

ESTUDO QUÍMICO DE *Pterodon apparicioi*

T e s e

Apresentada à Escola de Pós-graduação de  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,  
para o grau de Magister Scientiae

Elio Galina  
Maio de 1974

O trabalho descrito nesta tese foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Otto Richard Gottlieb.

A memória de meu pai,

minha mãe, irmãos

e à Cynthia

O autor expressa seus agradecimentos

à Companhia Souza Cruz Indústria e Comércio, especialmente ao Dr. Ciriaco José Pompeu de Siqueira, pela liberação e apoio que permitiram a realização do presente trabalho;

à Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de realizar os estudos de pós-graduação;

aos colegas que trabalham em Química de Produtos Naturais na UFRRJ, pelo apoio e incentivo que sempre lhe prestaram;

ao Dr. José Luis Pedersoli, Universidade Federal de Minas Gerais, pela coleta e classificação do material botânico;

ao Dr. Mauro Taveira Magalhães, Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar, pelo fornecimento do extrato;

ao Dr. Paul Baker, Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela realização dos espectros de massa.

## ÍNDICE

INTRODUÇÃO .....	1
A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES .....	33
IDENTIFICAÇÃO DE	
2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona (Pa-1) .....	35
7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Pa-2) .....	40
7-hidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-3) .....	45
7-hidroxi-2',4',5',6-pentametoxi-isoflavona (Pa-4)	50
3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5) ..	61
2',7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxi-isoflavona (Pa-6) .....	74
2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxi-isoflavona (Pa-7) .....	82
2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxi-isoflavona (Pa-8) .....	91
sitosterol e stigmasterol (Pa-9) .....	95
2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona (Pa-10) ....	97

PARTE EXPERIMENTAL .....	101
RESUMO E CONCLUSÃO .....	123
ABSTRACT .....	125
BIBLIOGRAFIA .....	126
CURRICULUM VITAE .....	128

## INTRODUÇÃO

Estudos sobre o óleo do fruto de *Pterodon pubescens* Benth. efetuado por Mors e colaboradores (1,2) conduziram ao isolamento de quatro diterpenos, um dos quais, 14,15-epoxigeranil-geraniol (I), apresenta o efeito de proteção contra a infecção por cercárias de *Schistosoma mansoni*. Este fato chamou a atenção para o estudo do gênero *Pterodon*.

Embora com um objetivo diferente, elucidar as causas da grande durabilidade da madeira, estudos realizados por Viégas Assumpção, com o lenho desta planta, levaram ao isolamento de quatro isoflavonas (3).

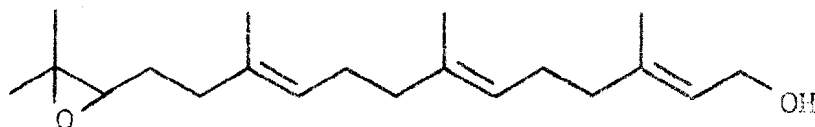
Recentemente o botânico Pedersoli descobriu uma nova espécie do gênero *Pterodon* a qual denominou *P. apparicioi* (4) A análise cromatográfica do extrato benzênico obtido do lenho da mesma conduziu-nos ao isolamento de 9 isoflavonas.

Uma característica das isoflavonas é sua distribuição taxonômica muito limitada. Isoflavonas estão confinadas

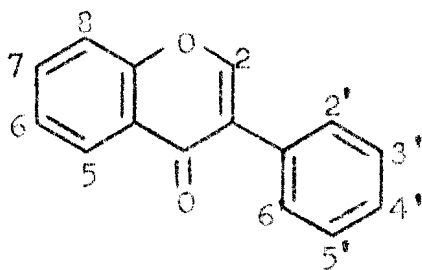


muito estreitamente a um grupo de plantas, a sub-família Lotoideae da Leguminosae (5). Também ocorrem ocasionalmente em umas poucas outras famílias (Rosaceae, Moraceae, Amaranaceae, Iridaceae e Podocarpaceae).

As isoflavonas, cujo esqueleto básico se representa em II, são de longe os isoflavonoides mais comuns na natureza. A Tabela I apresenta as isoflavonas de ocorrência natural conhecidas. A mesma foi dividida em 3 partes, constando na primeira as isoflavonas consideradas simples, na segunda as que apresentam substituintes isoprenoidais, usualmente ciclizados com um grupo hidroxila, e na última as que se apresentam substituídas por açúcares.



I



II

TABELA 1 - ISOFLAVONAS NATURAIS

## A- Isoflavona simples

Isoflavona	Planta	Ref.
Daidzeina 4',7-di-OH	Pueraria spp. (Leg. - Lot.)	6
	P. Thunbergiana (Leg. - Lot.)	7
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	9
	Machaerium villosum (Leg. - Lot.)	10
	tribo Genisteae (Leg. - Lot.)	11
	Dalbergia ecastophyllum (Leg. - Lot.)	12
	Glycine max (Leg. - Lot.)	7
Formononetina 7-OH-4'-OMe	Cicer arietinum (Leg. Lot.)	7
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	13
	T. pratense (Leg. - Lot.)	7
	T. incarnatum (Leg. - Lot.)	7
	T. subterraneum (Leg. - Lot.)	7
	Dalbergia paniculata (Leg. - Lot.)	14
	D. inundata (Leg. - Lot.)	15
	D. baroni (Leg. - Lot.)	16
	D. ecastophyllum (Leg. - Lot.)	12
	D. barretoana (Leg. - Lot.)	17
	D. volubilis (Leg. - Lot.)	18
D. cearensis (Leg. - Lot.)	19	

	<i>D. spruceana</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>D. variabilis</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>Machaerium villosum</i> (Leg. - Lot.)	20
	<i>M. kuhlmannii</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>M. nictitans</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>M. vestitum</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>Pterocarpus</i> spp. (Leg. - Lot.)	21
	<i>Pericopsis</i> spp. (Leg. - Lot.)	22
	<i>Castanospermum australe</i> (Leg. - Lot.)	23
	<i>Diplostropis purpurea</i> (Leg. - Lot.)	24
	tribo Genisteae (Leg. - Lot.)	11
	<i>Glycyrrhiza glabra</i> (Leg. - Lot.)	25
Isoformononetina	<i>Machaerium villosum</i> (Leg. - Lot.)	10
	4'-OH-7-OMe	
Di-O-metil-daidzei-	<i>Dalbergia violacea</i> (Leg. - Lot.)	27
na		
	4',7-di-OMe	
Durletona (III)	<i>Millettia dura</i> Leg. - Lot.)	28
Villoseina	<i>Machaerium villosum</i> (Leg. - Lot.)	10
	3',4',7-tri-OH	
4,7-Dihidroxi-	<i>Machaerium villosum</i> (Leg. - Lot.)	10
	-3'-metoxi	

	<i>M. vestitum</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>M. mucronulatum</i> (Leg. - Lot.)	19
	<i>Cyclobium clausenii</i> (Leg. - Lot.)	29
Calicosina	<i>Baptisia</i> spp. (Leg. - Lot.)	8
3',7-di-OH-4'-OMe	<i>Pterocarpus dalbergicoides</i> (Leg. - Lot.)	30
Cladrina	<i>Cladastris lutes</i> (Leg. - Lot.)	31
7-OH-3',4'-di-OMe		
Pseudobaptigenina	<i>Baptisia</i> spp. (Leg. - Lot.)	8
7-OH-3'+4'-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>Pterocarpus erinaceus</i> (Leg. - Lot.)	32
	<i>Maackia amurensis</i> (Leg. - Lot.)	33
	<i>Dalbergia spruceana</i> (Leg. - Lot.)	19
Cabreuvina	<i>Myrocarpus fastigiatus</i> (Leg. - Lot.)	34
3',4',7-tri-OMe	<i>Myroxylon balsameiro</i> (Leg. - Lot.)	34
Máxima, isoflavona B (IV)	<i>Tephrosia maxima</i> (Leg. - Lot.)	35
Baptigenina	<i>Baptisia tinctoria</i> (Leg. - Lot.)	77
3',4',5',7-tetra-OH		

Máxima, isoflavona C (v)	Tephrosia maxima (Leg. - Lot.)	35
Genisteina 4',5,7-tri-OH	Trifolium subterraneum (Leg. - Lot.)	7
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	13
	Podocarpus spicatus (Podocar- paceae)	7
	Baptisia spp (Leg. - Lot.)	8
	tribo Genisteae	11
Biochanina A 5,7-di-OH-4'- OMe	Cicer arietinum (Leg.lot.)	7
	Trifolium pratense(Leg. - Lot.)	7
	Trifolium spp. (Leg. Lot.)	7
	Ferreirea spectabilis (Leg. Lot.)	7
	Andira parviflora (Leg. - Lot.)	24
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Dalbergia spp. (Leg. - Lot.)	14
	D. spruceana (Leg. -Lot.)	19
Prunetina 4',5-di-OH-7-OMe	Prunus puddum (Rosaceae)	7
	Pterocarpus angolensis (Leg. - Lot.)	7
	Dalbergia misclobium (Leg. - Lot.)	19
5-Metilgenisteina 4',7-di-OH-5-OMe	tribo e Genisteae, (Leg. - Lot.)	11
	Ormosia excelsa (Leg. - Lot.)	36

Orobol	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
3',4',5,7-tetra-OH		
Santal	Pterocarpus santalinus	
3',4'5-tri-OH-7-OMe	(Leg. - Lot.)	7
	P. osum (Leg. - Lot.)	37
	Baphia nitida (Leg. - Lot.)	7
Pratenseina	Trigolium spp. (Leg. - Lot.)	38
3',5,7-tri-OH-4'-OMe	Cicer arietinum (Leg. - Lot.)	39
3'-Metilorobol	Dalbergia paniculata	
4',5,7-tri-OH-3'-OMe	(Leg. - Lot.)	40
	Thermopsis montana	
	(Leg. - Lot.)	41
	Dalbergia inundata	
	(Leg. - Lot.)	15
Derrustona	Derris robusta (Leg. - Lot.)	42
5,7-di-OMe-3'+4'-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Retusina	Dalbergia retusa	
7,8-di-OH-4'-OMe	(Leg. - Lot.)	43
8-Metilretusina	Dalbergia retusa	
7-OH-4',8-di-OMe	(Leg. - Lot.)	43
	D. variabilis (Leg. - Lot.)	19
2',7-Dimetoxi-4',5'- -metilenodioxi	Pterodon apparicioi	
	(Leg. - Lot.)	44

2',7,8-Trimetoxi- -3',4'-metilenodioxi	Pterodon apparicioi (Leg. - Lot.)	44
Máxima, isoflavona A 3'+4',7+8-di-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Tephrosia maxima(Leg. - Lot.)	35
4',6,7-Trihidroxi	Glycine max (Leg. - Lot.)	45
Gliciteina 4 '7-di-OH-6-OMe	Glycine max (Leg. - Lot.)	46
Texasina 6,7-di-OH-4'-OMe	Baptisia spp. (Leg. - Lot.) Flatymiscium praecox (Leg. - Lot.)	8 47
Afrormosina 7-OH-4 ',6-di-OMe	Afrormosia elata (Leg. - Lot.) Baptisia spp. (Leg. - Lot.) Pericopsis spp. (Leg. - Lot.) Pterodon apparicioi (Leg.- Lot.) Myrocarpus fastigiatus (Leg. - Lot.) Myroxilon balsamum (Leg. - Lot.) Amphimas pterocarpoides (Leg. Lot.) Castanospermum australe (Leg. - Lot.) Dalbergia riparia (Leg. - Lot.)	26 8 22 44 48 48 32 23 49

Cladastrina 7-OH-3',4'6-tri-OMe	Cladastris lutea (Leg. - Lot.)	31
Fujiquineta 7-OH-6-OMe-3'+4'- -O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cladastris platycarpa (Leg. - Lot.) Dalbergia riparia (Leg. - Lot.) Pterodon apparicioi (Leg. - Lot.)	31  49 44
3', 4', 6,7-Tetrametoxi	Pterodon pubescens (Leg. - Lot.) Cordyla africana(Leg. - Lot.)	51 52
6,7-Dimetoxi-3'-4'- -metilenodioxi	Cordyla africana(Leg. - Lot.)	52
3',7-Dihidroxi-4',6- -dimetoxi	Pterodon apparicioi (Leg. - Lot.)	44
7-Hidroxi-2',4',5',6- -tetrametoxi	Peterodon apparicioi (Leg. - Lot.)	44
2',3',4',6,7-Pentame- toxi	Pterodon pubescens (Leg. - Lot.) P. apparicioi(Leg. - Lot.)	51 44
3',6,7-Trimetoxi-4',5'- -metilenodioxi	Cordyla africana (Leg. - Lot.)	52



7-Hidroxi-2',6-dimeto- xi-4',5-metilenodioxi	Dalbergia paniculata (Leg. - Lot.)	40
Mildurona 2',6,7-tri-OMe- -4'+5'-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cordyla africana (Leg. - Lot.) Pterodon pubescens (Leg. - Lot.) P. apparicioi (Leg. - Lot.) Miiletia dura (Leg. - Lot.)	52 51 28
2',4',5',6,7-Penta- metoxi	Cordyla africana (Leg. - Lot.) Pterodon pubescens (Leg. - Lot.) P. apparicioi (Leg. - Lot.)	52 51 44
6-Hidroxi-genisteina 4', 5,6,7-tetra-OH	Baptisia hirsuta (leg. - Lot.)	53
Tectorigenina 4',5,7-tri-OH-6-OMe	baptisia spp. (Leg. - Lot.) Dalbergia riparia (Leg. - Lot.)	8 49
Muningina 4',6-di-OH-5,7-di-OMe	Pterocarpus angolensis (Leg. - Lot.)	7
Irisilidona 6,7-di-OH-4',5-di-OMe	Iris nepalensis (Iridaceae)	54

7-Metiltectorigenina	<i>Pterocarpus angolensis</i>	
4',5-di-OH-6,7-	(Leg. - Lot.)	55
-di-OMe	<i>Dalbergia sisso</i> (Leg. - Lot.)	56
	<i>D. spruceana</i> (Leg. - Lot.)	19
4',7-Dimetiltectori- genina	<i>Dalbergia sisso</i> (Leg. - Lot.)	57
5-OH-4',6,7-tri-OMe		
Irisolona	<i>Iris nepalensis</i> (Iridaceae)	58
4'-OH-5-OMe-6+7-	<i>Iris germanica</i> (Iridaceae)	59
-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Tlatlancuaina	<i>Iresine celosioides</i>	
2',5-di-OMe-6+7-	(Amarantaceae)	7
-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		
Podospicatina	<i>Podocarpus spicatus</i> (Podocar- paceae)	7
2',5,7-tri-OH-5',6-		
-di-OMe		
Irigenina	<i>Iris spp.</i> (Iridaceae)	7
3',5,7-tri-OH-4',5',6-		
-tri-OMe		
Caviunina	<i>Dalbergia nigra</i> (Leg. - Lot.)	60
5,7-di-OH-2',4',5',6-	<i>D. barretona</i> (Leg. - Lot.)	17
-tetra-OMe	<i>D. riparia</i> (Leg. - Lot.)	49

D. villosa	(Leg. - Lot.)	17
D. inundata	(Leg. - Lot.)	15
D. spruceana	(Leg. - Lot.)	19
D. panículata	(Leg. - Lot.)	19

B - Isoflavonas substituídas por grupo isoprenoidais

Isoflavona	Planta	Ref.
Alpinumisoflavona (VI)	Laburnum alpinum (Leg. - Lot.)	61
Parvisoflavona A (VII)	Poecilanthe parviflora (Leg. - Lot.)	62
Parvisoflavona B	Poecilanthe parviflora (Leg. - Lot.)	62
Derrubona (IX)	Derris robusta (Leg. - Lot.)	42
Robustona (x)	Derris robusta (Leg. - Lot.)	42
Robustona, metil- -eter (XI)	Derris robusta (Leg. - Lot.)	42
Dehidroneotenona (XII)	Pachyrrhizus erosus (Leg. - Lot.)	63

	<i>Neorautanenia pseudopachyrrhiza</i>	
	(Leg. - Lot.)	63
	<i>N. amboensis</i> (Leg. - Lot.)	64
	<i>N. edulis</i> (Leg. - Lot.)	64
Durmilona (XIII)	<i>Millettia dura</i> (Leg. - Lot.)	28
	<i>M. ferruginea</i> (Leg. - Lot.)	65
Jamaicina (XIV)	<i>Piscidia erythrina</i>	
	(Leg. - Lot.)	7
Ictinona (XV)	<i>Piscidia erythrina</i>	
	(Leg. Lot.)	66
Toxicarol, isoflavona (XVI)	<i>Derris malaccensis</i>	
	(Leg. - Lot.)	67
Ferrugona (XVII)	<i>Millettia auriculata</i>	
	(Leg. - Lot.)	65
Pisceritrona (XVIII)	<i>Piscidia erythrina</i>	
	(Leg. - Lot.)	68
Piscidona (XIX)	<i>Psicidia erythrina</i>	
	(Leg. - Lot.)	68
Auriculina (XX)	<i>Millettia auriculata</i>	
	(Leg. - Lot.)	69
Pomiferina (XXI)	<i>Maclura pomifera</i> (Moraceae)	7

Osagina (XXII)	Maclura pomifera (Moraceae)	7
Scandinona (XXIII)	Derris scandens (Leg. - Lot.)	70
Scandenona (XVIV)	Derris scandens (Leg. - Lot.)	71
Auriculatina (XXV)	Millettia auriculata (Leg. - Lot.)	72
Isoauriculatina (XXVI)	Millettia auriculata (Leg. - Lot.)	69
Chandalona (XXVII)	Derris scandens (Leg. - Lot.)	70
	Mundulea sericea (Leg. - Lot.)	73
Mundulona (XXLX)	Mundulea sericea (Leg. - Lot.)	73
	(Leg. - Lot.)	7

C- Isoflavonas substituidas por açúcares

Isoflavona	Planta	Ref.
Daidzeina, 7-glucosídeo (daidzina)	Glycine max (Leg. - Lot.)	7

	Trifolium pratense	
	(Leg. - Lot.)	74
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
Daidzeina, 7-ramnosil- glucosídeo	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	
Puerarina (XXX)	Pueraria Thunbergiana	
	(Leg. - Lot.)	7
Puerarina, 4', 6''-dia- cetato (XXXI)	Pueraria tuberosa	
	(Leg. - Lot.)	75
Formononetina, 7-gluco- sídeo (ononina)	Ononis spinosa (Leg. - Lot.)	7
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Formononetina, 7-gluco- sídeo-6''-malonato (XXXII)	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Formononetina, 7-gluco- sídeo-6''-malonato, metil-ester (XXXIII)	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Calicosina, 7-gluco- sídeo	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8

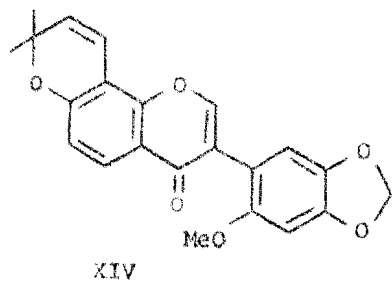
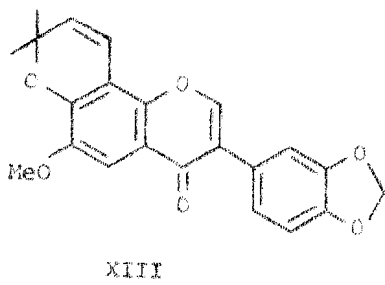
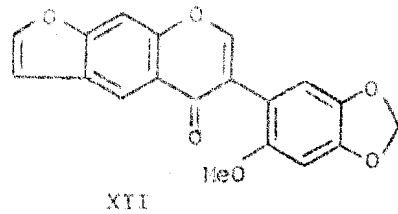
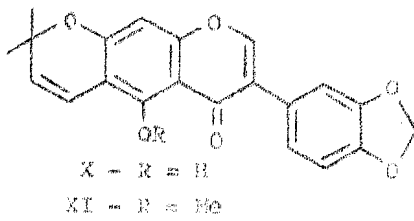
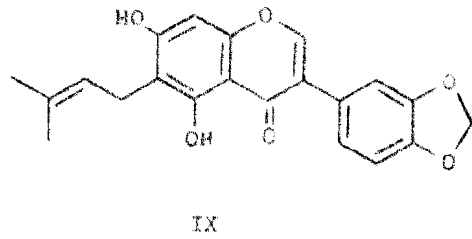
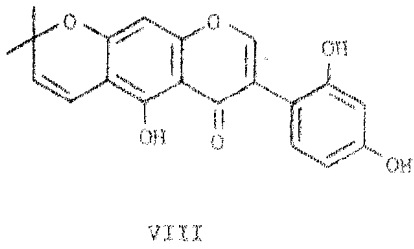
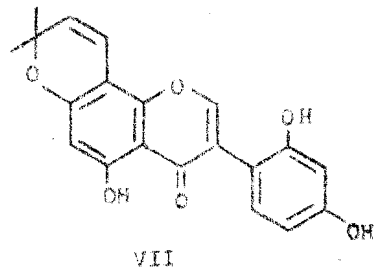
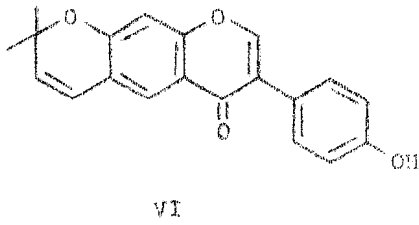
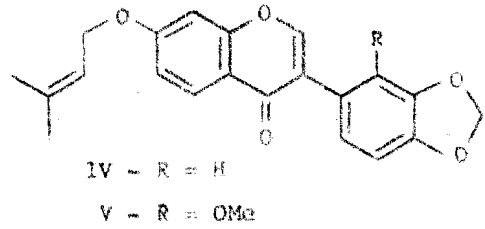
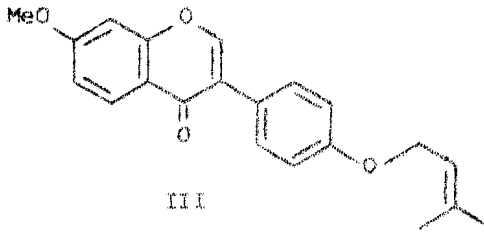
Calicosina, 7-ramnosil- glucosídeo	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
Pseudobaptigenina, 7- -ramnosil-glucosídeo (pseudobaptisina)	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
Baptigenina, ramnosídeo	Baptisia tinctoria (Leg. - Lot.)	77
Genisteina, 7-glucosídeo (genistina)	Genista tinctoria (Leg. - Lot.)	7
	Glycine max (Leg. - Lot.)	7
	Ulex nanus (Leg. - Lot.)	78
	Adenocarpus complicatus (Leg. - Lot.)	78
	Thermopsis spp (Leg. - Lot.)	41
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Genisteina, 4'-gluco- sídeo (soforicosídeo)	Sophora japonica (Leg. - Lot.)	7
Genisteina, 4'-nehoespe- ridosídeo (soforibio- sídeo)	Sophora japonica (Leg. - Lot.)	79
Genisteina, 7-ramnosil- -glucosídeo	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	

