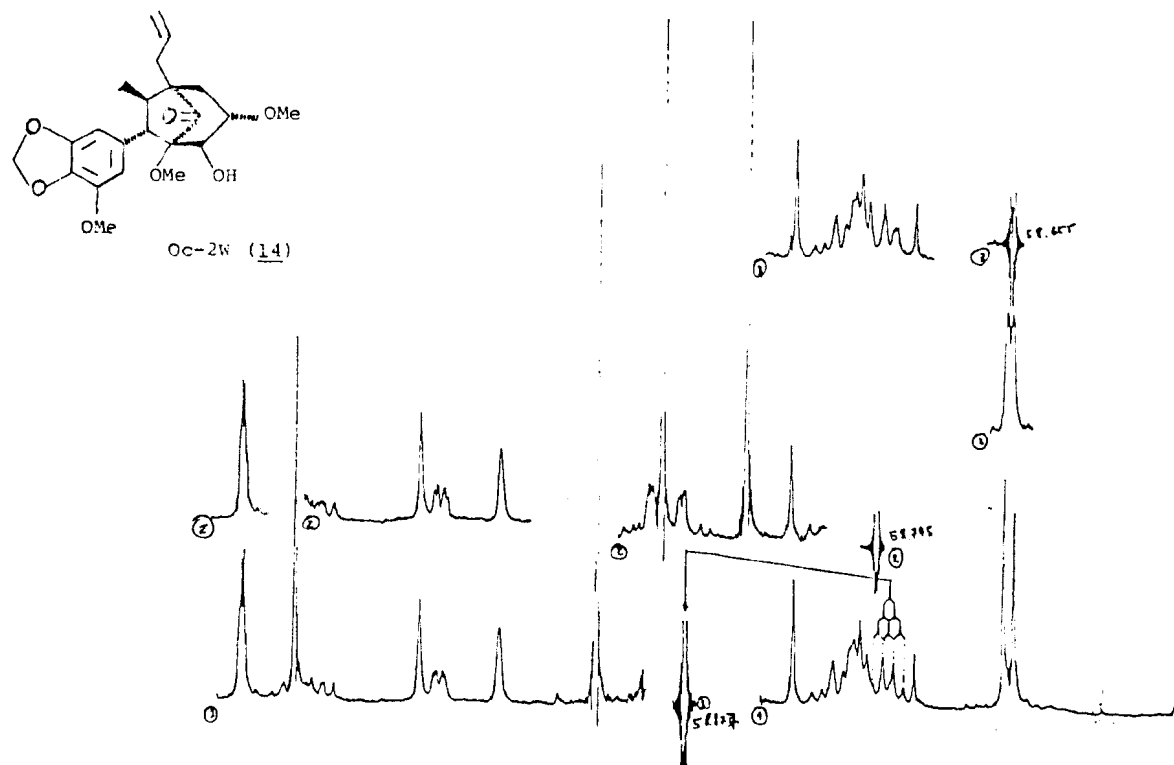


Figura 32 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Oc-2W (14), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna: experiências de dupla irradiação.

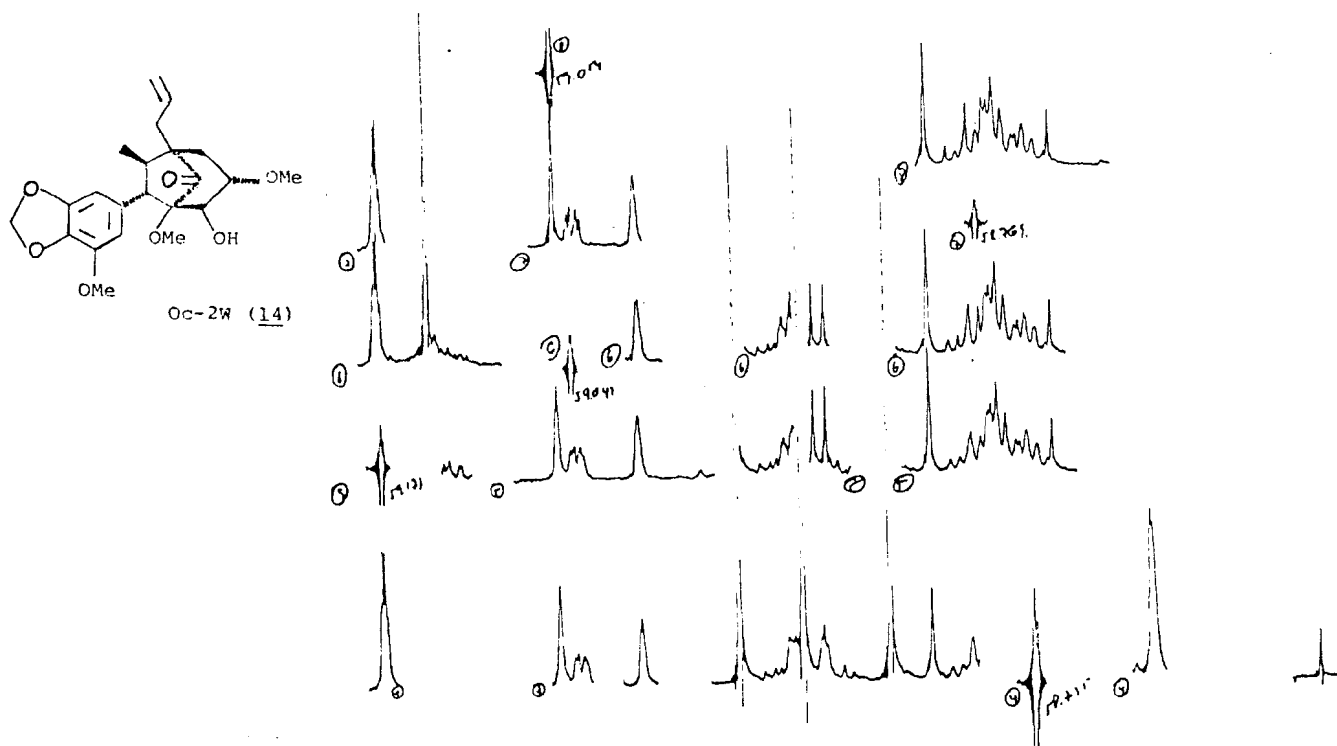


Figura 33- Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Oc-2W (14), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna: experiência de dupla irradiação.

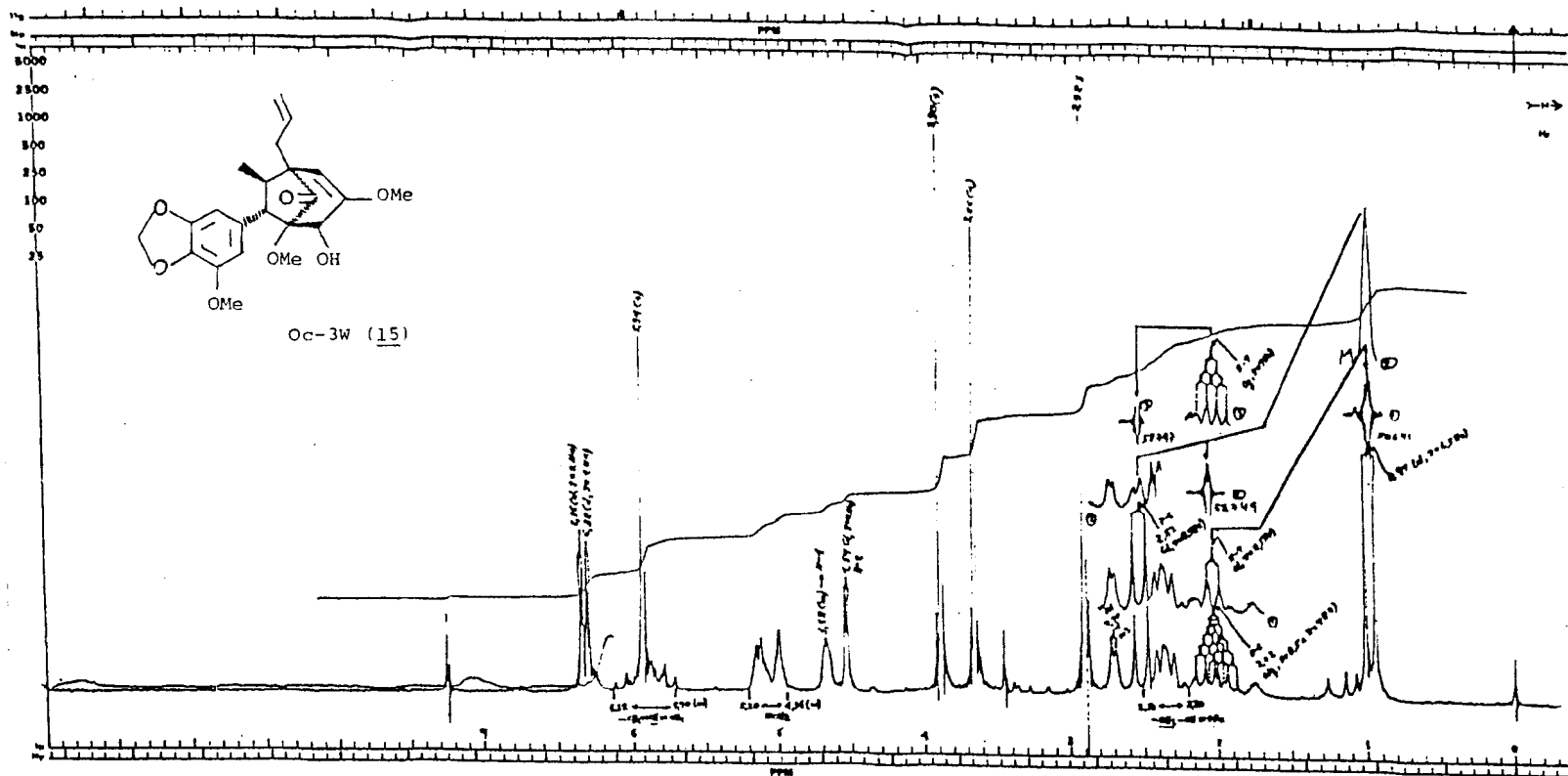


Figura 34 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) da Oc-3W (15), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna, e experiências de dupla irradiação.

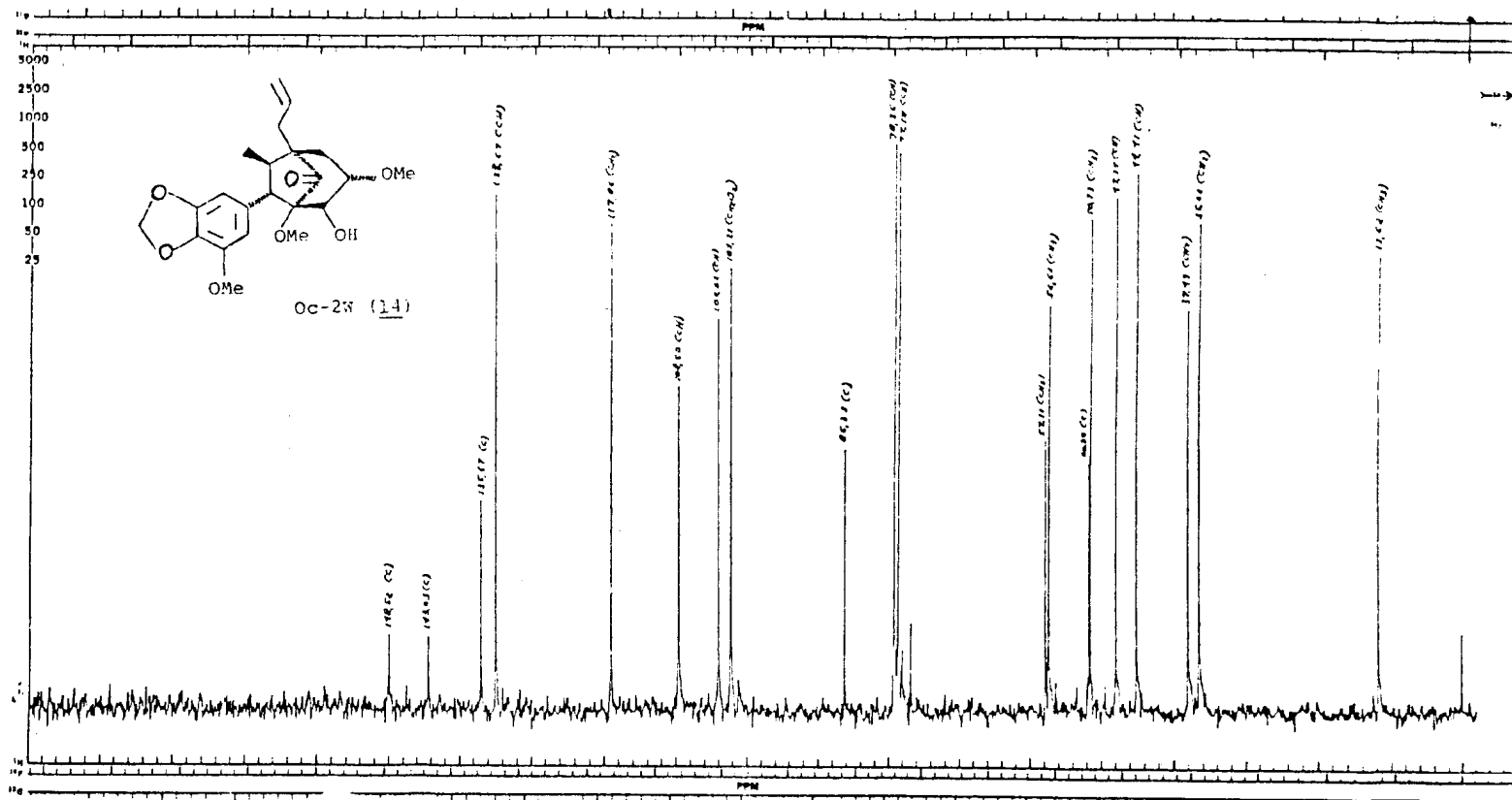


Figura 35 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), totalmente desacoplado, da Oc-2W (14), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

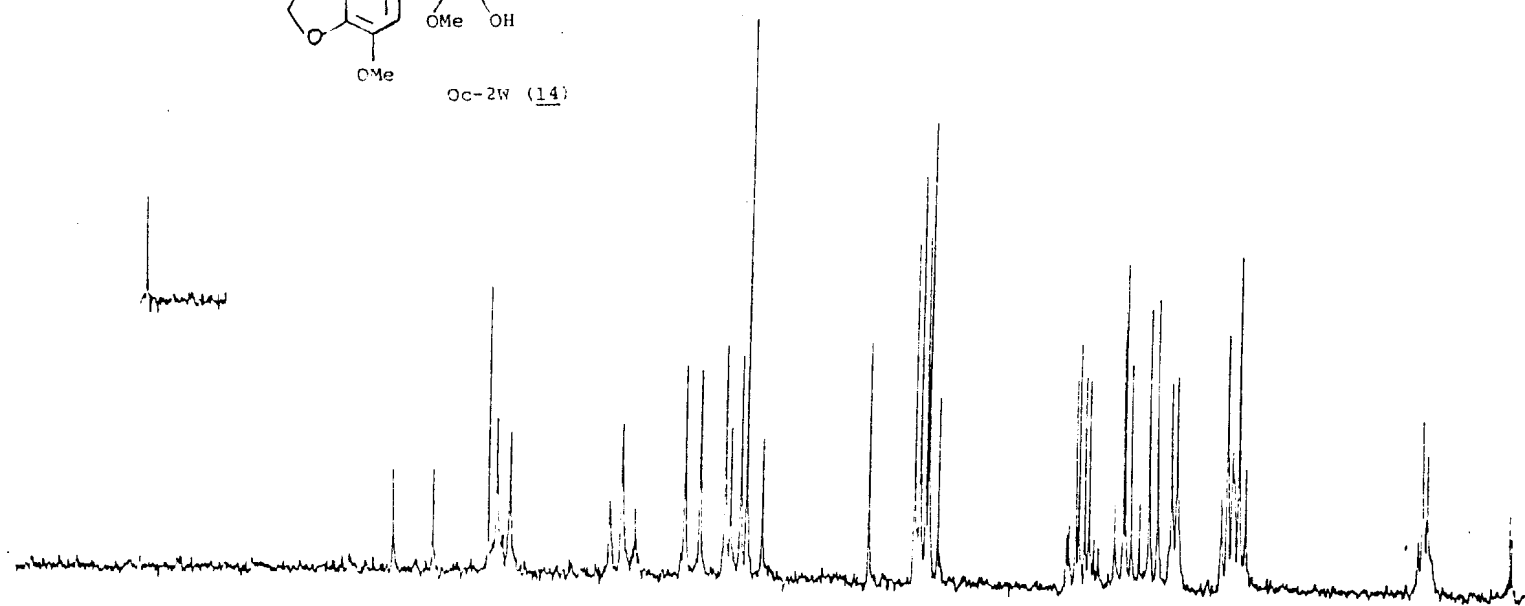
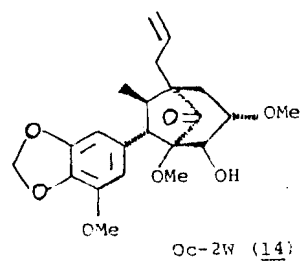


Figura 36 - Espectro de r.m.n. de <sup>13</sup>C (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Oc-2W (14), registrado em CDCl<sub>3</sub> e TMS como referência interna.