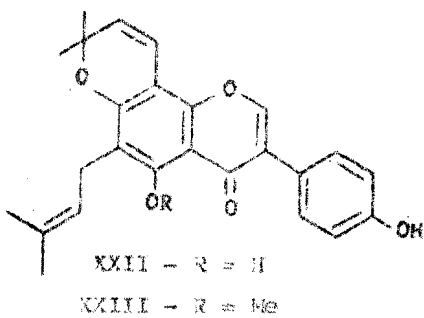
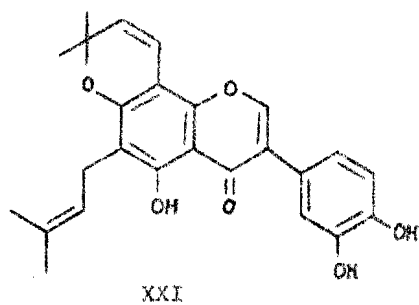
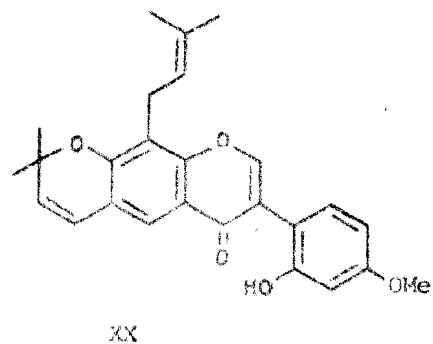
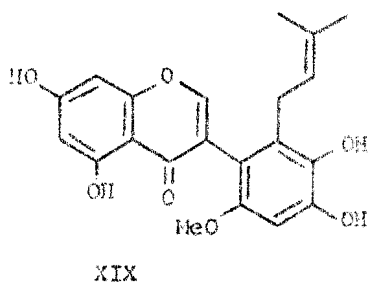
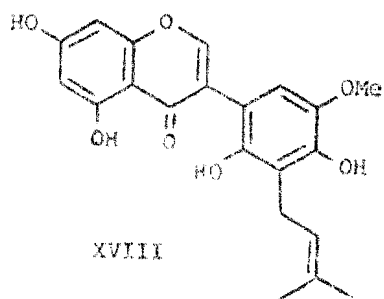
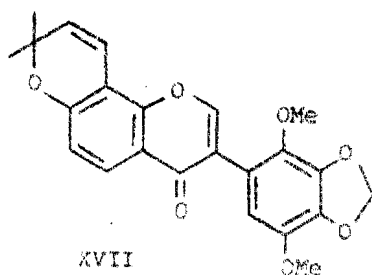
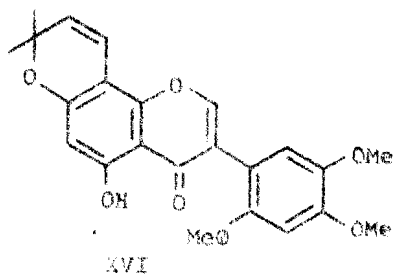
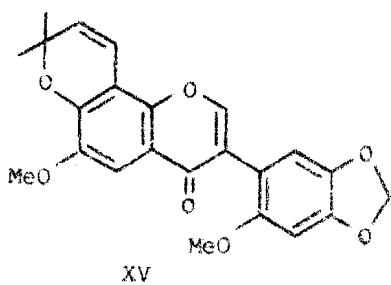
Genisteina, 7,4'-diglu- cosídeo	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
Genisteina, 6,8-di-C- -glucosídeo (panicu- latina) (XXXIV)	Dalbergia paniculata (Leg. - Lot.)	41
Biochanina A, 7-gluco- sídeo (sissotrina)	Dalbergia sisso (Leg. - Lot.)	80
	Cicer arietinum (Leg. - Lot.)	39
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Biochanina A, 7-glucosí- deo-6''-malonato (XXXV)	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Biochanina A, 7-glucosí- deo-6''-malonato, me- til-ester (XXXVI)	Trifolium spp. (Leg. - Lot.)	76
Biochanina A, 7-ramno- sil-glucosídeo	Daptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
Biochanina A, 7-apio- sil-glucosídeo (lan- ceolarina)	Dalbergia lanceolaria (Leg. - Lot.)	81

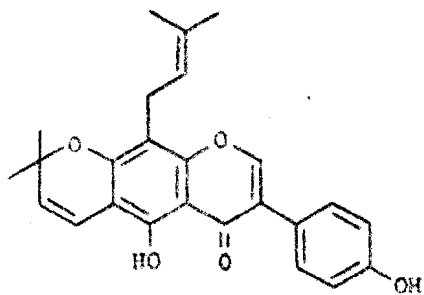


Prunetina, 4'-glucosídeo (prunetrina)	Prunus spp. (Rosaceae)	7
Orobol, 7-glucosídeo	Thermopsis spp (Leg. - Lot.)	41
	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
Orobol, 7-ramnosil-glucosídeo	Baptisia spp.(Leg. - Lot.)	8
Pratenseina, 7-glucosídeo	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
3'-Metilorobol, 7-glucosídeo	Thermopsis spp. (Leg. - Lot.)	41
3'-Metilorobol, 8-C-glucosídeo (dalpanitina) (XXXVII)	Dalbergia paniculata (Leg. - Lot.)	40
4',6,'7-Trihidroxi-isoflavona, 4'-glucosídeo.	Glycine max(Leg. - Lot.)	82
Gliciteina, glucosídeo	Glycine max (Leg.-Lot)	46
Texasin, 7-glucosídeo	Baptisia australis (Leg. - Lot.)	83

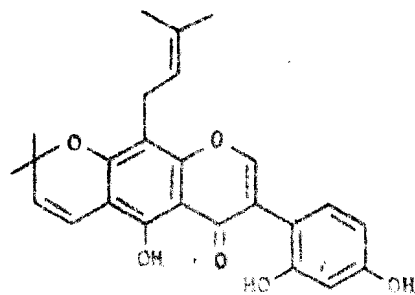
Afrormosina, 7-glucosídeo (wistina)	Wisteria spp. (Leg. Lot.) Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	84 8
Afrormosina, 7-ramnosil-glucosídeo	Baptisia spp. (Leg. - Lot.)	8
Fujikinetina, glucosídeo (Fujikinina)	Cladastris platycarpa (Leg. - Lot.)	50
7-Hidroxi-2',6 dimetoxi-4',5'- metilenodioxisoflavona, 7-glucosídeo (dalpatina)	Dalbergia hirsuta (Leg. - Lot.)	40
6-Hidroxigenisteina, 7-ramnosil-glucosídeo	Baptisia hirsuta (Leg. - Lot.)	53
Tectorigenina, 7-glucosídeo (tectoridina)	Iristectosrum (Iridaceae) Baptisia spp. (Leg. Lot.) Dalbergia riparia (Leg. - Lot.)	7 49
7-Metiltectorigenina, 4'-ramnosilglucosídeo	Dalbergia sisso (Leg. - Lot.)	
Irigenina 7-glucosídeo (iridina)	Iris spp. (Irodaceae)	59



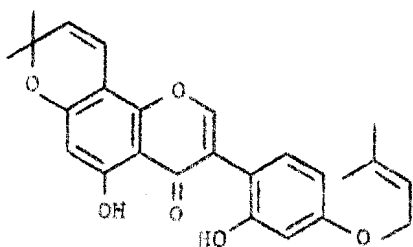




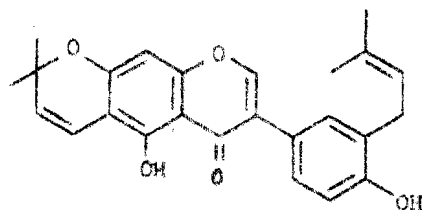
XXIV



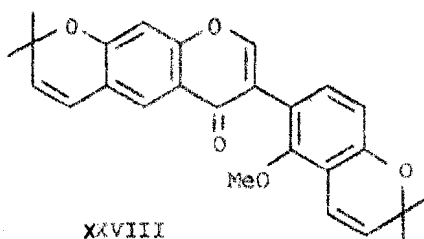
XXV



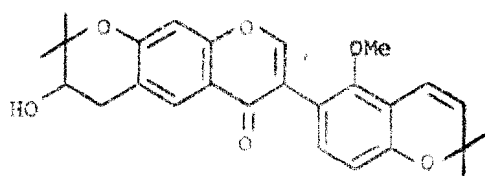
XXVI



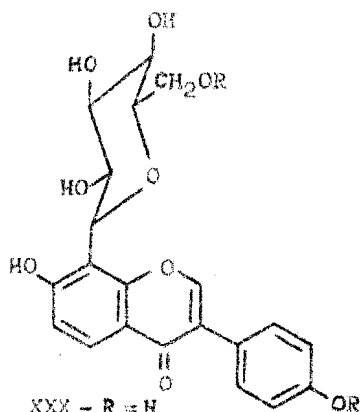
XXVII



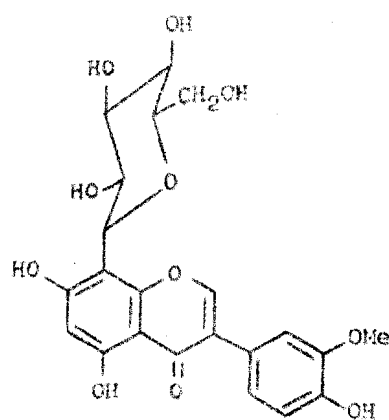
XXVIII



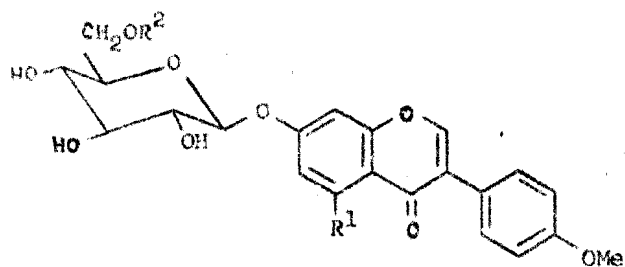
XXIX



XXX - R = H

XXXI - R = COCH<sub>3</sub>

XXXVII

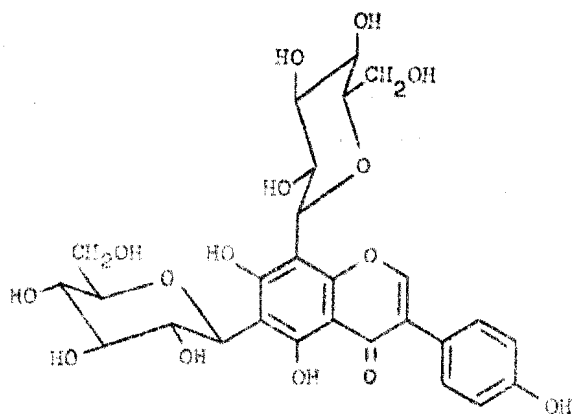


XXXII -  $R^1 = H, R^2 = COCH_2CO_2H$

XXXIII -  $R^1 = H, R^2 = COCH_2CO_2Me$

XXXV -  $R^1 = OH, R^2 = COCH_2CO_2H$

XXXVI -  $R^1 = OH, R^2 = COCH_2CO_2Me$



XXXIV

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Mors, W.B., Fascio, S.F.M., Monteiro, H.J., Gilbert, B. e Pellegrino, J. (1967). Science 157, 950.
- 2- Fascio, S.F.M., Gilbert, B., Mors, W.B. e Nishida, T. (1970). An. Acad. Brasil. Ciênc., 42 (Suplemen - to), 97.
- 3- Viégas Assumpção, R.M. (1972). Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 4- Pedersoli, J.L. (1970). An. Acad. Brasil. Ciênc. 42 (Suplemento), 391.
- 5- Harborne, J.B. (1971). Em "Chemotaxonomy of the Legu minosae", 33 a 71. Academic Press, London.
- 6- Murakami, T., Niskawa, Y. e Ando, T. (1960). Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 8, 688.

- 7- Ollis, W.D. (1962). Em "The Chemistry of Flavonoid Compounds" (editado por Geissman, T.A.), pág.358 e 359 Pergamon Press, London.
- 8- Markham, K.R., Mabry, T.J. e Swift, W.T. (1970) Phytochemistry 9, 2359.
- 9- Guggolz, J., Livingston, A.L. e Bickoff, E.M. (1961). J. Agric. Fd. Chem. 9, 330.
- 10- Oliveira, A.B. de, Gottlieb, O.R. e Ollis, W. D. (1968). An. Acad. Brasil. Ciênc. 40, 147.
- 11- Harborne, J.B. (1967), "Comparative Biochemistry of the Flavonoids". Academic Press, London.
- 12- Matos, F.J. de A., Gottlieb, O.R., Ollis, W.D. e Andrade, C.H.S. (1970). An. Acad. Brasil. Ciên. 42 (Supl.), 61.
- 13- Francis, C.M., Millington, A.J. e Bailey, E.T. (1967). Aust. J. Agric. Res. 18, 47.
- 14- Narayanan, V. e Seshadri, T.R. (1971). Ind. J. Chem. 9, 14.
- 15- Almeida, M.E.L. de (1973). Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- 16- Donnelly, B.J., Donnelly, D.M.X. e O'Sullivan, A.M. (1968). Tetrahedron 24. 2617.



- 17- Braga, A. da S., Arndt, V.H., Alves, H.M., Gottlieb, O. R., Magalhães, M.T. e Ollis W.D. (1967). An. Acade. Brasil. Ciênc. 39, 249.
- 18- Gottlieb, O.R., Bittencourt, A.M. e Magalhães, M.T. (1962). Anais. Assoc. Brasil. Quím. 21, 33.
- 19- Gottlieb, O.R. (1973). Comunicação pessoal.
- 20- Braga, A. da S., Gottlieb, O.R., Eyton, W.B., Kurosawa, K. e Ollis, W.D. (1968). An. Acad. Brasil. Ciênc. 40, 33.
- 21- Seshadri, T.R. (1972). Phytochemistry 11, 881.
- 22- Imamura, H., Tanno, Y. e Takahashi, T. (1968). Mokuzai Gakkaishi 14, 295.
- 23- Eade, R.A., Hinterberger, H. e Simes, J.J.H. (1963). Aust. J. Chem. 16, 188.
- 24- Braz Filho, R., Gottlieb, O.R., Pinho, S.L.V., Monte, F.J.Q., e Rocha, A.I. da (1973). Phytochemistry 12, 1184.
- 25- Elgamal, M.H.A. e Fayez, M.B.E. (1972). Indian J. Chem. 10, 128.
- 26- McMurry, T.B.H. e Theng, C.Y. (1960). J. Chem. Soc., 1491.

- 27- Ollis, W.D. (1966). Experientia 22, 777.
- 28- Ollis, W.D., Rhodes, C.A. e Sutherland, I.O. (1967). Tetrahedron 23, 4741.
- 29- Oliveira, A.B. de, Gottlieb, O.R., Gonçalves, T.M.M. e Ollis, W.D. (1971). An. Acad. Bras. Ciênc. 43, 129.
- 30- Parthasarathy, M.R., Puri, R.N. e Seshadri, T.R. (1969). Indian. J. Chem. 7, 118.
- 31- Shama, M. e Stiver, L.D. (1969). Tetrahedron 25, 3887.
- 32- Bevan, C.W.L., Ekong, D.E.U., Obasi, M.E. e Powell, J.W. (1966). J. Chem. Soc. C 509.
- 33- Suginome, H. e Kio, T. (1966). Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1541.
- 34- Gottlieb, O.R. e Magalhães, M.T. (1959). An. Assoc. Brasileira Quim. 18, 89.
- 35- Kukla, A.S. e Seshadri, T.R. (1962). Tetrahedron 18, 1443.
- 36- Gottlieb, O.R. e Rocha, A.I. da (1972). Phytochemistry 11, 1183.
- 37- Akisanya, A., Bevan, C.E.L. e Hirst, J. (1959). J. Chem. Soc. 2679.

- 38- Wong, E. (1963). J. Org. Chem. 28, 2336.
- 39- Wong, E., Mortimer, P.I. e Geissman, T.A. (1965).  
Phytochemistry 4, 89.
- 40- Adinarayana, D. e Rao, J.R. (1972). Tetrahedron 28,  
5377.
- 41- Dement, W.A. e Mabry, T.J. (1972). Phytochemistry 11,  
1089.
- 42- East, A.J., Ollis, W.D. e Wheeler, R.E. (1969). J.  
Chem. Soc. C 365.
- 43- Jurd, L., Stevens, K. e Manners, G. (1972). Phyto-  
chemistry 11, 2535.
- 44- Esta tese
- 45- Gyorgy, P., Murata, K. e Ikehata, H. (1964). Nature,  
Lond. 203, 870.
- 46- Naim, M. Gestetner, B., Kirson, I., Birk, Y. e Bondi,  
A. (1973). Phytochemistry 12, 169.
- 47- Oliveira, A.B. de, Silva, L.G.F. e Gottlieb, O. R.  
(1972). Phytochemistry 11, 3515.
- 48- Harborne, J.B., Gottlieb, O.R. e Magalhães, M.T. (1963).  
J. Org. Chem. 28, 881.

- 49- Braz Filho, R., Almeida, M.E.L. de e Gottlieb, O.R. (1973). Phytochemistry 12, 1187.
- 50- Imamura, H., Hibino, Y. e Ohashi, H. (1972). Mokuzai Gakkaishi 18, 6.
- 51- Braz Filho, R., Gottlieb, O.R. e Assumpção, R. M. V. (1971). Phytochemistry 10, 2835.
- 52- Campbell, R. V. M., Harper, S.H. e Kemp, A.D. (1969). J. Chem. Soc. C 1787.
- 53- Markham, K.R., Mabry, T.J. e Swift, T.W. (1968). Phytochemistry 7, 803.
- 54- Prakash, L., Zaman, A. e Kidwai, A.R. (1965) J. Org. Chem. 30, 3561.
- 55- Morgan, J.W.W. e Orsler, R.J. (1967). Chem. and Ind. 1173.
- 56- Banerji, A. Murti, V.V.S., Seshadri, T.R. e Thakur, R.S. (1963). Indian J. Chem. 1, 25.
- 57- Banerji, A., Murti, V.V.S. e Seshadri, T.R. (1965). Curr. Sci. (India) 34, 431.
- 58- Gopinath, K.W., Kidwai, A.R. e Prakash, L. (1961). Tetrahedron 16, 201.
- 59- Dhar, K.L. e Kalla, K. (1972). Phytochemistry 11, 3097.

- 60- Gottlieb, O.R. e Magalhães, M.T. (1961). J. Org. Chem. 26, 2449.
- 61- Jackson, B., Owen, P.J. e Scheinmann, F. (1971). J. Chem. Soc. C 3389.
- 62- Assumpção, R.M.V. e Gottlieb, O.R. (1973). Phytochemistry 12, 1188.
- 63- Crombie, L. e Whiting, D.A. (1963). J. Chem. Soc. 1569.
- 64- Brink, C.v.d.M., Dekker, J.J., Hanekom, E.C., Meiring, D.H. e Rall, G.J.H. (1965). J.S.Afr.Chem.Inst. 18, 21.
- 65- Hight, R.J. e Hight, P.F. (1967). J. Org. Chem. 32, 1055.
- 66- Schwarz, J.S.P., Cohen, A.I., Ollis, W.D., Kalzka, E.A. e Jackman, L.M. (1964). Tetrahedron 20, 1317.
- 67- Harper, S.H. e Underwood, W.G.E. (1965). J.Chem.Soc. C 4203.
- 68- Falshaw, C.P., Ollis, W.D., Moore, J.A. e Magnus, K. (1966). Tetrahedron, Sup. nº 7, 333.
- 69- Shabbir, M. e Zaman, A. (1970). Tetrahedron 26, 5041.
- 70- Falshaw, C.P., Harmer, R.A., Ollis, W.D., Wheeler,

- R.E., Lalitha, V.R. e Subba Rao, N.V. (1969). J. Chem. Soc. C 374.
- 71- Felter, A. e Stainton, P. (1966). J. Chem. Soc. C 701.
- 72- Shabbir, M., Zaman, A., Crombie, L., Tuck, B. e Whiting, D.A. (1968). J. Chem. Soc. 1899.
- 73- Dyke, S.F., Ollis, W.D. e Sainsbury, M. (1963). Proc. Chem. Soc. 179.
- 74- Tamura, S., Chang, C.F., Suzuki, A. e Kumai, S. (1969). Agr. Biol. Chem. 33, 391.
- 75- Bhutani, S.P., Chibber, S.S. e Seshadri, T.R. (1969). Indian J. Chem. 7, 210.
- 76- Beck, A.B. e Knox, J.R. (1971). Aust. J. Chem. 24, 1509.
- 77- Farkas, L., Varady, J. e Gottsegen, A. (1963). Chem. Ber. 96, 1865.
- 78- Paris, R.R. e Faugeras, G. (1963). Seances Acad. Sci. 257, 1728.
- 79- Farkas, L. e Nogradi, M. (1964) Tetrahedron Letters 3919.
- 80- Banerji, A., Murti, V.V.S., e Seshadri, T.R. (1966). Indian J. Chem. 4, 70.

- 81- Malhotra, A., Murti, V.V.S., e Seshadri, T.R. (1967). Tetrahedron 23, 405.
- 82- Friedlander, A. e Skarlz, B. (1971). Experientia 27, 762.
- 83- Lebreton, P., Markham, K.R., Swift, W.T., Oung-Boran e Mabry, T.J. (1967). Phytochemistry 6 1675.
- 84- Shibata, S., Murata, T. e Fijita, M. (1963) Chem. Pharm. Bull (Tokyo) 11, 382.
- 85- Ahuwalia, V.K., Sachdev, G.P. e Seshadri, T.R. (1965). Indiam J. Chem. 3, 474.

## A PLANTA E SEUS CONSTITUENTES

*Pterodon apparicioi* Pedersoli - Leguminosae- Lotoideae é descrita (1) como uma espécie arbórea que atinge normalmente 5 a 10 m de altura e 50-70 cm de diâmetro. A descrição botânica acrescenta: Ritidoma cinzento, despreendendo-se em placas arredondadas cinzentas de 2 a 3 cm de diâmetro e deixando cicatrizes. Camada liberiana amarela e entrecortada por filamentos de até 1 cm de comprimento, vermelhos, que atingem a casca. Os ramos são dispostos de forma a dar à árvore uma copada ampla. As folhas são alternas, compostas, de 8 a 20 cm de comprimento entre ráquis e pecíolo. Ráquis anguloso e levemente piloso. Folíolos de 3 cm de largura por 1 cm de comprimento ou pouco menores, em número de 10 ou 20, alternos e subopostos, de ápice emarginado, com pelos pequenos. Inflorescência em panícula terminal mais certa que as folhas. Flores com pedicelo de 6 a 8 mm de comprimento, com uma só flor, sem pedúnculo secundário. Cálice com 5 segmentos, sendo dois grandes, petalóides, pubérulos, interna e externamente com pontuações glandulosas e os três outros se apresen-



tando com dentículos sepalóides. Corola com pétalas violáceas, glabras e em pontuações glandulosas. Vexilo oval, com ápice emarginado, macronado. Carena fendida da base até o meio; ápice levemente emarginado, com dois mucrons. Asas obovais, bífidas e mucronadas. Ovário glabro, estipitado. Estilete íntegro, com estigma único. Estames monadelfos, antetas ovais, dorsifixas, com uma glândula no ápice. O fruto é um legume orbicular, drupáceo lenhoso, com asa ao redor, monospermo, de 3,0 a 4,0 cm de comprimento por 2,0 - 2,5 cm de largura. É revestido por um putamen lenhoso que se esfolia em pequenas placas quando o fruto amadurece.

Esta espécie foi encontrada às margens do rio Cipó na Serra do Cipó, Estado de Minas Gerais.

A espécie apresenta, no fruto, um óleo que protege contra a penetração de cercárias do *Schistosoma mansoni* e possui efeito cercaricida.

O extrato benzênico, fracionado por processo cromatográfico, forneceu dez substâncias que receberam siglas Pa-1 a Pa-10.

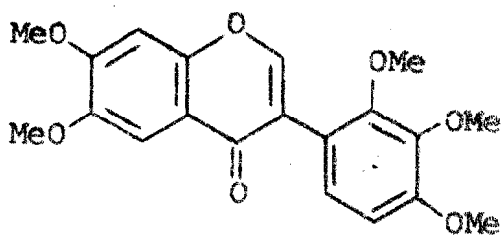
## IDENTIFICAÇÃO

Pa-1

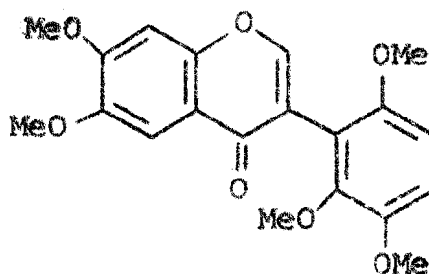
O espectro no infravermelho (Fig. 1) dessa substância apresenta bandas em 3040, 1600, 1500 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  evidenciando a natureza aromática do composto. A banda em 1632  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a um grupo carbonila, é compatível com um esqueleto isoflavônico e a banda em 1032  $\text{cm}^{-1}$  indicou presença do grupo metoxila ligado a anel aromático.