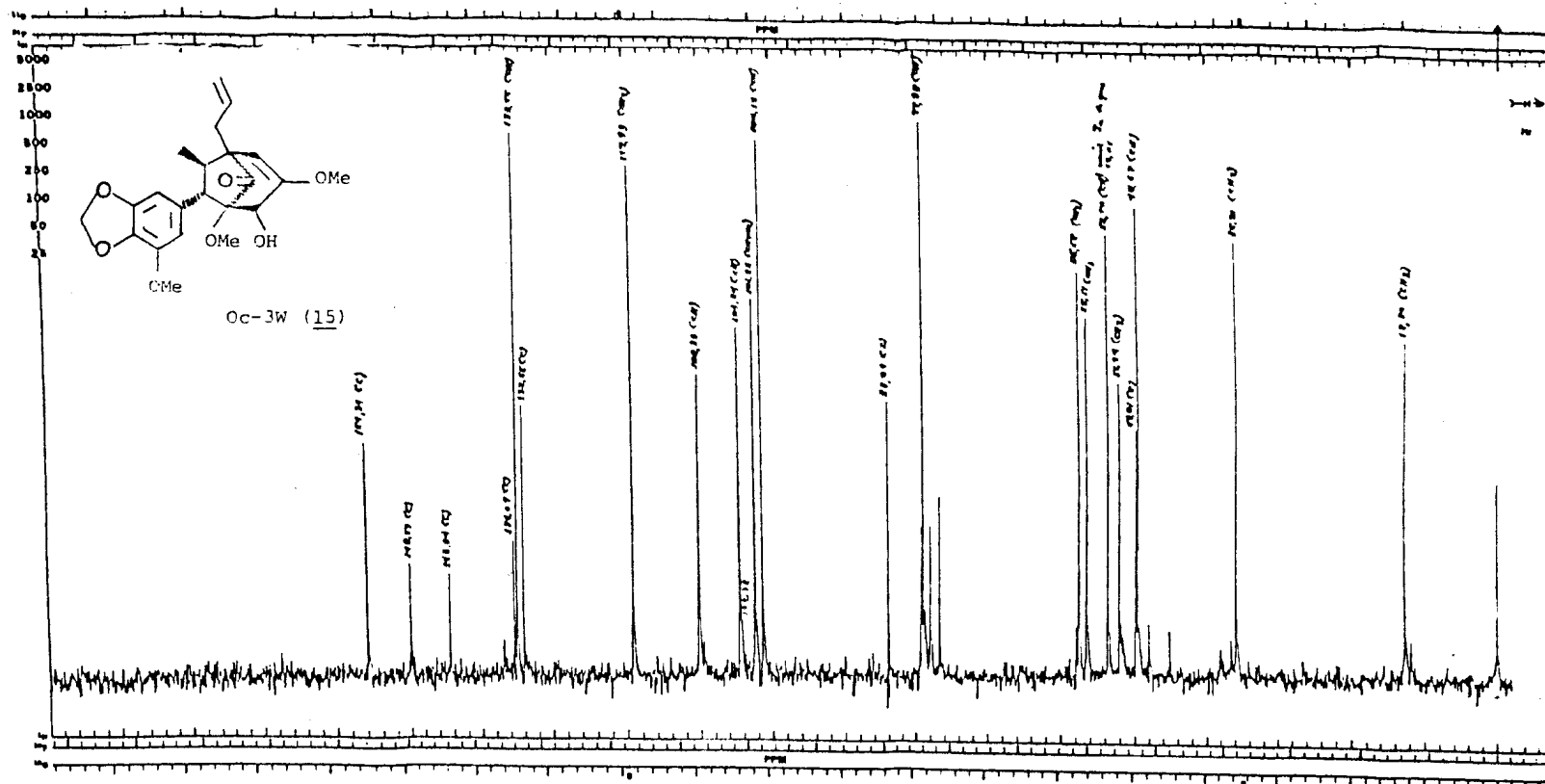


Figura 37 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), totalmente desacoplado, da Oc-3W (15), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

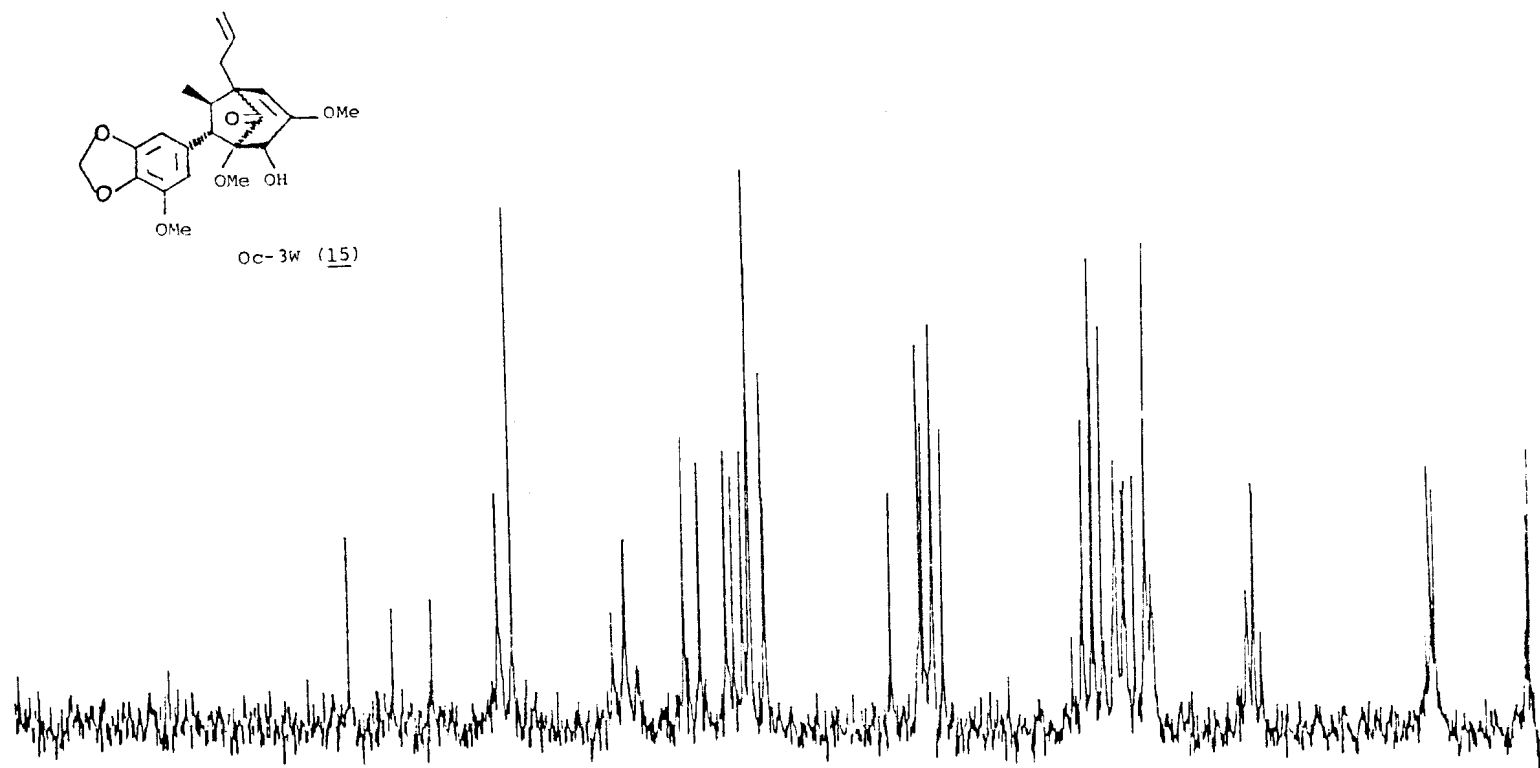


Figura 38 - Espectro de r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz), com acoplamento residual (SFORD), da Oc-3W (15), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.



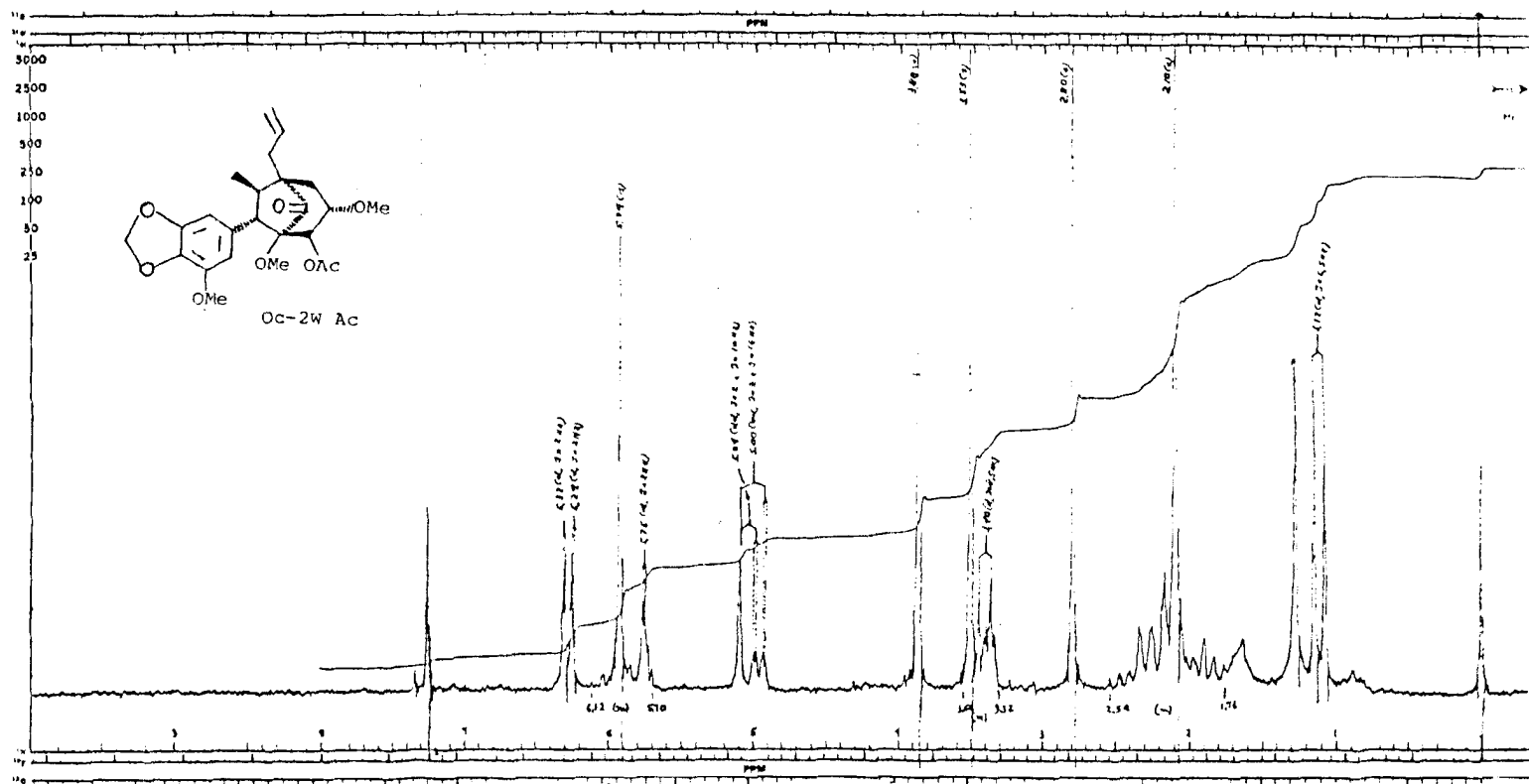


Figura 39 - Espectro de r.m.n. <sup>1</sup>H (100 MHz) do derivado acetilado, da Oc-2W, Oc-2W Ac (16), registrado em CDCl<sub>3</sub> e TMS como referência interna.

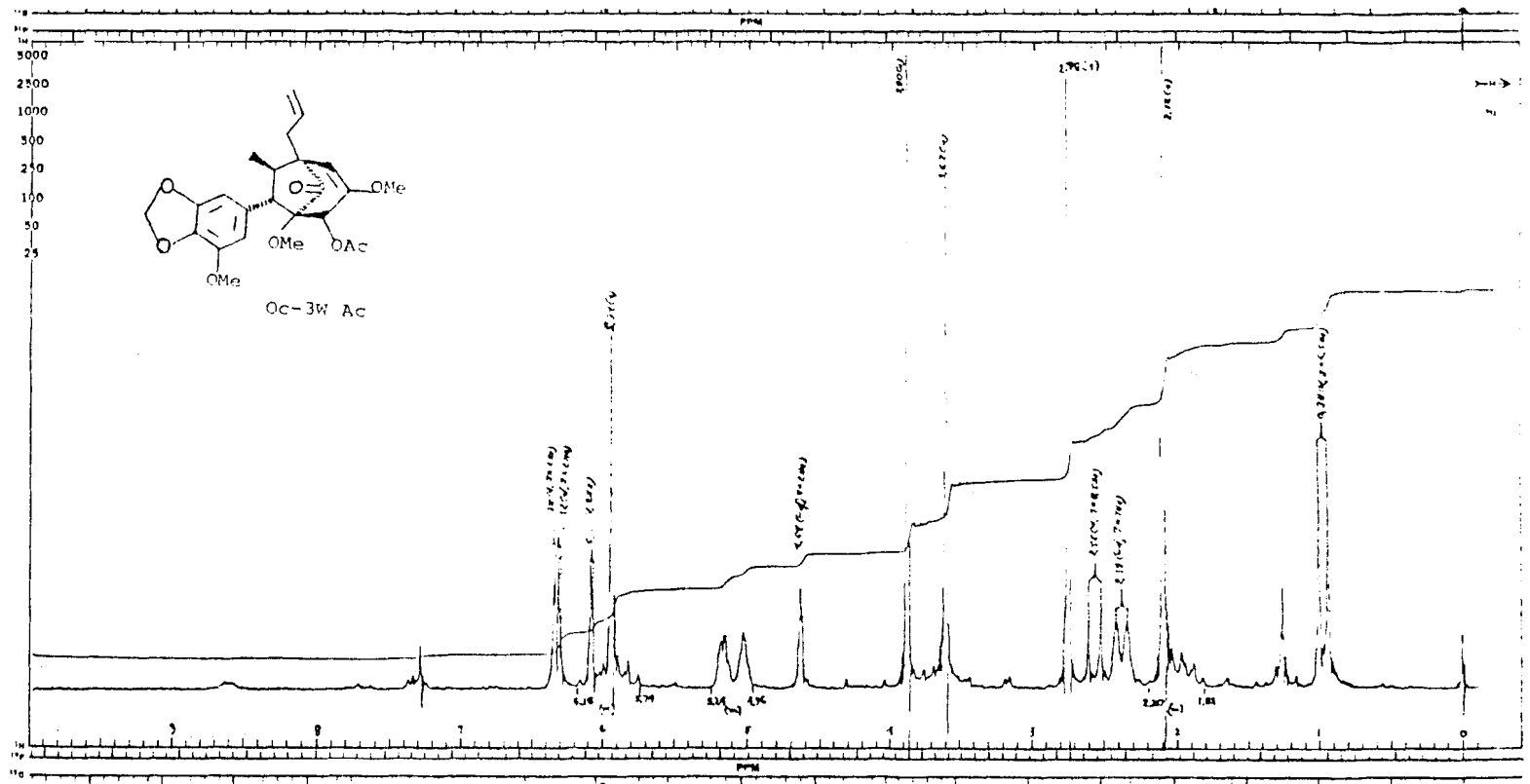
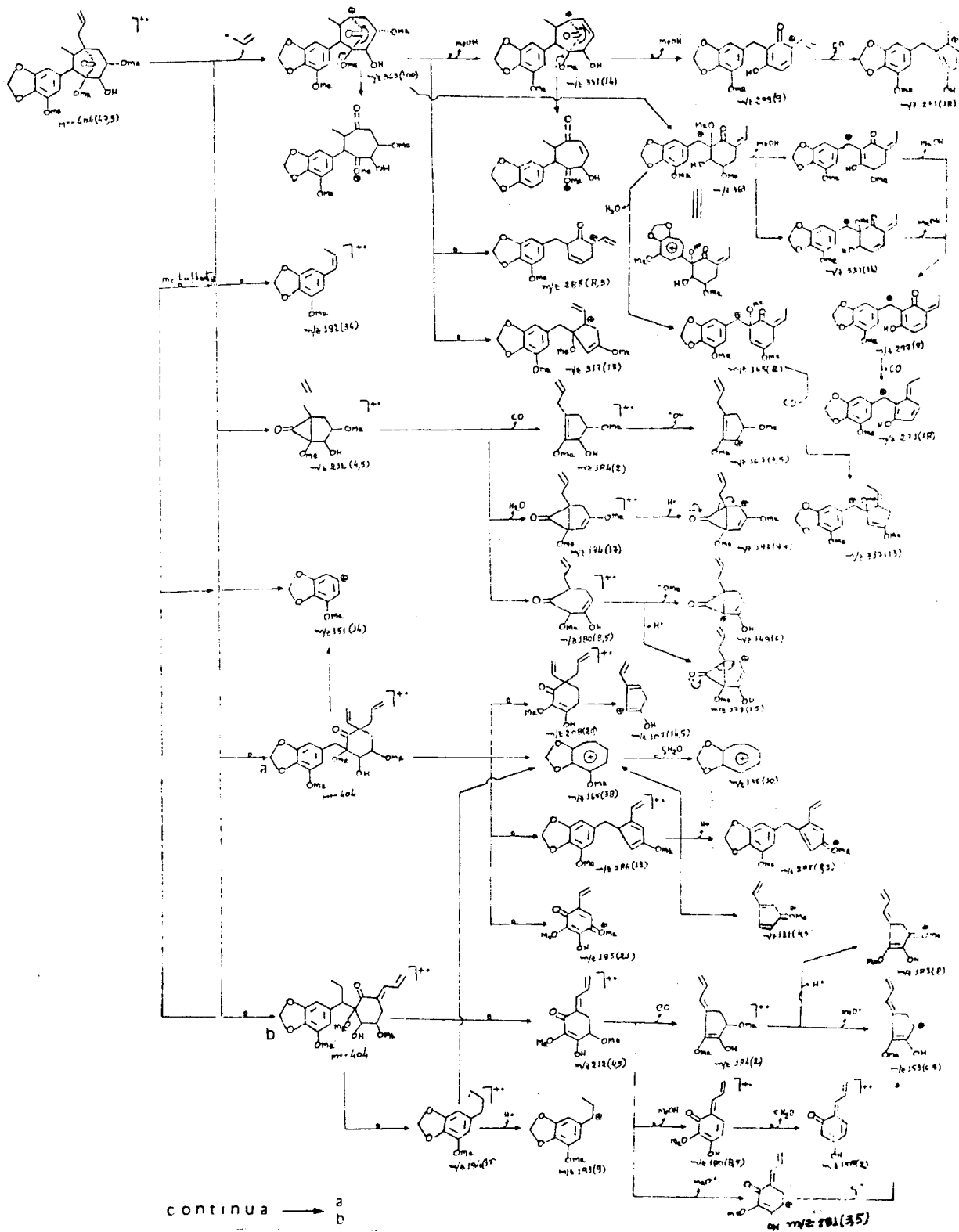
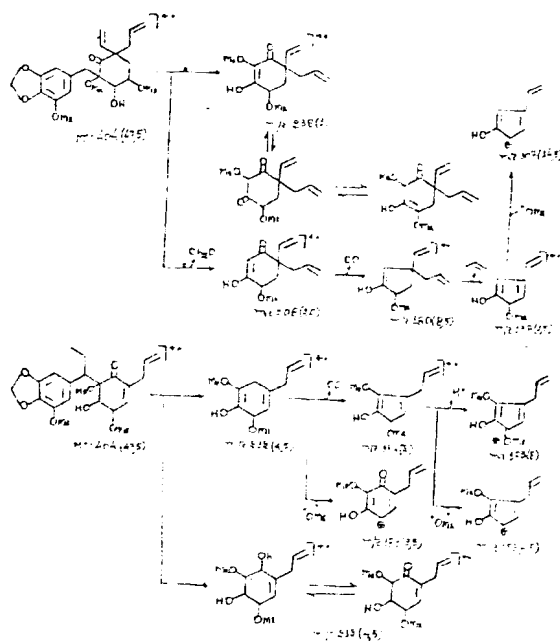


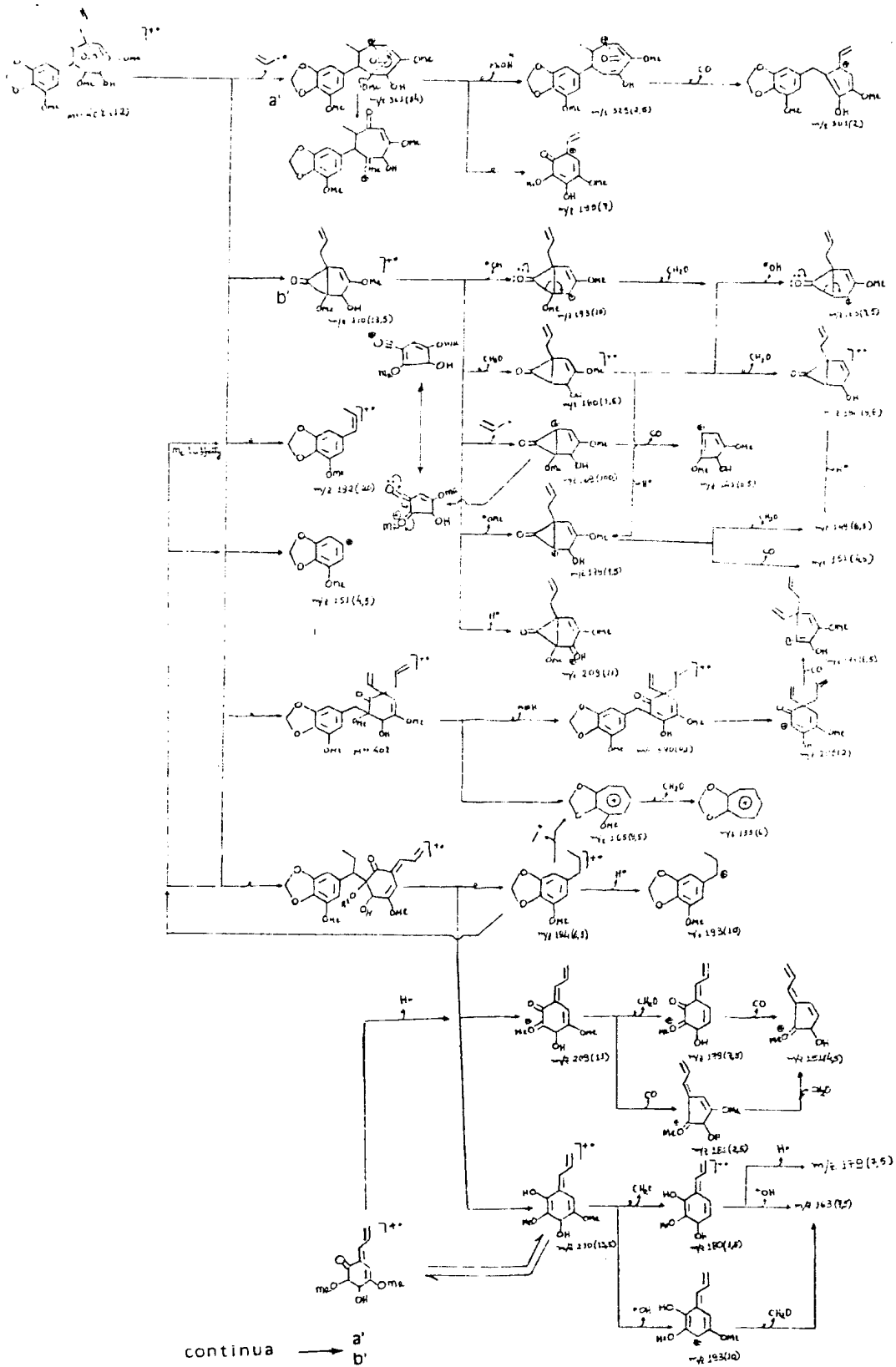
Figura 40 - Espectro de r.m.n.  $^1\text{H}$  (100 MHz) do derivado acetilado da Oc-3W, Oc-3W Ac (17), registrado em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

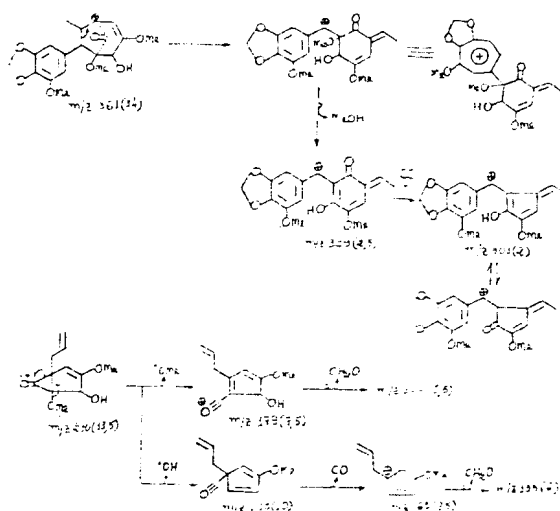
Esquema 9 : Interpretação do espectro de massas da substância Oc-2W (14)





Esquema 10: Interpretação do espectro de massas de substância  
do Ex (15)





#### IV. PARTE EXPERIMENTAL

##### IV-1. MATERIAL E MÉTODOS

- 1 - O critério de pureza adotado envolveu ponto de fusão (p.f.) nítido e o aparecimento de uma única mancha nos cromatogramas desenvolvidos em pelo menos três sistemas de solventes.
- 2 - Nas separações por cromatografia em coluna, utilizou-se sílica Kieselgel da Merck (0,05 - 0,20 mm) como adsorvente.
- 3 - Nas placas para cromatografia em camada delgada analítica, espessura 0,25 mm, usou-se sílica Kieselgel G ou Kieselgel H (tipo 60) da Merck.

As placas preparativas foram preparadas com sílica Kieselgel da Merck (tipo 60 P.F. 254), espessura 0,5 mm. A suspensão da sílica em água destilada, foi distribuída em placa de vidro por meio de um espalhador Quickfit.

- 4 - As placas cromatográficas foram reveladas em cuba de vidro saturada com vapores de iodo.
- 5 - Foram utilizados reagentes e solventes das marcas Merck, Carlo Erba e Alquim.

- 6 - Os solventes ou soluções foram destilados sob pressão reduzida, por meio de evaporador rotativo Janke e Hunkel, Modelo RV 05 (Asca)
- 7 - As identificações das substâncias conhecidas foram feitas por comparação direta com padrões, envolvendo ponto de fusão (p.f.), cromatografia de camada delgada (C.C.D.) analítica variando-se os sistemas de solventes, espectros de infra-vermelho (i.v.) e de ressonância magnética nuclear protônica (r.m.n.<sup>1</sup>H).
- 8 - Os pontos de fusão (p.f.) foram determinados em blocos de Kofler e não foram corrigidos.
- 9 - Os espectros na região i.v. foram registrados em espectrofotômetro da Perkin-Elmer Infrared, Modelo 257, existente na UFRRJ. Utilizou-se pastilhas de KBr, contendo aproximadamente 1% de amostra, ou filmes sobre pastilhas de NaCl. Como referência, usou-se as bandas em 1944, 1601 e 1028 cm<sup>-1</sup> do poliestireno.
- 10 - Os espectros de r.m.n. <sup>1</sup>H foram registrados em espectrômetros da Varian, Modelos T-60 (60 MHz) e XL-100 (100 MHz), existentes na UFRRJ e no NPPN-UFRJ respectivamente. Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades δ (ppm). Utilizou-se CDCl<sub>3</sub> como solvente e TMS como referência interna. As constantes de acoplamento (J) foram dadas em Hz.



- 11 Os espectros de r.m.n.<sup>13</sup>C foram registrados em espectrômetro da Varian, Modelo XL-100 (25,2 MHz) ou CFT-20 (20 MHz), existentes no NPPN-UFRJ. Os deslocamentos químicos foram dados em  $\delta$  (ppm). Usou-se CDCl<sub>3</sub> e TMS como referência interna.
- 12 - Os espectros de massas foram registrados em espectrômetro da Varian, Modelo CH-5, existente no NPPN-UFRJ.
- 13 - Estudou-se os extratos etanólicos de *Luehea speciosa*, família Tiliaceae, e *Ocotea costulatum*, família Lauraceae. A espécie *Luehea speciosa* foi coletada na Reserva Florestal A. Ducke e classificada pelo botânico Dr. Willian A. Rodrigues (INPA). O Dr. Klaus Kubitzki classificou a "espécie *Ocotea costulatum*, coletada na região amazônica.

#### IV-2. ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS de *Luehea speciosa*

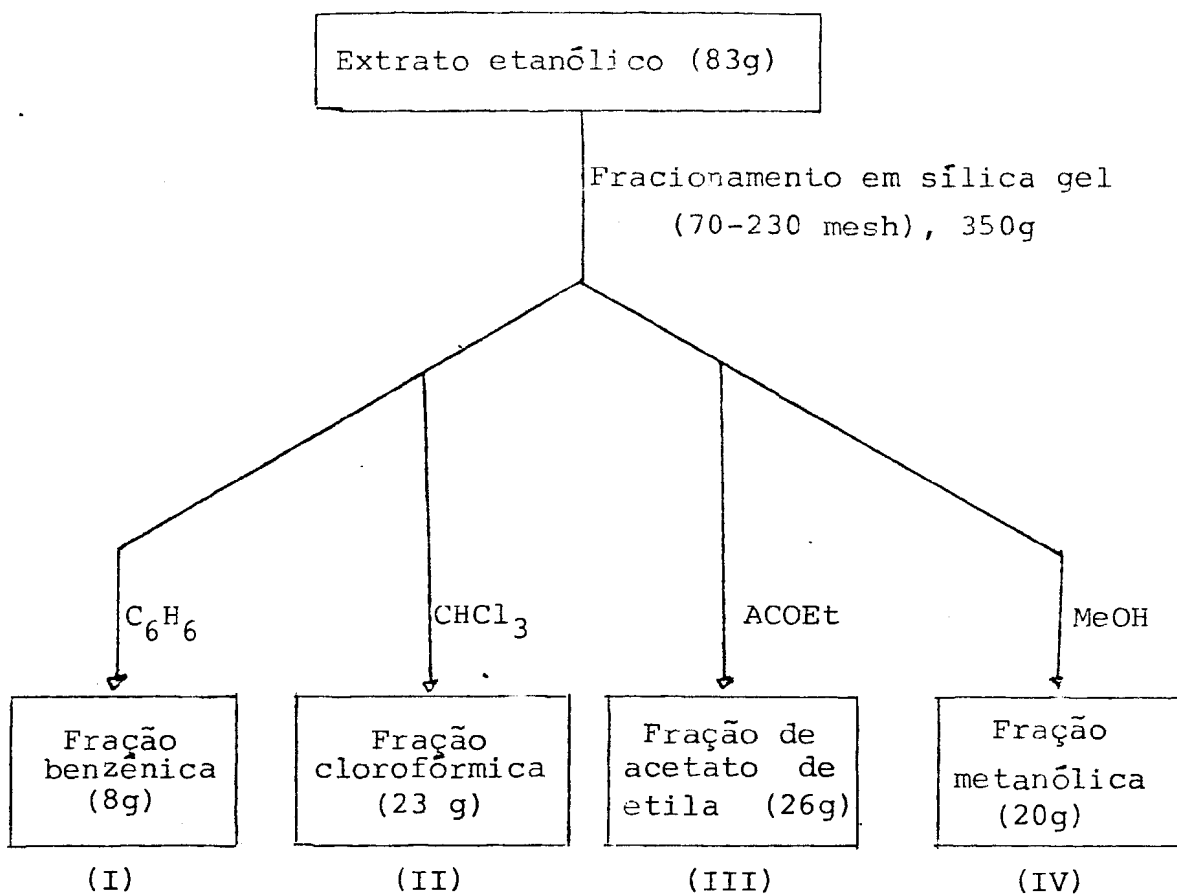
O extrato etanólico (83g) obtido de 11,75 Kg de madeira seca moído foi fornecido pelo Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA). O espécime utilizado para estudo foi coletado na Reserva Florestal A. Ducke (INPA, Manaus) e classificada pelo botânico Dr. Willian A. Rodrigues, encontrando-se registrada no herbário do INPA sob o nº 67.704.

Espectros i.v. em filme e r.m.n.<sup>1</sup>H (60 MHz) em CCl<sub>4</sub> do extrato bruto revelaram tratar-se de material importante para estudo, já que os dados espectrais sugeriram a presença de substâncias aromáticas, de carbonila, metoxila e hidroxila.

#### FRACIONAMENTO DO EXTRATO ETANÓLICO (83g)

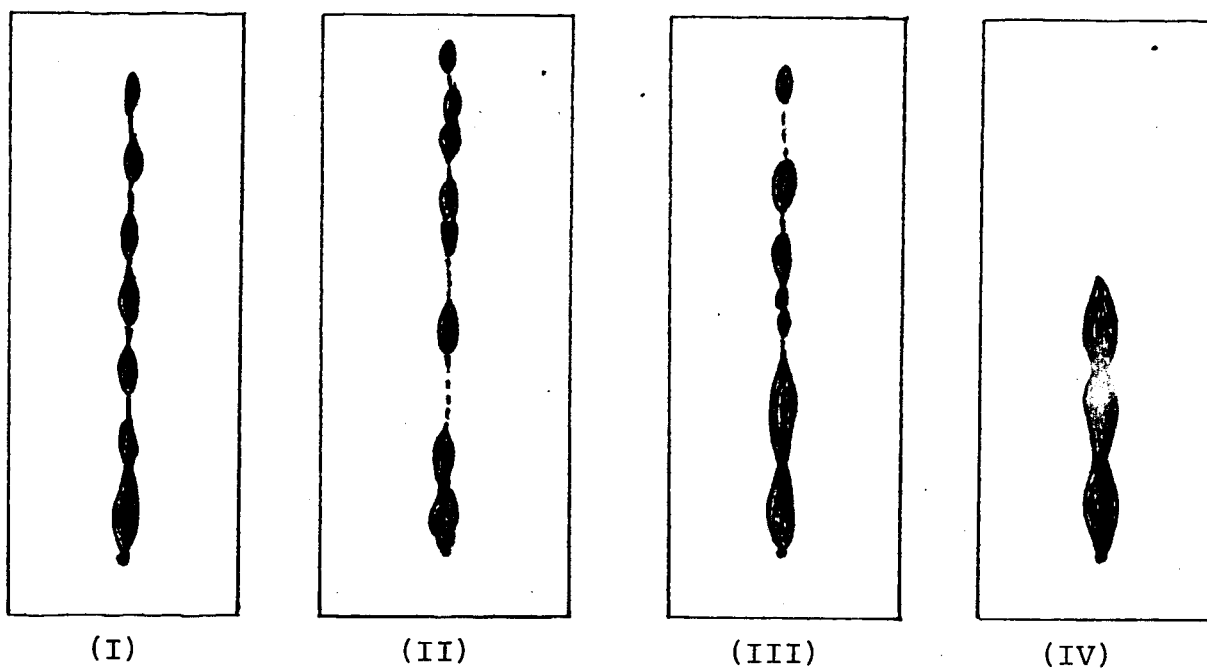
Este extrato foi adsorvido em sílica gel para coluna (350 g), colocado em funil de separação e eluído sucessivamente com benzeno, clorofórmio, acetado de etila e metanol (Esquema 11)

Esquema 11 - Fracionamento cromatográfico do extrato etanólico de Luehea speciosa.



Estas frações (I, II, III e IV) foram analisadas através de cromatografia em camada delgada (C.C.D.) analítica (Fig. 41)

Figura 41. Cromatograma em camada delgada de sílica gel das frações I, II, III e IV (Esquema 11) do fracionamento do extrato etanólico de *Luehea speciosa*. Utilizou-se como solvente (fase móvel): benzeno-clorofórmio (97:3) para a fração I; clorofórmio-metanol (95:5) para II; clorofórmio-metanol (9:1) para III; clorofórmio-metanol (1:1) para IV.



FRAÇÃO BENZÊNICA (I)

A fração benzênica (1,8 g) do extrato etanólico de *Luehea speciosa* (Esquema 11) foi fracionada por cromatografia em coluna de sílica gel (240 g). A cromatografia foi desenvolvida utilizando-se eluentes em ordem crescente de polaridade: benzeno, benzeno + clorofórmio, clorofórmio, clorofórmio + metanol e meta-

no1 (Tabela 28).

Tabela 28- Cromatografia em coluna de sílica gel da fração benzênica (I, Esquemall) do extrato etanólico de Luehea speciosa

Eluentes		Frações
Benzeno	(100%)	1 - 80
Benzeno + Clorofórmio	( 1%)	81 - 86
" "	( 5%)	87 - 96
" "	( 10%)	97 - 106
" "	( 15%)	107 - 116
" "	( 20%)	117 - 140
" "	( 30%)	141 - 150
" "	( 40%)	151 - 162
" "	( 50%)	163 - 180
" "	( 60%)	181 - 190
" "	( 80%)	191 - 210
Clorofórmio	(100%)	211 - 220
Clorofórmio + metanol	( 2%)	221 - 235
" "	( 10%)	236 - 251
" "	( 15%)	252 - 257
" "	( 20%)	258 - 263
" "	( 30%)	264 - 270
" "	( 40%)	271 - 277
" "	( 50%)	278 - 295
Metanol	(100%)	296 - 302

As 302 frações de 200 ml cada uma, após destilação do solvente sob vácuo, foram analisadas por cromatografia de camada delgada analítica de sílica (C.C.D.), usando-se como fase móvel (F.M.) : benzeno + clorofórmio, clorofórmio e clorofórmio + metanol (Tabela 29). Esta análise comparativa permitiu reuní-las em 10 grupos distintos (Tabela 29).

Tabela 29- Frações reunidas da cromatografia em coluna de sílica gel (Tabela 28) da fração benzênica (I, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa*.

Fase móvel		Frações	Grupo
Benzeno + Clorofórmio	( 2%)	1	1
"	"	2 - 3	2
"	"	4 - 14	3
"	"	15 - 22	4
"	"	23 - 75	5
"	" ( 5%)	76 - 120	6
"	" ( 10%)	121 - 161	7
"	" ( 50%)	162 - 170	8
Clorofórmio	(100%)	171 - 222	9
Clorofórmio + metanol	( 50%)	223 - 302	10

Só se conseguiu obter substâncias em estado de pureza dos grupos 3, 5 e 8, correspondentes às frações reunidas de 4-14, 23-75 e 162-170.