A análise do espectro de RMP (Fig. 2) revelou tratar-se de isoflavona, através de banda simples em 2,05  $\tau$ , característica de próton localizado em C-2. Bandas simples entre 6,00 e 6,17  $\tau$  indicaram a presença de 15 prótons correspondentes a 5 grupos metoxila. Tendo a análise da curva de integração nos fornecido o dado da existência de 20 prótons no composto, faltava-nos a localização de quatro dos mesmos. Estes deram lugar a duas bandas simples e duas duplas, estas com constante de acoplamento igual a 9,1 Hz (acoplamento orto). A banda simples em 2,33  $\tau$  foi atribuí-

da ao próton situado em C-5 devido ao fato de estar em posição orto ao grupo carbonila. Evidentemente só poderíamos situar outro próton no anel A na posição 8, pois em C-6 ou C-7 causaria desdobramento da banda correspondente ao próton em C-5. Localização de três prótons no anel B não era possível pois, forçosamente, ocasionaria a ocorrência de banda de multiplicidade maior que a observada. A análise dos dados até aqui apresentados possibilitou-nos a formulação de duas estruturas possíveis (I) e (II).



I



II

Através de análise do ponto de fusão cromatografia em camada delgada e espectro infravermelho com amostra autêntica gentilmente cedida pela Dra. R.M.V. Assumpção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Universidade de São Paulo (SP), verificamos a identidade entre Pa-1 e 2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona (I) (2a), substância pela primeira vez isolada de *Pterodon pubescens* Benth. pela referida pesquisadora.

A Tabela I mostra a concordância nos deslocamentos químicos entre Pa-1 e 2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona.

TABELA I

Deslocamentos químicos ( $\tau$ ) dos prótons de Pa-1 e de 2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona em  $\text{CDCl}_3$

Prótons	Pa-1	2',3',4',6,7-Pentametoxi- -isoflavona
H-2	2,05	2,05
H-5	2,33	2,30
H-6'	2,93	2,93
H-8	3,08	3,10
H-5'	3,26	3,25

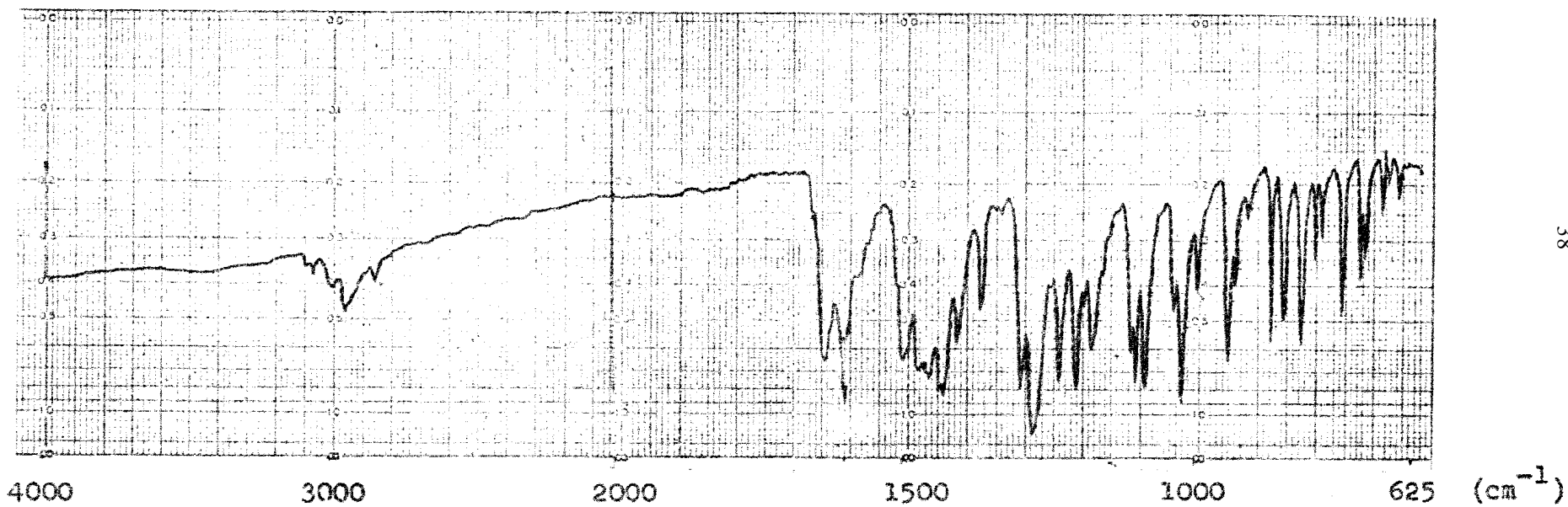


Fig. 1

Espectro no infravermelho da 2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona (Pa-1), KBr

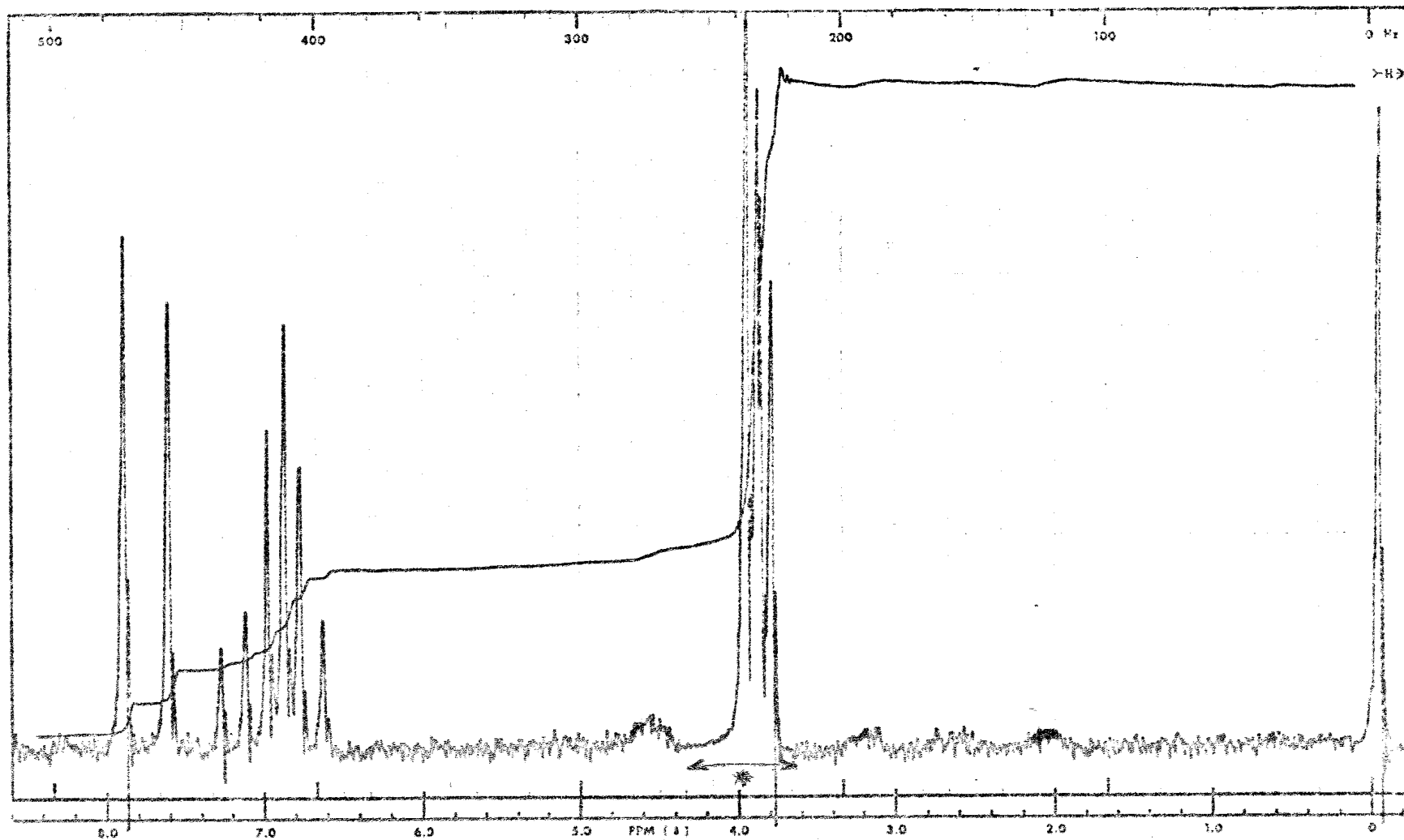


Fig. 2

Espectro de RMP da 2',3',4',6,7-pentametoxi-isoflavona (Pa-1),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz  
 largura da varredura 500 Hz

\* Amplitude 20 (restante do espectro ampl. 63)

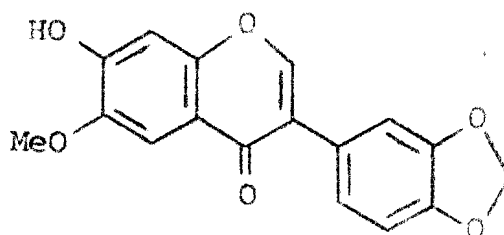
## Pa-2

A natureza aromática do composto foi constatada no espectro infravermelho (Fig. 3) através das bandas em 1610, 1500 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ . Absorções em 3440 e em 1040  $\text{cm}^{-1}$  indicaram, respectivamente a presença de grupamentos hidroxila e metoxila. A presença de banda em 1640  $\text{cm}^{-1}$ , grupamento carbonila, sugeriu uma natureza isoflavônica para o composto. Espectrometria no infravermelho do produto acetilado (Fig. 4) mostrou a presença de uma absorção carbonílica em 1750  $\text{cm}^{-1}$  devida ao grupamento éster e ausência de absorção correspondente a grupo hidroxila.

O espectro de RMP (Fig. 5) do produto acetilado confirmou a hipótese de se tratar isoflavona, através de banda simples em 2,03  $\tau$ , característica do próton localizado em C-2. Banda em 7,64  $\tau$ , correspondente a um grupo acetoxila, evidenciou a presença de uma hidroxila no produto original. Bandas em 4,00 e em 6,05  $\tau$  foram atribuídas respectivamente a um grupo metilenodioxí e a um grupo metoxila. A banda em 2,25  $\tau$  foi atribuída ao próton localizado em C-5 e, sendo a mesma não desdobrada, o anel A só poderia apresentar outro próton na posição 8, ou seja, posição para em relação ao C-5.

A análise desses dados em conjunto com o ponto de fusão nos levou a hipótese de se tratar de 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxí-isoflavona isolada pela primeira vez de *Dalbergia riparia* (Mart.) Benth. (3a) pela Prof<sup>a</sup>. M.E.L. de Almeida. Realizou-se comparação direta com amos-

tra autêntica, gentilmente cedida pela referida professora envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica, ponto de fusão misto e comparação de espectros no infravermelho. Constatamos assim a identidade entre as duas substâncias correspondendo, portanto, a Pa-2 à estrutura III.



III



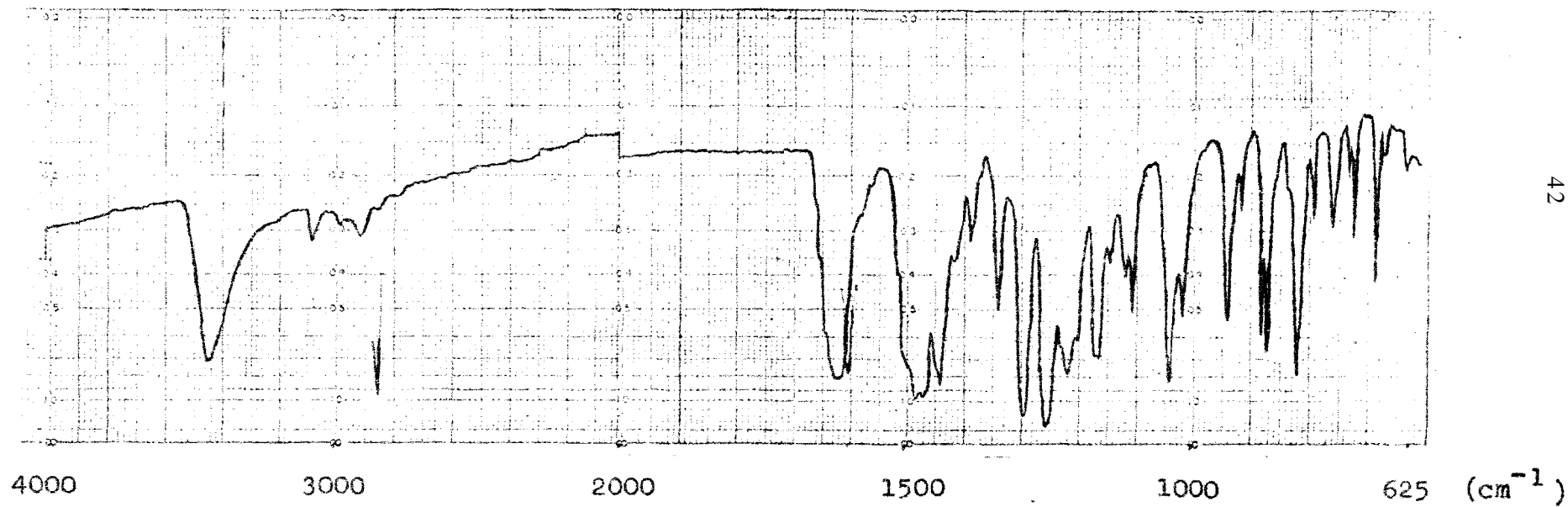


Fig. 3

Espectro no infravermelho da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona  
(Pa-2), KBr

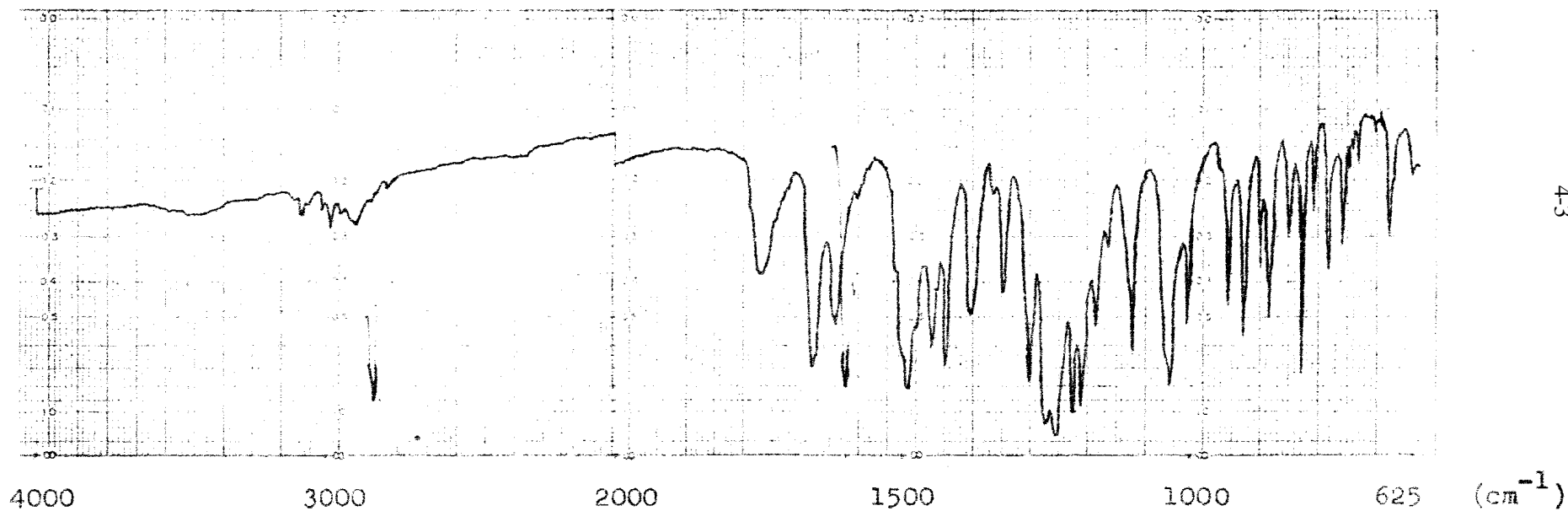


Fig. 4

Espectro no infravermelho do derivado acetilado da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-2-Ac) KBr

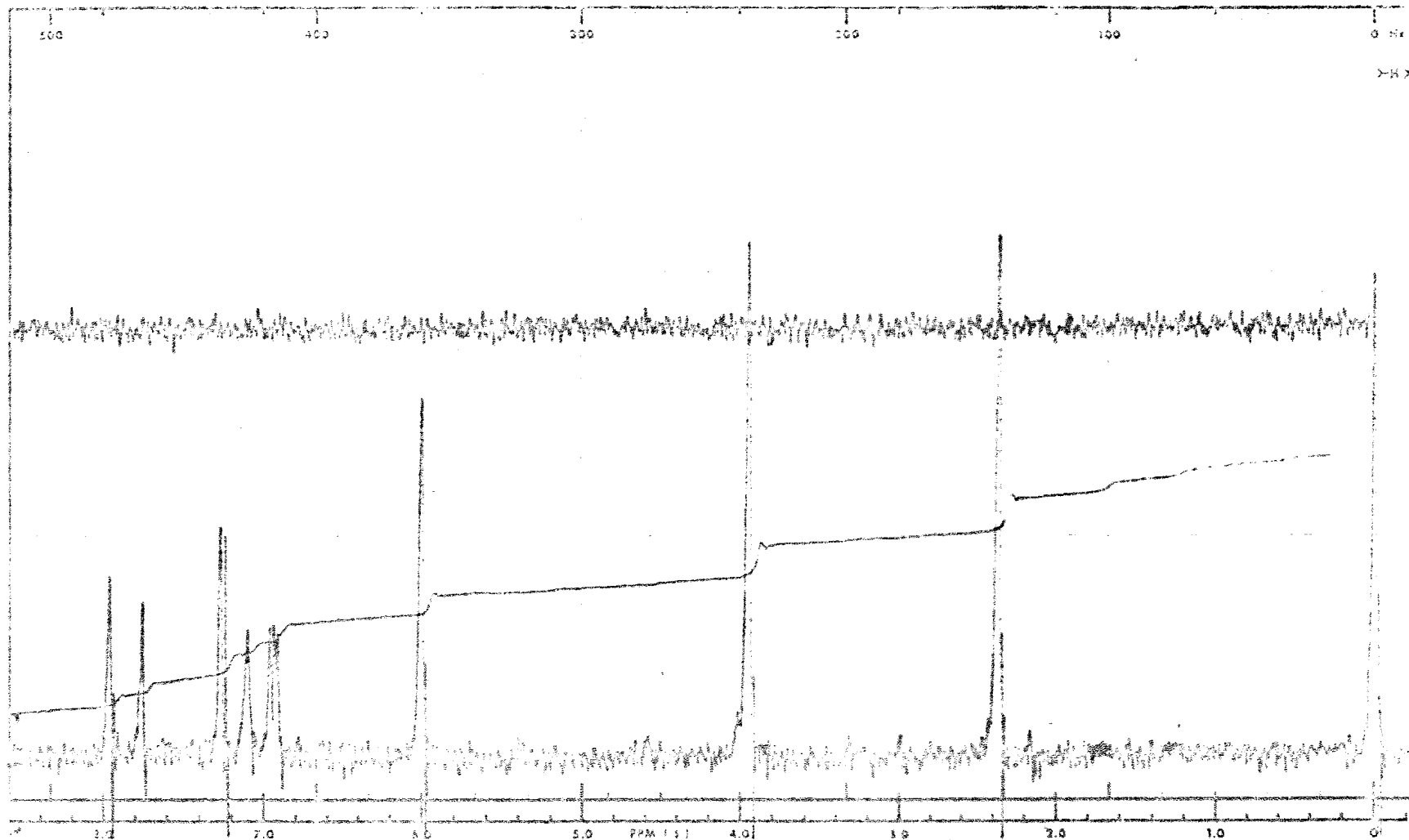


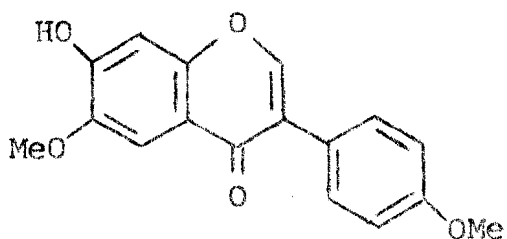
Fig. 5

Espectro de RMP do derivado acetilado da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metileno-  
dioxi-isoflavona (Pa-2-Ac),  $\text{CDCl}_3$  60 MHz - largura de varredura 500 Hz

Os dados obtidos por espectrometria no infravermelho (Fig. 6) nos permitiram chegar à conclusão da aromaticidade da substância, da presença de grupo hidroxila (banda em  $3125\text{ cm}^{-1}$ ) e da presença de grupo metoxila (banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$ ). Absorção em  $1620\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a grupamento carbonílico. O espectro infravermelho do produto acetilado (Fig. 7) apresentou, banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspondente à carbonila do grupo éster.

A análise da curva de integração do espectro de RMP do produto acetilado (Fig. 8) nos indicou a presença de 16 átomos de hidrogênio, seis dos quais foram atribuídos a dois grupos metoxila (bandas em 6,07 e 6,16  $\tau$ ) e três a um grupo acetoxila (banda em 7,64  $\tau$ ) evidenciando a presença de uma única hidroxila no produto original. Banda simples em 2,05  $\tau$ , próton em C-2, revelou tratar-se mais uma vez de uma isoflavona. Faltava-nos a localização de seis prótons representados por duas bandas simples (2,23 e 2,75  $\tau$ ) correspondentes a dois prótons e duas bandas duplas (2,43 e 2,98  $\tau$ ) de feição característica do sistema AA'BB', J 9,0 Hz correspondentes a quatro prótons. Atribuímos a banda em 2,23  $\tau$  ao próton situado na posição 5 do esqueleto isoflavônico fortemente desprotegido devido à sua posição orto em relação ao grupo carbonila. A outra banda simples em 2,75  $\tau$  foi atribuída ao próton em C-8, A localização dos quatro prótons restantes foi bastante simples, pois o fato de apresentarem acoplamento orto, sistema AA'BB', exigia a presença de um substituinte C-4' do anel B.

Os dados até aqui discutidos em conjunto com o ponto de fusão nos permitiu formular a hipótese de se tratar de 7-hidroxi-4',6-dimetoxio-isoflavona (afroformosina). Comparação direta com amostra autêntica, extraída de *Dalbergia riparia* (Mart.) Benth. (3 b), envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e comparação dos espectros no infravermelho, evidenciou a identidade entre as duas substâncias, correspondendo, assim, a estrutura IV a Pa-3.



IV

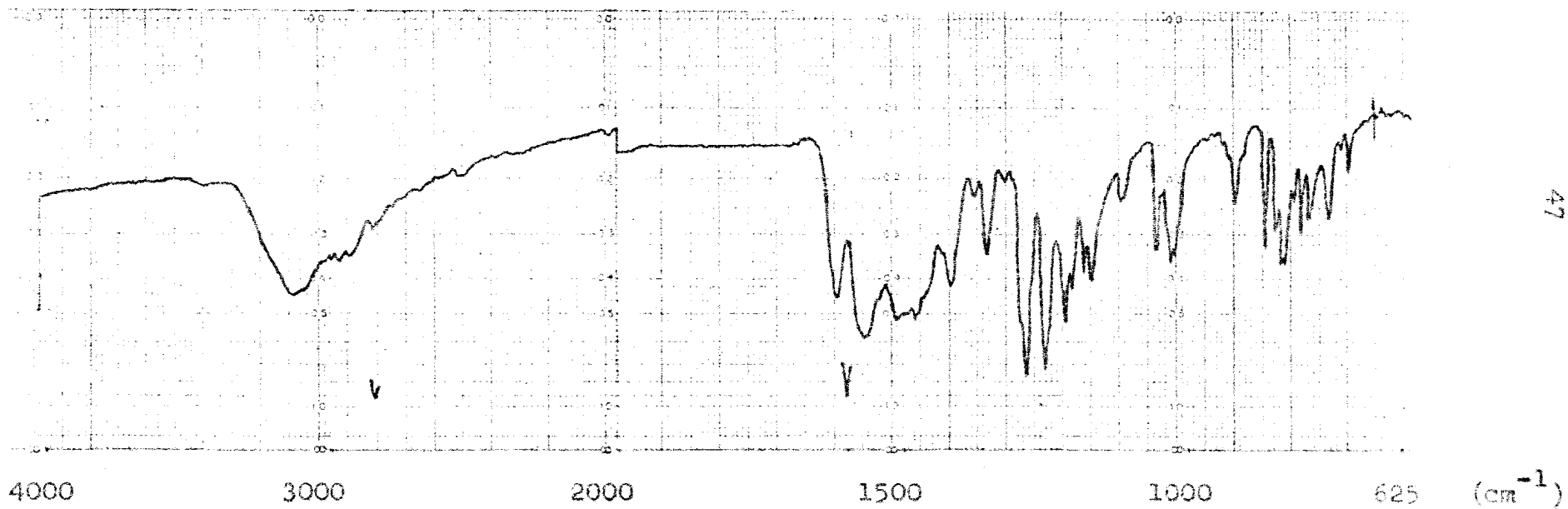


Fig. 6

Espectro no infravermelho da 7-hidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-3), KBr

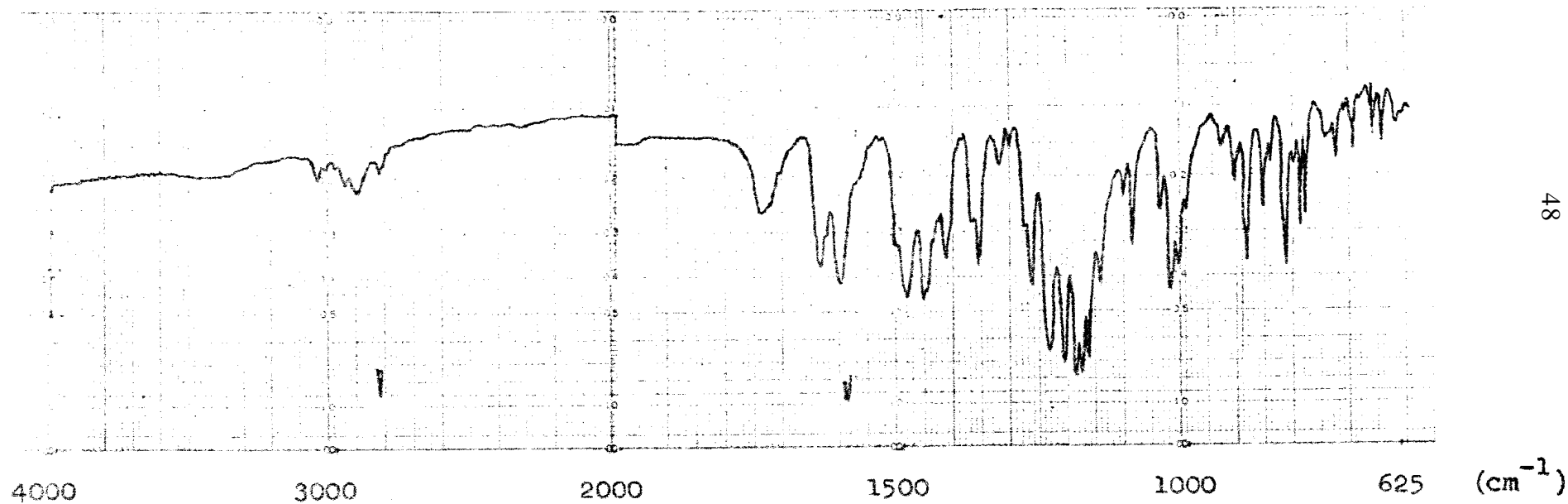


Fig. 7

Espectro no infravermelho do derivado acetilado da 7-hidroxi-4',6-dimetoxi-iso-  
flavona (Pa-3-Ac), KBr

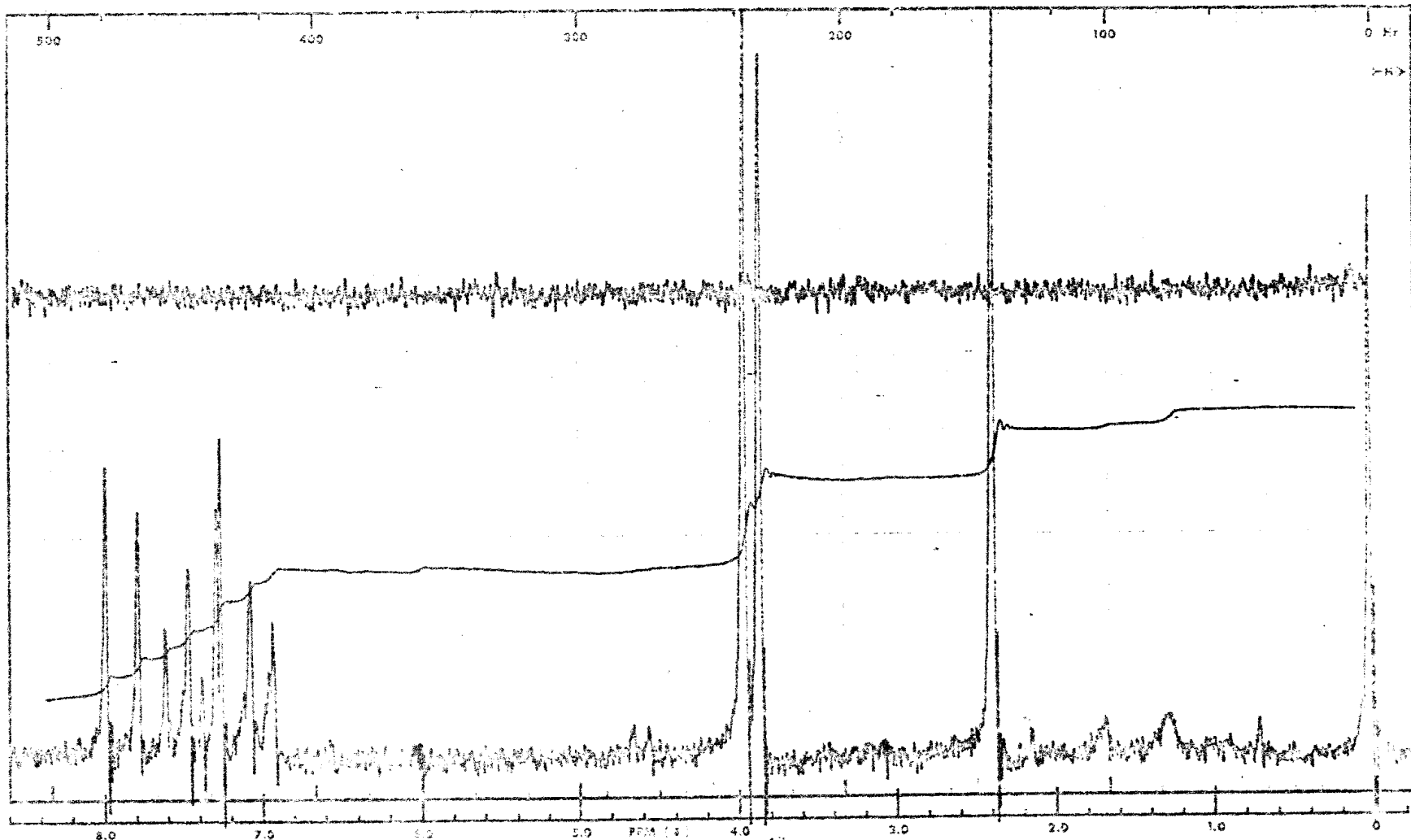


Fig. 8

Espectro de RMP do derivado acetilado da 7-hidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona  
(Pa-3-Ac),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz



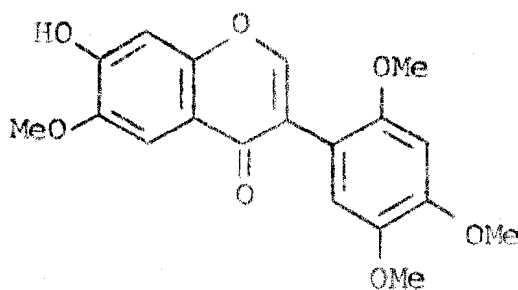
## Pa-4

As bandas em 3020, 1580, 1515 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  encontradas no espectro infravermelho (fig. 9) caracterizaram a aromaticidade da substância. A presença dos grupos hidroxila e metoxila foram verificados através das bandas respectivas em 3050 e 1,037  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção em 1628  $\text{cm}^{-1}$  nos permitiu, mais uma vez, formular a hipótese de estarmos diante de uma isoflavona. No espectro infravermelho do produto acetilado (fig. 10) encontramos em 1760  $\text{cm}^{-1}$  uma absorção carbonílica característica do grupo éster. verificamos também a ausência de absorção correspondente ao grupo hidroxila confirmando a acetilação completa da substância.

Espectrometria no ultravioleta (Figs. 11, 12 e 13) forneceu-nos mais uma indicação a respeito do provável esqueleto isoflavônico do composto, uma vez que a absorção correspondente à banda I apresentou menor intensidade que a correspondente à banda II (4). Deslocamento batocrômico das bandas do espectro obtido em presença de hidróxido de sódio assegurou-nos a existência de hidroxila fenólica. Acidificação regenerou o espectro original, indicando a ausência de sistemas orto ou para dihidroxilados. Em presença de acetato de sódio houve deslocamento batocrômico equivalente dos máximos de absorção, indicando a presença de hidroxila livre em C-7. A adição de ácido bórico sobre a solução contendo acetato de sódio regenerou o espectro original, confirmando a ausência de hidroxilas vicinais. Na presença de tricloreto de alumínio não ocorreu modificação em relação ao espectro original, eliminando a possibilidade da existência de hidroxila em C-5.

A existência de uma banda simples em 2,00  $\tau$  do espectro de RMP do produto acetilado (Fig. 14) confirmou a hipótese de se tratar de isoflavona, pois é característica do próton localizado em C-2. A presença de uma banda simples em 7,73  $\tau$  correspondente a três prótons de um grupo acetoxila, assegurou-nos a existência de apenas uma hidroxila no produto original. Quatro metoxilas foram identificadas através das bandas entre 6,07 e 6,25  $\tau$ . A localização dos quatro prótons aromáticos foi bastante simples, pois a ausência de desdobramento de suas bandas nos indicou que guardaram entre si relação para.

Estes dados nos permitiram formular, para a Pa-4, a estrutura V:



V

O espectro de massa (Fig. 15) era compatível com esta proposta, a interpretação do mesmo constando do Quadro 1.

A Pa-4 é uma substância inédita. O 7-O-metil derivado no entanto já foi descrito na literatura. Trata-se de um constituinte de *Cordyla africana* (5) e de *Pterodon pubescens* (2-b), plantas Pertencentes à família Leguminosae. Para confirmar a estrutura da Pa-4 bastou, assim, realizar sua metilação com sulfato de dimetila. O éter metílico mostrou-se, de fato, idêntico à 2',4',5',6,7-pentametoxy-isoflavona em comparação direta com amostra autêntica extraída de *Pterodon pubescens* e gentilmente cedida pela Dra. R. M.V. Assumpção Universidade de São Paulo (SP).

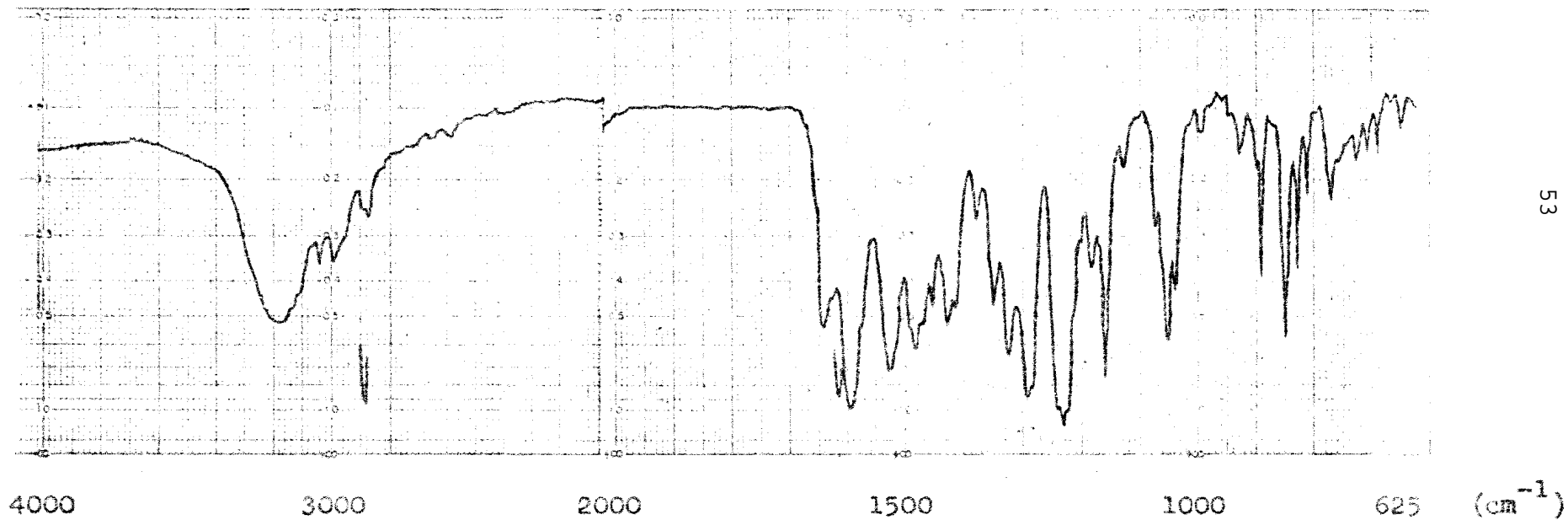


Fig. 9

Espectro no infravermelho da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona

(Pa-4), KBr

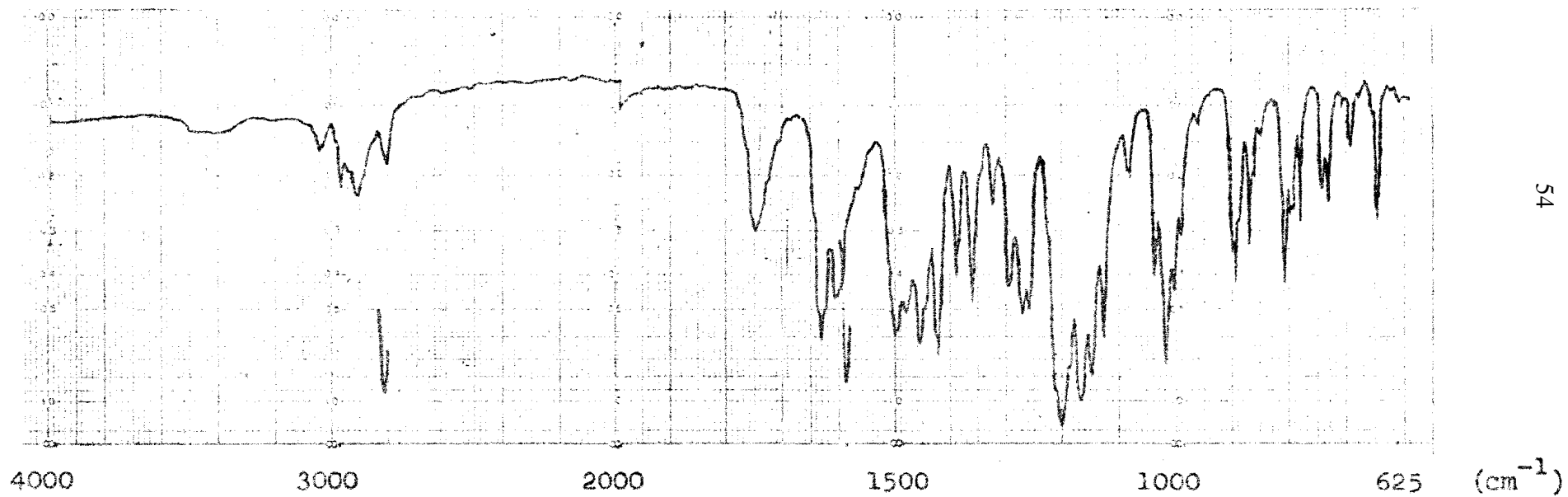


Fig. 10

Espectro no infravermelho do derivado acetilado da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetra-  
metoxi-isoflavona (Pa-4-Ac), KBr

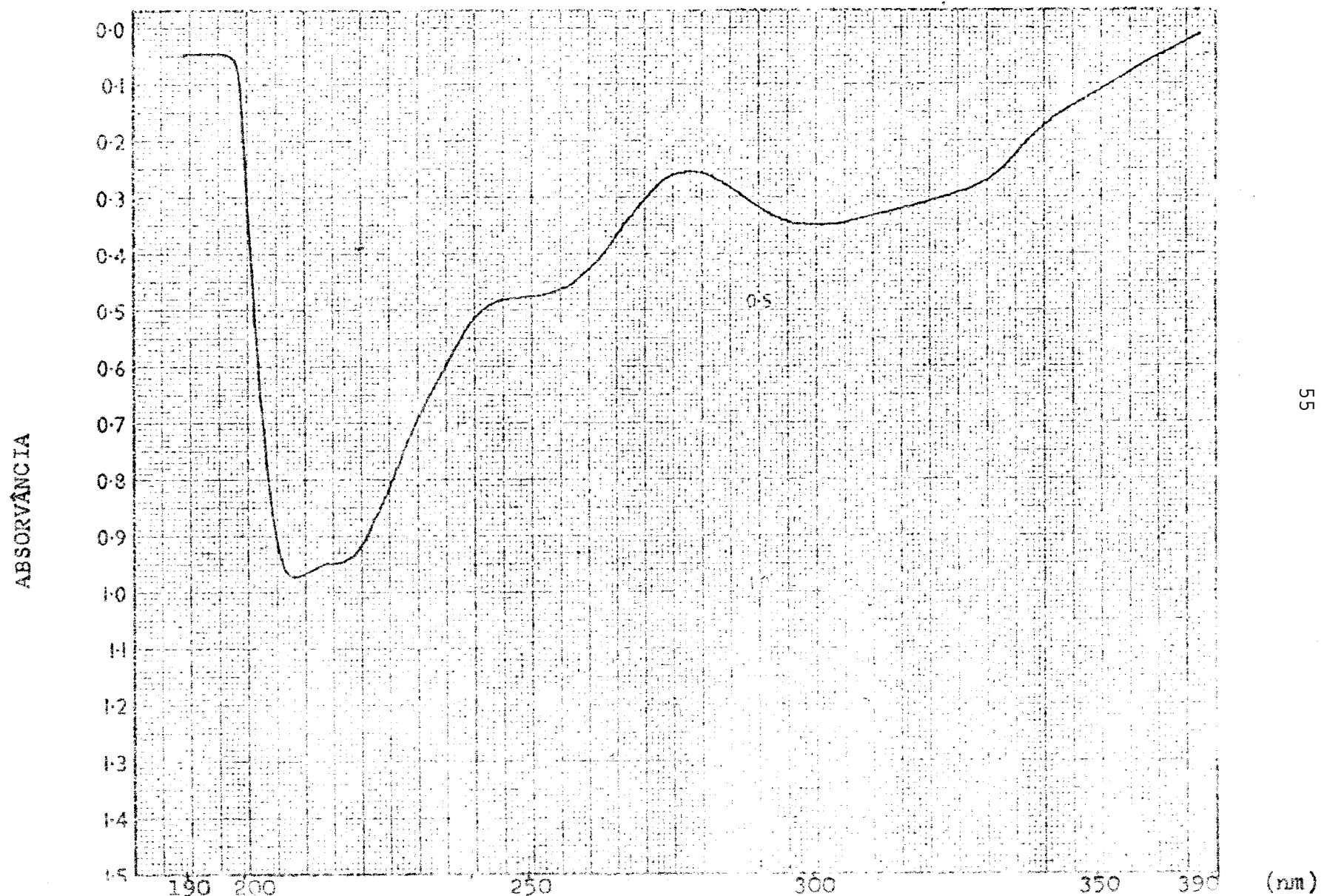


Fig. 11  
Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona (Pa-4)  
1 mg/100 ml: EtOH

ABSORVÂNCIA

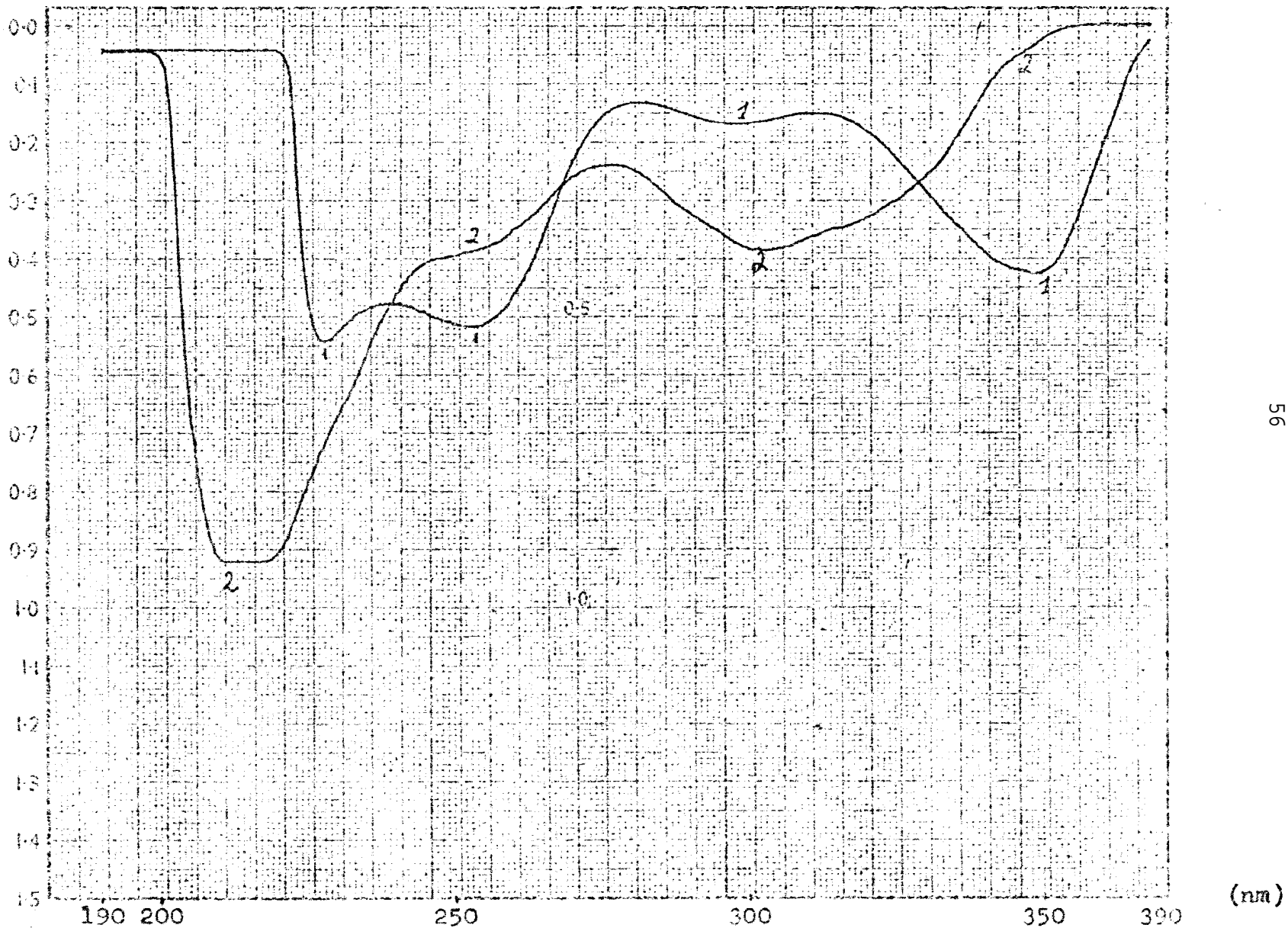


Fig. 12  
Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona (Pa-4)