## GRUPO 3 (Tabela 29)

O material de consistência pastosa de cor amarela foi submetido a tratamentos sucessivos com hexano e depois com acetona, obtendo-se uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina após recristalizações em acetona forneceu Ls-1W (137,7 mg), cristais incolores, p.f. 256-258°C.

## GRUPO 5 (Tabela 29)

Este grupo apresentou cristais em forma de agulha, imersos num material de aspecto oleoso de cor amarela. Tratamento com hexano forneceu uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina após recristalizações sucessivas com metanol forneceu Ls-2W (173,2 mg), cristais incolores, p.f. 126-128°C. Esta substância foi identificada como uma mistura de  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol, por comparação direta com amostra autêntica através de i.v. e cromatografia de camada delgada de sílica gel.

## GRUPO 8 (Tabela 29)

O material de aspecto pastoso de cor marron clara foi submetido a tratamentos sucessivos com éter de petróleo e depois com acetona, fornecendo uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina foi recristalizada com metanol e forneceu Ls-3W (67,6 mg), cristais incolores, p.f. 118-120°C.

As frações oleosas dos grupos 3, 5 e 8 foram anali-

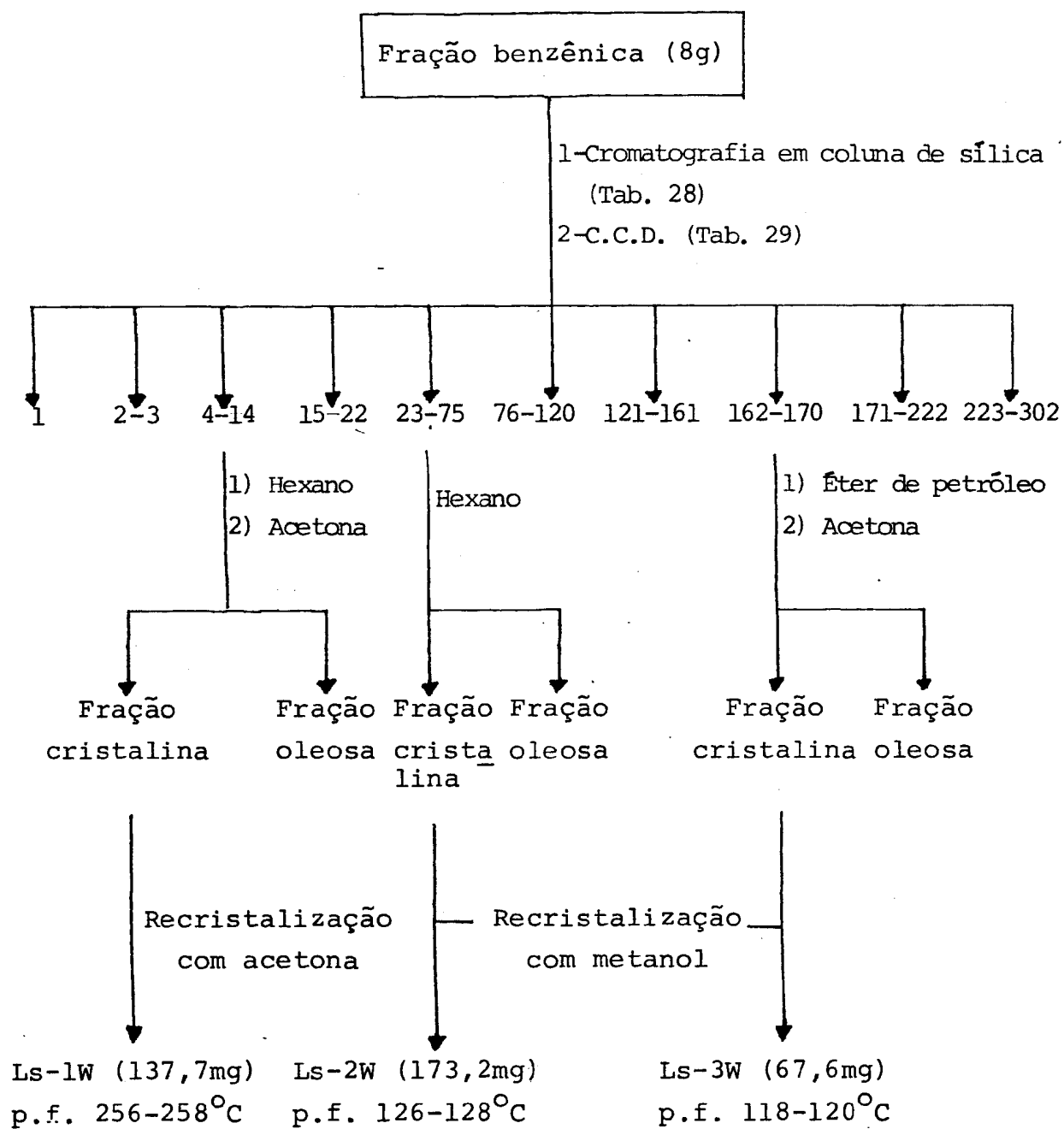
sados por C.C.D. e, revelaram-se constituídas principalmente de Ls-1W, Ls-2W e Ls-3W, respectivamente, e outras substâncias presentes em pequena quantidade. Por isto, não foram estudadas.

Os demais grupos de frações do extrato benzênico de *Luehea speciosa* (Tabela 29), todos de aspectos oleosos e de cores amarela, marron e esverdeada, revelaram-se constituídas de substâncias alifáticas (ácidos carboxílicos, ésteres e hidrocarbonetos) de difícil purificação. Esta dedução resultou de análise por C.C.D., i.v. r.m.n.<sup>1</sup>H (60 MHz) e E.M.. Estes grupos, constituem praticamente todo o resto da fração benzênica (I, Esquema 11) de *Luehea speciosa*.

O Esquema 12 resume a elaboração da fração benzênica do extrato etanólico de *Luehea speciosa*.



Esquema 12.- Elaboração da fração benzênica (I, Esquema 11) do extrato etanólico de Luehea speciosa.



## FRAÇÃO CLOROFÓRMICA (II, Esquema 11)

A fração clorofórmica (23g) do extrato etanólico foi cromatografada em coluna de sílica gel (690g) como fase estacionária. Como eluentes utilizou-se benzeno, benzeno + clorofórmio, clorofórmio, clorofórmio + metanol e metanol, em ordem crescente de polaridade (Tabela 30).

Tabela 30- Cromatografia em coluna da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa*.

Eluentes	Frações
Benzeno + clorofórmio (30%)	1 - 3
" " (40%)	4 - 23
" " (50%)	24 - 54
" " (80%)	55 - 78
Clorofórmio (100%)	79 - 88
Clorofórmio + metanol (20%)	89 - 96
Metanol (100%)	97 -102

Recolheu-se 102 frações, de 200 ml cada uma. Após destilação do solvente sob vácuo, as frações foram submetidas a análise comparativa por cromatografia de camada delgada analítica de sílica (C.C.D.), usando-se como fase móvel (F.M.) clorofórmio, clorofórmio + metanol e metanol (Tabela 31). Esta análise

se permitiu reuni-las em 12 grupos distintos (Tabela 31).

Tabela 31- Frações reunidas da coluna cromatográfica (sílica gel) da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de *Luehea speciosa*

Fase móvel		Frações	Grupo
Clorofórmio	(100%)	1 - 4	1
Clorofórmio + metanol	( 5%)	5 - 9	2
" "	( 10%)	10 - 21	3
" "	( 30%)	22 - 27	4
" "	( 30%)	28 - 33	5
" "	( 50%)	34 - 51	6
" "	( 50%)	52 - 56	7
" "	( 80%)	57 - 64	8
" "	( 80%)	65 - 86	9
" "	( 80%)	87 - 92	10
" "	( 80%)	93 - 96	11
Metanol	(100%)	97 -102	12

Somente os grupos 1, 2 e 3, correspondentes às frações reunidas de 1-4, 5-9 e 10-21, forneceram substâncias em estado de pureza (Tabela 31).

O material de aspecto oleoso e cor amarela foi submetido a lavagens sucessivas com metanol, ocorrendo a precipita-

ção de cristais brancos. Este precipitado foi separado e lavado com metanol. O material obtido (20 mg), p.f. 67-69°C, foi identificado através de espectros i.v. e r.m.n.<sup>1</sup>H (60 MHz) como hidrocarboneto alifático.

#### GRUPOS 2 e 3 (Tabela 31)

Estas frações oleosas de cores esverdeada e marron clara foram reunidas e submetidas a tratamento com hexano e depois metanol, obtendo uma fração cristalina. Análise desta fração cristalina por cromatografia de camada delgada de sílica (C.C.D.) revelou a presença de Ls-3W e uma outra substância. Todas as tentativas de separação, envolvendo inclusive preparação de derivados, não conduziram a resultado satisfatório. A fração oleosa (2g) foi submetida a cromatografia em coluna de sílica (60 g). Recolheu-se 156 frações de 3 ml cada uma (Tabela 32).

As 156 frações desta coluna, após evaporação do solvente à temperatura ambiente e análise por C.C.D., foram reunidas em 5 grupos distintos (Tabela 33).

Tabela 32 - Cromatografia em coluna de sílica dos grupos 2 e 3 (Tabela 31) da fração clorofórmica (II, Esquema 11) do extrato etanólico de Luehea speciosa.

Eluentes		Frações
Benzeno + clorofórmio	( 2%)	1 - 10
" "	( 5%)	11 - 20
" "	( 10%)	21 - 40
" "	( 20%)	41 - 60
" "	( 40%)	61 - 76
" "	( 80%)	77 - 95
Hexano + acetato de etila	( 20%)	96 - 108
" " "	( 50%)	109 - 116
" " "	( 80%)	117 - 125
Acetato de etila	(100%)	126 - 131
Clorofórmio + metanol	( 50%)	132 - 150
Metanol	(100%)	151 - 156

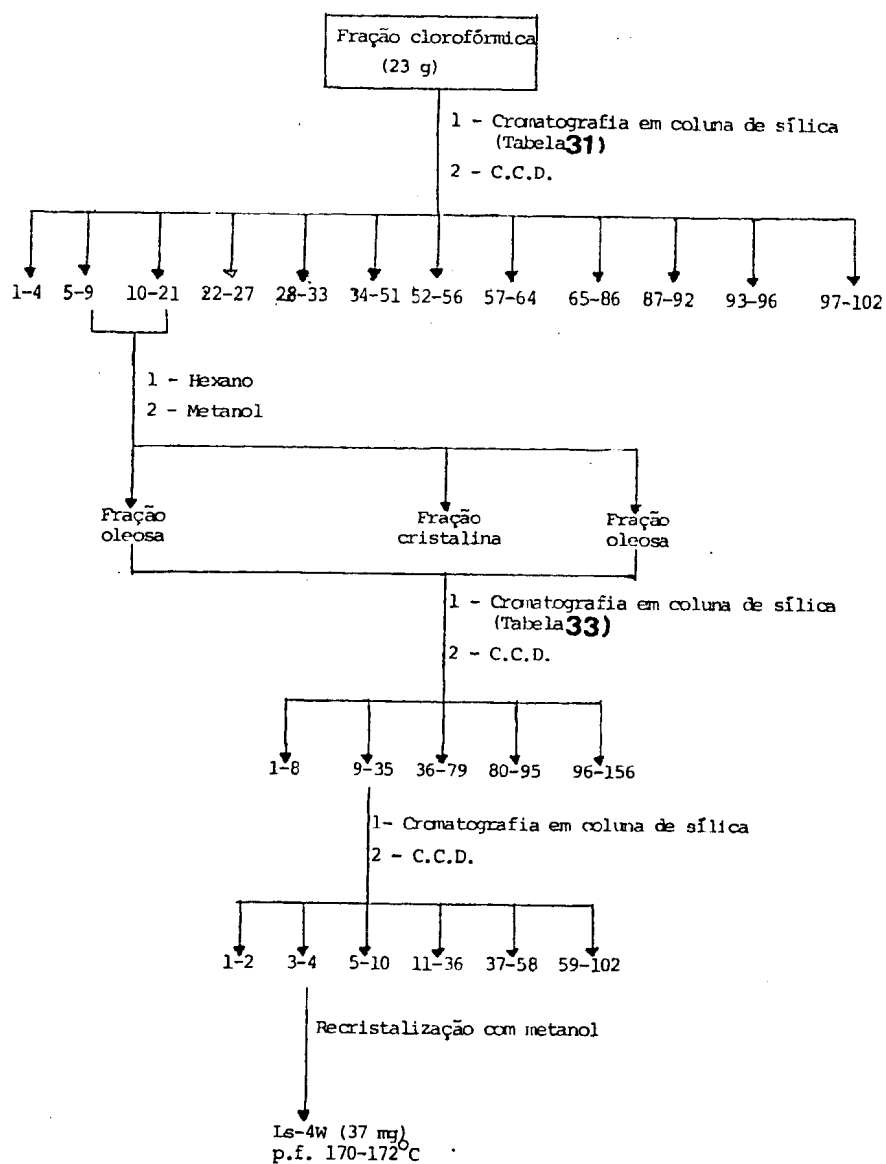
Tabela 33- Frações reunidas da cromatografia em coluna de sílica dos grupos 2 e 3 da fração clorofórmica do extrato etanólico de *Luehea speciosa*

Fase móvel	Frações	Grupo
Benzeno + clorofórmio ( 30%)	1 - 8	1
" " ( 50%)	9 - 35	2
Clorofórmio (100%)	36 - 79	3
Clorofórmio + metanol ( 10%)	80 - 95	4
" " ( 20%)	96 -156	5

A fração 9-35 (grupo 2) desta coluna foi novamente submetida a cromatografia em coluna de sílica (c.c.), utilizando-se como eluente uma mistura de benzeno e clorofórmio (1:1). Recolheu-se 102 frações de 2 ml cada uma. Estas frações, após evaporação do solvente à temperatura ambiente e análise por C.C.D., usando-se como fase móvel uma mistura de acetato de etila e hexano (8:2), permitiu reuni-las em 6 frações distintas: 1-2, 3-4, 5-10, 11-36, 37-58 e 59-102. A fração 3-4 forneceu após recristalização com metanol, 37 mg de uma substância que recebeu a denominação de Ls-4W.

As outras frações descritas nas Tabelas 31, 32 e 33 e frações 1-2, 5-10, 11-36, 37-58 e 59-102 obtidas do grupo da Tabela 33 revelaram-se constituídas principalmente de Ls-3W e substâncias alifáticas. O Esquema 13 resume a elaboração do extrato clorofórmico.

Esquema13 - Elaboração da fração clorofórmica (II, Esquema11) do extrato etanólico de Luehea speciosa



O fracionamento das frações acetato de etila (III, Esquema11) e metanólica (IV, Esquema11) do extrato etanólico de Luehea speciosa não conduziram a isolamento de substâncias.

IV-3. ISOLAMENTO DOS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DE *Ocotea costulatum*

O extrato etanólico (75g), fornecido pelo Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), foi obtido de 9,5 Kg da madeira seca de árvore coletada na região amazônica e classificada pelo botânico Dr. Klaus Kubitzki, Professor da Universidade de Hamburgo. Esta espécie pertence à família Lauraceae e encontra-se registrada no herbário do INPA sob o nº 406.

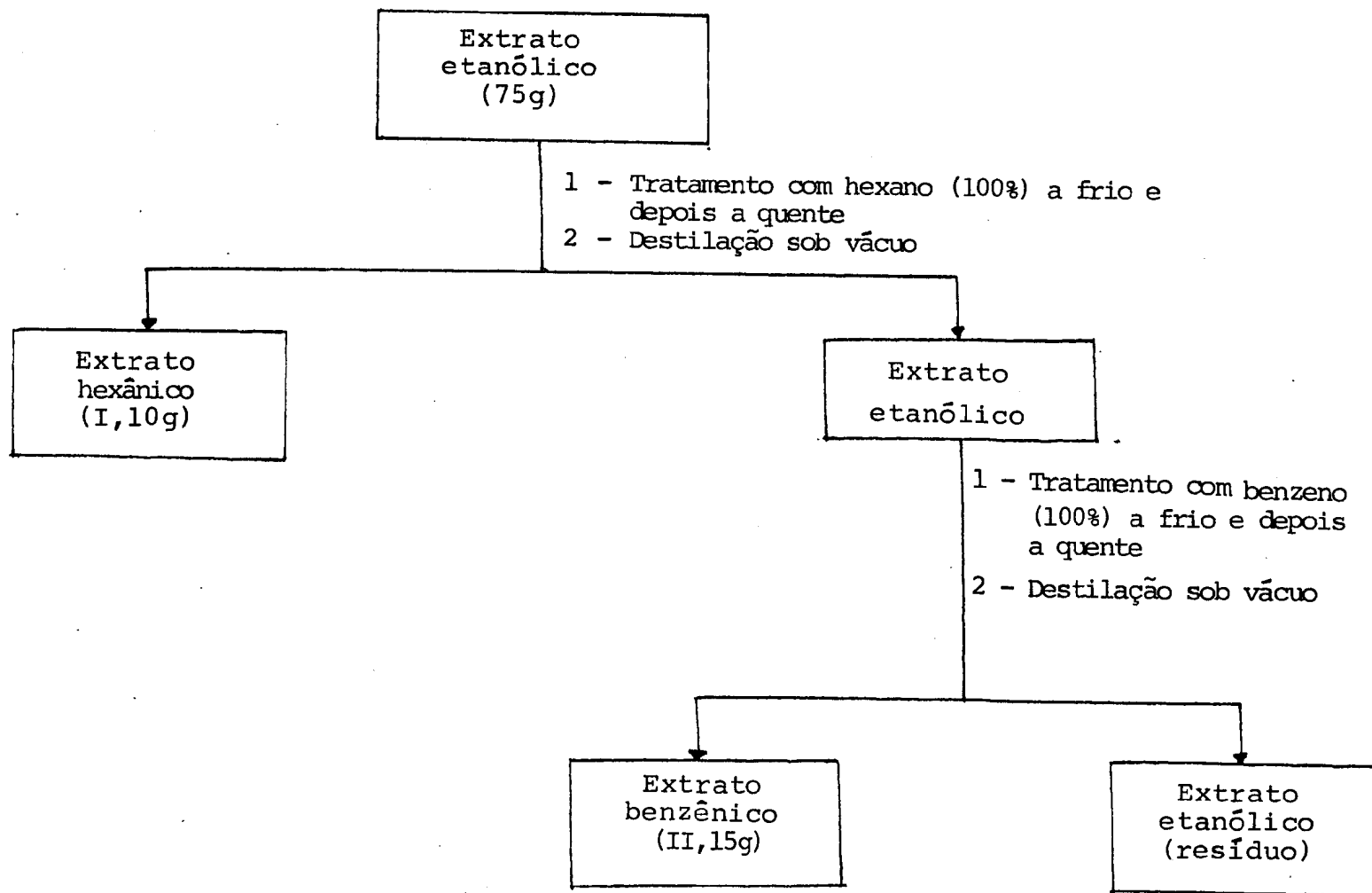
Registrou-se inicialmente espectros de i.v. (filme) e r.m.n.  $^1\text{H}$  (60 MHz) em  $\text{CCl}_4$  de amostras do extrato etanólico. Os espectros obtidos revelaram absorções características de substâncias aromáticas, grupo carbonila, metoxila e hidroxila.