1 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOH; 2. EtOH + NaOH + HCl

ABSORVÂNCIA



Fig.13

Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona (Pa-4)

1 mg/100 ml: EtOH + NaOAc



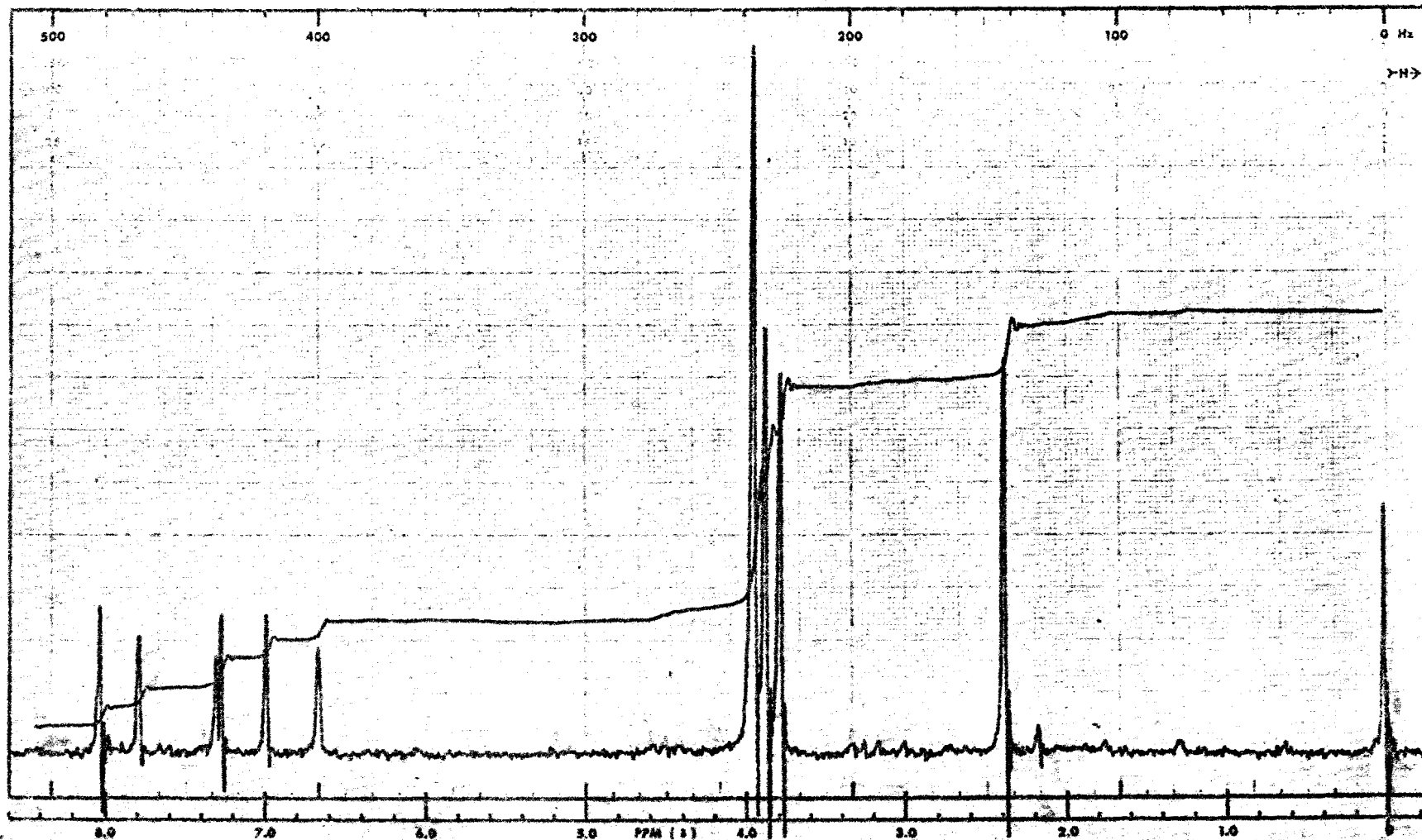


Fig. 14

Espectro do derivado acetilado da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona  
(Pa-4-Ac).  $\text{CDCl}_3$ . a 60 MHz. largura de varredura 500 Hz.

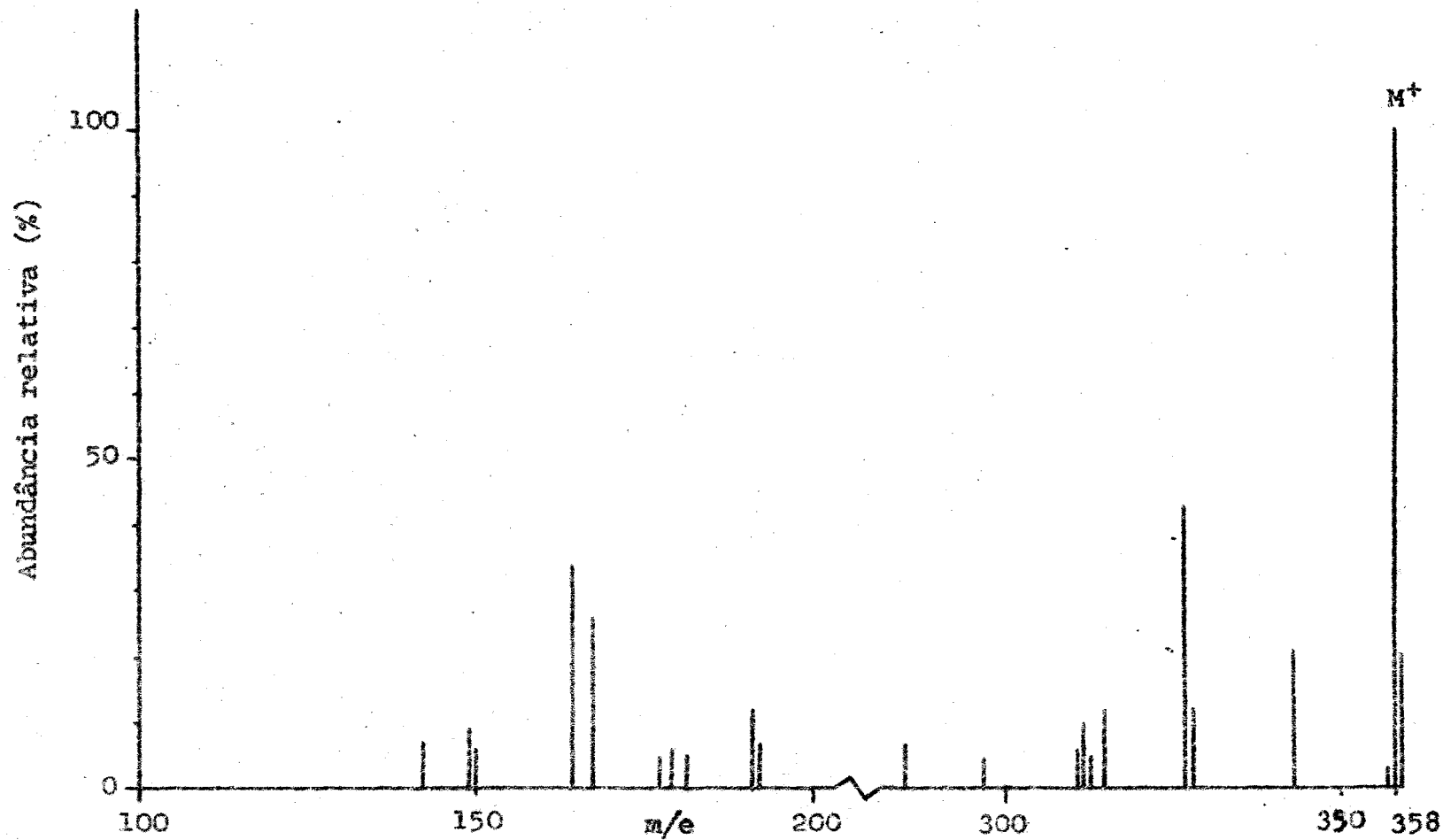
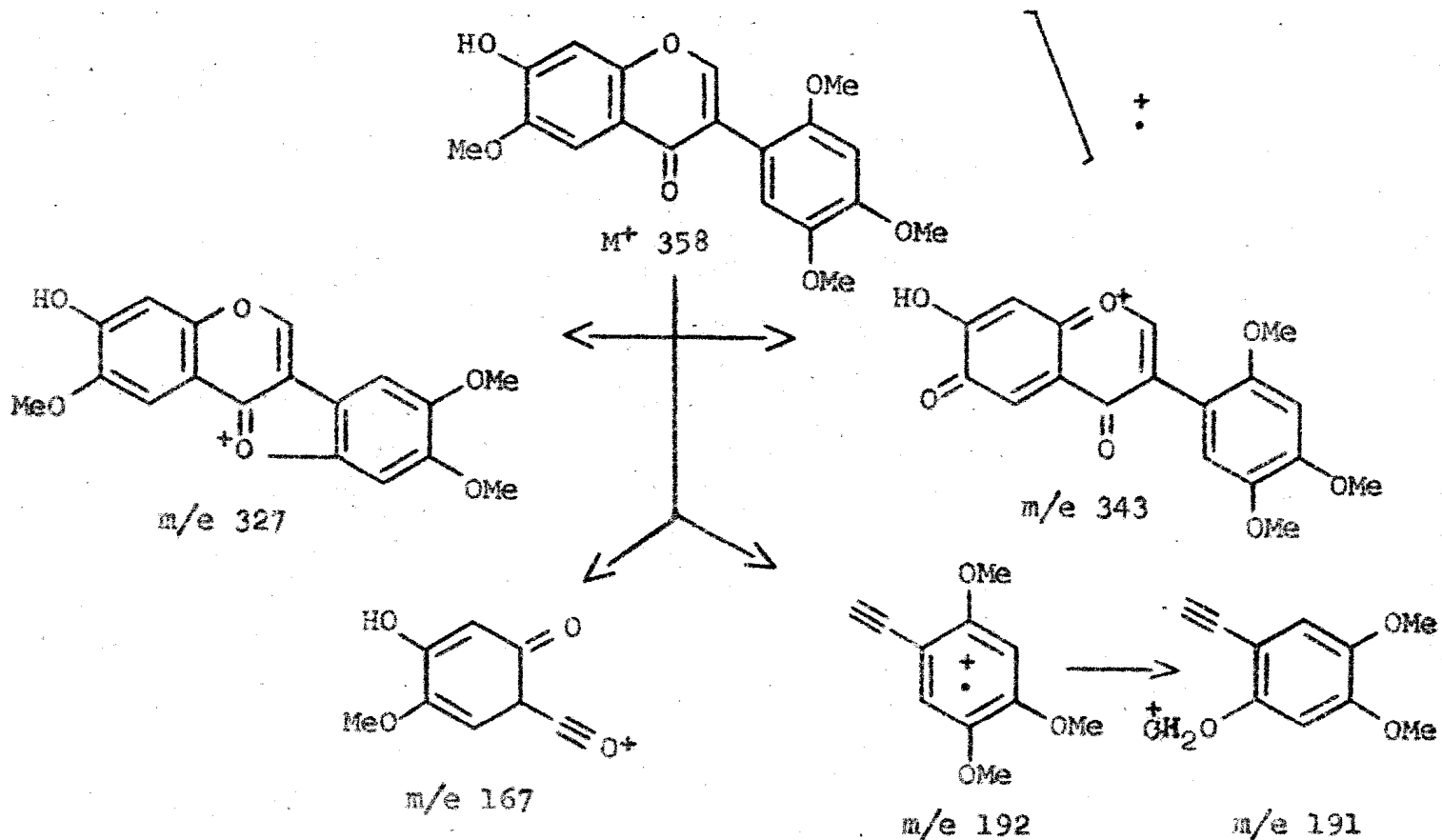


Fig. 15

Espectro de massa da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona (Pa-4)



Quadro 1

Caminhos principais de fragmentação da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona (Pa-4) no espectrômetro de massa

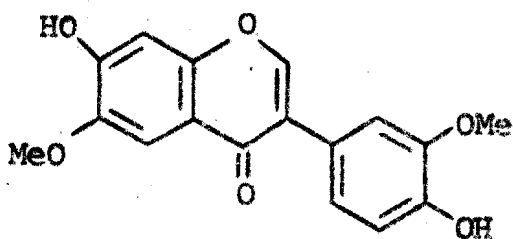
Pa-5

Novamente a hipótese de se tratar de uma isoflavona foi formulada devido à banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  do espectro, infravermelho (Fig. 16), absorção atribuída ao grupo carbonila. As bandas em  $3515$  e  $3160\text{ cm}^{-1}$  indicaram a presença de hidroxilas no composto, enquanto a situada em  $1020\text{ cm}^{-1}$  nos indicou a presença de metoxilas. Forte absorção em  $1750\text{ cm}^{-1}$  do espectro infravermelho do produto acetilado (Fig. 17) caracterizou a presença do grupo acetoxila a qual, em conjunto com a ausência de bandas atribuíveis a grupos hidroxila, assegurou a completa acetilação da substância.

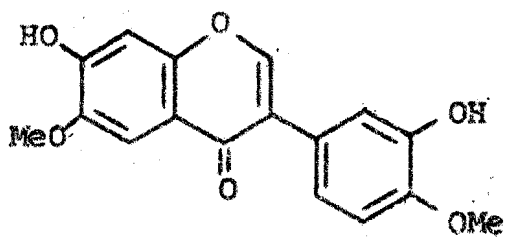
Espectrometria no ultravioleta (Figs. 18, 19 e 20) do produto original nos forneceu novos subsídios para caracterizar a substância como isoflavona, devido ao fato da absorção da banda II apresentar maior intensidade que a da banda I. A existência de hidroxila fenólica foi constatada ao ocorrer deslocamento batocrômico das bandas em presença de hidróxido de sódio, enquanto a adição de ácido clorídrico indicou a ausência de sistemas orto ou para dihidroxilados uma vez que regenerou a curva original. Deslocamento batocrômico sensível em presença de acetato de sódio indicou a existência de hidroxila em C-7. A ausência de hidroxila em C-5 foi constatada ao não ocorrer modificação em relação ao espectro original, quando foi adicionado tricloreto de alumínio.

A análise da curva de integração do espectro de RMP do produto acetilado (Fig. 21) indicou-nos a existência de

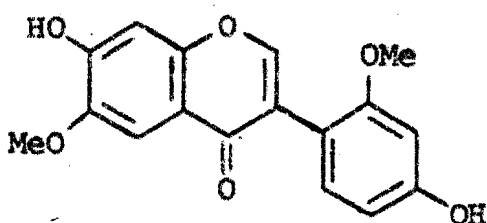
dezoito prótons. Bandas simples em 7,65 e 7,68  $\tau$  foram atribuídos aos prótons de dois grupos acetoxila, assegurando-nos a existência de duas hidroxilas no produto original. Dois grupos metoxila ficaram caracterizados através de bandas simples em 6,06 e 6,13  $\tau$ . A natureza isoflavônica da substância ficou comprovada através da banda simples, em 1,97  $\tau$ , característica do próton em C-2. Restava-nos localizar os cinco prótons aromáticos na estrutura molecular. A banda simples em 2,22  $\tau$  foi atribuída ao próton em C-5. A ausência de desdobramento da mesma só permitiu a existência de outro próton no anel A, desde que localizado em 0-8, o que ficou comprovado pelo fato de existir outra banda simples em 2,70  $\tau$ . Com isto estavam preenchidas todas as posições do anel A, pois em C-6, de acordo com os dados de ultravioleta que eliminou a possibilidade de um sistema orto dihidroxilado, localizou-se um grupo metoxila. O anel B apresentava dois grupos substituintes (uma metoxila e uma acetoxila) restando, portanto, posicionar três prótons. Aos mesmos atribuímos três bandas desdobradas: Banda em 2,53  $\tau$  (quarteto) com constantes de acoplamento 8,0 e 2,0 Hz indicando a existência de um próton em orto e um em meta e, correspondentemente, dois dupletes um em 2,60  $\tau$  (J 2,0 Hz) e outro em 2,98  $\tau$  (J 8,0 Hz). Estes dados possibilitaram-nos formular, para a Pa-5, as estruturas VI, VII, VIII e IX.



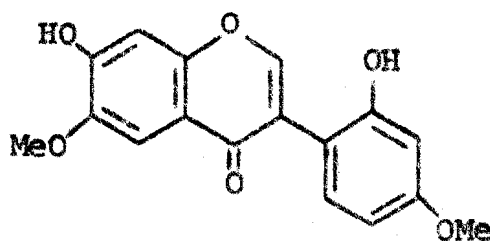
VI



VII



VIII



IX

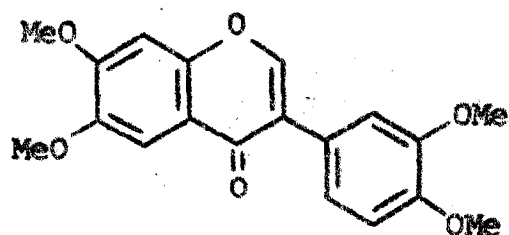
O teste de Gibbs foi positivo indicando a ausência de substituintes na posição para a pelos menos uma das hidroxilas. Ficaram desta maneira eliminadas as alternativas estruturais VI e VIII.

Os deslocamentos das frequências dos sinais dos prótons aromáticos, observados na comparação dos espectros de RMP do dimetil-éter (X) (2c) e do diacetil-éster (XI) do composto (Tabela 2) localizou as hidroxilas em C-7 e C-3', sendo, portanto, a estrutura VII correspondente a Pa-5.

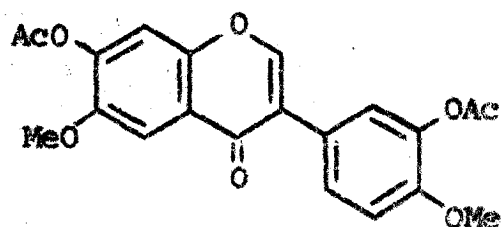
Tabela 2

Comparação dos espectros de RMP de di-O-metil Pa-5 (X)  
e de di-O-acetil Pa-5 (XI) em  $\text{CDCl}_3$

Posição de H	X $\tau$	XI $\tau$	$\Delta$ ppm	Relação H/OH em Pa-5
5	2,33	2,22	-0,11	<u>meta</u>
8	3,10	2,70	-0,40	<u>orto</u>
2'	2,90	2,60	-0,30	<u>orto</u>
5'	3,06	2,98	-0,08	<u>meta</u>
6'	2,68	2,53	-0,15	<u>para</u>



X



XI

O espectro de massa (Fig. 22) mostrou-se compatível com a proposta, a interpretação constando do Quadro 2.

A estrutura VII, proposta para a Pa-5 corresponde a uma substância inédita, mas o derivado dimetilado já foi descrito na literatura como um constituinte de Cordyla africana (5) e de Pterodon pubescens (2c). Para confirmar a estrutura da Pa-5 realizou-se a metilação com sulfato de dimetila. O produto obtido foi comparado diretamente com uma amostra autêntica de 3',4',6,7-tetrametoxi-isoflavona extraída de Pterodon pubescens, verificando-se a identidade entre as duas amostras. Ficou assim confirmada a estrutura VII para a Pa-5.



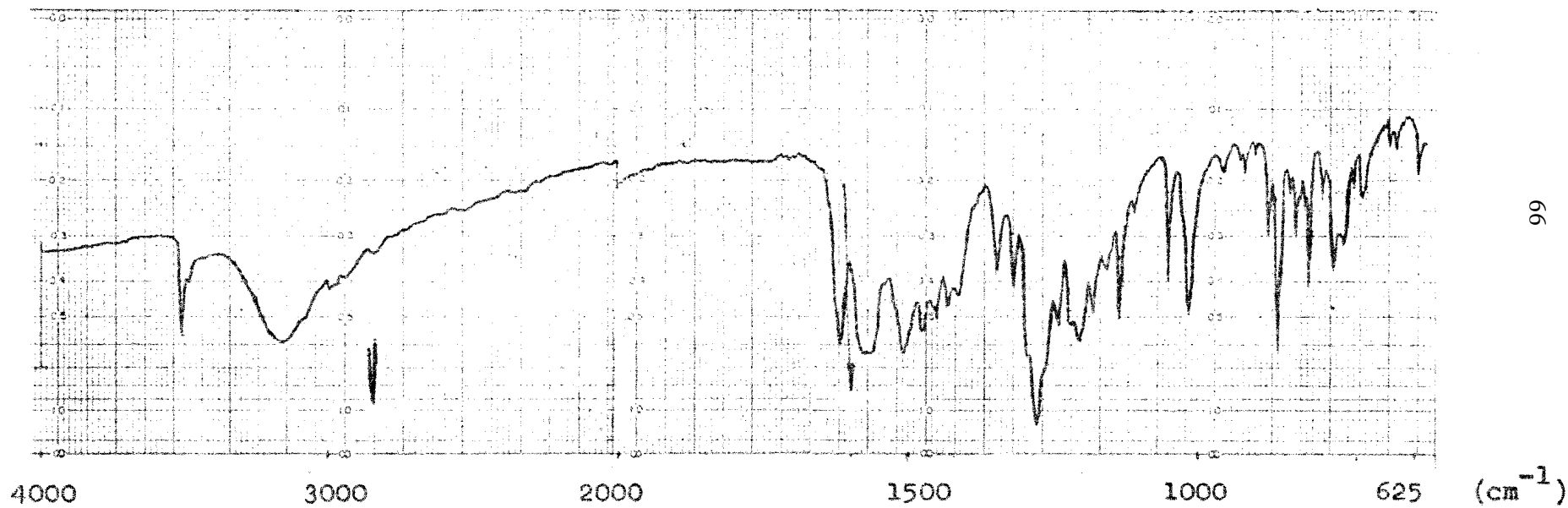


Fig. 16

Espectro no infravermelho da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona  
(Pa-5), KBr

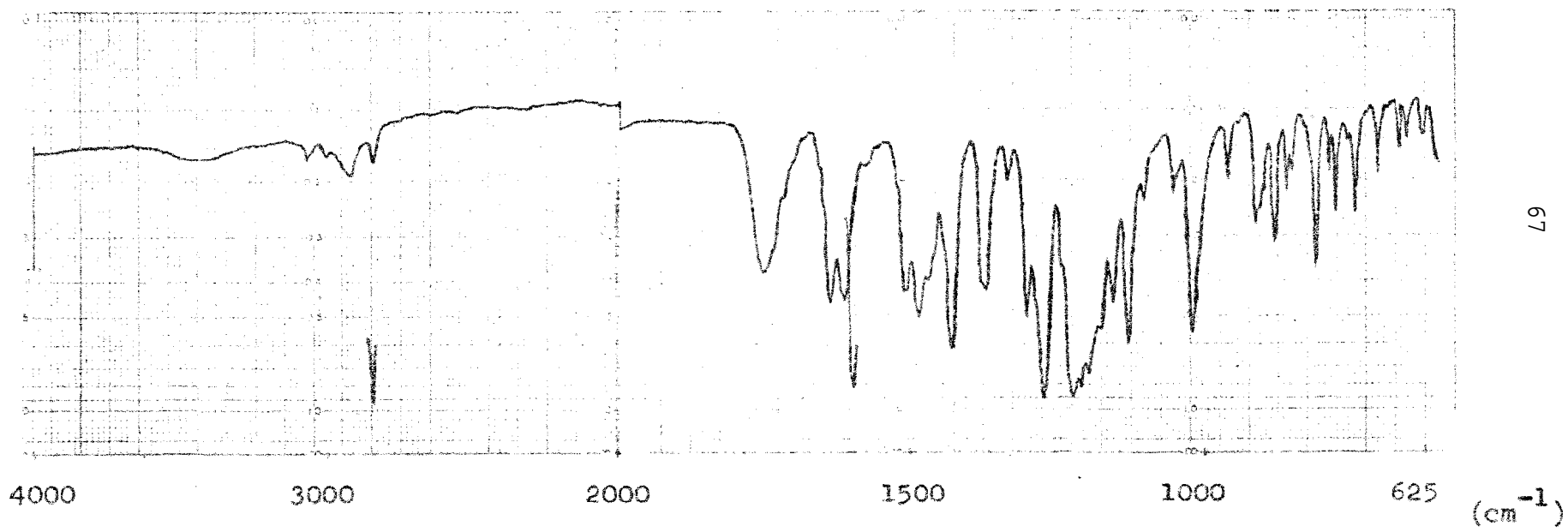


Fig. 17

Espectro no infravermelho do derivado diacetilado da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5-Ac), KBr