O extrato foi submetido a fracionamento por tratamentos sucessivos, a frio e depois a quente, com hexano e depois com benzeno. Obteve-se, após destilação do solvente sob vácuo, os extratos hexânico e benzênico, e um resíduo insolúvel. Estudou-se somente os extratos hexânico e benzênico. O resíduo foi guardado para estudo posterior.

O esquema 14 resume o fracionamento do extrato etanólico de *Ocotea costulatum*.

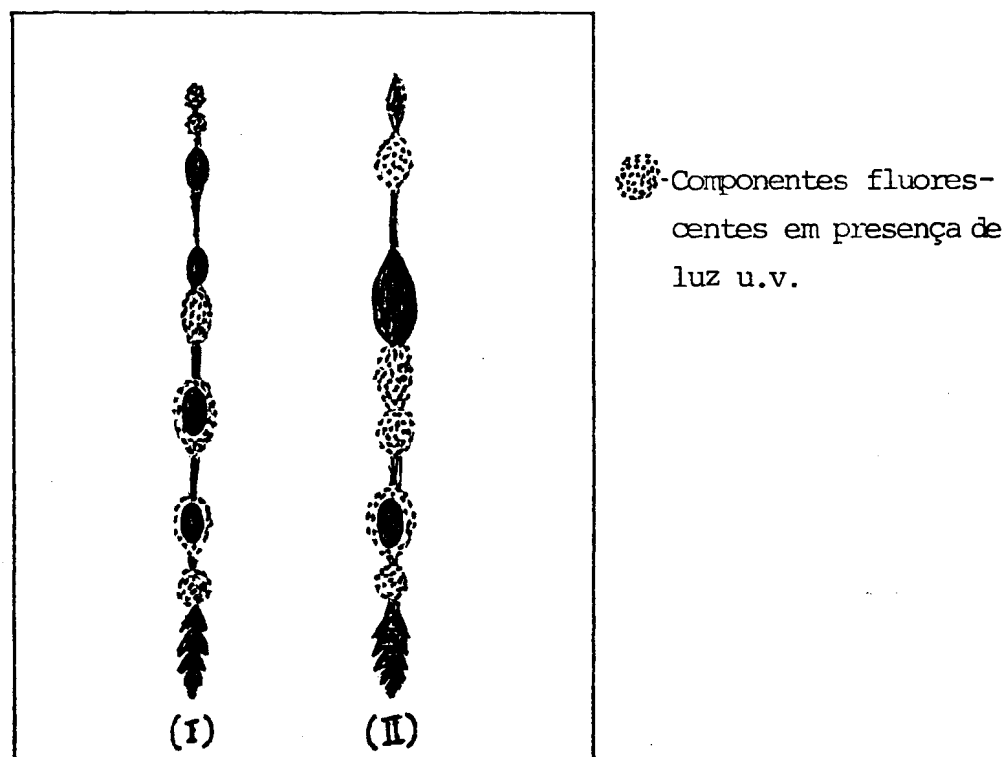


Esquema 14 - Fracionamento do extrato etanólico de Ocotea costulatum



A análise comparativa dos extratos hexânico (I) e benzênico (II) por cromatografia em camada delgada de sílica (C.C.D.), usando clorofórmio como solvente, revelou composições análogas (Fig.42)

Figura 42. Cromatograma dos extratos hexânico (I) e benzênico (II) obtido do extrato etanólico de Ocotea costulatum. Utilizou-se clorofórmio como solvente.



#### ELABORAÇÃO DO EXTRATO HEXÂNICO (I) De Ocotea costulatum

O extrato hexânico (I, 10g) do extrato etanólico de Ocotea costulatum, foi fracionado por cromatografia em coluna de sílica (350g). Utilizou-se como eluentes: hexano, hexano +

acetato de etila, acetato de etila, acetato de etila + etanol e etanol, em ordem crescente de polaridade. Foram coletadas 174 frações de 200 ml cada uma (Tabela 34).

Tabela 34 - Cromatografia em coluna de sílica do extrato hexânico (I) do extrato etanólico de Ocotea costulatum

Eluentes	Frações
Hexano	1 - 19
Hexano + Acetato de etila ( 5%)	20 - 109
" " " ( 10%)	110 - 126
" " " ( 20%)	127 - 136
" " " ( 30%)	137 - 142
" " " ( 40%)	143 - 149
" " " ( 50%)	150 - 157
Acetato de etila (100%)	158 - 165
Acetato de etila + etanol ( 50%)	166 - 170
Etanol (100%)	171 - 174

As 174 frações, após evaporação do solvente sob vácuo, foram submetidas a análise comparativa por C.C.D., utilizando-se como fase móvel (F.M.) os solventes: benzeno, benzeno + clorofórmio, clorofórmio e clorofórmio + metanol. Os resultados obtidos permitiram reunir as frações em 11 grupos distintos (Tabela 34).

Tabela 35 - Frações reunidas da coluna cromatográfica (sílica gel) do extrato hexânico (I) do extrato etanólico de Ocotea costulatum

Fase móvel		Frações	Grupo
Benzeno	(100%)	1 - 19	1
"	(100%)	20 - 21	2
Benzeno + clorofórmio	( 5%)	22 - 23	3
" "	( 5%)	24 - 47	4
" "	( 10%)	48 - 70	5
Clorofórmio	(100%)	71 - 114	6
Clorofórmio + metanol	( 3%)	115 - 116	7
" "	( 3%)	117 - 118	8
" "	( 5%)	119 - 126	9
" "	( 10%)	127 - 161	10
" "	( 10%)	162 - 174	11

Os grupos 1, 2 e 3, correspondentes às frações de 1-19, 20-21 e 22-23 revelaram através de espectros i.v. (filme) e r.m.n.<sup>1</sup>H (60 MHz) em CCl<sub>4</sub>, compatíveis com a presença predominante de substâncias alifáticas.

O grupo 4 (Tabela 35) revelou-se, através de análise comparativa por C.C.D. com amostra autêntica, constituído principalmente de  $\beta$ -sitosterol. Este grupo não foi submetido a estudo adicional.

O grupo 5 (Tabela 35) foi submetido a tratamentos sucessivos com hexano, fornecendo uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina, após recristalizações com hexano, forneceu Oc-1W (1002 mg), cristais incolores, p.f. 100-102°C. A fração oleosa não foi estudada porque o espectro i.v. revelou constituída principalmente por substâncias alifáticas.

Os grupos 6 e 7 apresentaram-se com consistência pastosas. Várias tentativas de separação e purificação não conduziram a resultados satisfatórios.

O grupo 8 (Tabela 39) apresentou um material cristalino imerso em óleo de cor marron escura. Tentativas de separação não conduziu ao resultado desejado. Por isto, foi submetido, a cromatografia em coluna de sílica, utilizando-se clorofórmio como eluente. Recolheu-se 104 frações de 2 ml cada uma, que após evaporação do eluente à temperatura ambiente e análise comparativa por C.C.D. usando-se como fase móvel (F.M.) clorofórmio + metanol (2%), reuniu-se em 4 frações distintas: 1-10, 11-43, 44-79 e 80-104. A fração de 1-10 revelou-se constituída por mistura de substâncias alifáticas após análise do espectro i.v.. Por isto, não foi submetida a estudo adicional. A fração de 11-43 após recristalizações sucessivas com metanol forneceu Oc-2W (47,2 mg), cristais incolores, p.f. 172-174°C. A fração de 44-79 após tratamentos sucessivos com hexano e recristalizações com metanol, forneceu Oc-3W (37,1 mg), cristais incolores, p.f. 170-172°C. A fração de 80-104, óleo de cor marron escura, revelou-se constituída de várias substâncias através de análise por C.C.D.. A pe-

quena quantidade de material e a dificuldade de separação das substâncias desestimularam a possibilidade de trabalho adicional.

Os grupos 9, 10 e 11 (Tabela 35), correspondentes às frações reunidas de 119-126, 127-161 e 162-174, revelaram-se pastosos, de cor marron escura. As dificuldades encontradas no fracionamento e purificação nos diversos sistemas de solventes testados obrigou-nos a aguardar estudos posteriores.

O esquema 15 resume a elaboração do extrato hexânico (I, Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum*.

#### ELABORAÇÃO DO EXTRATO BENZÊNICO (II, Esquema 14) DO EXTRATO ETANÓLICO DE *Ocotea costulatum*

O extrato benzênico (II, 15g, Esquema 14) foi cromatografado em coluna de sílica gel (450g). Como eluentes utilizou-se: hexano + acetato de etila, clorofórmio, acetado de etila + etanol e etanol em ordem crescente de polaridade. Foram coletadas 68 frações de 200 ml cada uma (Tabela 36).

Esquema 15 - Elaboração do extrato hexânico (I, Esquema 14) do extrato etanólico de Ocotea costulatum

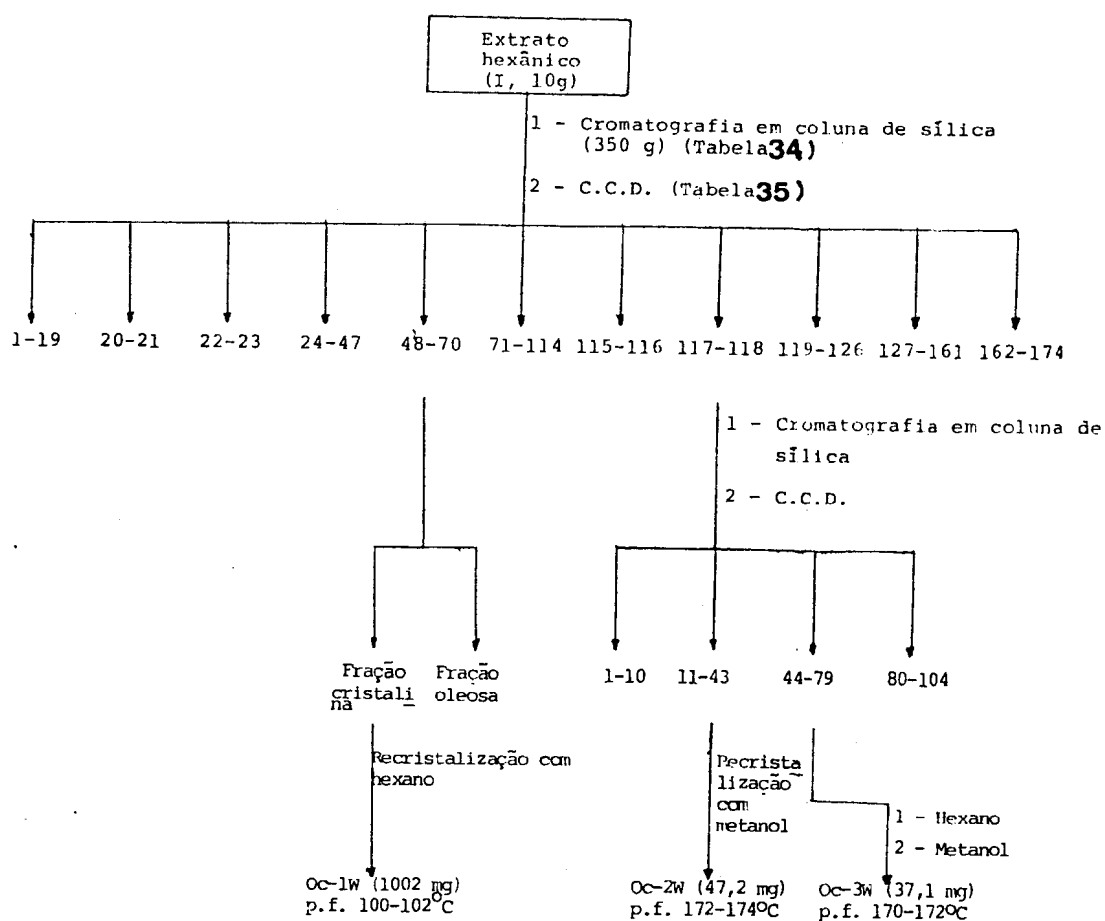


Tabela 36 - Cromatografia em coluna do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum*

Eluentes		Frações
Hexano + Acetado de etila	( 10%)	01 - 21
" " "	( 20%)	22 - 41
" " "	( 50%)	42 - 57
Clorofórmio	(100%)	58 - 62
"	(100%)	63 - 66
"	(100%)	67 - 68

A análise comparativa das 68 frações após destilação dos solventes sob pressão reduzida, foi feita através de C.C.D., usando-se como fase móvel (F.M.) os sistemas de solventes: benzeno, benzeno + clorofórmio e etanol. Esta análise permitiu reuni-las em 11 grupos distintos (Tabela 37).

O grupo 1 (Tabela 37) forneceu um material com aspecto pastoso de cor amarela. Análise comparativa por C.C.D. revelou tratar-se principalmente de  $\beta$ -sistosterol, além de outras substâncias em pequenas quantidades.

O grupo 2 (Tabela 37) após tratamentos sucessivos com hexano forneceu Oc-1W (2000 mg).

O grupo 3 (Tabela 37) apresentou um material com aspecto oleoso de cor amarela. Análise comparativa por C.C.D. revelou



Tabela 37 - Frações reunidas da coluna cromatográfica de sílica do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de Ocotea costulatum

Fase móvel		Frações	Grupo
Benzeno + clorofórmio	(10%)	1 - 5	1
" + "	(10%)	6 - 18	2
" + "	(10%)	19 - 24	3
" + "	(10%)	25 - 27	4
" + "	(10%)	28 - 34	5
" + "	(10%)	35 - 41	6
Clorofórmio	(100%)	42 - 45	7
"	(100%)	46 - 48	8
Clorofórmio + Metanol	(10%)	49 - 62	9
" + "	(10%)	63 - 64	10
" + "	(50%)	65 - 68	11

a presença de substâncias já isoladas em frações anteriores, além de outras, provavelmente neolignanas. Várias tentativas de purificação foram feitas, mas não obteve-se o resultado desejado.

O grupo 4 (Tabela 37) foi submetido a tratamento com hexano. Obteve-se 20 mg de um sólido branco, que foi caracterizado como substância alifática através de análise do espectro i.v.

O grupo 5 (Tabela 37) apresentou cristais imersos num material de aspecto oleoso, cor levemente marron. Após tratamentos sucessivos com hexano, obteve-se uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina, por recristalizações com metanol forneceu Oc-2W (68 mg). A fração oleosa revelou-se constituída principalmente de substâncias alifáticas através de análise de espectros i.v. (filme) e r.m.n.<sup>1</sup>H (60 MHz).

O grupo 6 (Tabela 37), material de consistência pastosa, cor marron escura, foi analisada através de C.C.D. e revelou-se constituída de Oc-2W (pequena quantidade) e inúmeros outros componentes. Várias tentativas de isolamento e purificação foram feitas, não alcançando-se resultados satisfatórios.

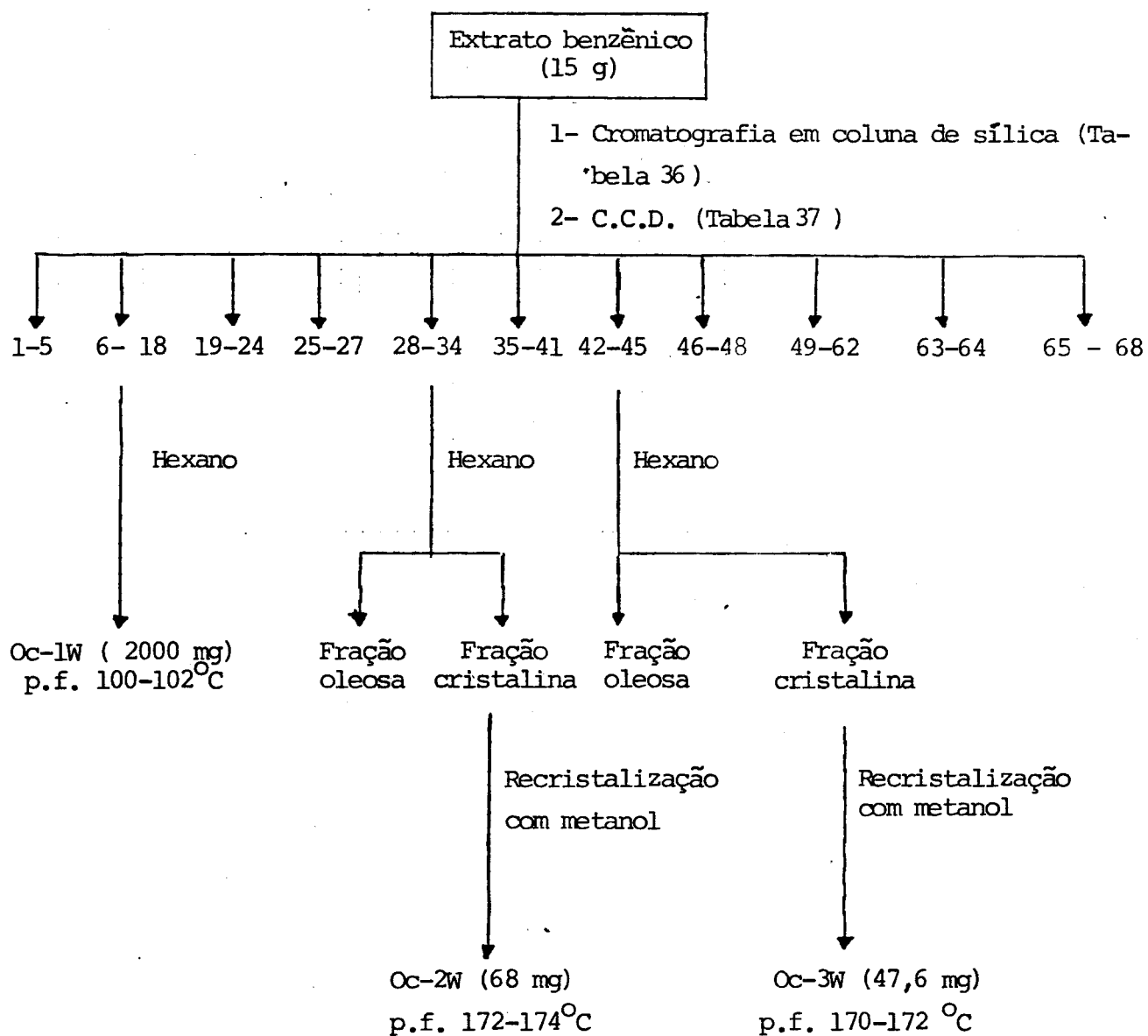
O grupo 7 (Tabela 37) apresentou cristais imersos em óleo de cor marron clara. Tratamentos sucessivos com hexano deu origem a uma fração cristalina e outra oleosa. A fração cristalina, após recristalizações com metanol, forneceu Oc-3W (47,6 mg). A fração oleosa não foi estudada.

Os grupos 8, 9, 10 e 11, correspondentes às frações reunidas de 46-48, 49-62, 63-64 e 65-68 (Tabela 37) que consti-

tuem praticamente o resto do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum* foram guardados para estudos futuros.

O Esquema 16 resume a elaboração do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum*.

Esquema 16- Elaboração do extrato benzênico (II, Esquema 14) do extrato etanólico de *Ocotea costulatum*



## ACETILAÇÃO DE Oc-2W e Oc-3W

A substância natural (35 mg) foi tratada com anidrido acético (1,5 ml) e piridina (1,5 ml). A solução foi mantida a temperatura ambiente durante 24 h e depois vertida sobre água gelada e extraída com clorofórmio (3x20 ml). A solução clorofórmica foi tratada com HCl 10% (3 x 30 ml) para eliminar traços de piridina, depois com água destilada (3 x 30 ml) e sêca com sulfato de sódio anidro. Destilação do clorofórmio sob vácuo forneceu o derivado acetilado.

Este procedimento, aplicado às substâncias Oc-2W e Oc-3W, conduziu a obtenção dos derivados monoacetilados Oc-2W Ac (30 mg) e Oc-3W Ac (30 mg).

IV.4- DADOS FÍSICOS E ESPECTROMÉTRICOS DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE Luehea speciosa.

Ls-1W

Fridelina,  $C_{30}H_{50}O$ , cristais incolores, p.f. 256-258°C (hexano-acetona),  $\gamma_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3000-2865, 1720, 1470, 1450, 1390, 1360, 1225, 1210, 1170, 1075, 1005, 920, 789. r.m.n.  $^1H$  (60 MHz,  $CDCl_3$   $\delta$ ): 0,76 (s,  $H_3C-5$ ), 0,90 (s,  $H_3C-17$ ), 0,99 (s,  $H_3C-14$ ), 1,05 (s,  $H_3C-20$ ), 1,10 (s,  $H_3C-9$ ), 1,20 (s,  $H_3C-13$ ), 0,88 (d,  $J=7,0$  Hz,  $H_3C-4$ ). r.m.n.  $^{13}C$  (25,2 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 22,23 (t, C-1), 42,08 (t, C-2), 212,82 (s, C-3), 58,11 (d, C-4), 41,44 (s, C-5), 41,23 (t, C-6), 18,21 (t, C-7), 53,00 (d, C-8), 37,38 (s, C-9), 59,39 (d, C-10), 35,57 (t, C-11), 29,96 (t, C-12), 39,64 (s, C-13), 38,22 (s, C-14), 32,35 (t, C-15), 35,95 (t, C-16), 29,69 (s, C-17), 42,73 (d, C-18), 35,27 (t, C-19), 28,09 (s, C-20), 39,10 (t, C-21), 32,73 (t, C-22), 6,80 (q, C-23), 14,62 (q, C-24), 17,90 (q, C-25), 18,62 (q, C-26), 20,22 (q, C-27), 32,04 (q, C-28), 30,47 (q, C-29), 34,98 (q, C-30). E.M. m/z (%): 426 (6,  $M^{+}$ ), 342 (2,5), 303 (9), 275 (10), 274 (8,5), 273 (18), 220 (10,5), 219 (9,5), 218 (21), 206 (13), 205

(32), 203 (9), 191 (18,5), 190 (4,5), 189 (11,5), 177(16), 175 (13), 165 (17), 163 (26), 151 (12), 149 (22), 137 (31), 135 (26,5), 124 (21), 123 (65,5), 121 (36), 109 (70,5), 107 (34), 96 (62,5), 95 (85), 82 (36), 81 (61), 59 (100).

Mistura Ls-2W

$\beta$ -sitosterol (2) + estigmasterol (3) + 24-metil-colesterol (4), cristais em forma de agulhas incolores, p.f. 126-128°C (hexano-metanol).  $\gamma_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500, 3020, 3000 - 2870, 1675-1600, 1470, 1375, 1180, 1120, 1060, 965, 810. r.m.r.  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ ): 0,60-1,30 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -), 3,20-3,60 (m, próton carbinólico), 5,00-5,50 (m, prótons olefínicos). r.m.n.  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ). 37,29 (t, C-1, 2 e 3), 31,60 (t, C-2, 2 e 3), 71,59 (d, C-3, 2 e 3), 42,26 (t, C-4, 2 e 3), 140,64 (s, C-5, 2 e 3), 121,47 (d, C-6, 2 e 3), 31,89 (t, C-7, 2 e 3), 31,89 (d, C-8, 2 e 3), 50,15 (d, C-9, 2 e 3), 36,47 (s, C-10, 2 e 3), 21,11 (t, C-11, 2 e 3), 39,77 (t, C-12, 2 e 3), 42,26 (s, C-13, 2 e 3), 56,74 (d, C-14, 2 e 3), 24,31 (t, C-15, 2 e 3) 28,22 (t, C-16, 2 e 3), 56,07 (d, C-17, 2 e 3), 11,89 (q, C-18, 2 e 3), 11,99 (q, C-19, 2 e 3), 36,14 (d, C-20, 2), 18,80 (q, C-21, 2), 138,13 (t, C-22, 2 e 3), 129,20 (t, C-23, 2 e 3), 45,83 (d, C-24, 2), 29,19 (d, C-25, 2), 19,38 (q, C-26, 2), 19,06 (q, C-27, 2 e 3), 23,10 (t, C-28, 2), 11,89 (q, C-29, 2), 39,77 (d, C-20, 3), 19,81 (q, C-21, 3), 50,15 (d, C-24, 3), 31,89 (d,

C-25, 3), 19,06 (q, C-26, 3), 25,37 (t, C-28, 3), 11,99 (q, C-29, 3). E.M. m/z (%): 414 (30, M<sup>+</sup>), 412 (10, M<sup>+</sup>), 400 (19, M<sup>+</sup>), 397 (33), 395 (4), 379 (3), 369 (6), 367 (5), 355 (5), 329 (19), 315 (3,5), 301 (6,5), 300 (3), 289 (5), 285 (3), 283 (6,5), 273 (22), 272 (8), 271 (19,5), 255 (44), 253 (8,5), 231 (22), 213 (43), 227 (9,5), 163 (28,5), 145 (51), 121 (37,5).

Ls-3W

(1S, 5S, 2R, 6R)-2,6-di(3,4,5-trimetoxifenil)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano (yangambina), C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, cristais incolores, p.f. 118-120 °C (MeOH).  $\sqrt{\text{KBr}}_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3030, 2985-2870, 1585, 1510, 1460, 1420, 1370, 1325, 1230, 1120, 1050, 990, 830, 820, 810, 710. r.m.n. <sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 3,12 (m, H-1, 5), 4,74 (d, H-2,6, J=4,0 Hz), 3,80-4,14 (b, H-4, 8), 4,30 (dd, H-4,8, J=9,0 e 7,0 Hz), 6,68 (s, H-2', 2", 6', 6" ), 3,84 (s, H<sub>3</sub>CO-4', 4"), 3,88 (s, H<sub>3</sub>CO-3', 3", 5', 5"). r.m.n. <sup>13</sup>C (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 54,34 (d, C-1, 5), 56,09 (q, H<sub>3</sub>CO- 3', 3", 5', 5"), 60,73 (q, H<sub>3</sub>CO-4', 4"), 71,89 (t, C-4,8), 85,83 (d, C-2,6), 102,73 (d, C-2', 2", 6', 6"), 136,63 (s, C-1',1"), 137,34 (s, C-4', 4"), 153,22 (s, C-3', 3", 5', 5"). E.M. m/z (%): 446 (100 M<sup>+</sup>), 431 (2,5), 415 (5,5), 265 (5,5) 250 (9), 249 (10), 235 (12), 224 (23,5), 223 (11,5), 219 (10), 208(15), 207 (62,5), 197 (26), 196 (26,5), 195 (58), 194 (16,5), 181 (84), 168 (17), 167 (7,5), 165 (9,5), 153 (12), 151 (8), 135 (3).

b = parcialmente superposto com o sinal de metoxilas

Ls-4W

8-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metil-isocumarina,  $C_{12}H_{12}O_5$ , cristais incolores, p.f. 170-172°C (metanol). r.m.n.  $^1H$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 2,28 (s,  $H_3C-3$ ), 3,94 (s,  $H_3CO-7$ ), 3,97 (s,  $H_3CO-6$ ), 6,20 (s, H-4), 6,34 (s, H-5), 11,06 (HO-8). E.M. m/z (%): 236 (96,5  $M^{+}$ ), 235 (4), 221 (100), 207 (11,5), 206 (1), 205 (1,5), 193 (48), 178 (0,5), 177 (2), 175 (2), 165 (4), 150 (12), 147 (1,5).

IV-4. DADOS FÍSICOS E ESPECTROMÉTRICOS DOS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DE Ocotea costulatum

OC-1W

-rel (7R, 8R)- $\Delta^8$ -5'-metoxi-3,4,5-trimetoxi-7.0.3', 8.0.4'-lignana.  $C_{22}H_{26}O_6$ , cristais incolores, p.f. 100-102°C (hexano). r.m.n.  $^1H$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1,27 (d,  $H_3C-9$ ,  $J=7,0$  Hz), 3,30 (d, H-7',  $J=7,0$  Hz), 3,88 (s,  $H_3CO-4$ ), 3,90 (s,  $H_3CO-3,5$ ), 3,91 (s,  $H_3CO-5'$ ), 4,02-4,25 (m, H-8), 4,56 (d, H-7,  $J=8,0$  Hz), 5,0-5,22 (m, H-9'), 5,76-6,24 (m, H-8'), 6,36 (d, H-2',  $J=2,0$  Hz), 6,48 (d, H-6',  $J=2,0$  Hz), 6,58 (s, H-2,6). E.M. m/z (%): 386 (45,  $M^{+}$ ), 371 (1,5), 355 (2), 343 (5), 208 (100), 195 (3), 193 (45), 191 (15), 165 (3), 135 (2,5), 105 (2,5).

Comparação com amostra autêntica, através de p.f., cromatografia em camada delgada de sílica gel (C.C.D.) e dados de r.m.n.  $^1H$ , confirmou a identidade de Oc-1W com a Eusiderina A [132].



Oc-2W

-rel-(1R, 3S, 4R, 5S, 6S, 7R)-1-alil-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6 (3', 4'-metilenodioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] octano.  $C_{22}H_{28}O_7$ , cristais incolores, p.f. 172-174°C (metanol).  $\nu_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3.440, 1760, 1630, 1610, 1510, 1495, 1225, 1125, 1080, 1025, 990, 910. r.m.n.  $^1H$  (100 Mhz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1,11 (d,  $H_3C-9$ ,  $J=7,0$  Hz), 1,80-2,46 (m, H-2), 1,80-2,46 (m, 2H- $\alpha$ ), 1,80-2,46 (m, H-7), 2,90 (s,  $H_3CO-5$ ), 3,32 (d, H-6,  $J=8,5$  Hz), 3,26-3,68 (m, H-3), 3,48 (s,  $H_3CO-3$ ), 3,90 (s,  $H_3CO-5'$ ), 4,54 (sl, H-4), 5,01 (dd, H- $\gamma$ ,  $J=2,0$  e 16,0 Hz), 5,04 (dd, H- $\gamma'$ ,  $J=2,0$  e 10,0 Hz), 5,94 (s,  $H_2CO_2-3'4'$ ), 5,68-6,14 (m, H- $\beta$ ), 6,26 (d, H-2',  $J=2,0$  Hz), 6,36 (d, H-6',  $J=2,0$  Hz). r.m.n.  $^{13}C$  (25,2 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 50,99 (C-1), 36,02 (C-2), 77,78 (C-3), 78,36 (C-4), 85,50 (C-5), 47,23 (C-6), 44,41 (C-7), 11,62 ( $H_3C-9$ ), 37,49 (C- $\alpha$ ), 133,67 (C- $\beta$ ), 117,86 (C- $\gamma$ ), 135,67 (C-1'), 103,01 (C-2'), 148,52 (C-3'), 135,67 (C-4'), 143,03 (C-5'), 108,50 (C-6'), 57,11 ( $H_3CO-3$ ), 50,73 ( $H_3CO-5$ ), 56,61 ( $H_3CO-5'$ ), 101,21 ( $H_2CO_2-3',4'$ ). E.M. m/z (%): 404 (48,  $M^+$ ), 363 (100), 331 (14), 317 (13), 299 (9), 286 (12), 285 (8), 271 (18), 212 (5), 208 (20), 195 (21), 194 (17), 193 (9,5), 192 (36), 184 (2), 183 (8), 181 (3,5), 180 (8,5), 179 (15), 167 (3,5), 165 (38), 153 (6,5), 151 (14), 150 (2), 149 (6), 135 (10), 121 (4,5), 107 (14,5).

Oc-2WAc

-rel (1R, 3S, 4R, 5R, 6S, 7R)-4-acetoxi-1-alil-7-metil-3,5-dimetoxi-6(3',4'-metilenodioxo-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] octano.  $C_{24}H_{30}O_8$ . Óleo viscoso. r.m.n.  $^1H$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1,12 (d,  $H_3C-9$ ,  $J=6,5$  Hz), 1,76-2,54 (m, H-2) (m, H-2), 1,76-2,54 (m, 2H- $\alpha$ ), 1,76-2,54 (m, H-7), 2,10 (s,  $H_3CCO_2-4$ ), 2,80 (s,  $H_3CO-5$ ), 3,40 (d, H-6,  $J=8,5$  Hz), 3,32-3,56 (m, H-3), 3,53 (s,  $H_3CO-3$ ), 3,88 (s,  $H_3CO-5'$ ), 5,0 (dd, H- $\gamma$ ,  $J=2,0$  e 16,0 Hz), 5,04 (dd, H- $\gamma'$ ,  $J=2,0$  e 10,0 Hz), 5,70-6,12 (m- H- $\beta$ ), 5,76 (d, H-4,  $J=2,0$  Hz), 5,94 (s,  $H_2CO_2-3',4'$ ) 6,24 (d, H-2',  $J=2,0$  Hz), 6,30 (d, H-6',  $J=2,0$  Hz).

Oc-3W

-rel (1S, 4R, 5R, 6S, 7R)-1-alil-4-hidroxi-7-metil-3,5-dimetoxi-6(3',4'-metilenodioxo-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo [3,2,1] oct-2-eno.  $C_{22}H_{26}O_7$ , cristais incolores, p.f. 170-172°C (metanol).  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3360, 1750, 1650, 1635, 1620, 1505, 1205, 1120, 1085, 1050, 990, 910, 725, 695. r.m.n.  $^1H$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 0,97 (d,  $H_3C-9$ ,  $J=6,5$  Hz), 2,02 (dq, H-7,  $J=8,5$  e 7,0 Hz), 2,20-2,50 (m, 2H- $\alpha$ ), 2,52 (d, H-6,  $J=8,5$  Hz), 2,70 (d, HO-4,  $J=3,0$  Hz), 2,92 (s,  $H_3CO-5$ ), 3,66 (s,  $H_3CO-3$ ), 3,90 (s,  $H_3CO-5'$ ), 4,54 (d, H-2,  $J=2,0$  Hz), 4,68 (sl, H-4), 4,94-5,20 (m, 2H- $\gamma$ ), 5,70-6,16 (m, H- $\beta$ ), 5,94 (s,  $H_2CO_2-3',4'$ ), 6,32 (d, H-2',  $J=2,0$  Hz), 6,36 (d, H-6',  $J=2,0$  Hz). r.m.n.  $^{13}C$  (25,2 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 49,01 (C-1), 100,19 (C-2), 154,34 (C-3), 77,98 (C-4), 83,09 (C-5), 52,70 (C-6), 48,67

(C-7), 12,30 ( $\underline{\text{H}_3\text{C}}-9$ ), 35,21 (C- $\alpha$ ), 133,56 (C- $\beta$ ), 117,93 (C- $\gamma$ )  
 132,66 (C-1'), 103-34 (C-2'), 148,59 (C-3'), 134,07 (C-4'),  
 143,04 (C-5'), 108,99 (C-6'), 55,61 ( $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-3$ ), 51,24 ( $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-5$ ),  
 56,68 ( $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-5'$ ), 101,26 ( $\underline{\text{H}_2\text{CO}_2}-3',4'$ ). E.M. m/z (%): 402  
 ( $12, \text{M}^+$ ), 370 (0,1), 361 (34), 329 (2,5), 301 (2), 210 (13,5),  
 209 (11), 205 (2), 195 (7), 194 (6,5), 193 (10), 192 (20), 191 (7),  
 181 (2,5), 180 (1,5), 179 (7,5), 177 (6,5), 169 (100), 165 (9,5),  
 163 (7,5), 151 (4,5), 150 (9,5), 149 (6,5), 141 (6,5), 135 (6).

Oc-3W<sub>Ac</sub>

-rel-(1R, 4R, 5R, 6S, 7R)-4-acetoxi-1-alil-7-metil-  
 3,5-dimetoxi-6-(3',4'-metileno dioxi-5'-metoxifenil)-8-oxobici-  
 clo [3,2,1] oct-2-eno.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8$ , óleo viscoso. r.m.n.  $^1\text{H}$  (100  
 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0,98 (d,  $\underline{\text{H}_3\text{C}}-9$ ,  $J=6,5$  Hz), 1,82-2,20 (m, H-7),  
 2,12 (s,  $\underline{\text{H}_3\text{CCO}_2}-4$ ), 2,39 (d, 39 (d, 2H- $\alpha$ , H-7,0 Hz), 2,56 (d,  
 H-6,  $J=8,5$  Hz), 2,78 (s,  $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-5$ ), 3,62 (s,  $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-3$ ), 3,90 (s,  
 $\underline{\text{H}_3\text{CO}}-5'$ ), 4,64 (d, H-2,  $J=2,0$  Hz), 4,96-5,24 (m, 2H- $\gamma$ ), 5,94  
 (s,  $\underline{\text{H}_2\text{CO}_2}-3',4'$ ), 5,74-6,18 (m, H- $\beta$ ), 6,08 (d, H-4,  $J=2,0$  Hz),  
 6,32 (d, H-2',  $J=2,0$  Hz), 6,35 (d, H-6',  $J=2,0$  Hz).