ABSORVÂNCIA

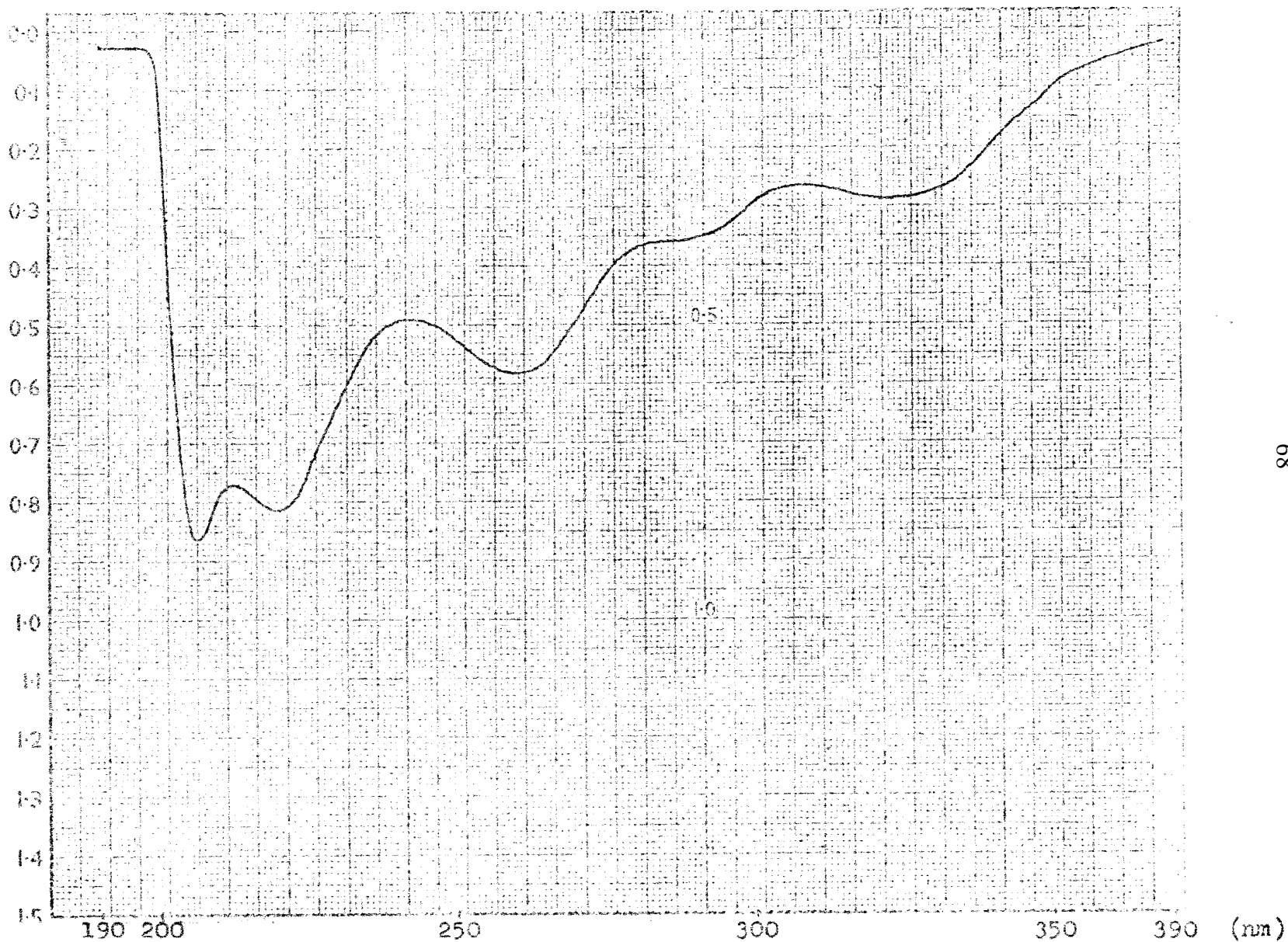


Fig. 18

Espectro no ultravioleta da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5)

1 mg/100 ml: EtOH

ABSORVÂNCIA

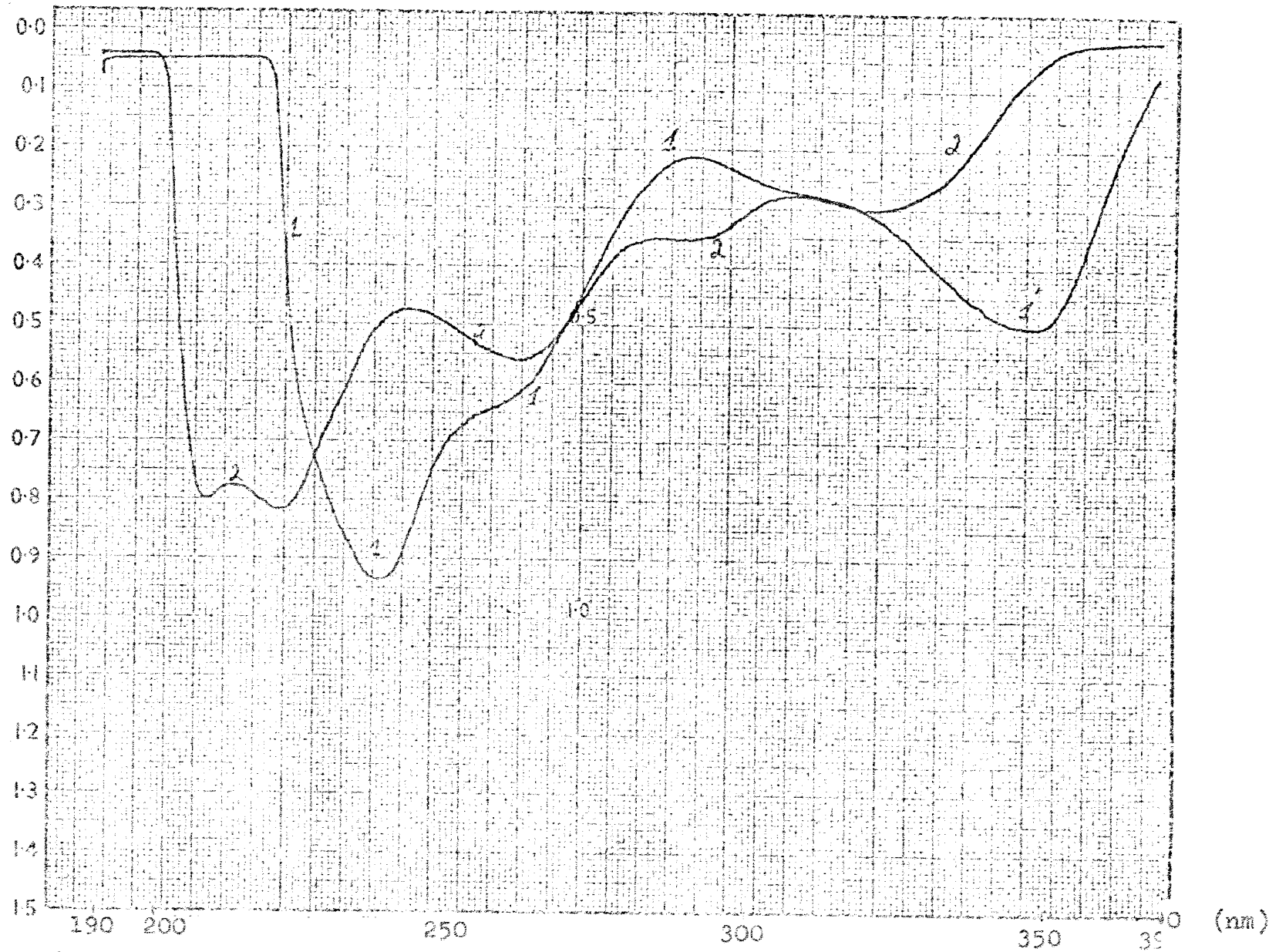


Fig. 19

Espectro no ultravioleta da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5)

1 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOH; 2. EtOH + NaOH + HCl

ABSORVÂNCIA

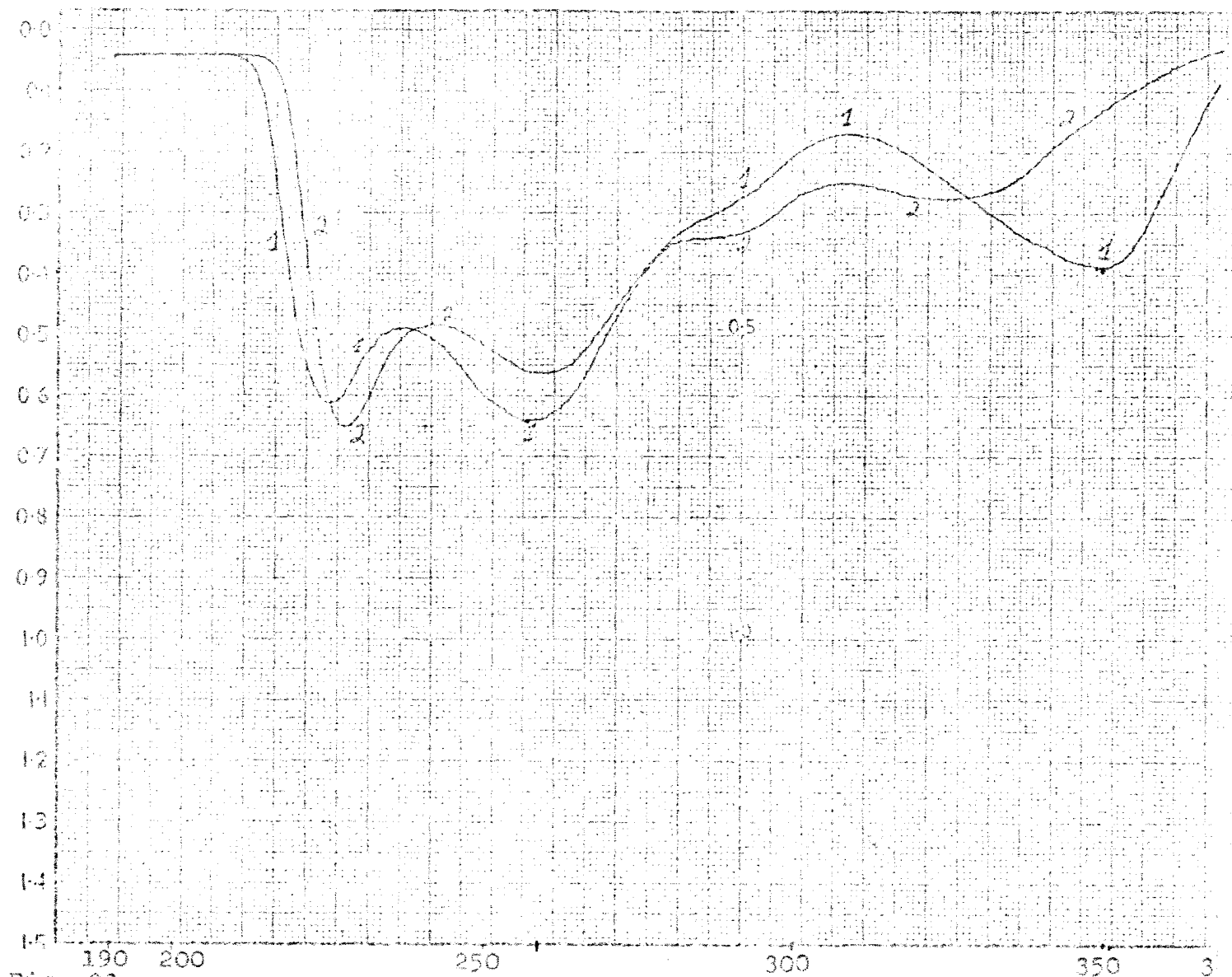


Fig. 20

Espectro no ultravioleta da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5) (nm)

1 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOAc; 2. EtOH + NaOAc +  $H_3BO_3$

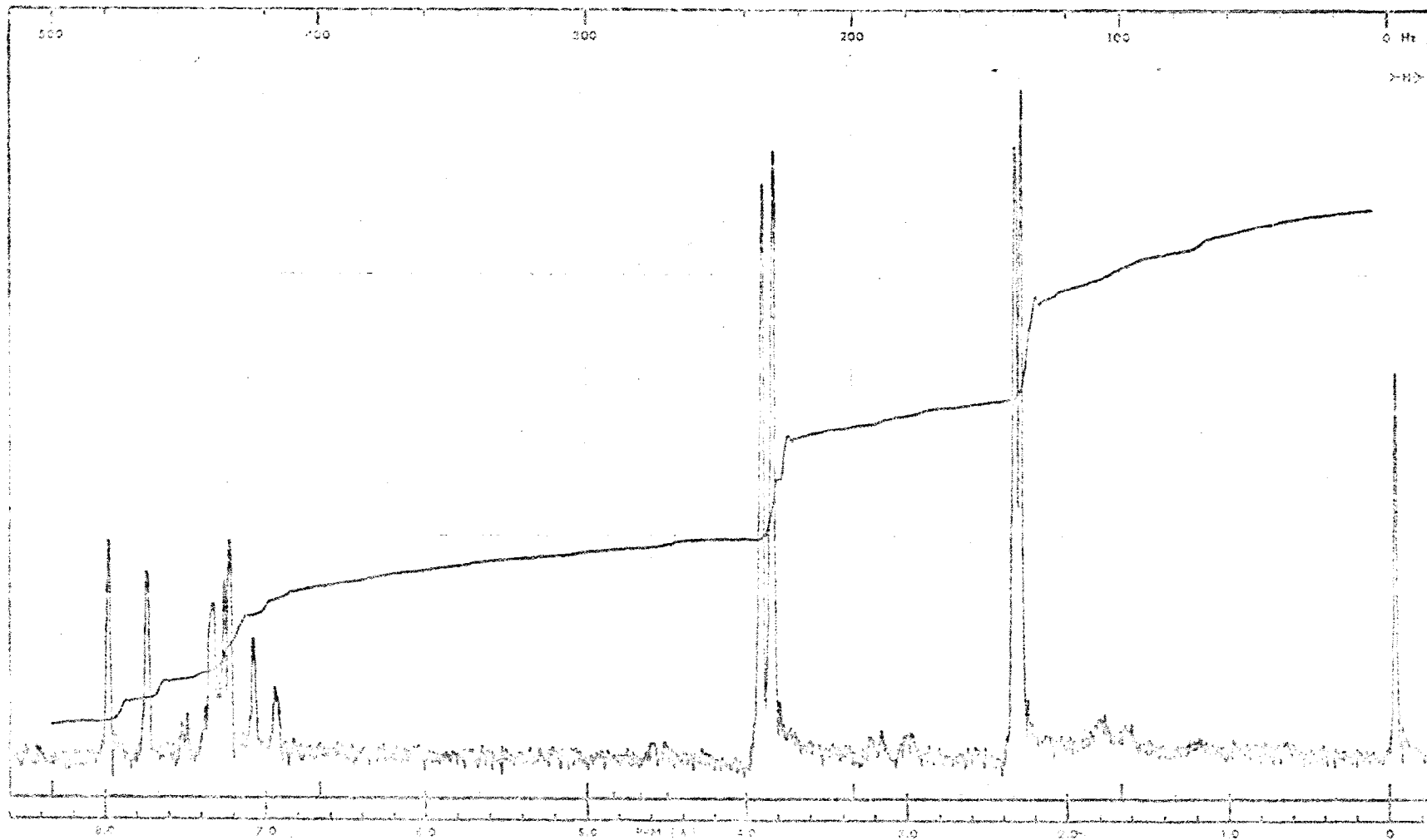


Fig. 21

Espectro de RMP do derivado diacetilado da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5-Ac),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz.

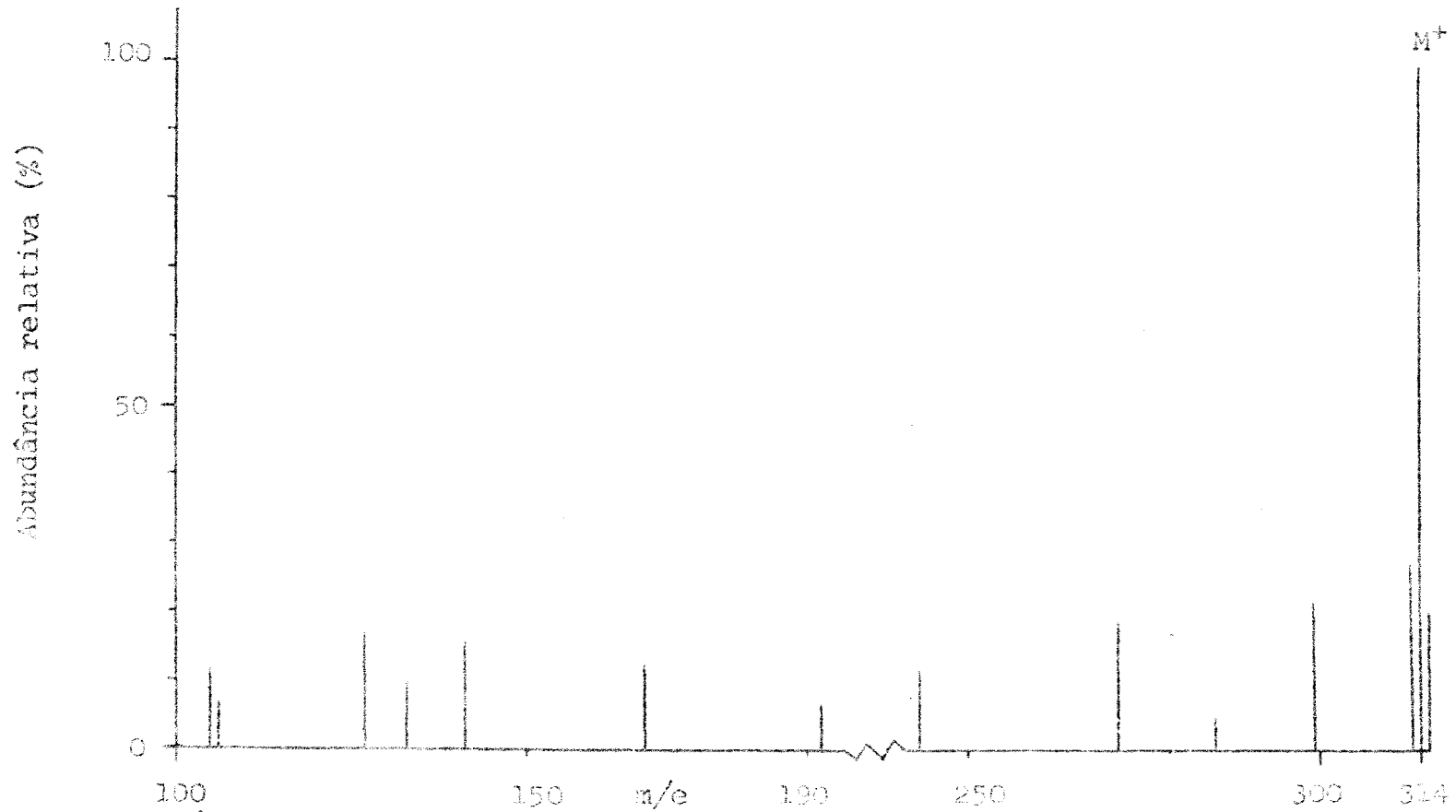
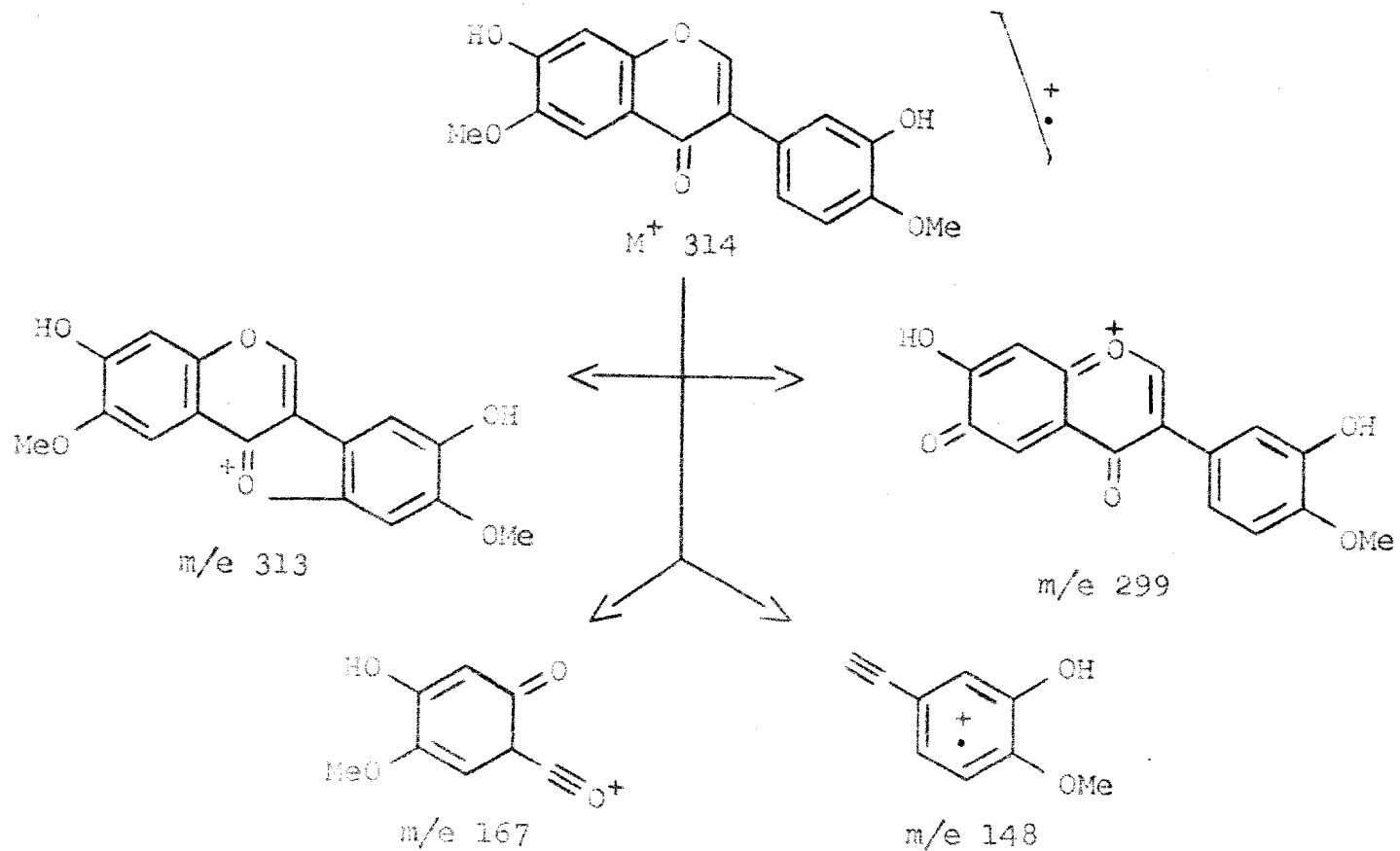


Fig. 22

Espectro de massa da 3',7-dihidroxi-4'6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5)



Quadro 2

Caninhos principais de fragmentação da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (Pa-5) no espectrômetro de massa



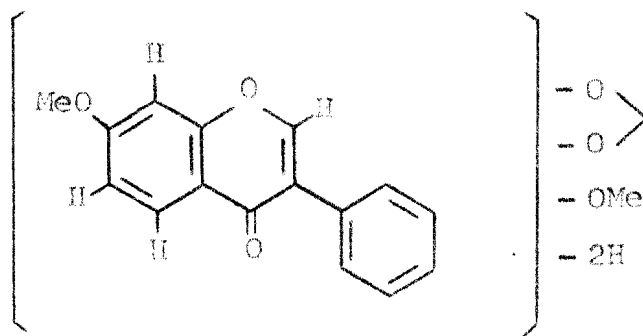
## Pa-6

A natureza aromática do composto ficou caracterizada pelas bandas em 1600, 1502 e 1447  $\text{cm}^{-1}$  do espectro infravermelho (Fig. 23). A absorção carbonílica foi observada em 1640  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1040 e 943  $\text{cm}^{-1}$  nos indicaram, respectivamente, a presença de grupo metoxila e do grupo metilenodioxí.