## Biogênese

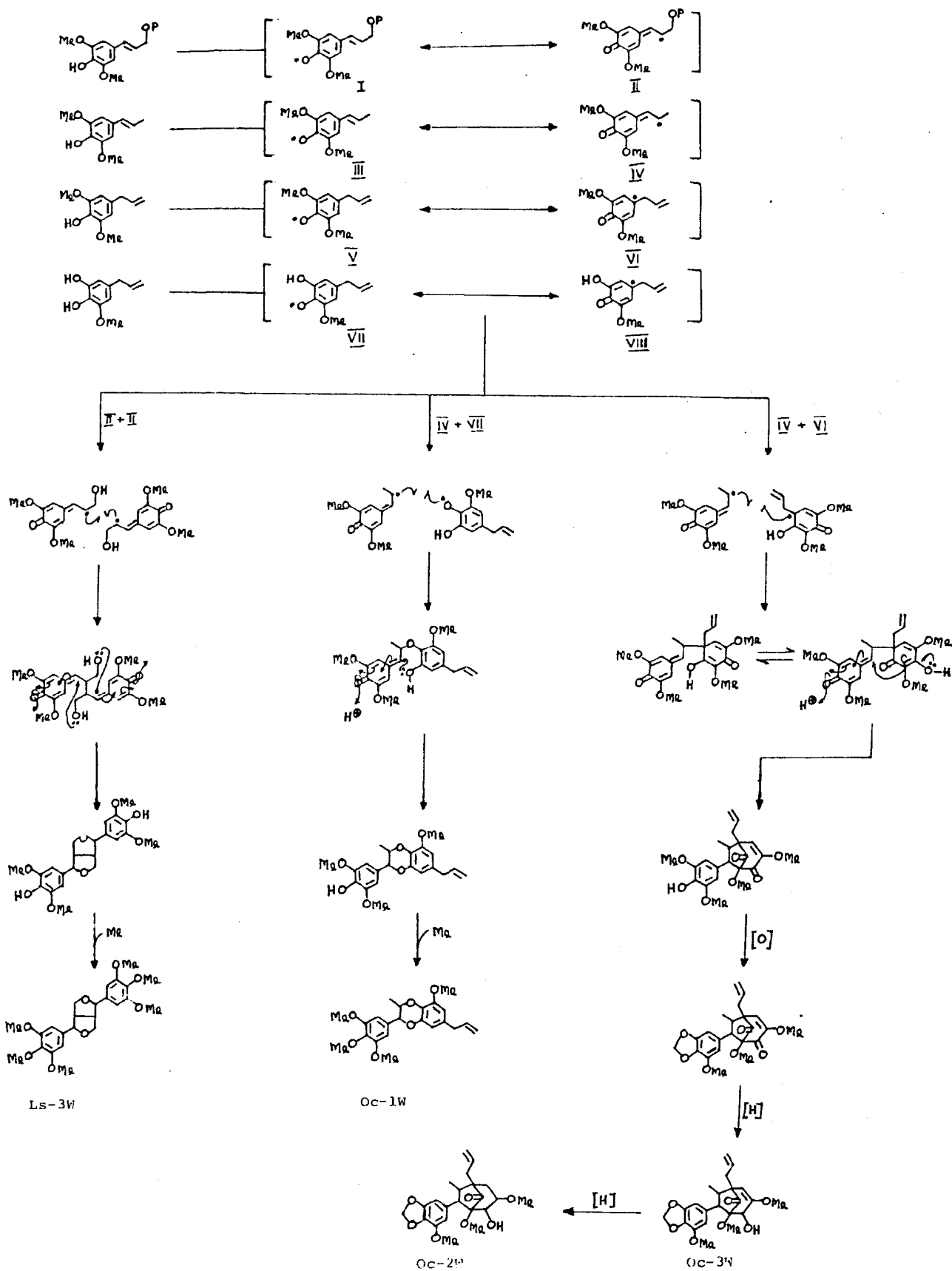
A lignana Ls-3W isolada de *Luehea speciosa* (Tiliaceae) e as neolignanas benzodioxânica Oc-1W e biciclo[3,2,1] Octânicas Oc-2W e Oc-3W isoladas de *Ocotea costulatum* (Lauraceae) são oriundas de acoplamento oxidativo.

A ocorrência de lignanas e neolignanas em Lauráceas tem sido largamente relatada na literatura [131], [132], [134], [135], [136].

As lignanas, resultam de acoplamento oxidativo entre os monômeros de ácido cinâmico e/ou álcool cinâmico, enquanto que as neolignanas tem sido explicada pelo acoplamento oxidativo de propenil e/ou alil fenóis [136], [131].

O Esquema 17, mostra de forma resumida os possíveis caminhos biossintéticos que levam a formação da lignana Ls-3W e das enolginanas Oc-1W, Oc-2W e Oc-3W.

O processo de acoplamento envolvendo dois radicais do tipo II produz a lignana (Ls-3W). O acoplamento oxidativo entre as unidades IV e VII conduza neolignana benzodioxânica (Oc-iW) e entre as unidades IV e VI formam as nenolignanas biciclo 3,2,1 octânicas (Oc-2W e Oc-3W).



Todas estas substâncias são consideradas lignóides, devido, seus esqueletos básicos serem formados por 2 unidades C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>.

A co-ocorrência de leonanas e neolignan em uma espécie vegetal é viável biogeneticamente.

## RESUMO

A presente tese versa sobre o estudo químico de duas espécies vegetais.

O extrato etanólico da madeira do tronco de *Luehea speciosa* Willd (Tiliaceae), coletada na região Amazônica, foi fracionado por métodos cromatográficos e forneceu fridolina (Ls-1W), uma mistura de  $\beta$ -sitosterol, estigmasterol e 24-metil-colesterol (Ls-2W), rel-(1S 5S 2R, 6R)-2,6-di (3, 4 5-trimeto-xifenil)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octano (Ls-3W, e 8-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metil-isocumarina (Ls-4W). Estas substâncias já se encontram descritas na literatura.

O extrato etanólico da madeira do tronco de *Ocotea costulatum* Mez. (Lauraceae), coletada na região Amazônica, submetido ao fracionamento por técnicas cromatográficas forneceu uma substância pertencente à classe das neolignananas benzodioxânicas: rel-(7R, 8R)- $\Delta^8$ , -5'-metoxi-3,4,5-trimetoxi-7.0.3',8.0.4'-lignana (Oc-1w); e duas neolignananas bicyclo 13,2,11 octânicas: rel-(1R, 3S, 4R, 5S, 6S, 7R)-1-alil-4-hidroxi-7-metil-3,5-dime-

toxi-(3',4'-metilenodioxo-5'-metoxifenil)-8-oxobiciclo |3,2,1|  
octano (Oc-2w) e rel-(1S, 4R, 5S, 6S, 7R)-1-alil-4-hidroxi-7-  
metil-3,5-dimetoxi-6 (3', 4' -metilenodioxo, 5'-metoxifenil)-  
8-oxobiciclo |3,2,1| oct-2-eno (Oc-3w).

As substâncias Oc-1w e Oc-2W já se encontram descri-  
tas na literatura. A Oc-3w é inédita.

As estruturas moleculares destas substâncias foram  
determinadas através de técnicas espectrométricas usuais (IV,  
EM, RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$ ).

O perfil químico das famílias Tiliaceae e Elaeocar-  
paceae foi elaborado através de levantamento bibliográfico da  
literatura química.

## ABSTRACT

The present thesis describes the chemical study of two plant species.

The ethanolic extract from the wood of *Luehea speciosa* Willd (Tiliaceae), collected in the Amazon region was fractionated by chromatographic technique. This yielded friedelin (Ls-1w), a mixture of  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol and 24-methylcholesterol (Ls-2w), (1S, 5S, 2R, 6R)-2,6-di(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane (Ls-3w) and 8-hydroxy-6,7-dimethoxy-3-methyl-isocoumarin (Ls-4w). These compounds have already been described in the literature.

The ethanolic extract from the trunk wood of *Ocotea costulatum* (Lauraceae), collected in the Amazon region was fractionated by chromatographic technique. This afforded a benzodioxanic neolignan: rel-(7R, 8R) -  $\Delta^8$ -5'-methoxy-3,4,5-trimethoxy-7.0.3',8.0.4' - lignan (oc-1w) and two bicyclo octanoid neolignans: rel-(1R, 3S, 4R, 5S, 6S, 7R)-1-allyl-4-hydroxy-7-methyl-3,5-dimethoxy-(3',4'-methylenedioxy-5'-methoxyphenyl) - 8 - oxobicyclo[3,2,1] octane (Oc-2w) and rel-



(1S, 4R, 5S, 6S, 7R)-1-allyl-4-hydroxy-7-methyl-3,5-dimethoxy-6(3',4'-methylenedioxy-5'-methoxyphenyl)-8-oxobicyclo [3,2,1] oct-2-ene (Oc-3w). The compound Oc-3w is a new one.

The molecular structures of these compounds were determined by usual spectrometric techniques (IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR). The structural elucidations involved long-range coupling constant analysis in the  $^1\text{H}$  NMR spectra and chemical shifts in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

The chemical profile of the families Tiliaceae and Elaeocarpaceae was made by the search in chemical literature.

### Referências Bibliográficas

- 1) Pandey, D.K.; Chandra, H. e Tripathi, N.N. (1982) Phytopathol.  
Z. 105 (2), 175; (1983) Chemical Abstracts 98, 48.550 e
- 2) Nakanishi, K. (1980) Chem. Nat. Prod., Proc. Sino-Am. Symp.  
(Pub. 1982), 9-18; (1983) Chemical Abstracts 98, 122834u
- 3) Bashir, A. K.; Rosa, M.S.F. e Turner, T.D. (1982) Fitoterapia  
53 (3), 71-3; (1983) Chemical Abstracts 98, 176167x
- 4) Bick, I.R.C., Hai, M.A. e Preston, N.W.. (1983) Heterocycles  
20 (4), 667-9; (1983) Chemical Abstracts 99, 3015p
- 5) James, K.W. (1983) Food Technol. Aust. 35 (7), 342-3; (1983)  
Chemical Abstracts 99, 69122 e
- 6) Lamberton, J.A.; Geewananda, Y.A.; Gunawardana, I.; Bick, I.  
e Ralph C. (1983) J. Nat. Prod. 46 (2), 235-47; (1983)  
Chemical Abstracts 99, 136820 u
- 7) Lavrenova, G.Y. e Chernov, I.P. (1983) Farmakol. Toksikol.  
(Moscow) 46 (4), 85-9; (1983) Chemical Abstracts 99,  
187261v

- 8) Saxton, J.E. (1983) Chem. Heterocycl. Compd. 25 (4), 47-62;  
(1983) Chemical Abstracts 99, 209772 s
- 9) Kusumi, T.; Chang, C.C.; Wheeler, M.; Kubo, I.; Nakanishi, K. e Naoki, H. (1981) Tetrahedron Lett. 22 (36), 3451-4;  
(1982) Chemical Abstracts 96, 31615 r
- 10) Kyburz, R.; Schoepp, E.; Bick, I.R.C. e Hesse, M, (1981)  
Helv. Chim. Acta 64 (8), 2555-62; (1982) Chemical Abstracts  
96, 65706 m
- 11) Bick, I.R.C. e Hai, M.A. (1981) Tetrahedron Lett. 22 (34),  
3275-6; (1982) Chemical Abstracts 96, 82654 k
- 12) Garg, S.P.; Bhushan, R.; Mehta, R.; Jain, V.M.; Dutta, D.K.  
e Jayaranan, I. (1980) Trans. Indian Soc. Desert Technol.  
Univ. Cent. Desert Stud. 5 (2); (1982) Chemical Abstracts  
96, 119041 m
- 13) Kusumi, T.; Naoki, H.; Chang, C.C.; Wheeler, M.; Kubo, I.  
e Nakanishi, K. (1981) Koen Yoshishu 24<sup>th</sup> 111-18; (1982)  
Chemical Abstracts 96, 139652 q
- 14) Daulatabad, C.D.; Ankalgi, R.F. e Kulkarni, J.S. (1982) J.  
Food Sci. Technol. 19 (3), 110-11; (1982) Chemical Abs-  
tracts 97, 88721 x
- 15) Ali, S.I.; Khan, N.A. e Husain, I. (1982) J. Sci. Res.  
(Bhopal, India) 4 (1), 55-6; (1982) Chemical Abstracts  
97, 159519 a

- 16) Srinivasan, K.K. e Subramanian, S.S. (1981) Fitoterapia 52 (6), 285-7; (1982) Chemical Abstracts 97, 178738 n
- 17) Hai, M.A.; Preston, N.W.; Kyburz, R.; Schopp, E.; Bick, I.R. C. e Hesse, M. (1980) Helv. Chim. Acta 63 (7), 2130-4; (1981) Chemical Abstracts 94, 44043 m
- 18) Khurdiya, D.S. e Anand, J.C. (1981) J. Food Sci. Technol. 18 (3), 112-14; (1981) Chemical Abstracts 95, 58111 q
- 19) Sahai, M. (1981) J. Indian Chem. Soc. 58 (7), 725-6; (1981) Chemical Abstracts 95, 76929 s
- 20) Vickery, J.R. (1981) J. Am. Oil Chem. Soc. 58 (6), 731-2; (1981) Chemical Abstracts 95, 93804 q
- 21) Mukherjee, K.S.; Bhattacharyya, M.K. e Ghosh, P.K. (1981) J. Indian Chem. Soc. 58 (8), 818-19; (1981) Chemical Abstracts 95, 165587 w
- 22) Chatterjee, T.K.; Das, A.K.; Chowdhury, S.K.; Chosh, S.; Basak, A.; Barua, A.K. e Sarkar, P.K. (1981) J. Indian Chem. Soc. 58 (8), 823-5; (1981) Chemical Abstracts 95, 176632 w
- 23) Ralph, J.; Bick, C. e Hai, M.A. (1981) Heterocycles 16 (8), 1301-3; (1981) Chemical Abstracts 95, 200531 x
- 24) Prakash, L. e Sing, R. (1981) Pharmazie 36 (8), 576; (1981) Chemical Abstracts 95, 217658 s
- 25) Agrawal, S. e Misra, K. (1979) J. Indian Chem. Soc. 56 (6),

- 649; (1980) Chemical Abstracts 92, 18826 h
- 26) Ray, A.B.; Chand, L. e Pandey, V.B. (1979) Phytochemistry 18 (4), 700-1; (1980) Chemical Abstracts 92, 42189 y
- 27) Kyburz, R.; Schoepp, E.; Bick, I.R.C. e Hesse, M. (1979) Helv. Chim. Acta 62 (8), 2539-46; (1980) Chemical Abstracts 92, 107343 r
- 28) Vickery, J.R. (1980) J. Am. Oil Chem. Soc. 57 (2), 87-91; (1980) Chemical Abstracts 92, 160558 r
- 29) Chaichit, N.; Gatehouse, B.M.; Bick, I.R.C.; Hai, M.A. e Preston, N.W. (1979) J. Chem. Soc., Chem. Commun. (20), 874-5; (1980) Chemical Abstracts 92, 164136 z
- 30) Prakash, L.; Sharma, N.N. e Goyal, G. (1979) Indian J. Chem., Sect. B 17B (5), 537-8; (1980) Chemical Abstracts 93, 41603 n
- 31) Bick, I.R.C.; Hai, M.A.; Preston, N.W. e Gallagher, R.T. (1980) Tetrahedron Lett. 21 (6); (1980) Chemical Abstracts 93, 46931 c
- 32) Ros, H.P.; Kyburz, R.; Preston, N.W.; Gallagher, R.T.; Hesse, M. (1979) Helv. Chim. Acta 62 (2), 481-7; (1979) Chemical Abstracts 91, 20839 n
- 33) Freedman, B.; Nowak, L.J.; Kwolek, W.F.; Berry, E.C. e Guthrie, W.D. (1979) J. Econ. Entomol. 72 (4), 541-5; (1979) Chemical Abstracts 91, 118611 g

- 34) Kanwar, U. e Agrawal, M. (1977) Zool. Pol. 26 (2) 117-24;  
(1978) Chemical Abstracts 88, 34746 e
- 35) Gottlieb, O.R. (1982) Micromolecular Evolution, Systematics  
and Ecology. An Essay into a Novel Botanical Discipline,  
Springer-Verlag, Berlin.
- 36) Bittner, M.; Silva, M.; Gopalakrishna, E.M.; Watson, W.H.;  
Zabel, V.; Matlin, S.A. e Sammes, P.G. (1978) J. Chem.  
Soc., Chem. Commun. (2), 79-80; (1978) Chemical Abstracts,  
89, 43887 z
- 37) Rosler, H.; Framm, H. e Blomster, R.N. (1978) Lloydia 41  
(4), 383-4; (1978) Chemical Abstracts 89, 143336 n
- 38) Lakshmi, V. e Chauhan, J.S. (1976) Lloydia 39 (5), 372-4;  
(1977) Chemical Abstracts 86, 86130 c
- 39) Haq, Q.N. e Awal, A. (1976) Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 11  
(1-4), 139-43; (1977) Chemical Abstracts 86, 138209 g
- 40) Dutta, S.C. e Ray, A.B. (1977) Indian J. Chem. Sect. B 15B  
(2), 197; (1977) Chemical Abstracts 87, 136290 y
- 41) Chand, L.; Dasgupta, S.; Chattopadhyay, S.K. e Ray, A.B.  
(1977) Planta Med. 32 (2), 197-9; (1977) Chemical Abstracts,  
87, 180756 d
- 42) Bhakuni, D.S.; Silvan, M.; Matlin, S.A. e Sammes, P.G.  
(1976) Phytochemistry 15 (4), 574-5; (1976) Chemical  
Abstracts 85, 43695 c

- 43) Desai, H.K.; Gawad, D.H.; Govindachari, T.R.; Joshi, B.S.; Parthasarathy, P.C.; Ramachandran, K.S.; Ravindranath, K. R.; Sidhaye, A.R. e Viswanathan, N. (1976) Indian J. Chem., Sect. B 14B (6), 473-5; (1976) Chemical Abstracts 85, 106683 y
- 44) Barua, A.K.; Dasgupta, C.; Chakravarti, S.; Choudhury, M.K. e Ghosh, A (1976) J. Indian Chem. Soc. 53 (5), 531-2; (1976) Chemical Abstracts 85, 119614 y
- 45) Lakshmi, V.; Agarwal, S.K. e Chauhan, J.S. (1976) Phytochemistry 15 (9), 1397-9; (1976) Chemical Abstracts 85, 156516 p
- 46) Lamberton, J.A. (1976) Alkaloids (London) 6, 86-9; (1976) Chemical Abstracts 85, 160363 d
- 47) Bhagat, M.S. e Misra, G.S. (1974) Indian J. Chem. 12 (9), 1018-19; (1975) Chemical Abstracts 82, 83025d
- 48) Joshi, K.C.; Prakash, L. e Shah, R. (1974) J. Indian Chem. Soc. 51 (9), 830; (1975) Chemical Abstracts 82, 121707 n
- 49) Chattopadhyay, S. e Pakrashi, S.C. (1975) J. Indian Chem. Soc. 52 (6), 553; (1975) Chemical Abstracts 83, 144551 s
- 50) Morice, I.M. (1975) Phytochemistry 14 (3), 765-7; (1975) Chemical Abstracts 83, 40214 t
- 51) Anderson, B.F.; Robertson, G.B.; Avey, H.P.; Donova, W.F.; Bick, I.R.C.; Bremner, J.B.; Finney, A.J.T.; Preston,

- N.W.; Gallagher, R.T. e Russell, G.B. (1975) J. Chem., Soc., Chem. Commun. (13), 511-12; (1975) Chemical Abstracts 83, 131801 y
- 52) Jones, T.H. (1974) Avail. Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 75-4836. From Diss. Abstr. Int. B (1973) 35 (8), 3834; (1975) Chemical Abstracts, 83, 10541 e
- 53) Johns, S.R. e Lamberton, J.A. (1973) Alkaloids (N.Y.) 14, 325-46; (1974) Chemical Abstracts 80, 83341 n
- 54) Tripathi, V.J.; Ray, A.B. e Dasgupta, B. (1973) Curr. Sci. 42 (23), 820-1; (1974) Chemical Abstracts 80, 130471 s
- 55) Saxton, J.E. (1972) Alkaloids (London) 2, 69-78; (1973) Chemical Abstracts 78, 43780 g
- 56) Saxton, J.E. (1971) Alkaloids (London) 1, 76-85; (1973) Chemical Abstracts 78, 84579 s
- 57) Saxton, J.E. (1973) Alkaloids (London) 3, 91-4; (1973) Chemical Abstracts, 79, 66619 w
- 58) Bittner, M.; Poyser, K.A.; Poyser, J.P.; Silva, M.; Weldt, E. e Sammes, P.G. (1973) Phytochemistry 12 (6), 1427-31; (1973) Chemical Abstracts 79, 50707 n
- 59) Hart, N.K.; Johns, S.R. e Lamberton, J.A. (1972) Aust. J. Chem. 25 (4), 817-35; (1972) Chemical Abstracts 76, 151058 v
- 60) Bick, I.R.C.; Bremner, J.B.; Preston, N.W. e Calder, I.C.



- (1971) J. Chem. Soc. D (19); 1155-6; (1972) Chemical Abstracts 76, 4056 q
- 61) Onaka, T. (1971) Tetrahedron Lett. (46), 4395-8; (1972) Chemical Abstracts 76, 25458 n
- 62) Siv, Y.Y. (1971) Trav. Lab. Matière Med. Pharm. Galénique Fac. Pharm. Paris 56, II, 87 pp; (1972) Chemical Abstracts 77, 143762 a
- 63) Lowry, J.B. (1970) Phytochemistry 9 (11), 2411; (1971) Chemical Abstracts 74, 50550 c
- 64) Hart, N.K.; Johns, S.R. e Lamberton, J.A. (1971) J. Chem. D. 460-1; (1971) Chemical Abstracts 75, 49387 u
- 65) Johns, S.R.; Lamberton, J.A.; Sioumis, A.A.; Soares, H. e Willing, R.I. (1971) Aust. J. Chem. 24 (8), 1679-94; (1971) Chemical Abstracts 75, 85239 f
- 66) Johns, S.R.; Lamberton, J.A. e Sioumis, A.A. (1971) Aust. J. Chem. 24 (11), 2399-403; (1971) Chemical Abstracts 75, 141024 w
- 67) Saleh, N.A.M.; E. Sherbeiny, A.E.A.; El Sissi, H.I. (1969) Qual. Plant. Mater. Veg. 17 (4), 384-94; (1970) Chemical Abstracts 72, 107834 p
- 68) Copelman, H. (1969) Hospital (Rio de Janeiro) 75 (4), 1463-8; (1970) Chemical Abstracts 72, 30225 f
- 69) Cambie, R.C. e Parnell, J.C. (1969) N.Z.J. Sci. 12 (3),

- 453-66; (1970) Chemical Abstracts 72, 705 v
- 70) Elena, C. e Mihai, M.D. (1967) Farmacia (Bucharest) 15  
(12), 711-14; (1968) Chemical Abstracts 68, 46988 k
- 71) Elena, C. e Higia, S. (1967) Farmacia (Bucharest) 15 (11),  
695-98; (1968) Chemical Abstracts 68, 36717 g
- 72) Victor, P. (1967) C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. D 265 (21),  
1647-50; (1968) Chemical Abstracts 68, 57364 e
- 73) Johns, S.R.; Lamberton, J.A.; Sioumis, A.A. e Wunderlich,  
J.A. (1968) Chem. Commun. (6), 290-1; (1968) Chemical  
Abstracts 69, 10599 r
- 74) Johns, S.R.; Lamberton, J.A. e Sioumis. A.A. (1968) Chem.  
Commun. (7), 410; (1968) Chemical Abstracts 69, 77571 u
- 75) Rao, E.V.; Rao, D.V. (1968) Indian J. Pharm. 30 (9) 214-16;  
(1968) Chemical Abstracts 69, 99330 s
- 76) Saenz, R.; José, A.; Nassar, C. e Maryssia (1967) Rev. Biol.  
Trop., Univ. Costa Rica 15 (1), 195-202; (1968) Chemical  
Abstracts 69, 103818 b
- 77) Malek, A.; Rashida, B. e Ahamad, K. (1966) Pakistan J. Biol.  
Agr. Sci 9 (1), 25-9; (1967) Chemical Abstracts 66, 18034 m
- 78) Jean, P.T. (1965) Trav. Lab. Matiere Med. Pharm. Galenique  
Fac. Pharm. Paris 50, 121 pp. (Pub. 1966); (1967) Chemical  
Abstracts 66, 45370 z

- 79) Bashkevich, V.I. (1965) Nauch. Konf. Vop. Morfol. Patol. Serdechno-Sesudistoi Sist., 21 st, Yaroslavsk. Med. Inst. 44-5; (1966) Biol. Abstr. 47 (11), 4477; (1967) Chemical Abstracts 67, 31504 e
- 80) Kel'ginbaev, N.S. (1962) Sb. Nauchn. Tr. Tashkentsk. Gos. Med. Inst. 22, 402-10, (1966) Chemical Abstracts 64, 16503 c
- 81) Mostowska (Wyzsza, S.R.; Olsztyn, P.) (1965) Zeszyty Nauk. Wyzszej Szkoły Rolniczej Olsztynie 20 (3), 417-32; (1966) Chemical Abstracts 64, 20529 a
- 82) Subir, S. (1964) Bull. Botan. Soc. Bengal 18 (1-2), 77-82; (1966) Chemical Abstracts 65, 14118 a,b
- 83) Gayguly, S.N.; Bhattacharya, A.K. e Ganguli, G. (1966) J. Indian Chem. Soc. 43 (6), 453-4; (1966) Chemical Abstracts 65, 15790 d
- 84) Gabor, R. e Jozsef, F. (1959) Acta Pharm. Hung. (29), 64-70; (1966) Chemical Abstracts 65, 17364 e
- 85) Oke, O.L. (1964) Indian J. Med. Res. 52 (12), 1266-72; (1965) Chemical Abstracts 62, 11072 g
- 86) Lorand, F.; Adam, M. e Borbala, V. (1964) Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 42 (4), 393-4; (1965) Chemical Abstracts 62, 13219 g
- 87) Abubakirov, N.K. (1965) Zh., Biol. Khim. No. 3F 833; (1965)

Chemical Abstracts 63, 2048 h

- 88) Lorand, F.; Adam, M. e Borbala, V. (1965) Magy. Kem. Folyoirat 71 (3), 98-9; (1965) Chemical Abstracts 63, 3028 a
- 89) Anjaneyulu, B. et al. (1965) Indian J. Chem. 3 (5), 237-8; (1965) Chemical Abstracts 63, 13701 b
- 90) Raymond, C.; Jacqueline, N. e Simone A. (1961) Therapie 16 (2), 322-5; (1964) Chemical Abstracts 60, 2223 b
- 91) Sharma, R.C.; Mohammad, S.Y.K.; Asif, Z. e Kidwai, A.R. (1963) Indian J. Chem. 1 (11), 502; (1964) Chemical Abstracts 60, 4099 b
- 92) Bacon, J.S.D. (1963) Biochem. J. 89 (3), 103 P; (1964) Chemical Abstracts 60, 4459 a
- 93) Demianowicz, Z. (1963) Ann. Abeille 6 (4), 249-55; (1964) Chemical Abstracts 60, 11046 a
- 94) Pierre, D. (1962) Compt. Rend. Congr. Natl. Soc. Savantes, Sect. Sci 87, 1057-62 (Pub. 1963); (1964) Chemical Abstracts 61, 3415 a
- 95) Soliman, G. e Saleh, W. (1960) Egypt. Pharm. Bull. 42, No. 4, 555-9; (1963) Chemical Abstracts 58, 1301 c
- 96) Turova, A.D.; Leskov, A.I. e Sokolova, L.N. (1962) Lekarslv. Sredstva iz Rast. 43-55; (1963) Chemical Abstracts 58, 4945 h

- 97) Theallet, J.P. (1963) Prod. Pharm. 18, 12-16; (1963) Chemical Abstracts 58, 13710 e
- 98) Kazaryan, V.O.; Arutyunyan, L.V. e Karapetyan, K.A. (1963) Izv. Akad. Nauk Arm. SSR.; Biol. Nauki 16 (3), 55-63; (1963) Chemical Abstracts 59, 5495 c
- 99) Banerjee, A.K. e Mukherjee, M.K. (1962) Indian J. Microbiol. 2, 41-4; (1963) Chemical Abstracts 59, 5507 e
- 100) Geissler, G. e Steche, W. (1962) Z. Bienenforsch 6 (4), 77-92; (1963) Chemical Abstracts 59, 13142 h
- 101) Hoerhammer, L.; Stich, L. e Wagner, H. (1961) Arch. Pharm. 294, 685-92; cf. CA 53, 19042g; (1962) Chemical Abstracts 56, 7424 i
- 102) Srivastava, H.C.; Bishop, C.T. e Adams, G.A. (1961) J. Org. Chem. 26, 3958-60; (1962) Chemical Abstracts 56, 8822 f
- 103) Paris, R.R. e Theallet, J.P. (1961) Ann. Pharm. Franc. 19, 580-6; (1962) Chemical Abstracts 56, 11703 i
- 104) Yankov, S.I. (1962) Dokl. Akad. Nauk. SSSR 142, 1203-4; (1962) Chemical Abstracts 56, 15831 a
- 105) Michal, Z. e Helena, W. (1966) Sylvan 110 (5), 45-54; (1962) Chemical Abstracts 57, 4757 f
- 106) Cima, L. e Fassina, G. (1961) Arch. Ital. Sci. Farmacol. 11 (3), 288-98; (1962) Chemical Abstracts 57, 7852 d

- 107) Radoev, A. (1959) Nauch. Trudove Vissh. Inst. Khranitelna i  
Vkusova Prom.-Plovdiv 5, 381-3; (1961) Chemical Abstracts  
55, 4816 h
- 108) Tashichiro, N.; Naokata, M. e Sho, K. (1960) Yakugaku Zasshi  
80, 1743-5; cf. C.A. 55, 5871 f; (1961) Chemical Abstracts  
55, 10803 a
- 109) Susplugas, J.; Lalaurie, M.; Privat, G. e Tarbouriech, J.  
(1961) Trav. Soc. Pharm. Montpellier 20, 104-6; (1961)  
Chemical Abstracts, 55, 15833g, h
- 110) Paris, R.R. e Theallet, J.P. (1961) Ann. Pharm. Franc. 19,  
20-3; (1961) Chemical Abstracts 55, 18879 h
- 111) Orlov, V.K. (1958) Trudy Khim. Prirodn. Soedinenii, Kishinev.  
Univ. (1), 123-8; (1959) Referat. Zhur. Khim., Biol. Khim.  
No. 12679; cf. C.A. 52, 16498 g; (1960) Chemical Abstracts  
54, 1667 h
- 112) Cambie, R.C. (1959) New Zealand J. Sci. 2, 257-9; (1960)  
Chemical Abstracts 54, 3858 f
- 113) Abubakirov, N.K.; Maslennikova, V.A. e Gorovits, M.B. (1959)  
Zhur. Obshchei Khim. 29, 1235-40; cf. C.A. 53, 2280 i;  
(1960) Chemical Abstracts 54, 8893 y
- 114) Radoev, A. e Mikh., M. (1959) Nauch. Trudove, Visshiya Inst.  
Khranitelna e Vkusova Prom. 5, 307-9; (1960) Chemical  
Abstracts 54, 15542 b

- 115) Romeike, A. (1978) Bot. Notiser 131, 85-96
- 116) Hutchinson, J. (1967) The Genera of Flowering Plants Vol II - Dicotyledones. Oxford University Press
- 117) Willis, J.C. e Shaw, H.K.A. (1973) A Dictionary of the Flowering Plants and Ferns, 8<sup>th</sup> Edition, University Press, Cambridge
- 118) Taylor, G. (1966) Index Kewensis Plantarum Phanerogamarum Suplemento 13, 101. Oxford University Press, London
- 119) Dahlgren, R.M.T. (1980) Botanical Journal of the Linnean Society 80 (2), 91-124
- 120) Harbone, J.B.; Mabry, T.J. e Mabry H. (1975) The Flavonoids. Champman and Hall Ltd., London
- 121) Devon, T.K. e Scott, A.I. (1975) Naturally Occurring Compounds Vol. I, Acetogenins, Shikimates, and Carbohydrates. Academic Press
- 122) Devon, T.K. e Scott, A.I. (1972) Naturally Occurring Compounds Vol. II, Terpenes. Academic Press, New York
- 123) Cronquist, A. (1981) An Integrated System of Classification of the Flowering Plants. Columbia University Press, New York
- 124) Geissman, T.A. e Crout, D.H.G. (1969) Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism, Freeman, Cooper and Company, San Francisco

- 125) Gottlieb, O.R. (1972) Phytochemistry 11, 1537-1570
- 126) Corrêa, M.P. (1926) Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas, Vol I, 26-28; Imprensa Nacional, Rio de Janeiro
- 127) Penna, M. (1946) Dicionário Brasileiro de Plantas Mediciniais, 241-242
- 128) Martins, C.F.P.; Eichler, A.G. e Urban, I. (1858-1879) Flora Brasiliensis Enumeratio Plantarum in Brasíliã Hactenus Detectarum, Vol XII, Pars I, 31
- 129) Corrêa, M.P. (1969) Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas, Vol. IV, 697, Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, Rio de Janeiro
- 130) Le Cointe, P. (1947) Árvores e Plantas Úteis 251, Série 5, 2a. Edição ilustrada, 262. Companhia Editora Nacional, São Paulo, Rio de Janeiro, Recife, Bahia, Pará e Porto Alegre
- 131) Figliuolo, R. (1978) Neolignanas Hidrobenzofurânicas e Biciclo [3,2,1] Octânicas, Determinação Estrutural Sistemática, Tese de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí-RJ
- 132) Carvalho, M.G. (1980) Neolignanas de "Licaria rigida" e "Osteophloeum platyspermum". Tese de Mestrado, Instituto



de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí- RJ

- 133) Barreiros E.L. (1983) Evolução de Alcalóides Benzilisoquinolínicos em Angiospermae, Tese de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí-RJ
- 134) Gomes, M.C.C.P. (1981) Novas Neolignanas Biciclo [3,2,1]octânicas de uma espécie de "Ocotea". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo
- 135) Dias, S.M.C. (1980) Neolignanas de uma espécie de "Aniba". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo
- 136) Alegrio, L.V. (1980) Estudo Químico de "Licaria armeniaca". Tese de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí-RJ
- 137) Genkina, G.L. e Abubakinov, N.K. (1965) Uzbeksk, Khim. Zh. 9 (1), 18-22; (1965) Chemical Abstracts 63, 3315 f
- 138) Greger, H. e Hofer, O. (1980) Tetrahedron 36, 3551-3558
- 139) Pelter, A.; Ward, R.S. e Nishino C. (1977) Tetrahedron Letters (47), 4137-4140
- 140) Vickery J.R. (1981) Journal of the American Oil Chemists'

Society, 58 (6), 731-732

- 141) Kostermans, A.J.G.H. (1957) Reinwardtia 4, part 2, 193
- 142) Gilbert, B.; Gilbert, M.E.A.; Oliveira, M.M.; Ribeiro, O.,  
Wenkert, E.; Wickberg, B.; Hollstein, U. e Rapoport, H.  
(1964) J. Amer. Chem. Soc. 86, 694
- 143) Levin, D.A. e York Jr., B.M. (1978) Biochem. Syst. Ecol.  
6, 61-76
- 144) Cronquist, A. (1968) The Evolution and Classification of  
Flowering Plants. Nelson, London.
- 145) Helmut, B.; John, K.S. and John, W.A. (1977) J. chem, 55,  
2813
- 146) Itoh, T.; Yoshida, K.; Tamura, T. and Matusumot, T. (1982)  
Phytochemistry, 21, 727
- 147) Blunt, J.W. and Stothers, J.B. (1977) Org. Magn. Reson.,  
9, 439
- 148) Greger, H. and Hofer, O. (1980) Tetrahedron, 36, 3551.
- 149) Pelter, A.; Ward, R.S. and Mishino, C. (1977) Tetrahedron  
Letters, 4137
- 150) Eaton, M.A.W. and Hutchinson, D.W. (1971) Tetrahedron Letters,  
1337.

- 151) Gottlieb, O.R. (1972) Phytochemistry 11, 1537-70.
- 152) Nakanishi, K. (1977) Infrared Absorption Spectroscopy (2a. edition), Holden Day, San Francisco.
- 153) Gottlieb, O.R. (1968) Introdução à Espectrometria de Ressonância Magnética Protônica (1a. edição) -UFRRJ-RJ.
- 154) Silverstein, R.M.; Bassler, G.R. e Morrill, T.C. (1979) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro-RJ.
- 155) Gottlieb, O.R. & Braz, R.F. (1976) Introducion a la Espectrometria de Masa de Substancias Organicas. Organizacion de los Estados Americanos, Buenos Aires-Argentina; Washington, D.C. Ed. Eva V. Chesneau.
- 156) Abraham, R.J. and Loftus, P. (1978) Proton and Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy an Integrated Approach, London, Philadelphia-Rheine.
- 157) Hendrickson, J.B.; Cram, D.J. and Hammond, G.S. (1970) Organic Chemistry (Third edition)- Ed. Board, Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD. Tokio, Japan.
- 158) Wehrli, F.W. and Whirthlin, T. (1976) Interpretation of Carbon-13 N.M.R. Spectra, Heyden, New York.
- 159) Betancor, C.R. and Gonzales, J.A. (1980) Phytochemistry 19, 198-193.