Espectrometria no ultravioleta (fig. 24) nos mostrou a maior intensidade da banda II em relação à banda I, o que constituiu um indício da provável estrutura isoflavônica da substância. A ausência de modificação no espectro obtido em meio alcalino, em relação ao obtido em meio neutro, nos assegurou a inexistência de hidroxilas fenólicas.

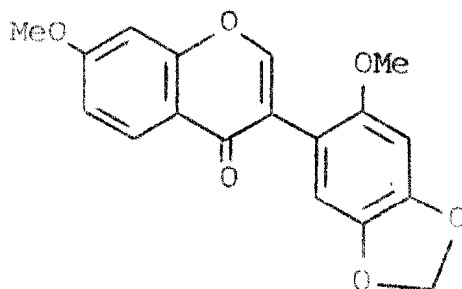
O espectro de RMP (Fig. 25) revelou-nos a existência de um grupo metilenodioxí e de duas metoxilas e, através da banda simples em 2,07  $\tau$ , ficou confirmado que a substância isolada pertencia ao grupo das isoflavonas, pois é uma banda característica do próton em C-2. Inicialmente causou-nos certa estranheza a existência de uma banda em 1,77  $\tau$ . Logicamente o próton responsável pela mesma deveria estar numa posição conjugada com a carbonila e, por outro lado, não deveria apresentar conjugação com grupos protetores. A banda foi, então, atribuída ao próton em C-5. Como a mesma apresentava-se na forma de duplete, com constante de acoplamento igual a 9 Hz, evidenciou-nos a existência de um próton em posição orto, ou seja em C-6. A este atribui-se a banda quádrupla em 2,97  $\tau$  com constan-

tes de acoplamento 9,0 e 2,0 Hz, fato que serviu-nos de indicação da existência de, além do próton em C-5, outro próton em C-8 (posição meta em relação a C-6). De fato, em 3,06  $\tau$  encontramos uma banda dupla com 2,0 Hz (acoplamento meta) atribuída então ao próton em C-8. Logicamente em C-7 deveria existir um grupo substituinte e, de acordo com os dados até aqui apresentados, só poderia ser um grupo metoxila. Chegamos assim à estrutura parcial XII para a Pa-6.



XII

Como as bandas correspondentes aos dois prótons ainda não localizados na estrutura XII apresentavam-se sem desdobramento, ficou claro que guardavam entre si a relação para e só poderiam estar situados em C-3' e C-6', sendo a posição C-2' ocupada por uma metoxila (banda simples em 6,27  $\tau$ ) e as posições C-4' e C-5' ocupadas pelo grupo metilenodioxi (banda simples em 4,01  $\tau$ ). Chegamos, assim, à estrutura XIII.



XIII

O espectro de massa (Fig. 26) mostrou-se compatível com a estrutura proposta, constando a interpretação no Quadro 3.

A 2',7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (XIII) é uma substância inédita, sendo este o primeiro registro na literatura.

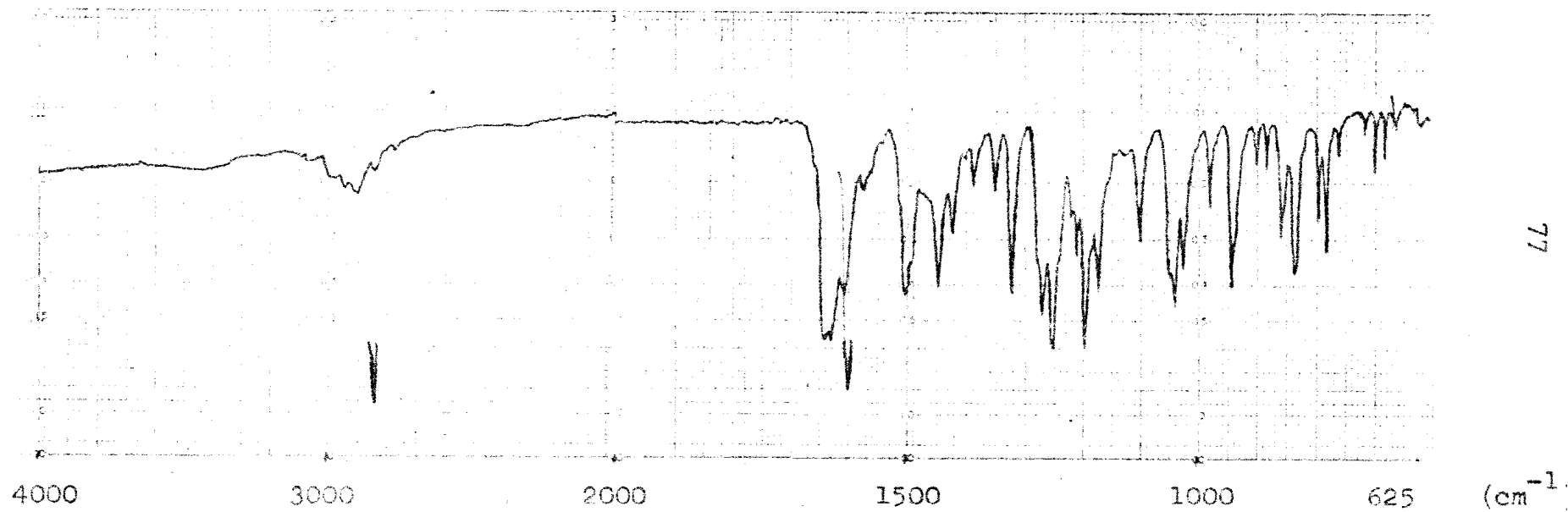


Fig. 23

Espectro no infravermelho da 2',7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona  
(Pa-6), KBr

ABSORVÂNCIA

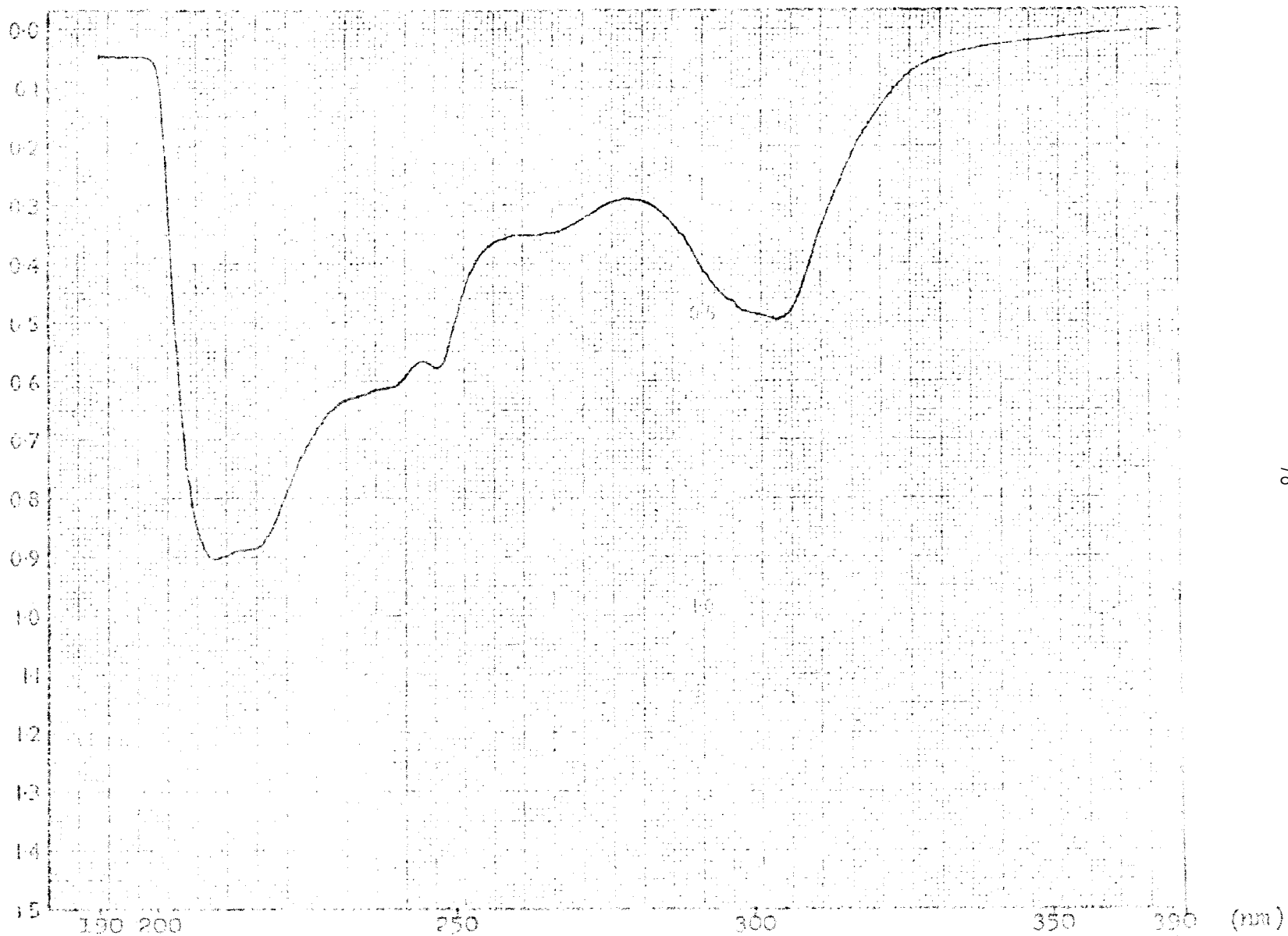


Fig. 24

Espectrometria no ultravioleta da 2',7-dimetoxi-4',5'-metilenedioxi-  
-isoflavona (Pa-6)

1 mg/100 ml: EtOH

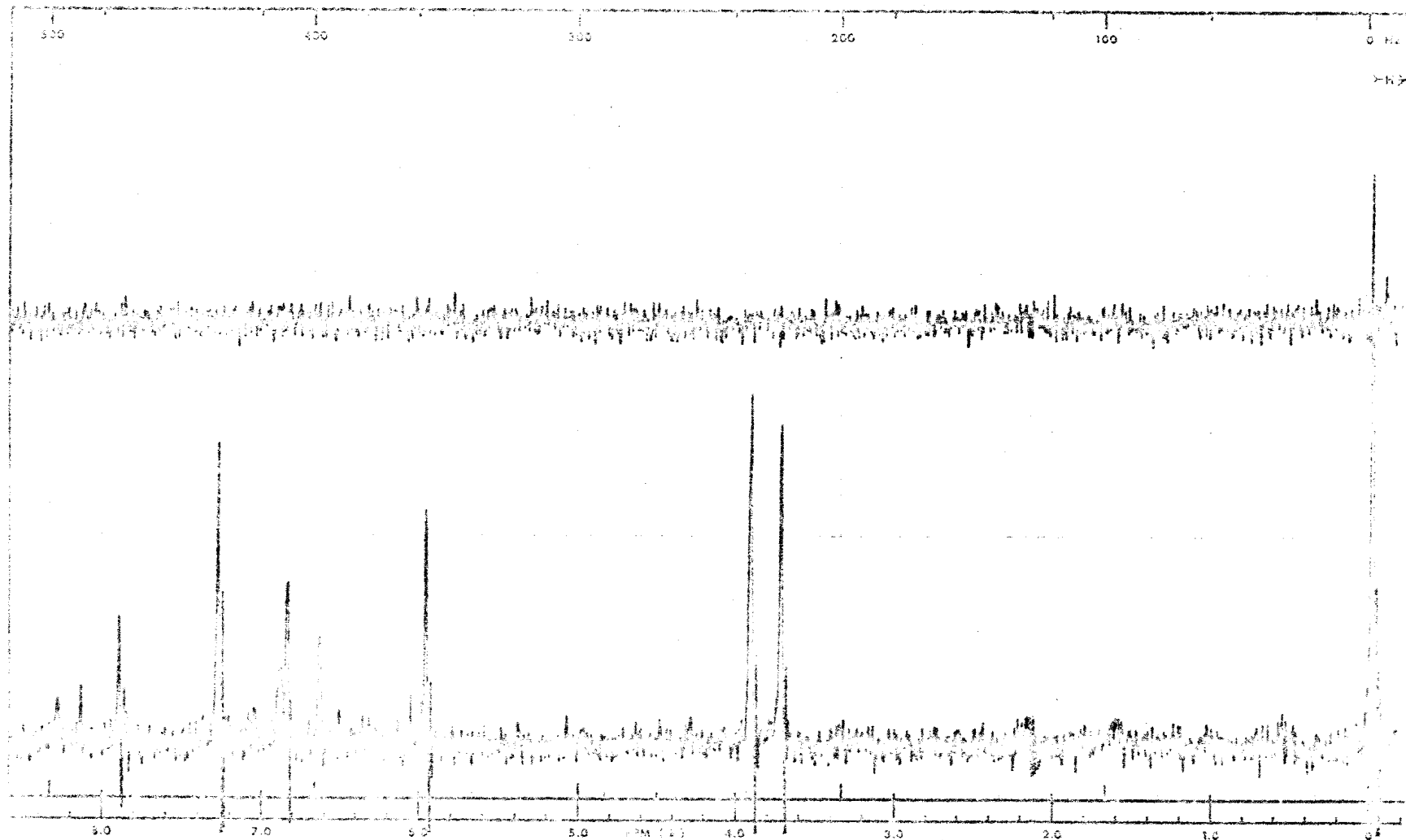


Fig. 25

Espectro de RMP da 2',7-dimetoxi-4',5-metilenodioxo-isoflavona (Pa-6),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz.

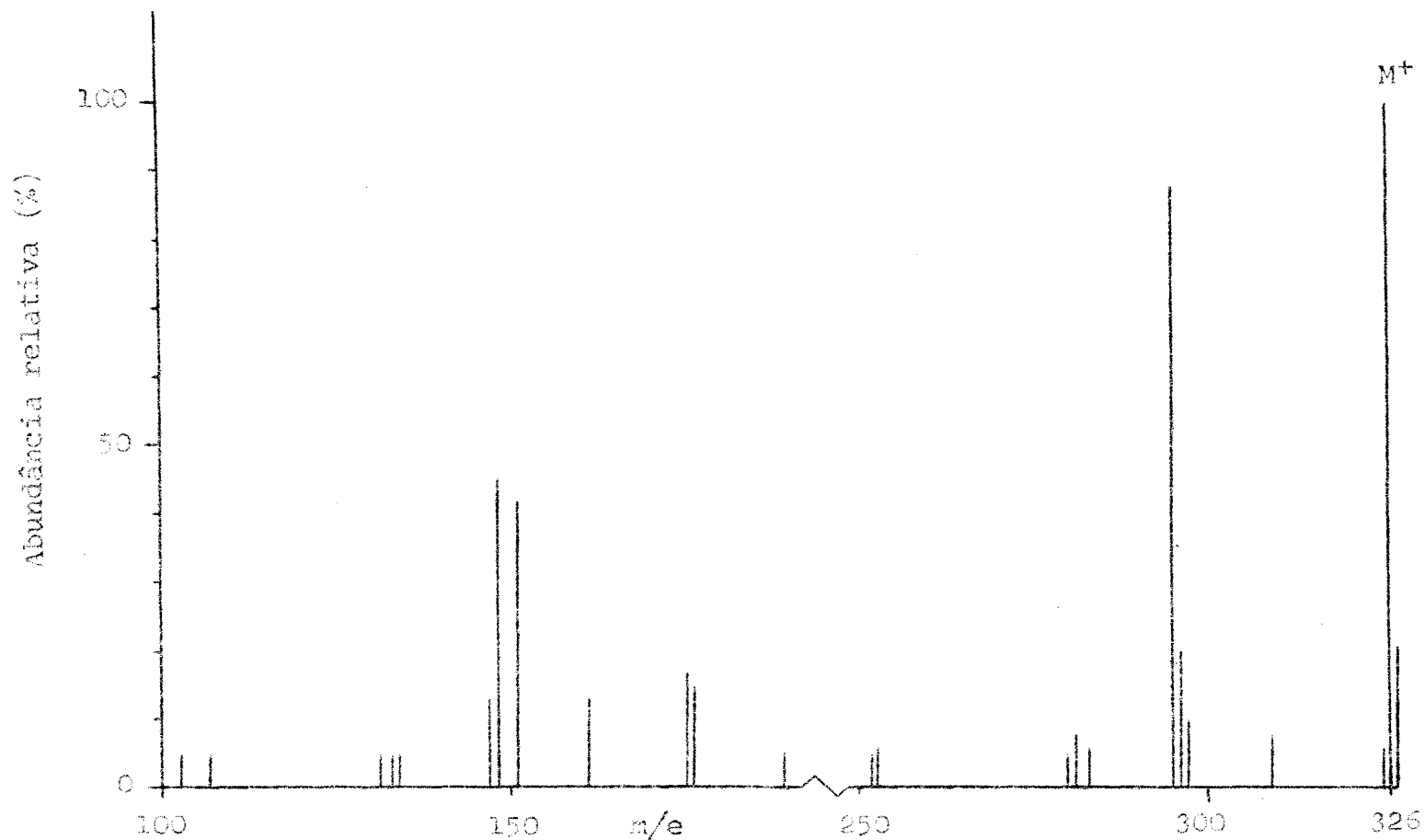
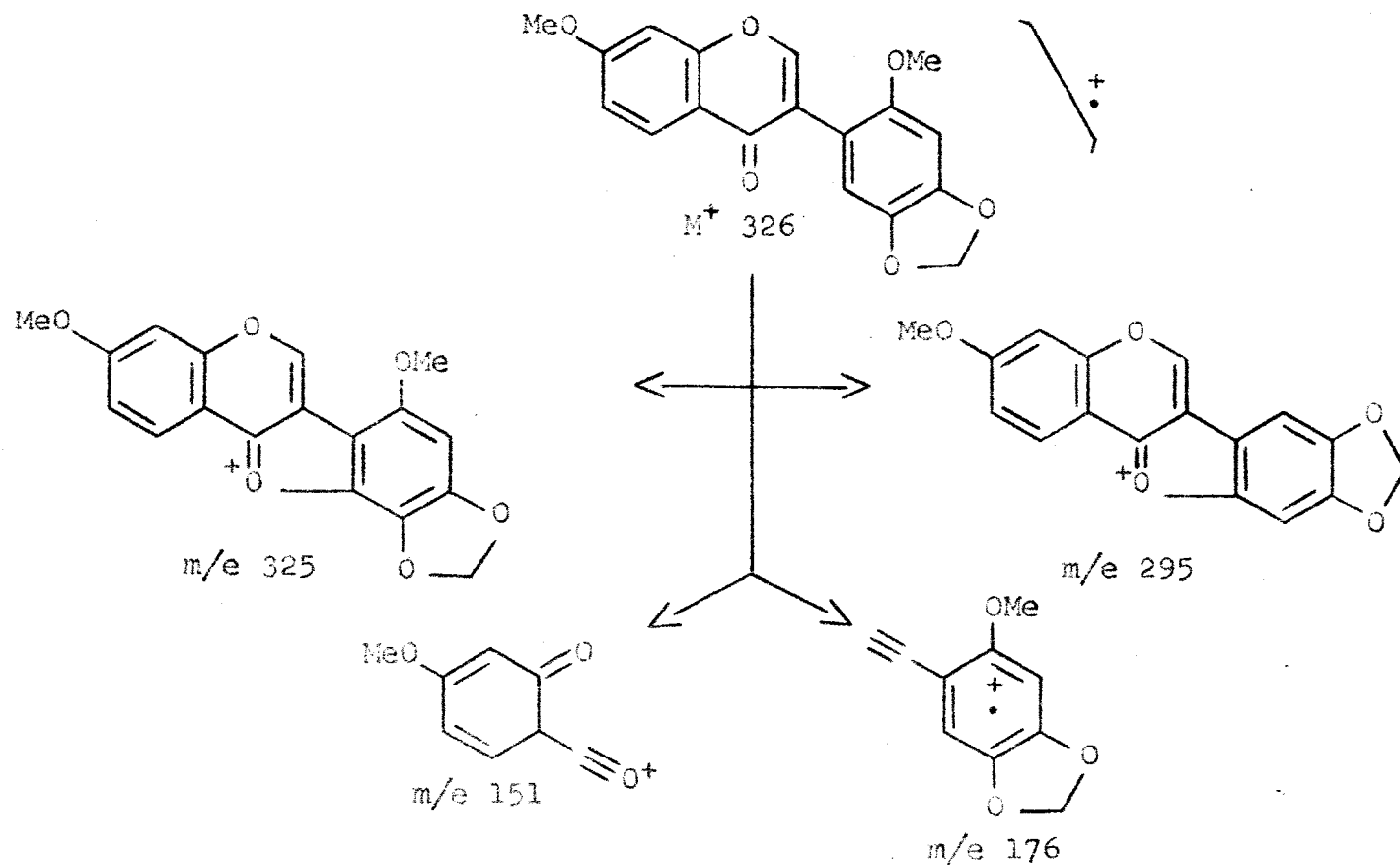


Fig. 26

Espectro de massa da 2',7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-6)



Quadro 3

Caminhos principais de fragmentação da 2',7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-6) no espectrômetro de massa



## Pa-7

A análise do espectro infravermelho (Fig. 27), através das bandas em 1600 e 1505  $\text{cm}^{-1}$ , indicou-nos estarmos diante de uma substância aromática, enquanto que a banda em 1042  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a grupo metoxila. A absorção em 1640  $\text{cm}^{-1}$ , grupo carbonila, levou-nos a formular a hipótese de um esqueleto isoflavônico para a Pa-7.

De fato, o espectro ultravioleta (Fig. 28) apresentou novos subsídios para a hipótese acima formulada ao constatarmos a maior intensidade da banda II em relação à banda I. A não ocorrência de deslocamento das bandas em presença de hidróxido de sódio assegurou-nos a ausência de hidroxilas fenólicas.

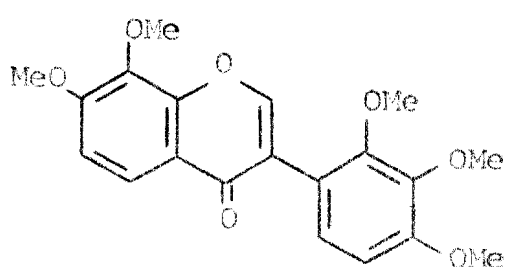
A interpretação da curva de integração do espectro de RMP (Fig. 29) mostrou-nos a existência de dezesseis prótons, sendo nove pertencentes a três grupos metoxila e dois a um grupo metilenodioxi. A banda simples em 2,01  $\tau$ , característica do próton em C-2 de isoflavonas, garantiu-nos ser a Pa-7 pertencente a este grupo de substâncias naturais. A banda em 1,97  $\tau$  foi atribuída ao próton em C-5, pelo fato de apresentar-se em posição conjugada com a carbonila. O campo bastante baixo em que o mesmo se situa ficou justificado ao verificarmos a ausência de grupo doador de elétrons em orto, pois a banda apresentava-se em forma de duplete, com constante de acoplamento igual a 9,3 Hz, o que exigia existência de um próton em C-6. O mesmo foi identificado através da banda dupla ( $J$  9,3 Hz) em 2,92  $\tau$ . O desdobramento destas bandas evidenciou-nos a presença de

grupos substituintes em C-7 e C-8. Em comparação a Tabela 3 mostra a semelhança dos deslocamentos químicos dos prótons em C-5 e C-6 na di-OMe-durtina-isoflavona (XIV) (6), na di-OMe-retusina (XV) (7) e na Pa-7.

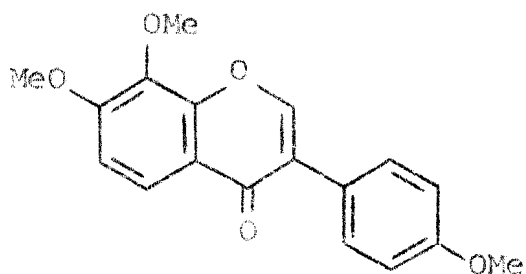
Tabela 3

Deslocamento químicos ( $\tau$ ) dos prótons em C-5 e C-6 de di-OMe-duartina-isoflavona (XIV), di-OMe-retusina (XV) e Pa-7 em  $\text{CDCl}_3$ .

	H - 5	H - 6
XIV	1,97	2,93
XV	1,97	3,05
Pa-7	1,97	2,92

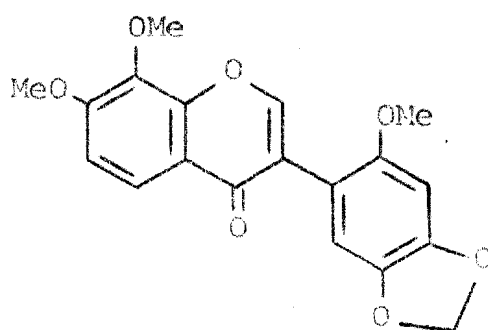


XIV



XV

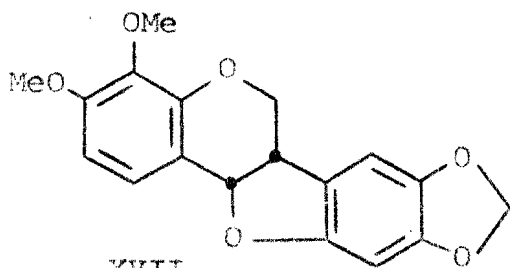
A ausência de desdobramento das bandas representativas dos prótons localizados no anel B e a posição semelhante à encontrada na Pa-6 levaram-nos a propor a estrutura XVI para a Pa-7.



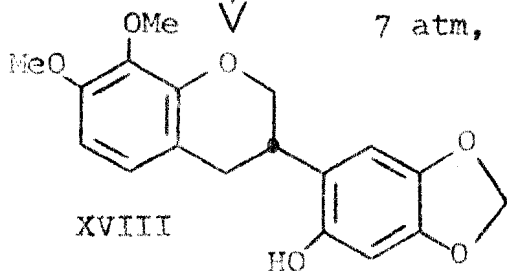
XVI

Na realidade seria necessário cogitar de uma alternativa à estrutura XVI na qual o grupo metilendioxi do anel B e os dois grupos metoxi do anel A figurariam em posições trocadas. Esta alternativa, no entanto, não é favorecida pelo espectro de massa (Fig. 30) cujos fragmentos proeminentes são compatíveis com a dimetoxilação do anel A (Quadro 4).

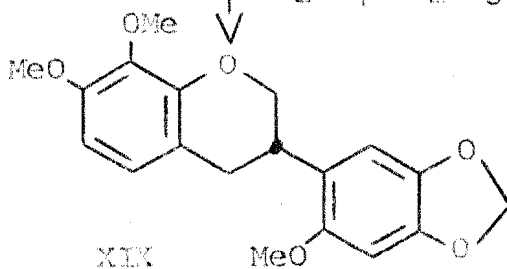
Esta foi a primeira vez que 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilendioxi-isoflona foi encontrada na natureza. Uma amostra sintética, no entanto já foi preparada a partir de 4-metoxi-pterocarpina (XVII) isolado de *Neorautanenia ficifolia* (8), pela seguinte sequência de reações:



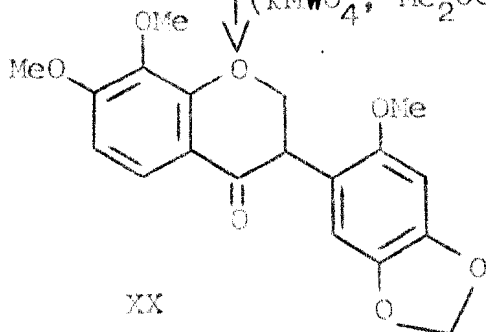
(Pd/C, AcOEt - AcOH 3 : 1)  
7 atm, 6h



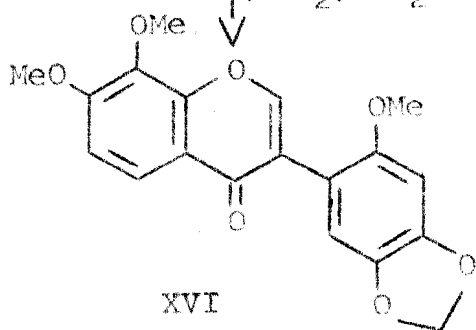
(Me<sub>2</sub>SO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>CO, refluxo)



(KMnO<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>CO, temperatura ambiente)



(HNO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO, refluxo)



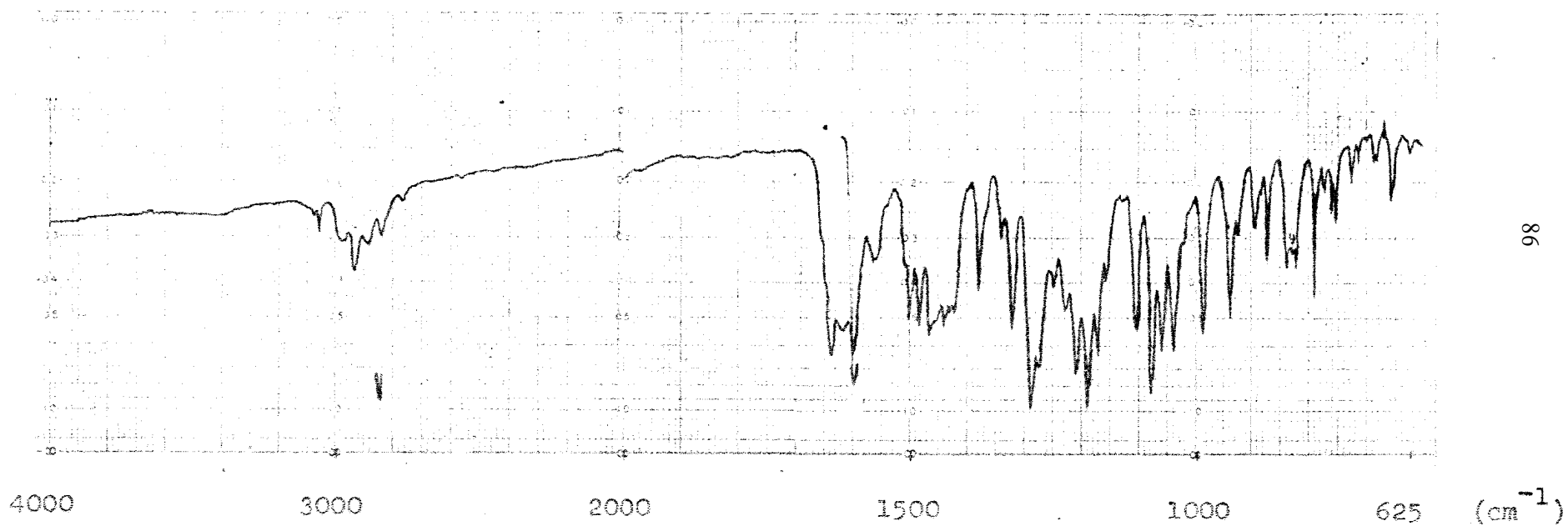


Fig. 27

Espectro no infravermelho da 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-iso-  
flavona (Pa-7), KBr

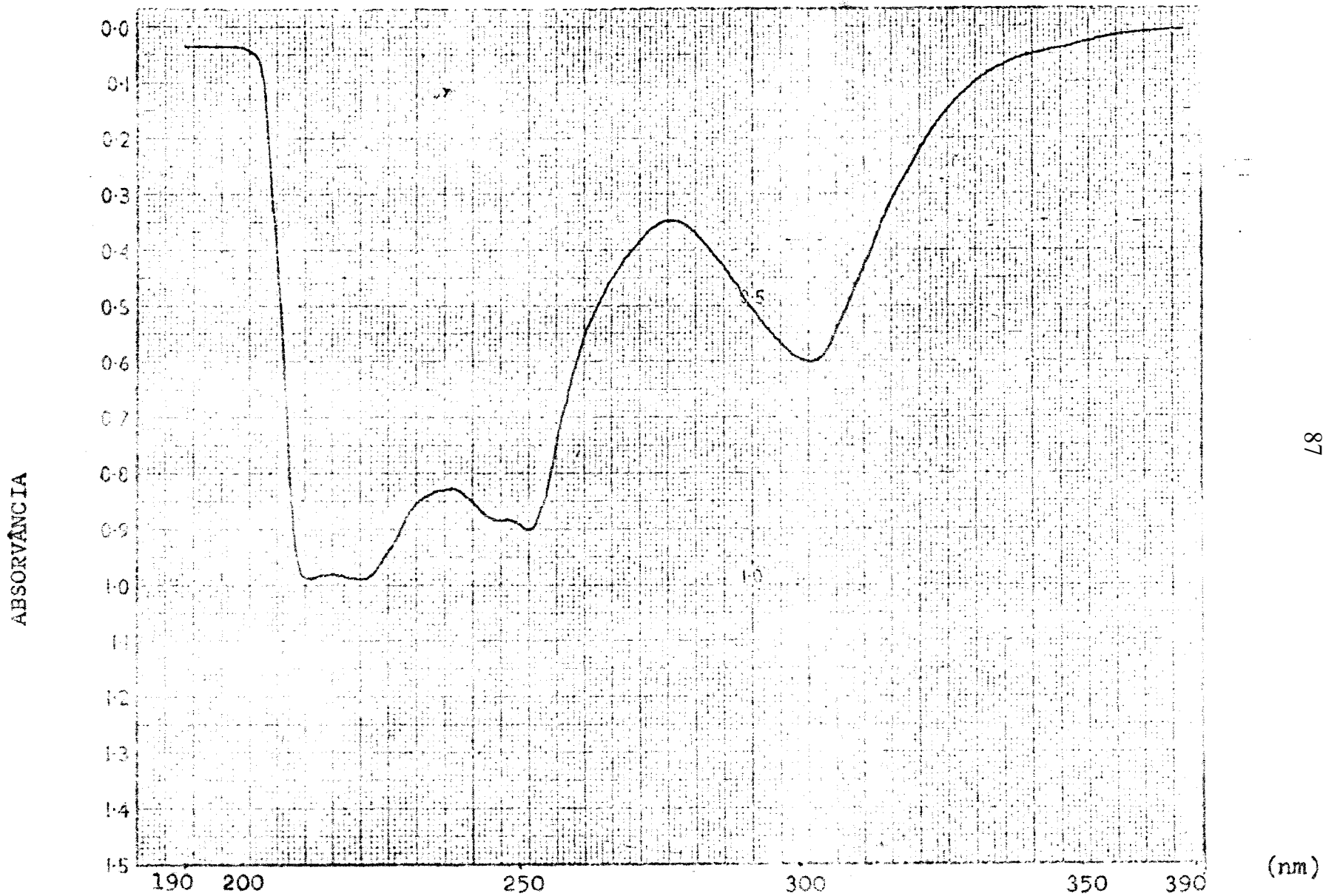


Fig. 28

Espectrometria no ultravioleta da 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-  
-isoflavona (Pa-7)

1 mg/100 ml: EtOH

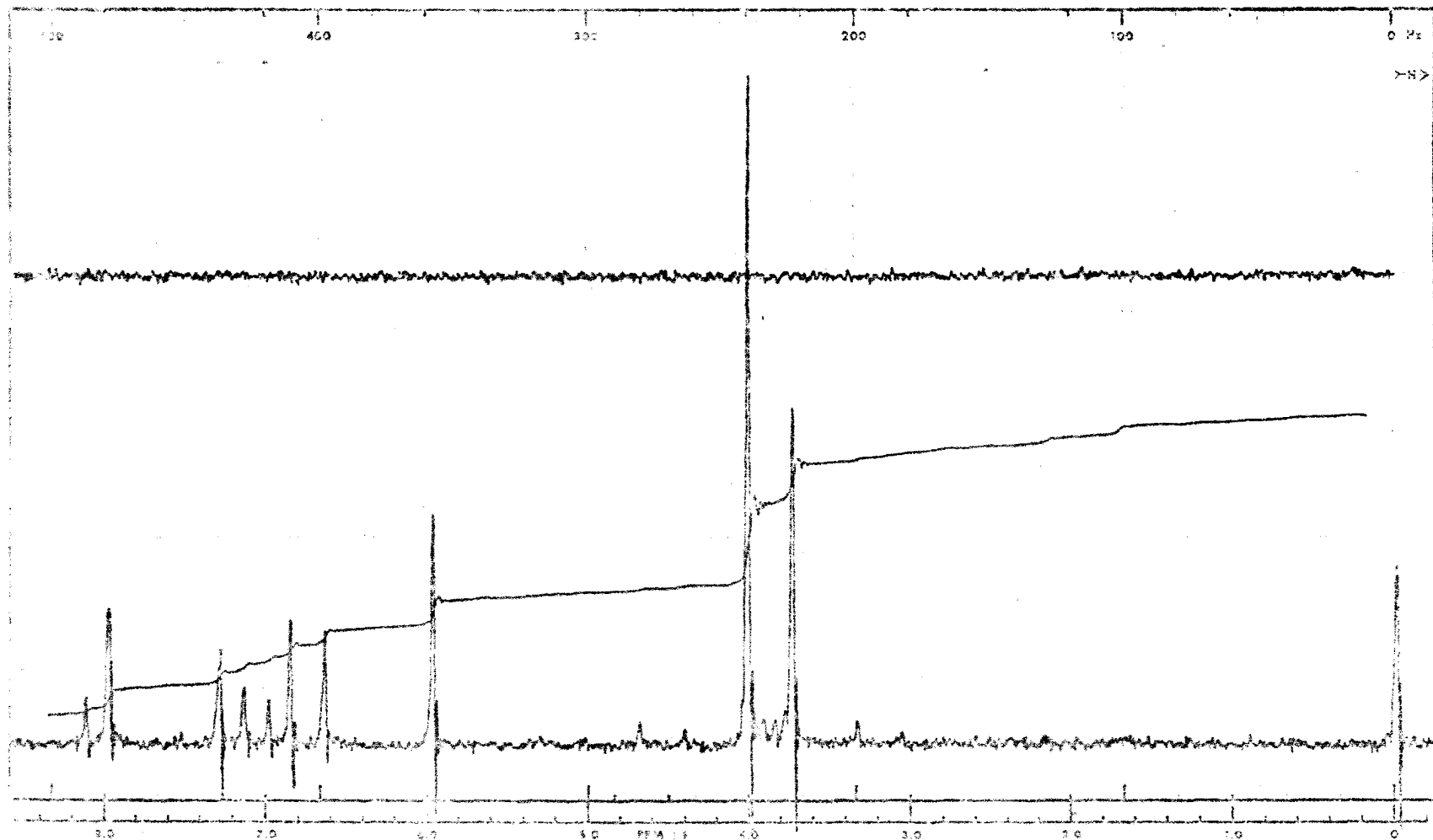


Fig. 29

Espectro da RMP da 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-7),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz.

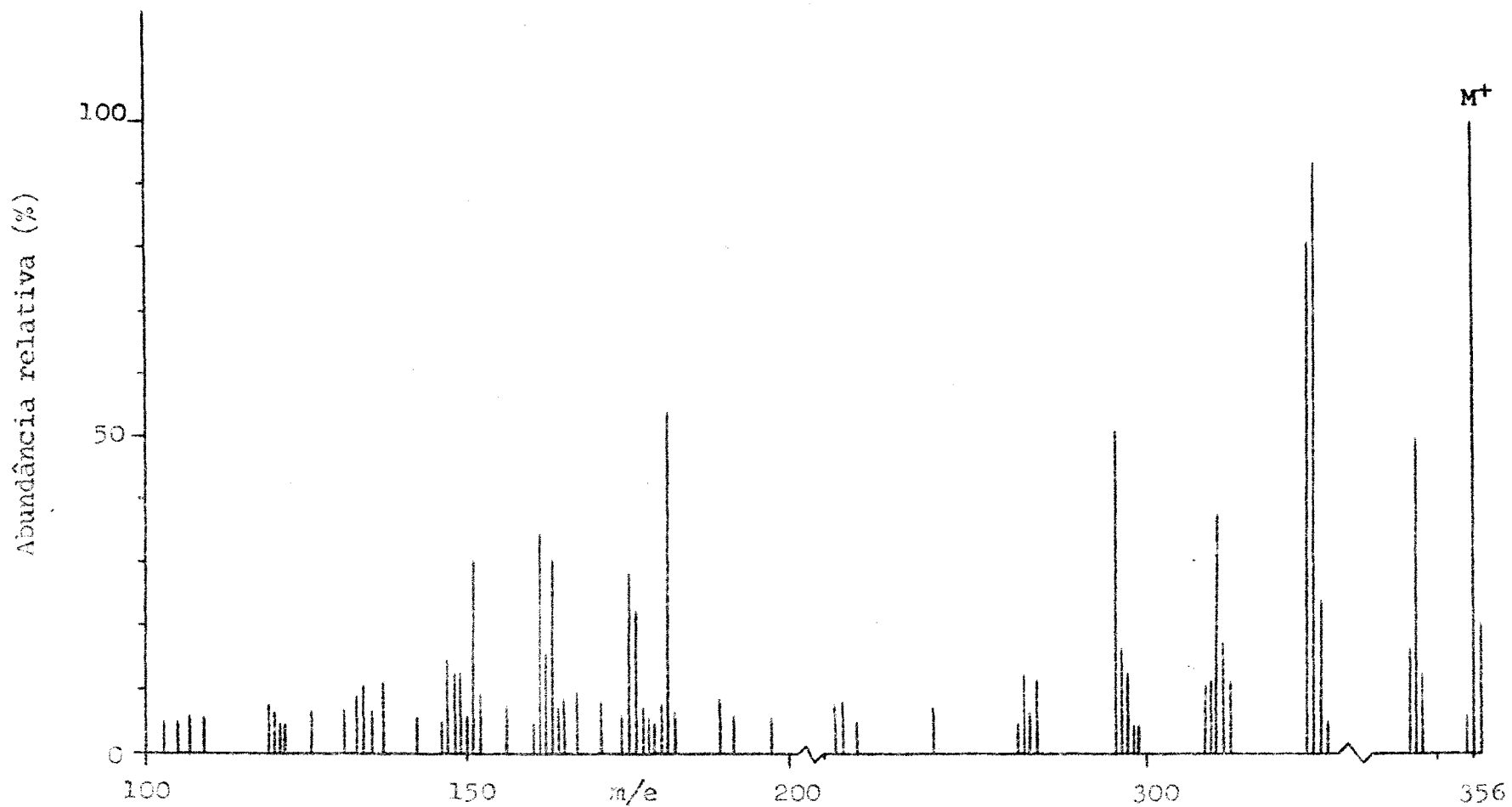
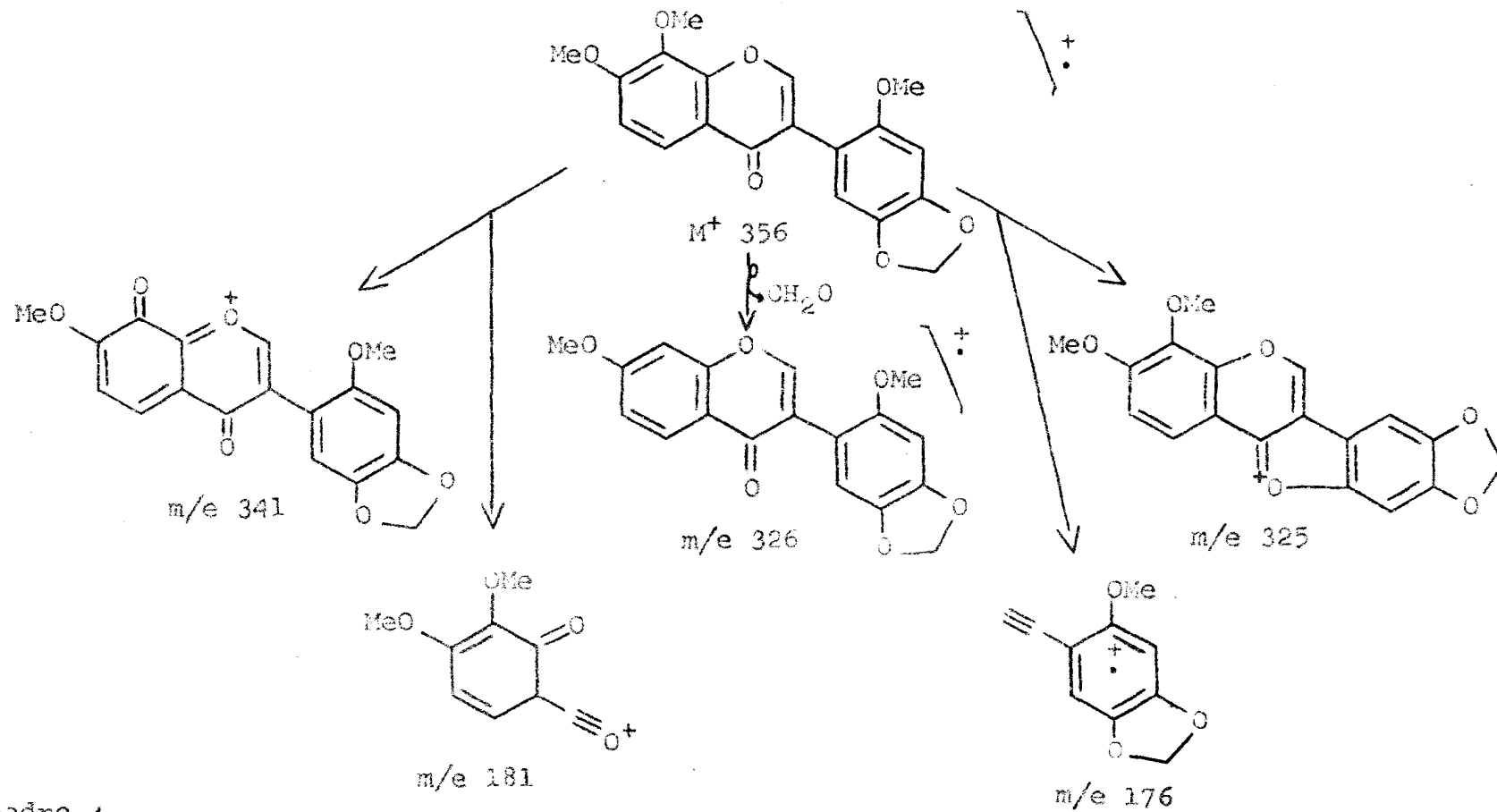


Fig. 30

Espectro de massa da 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-7)



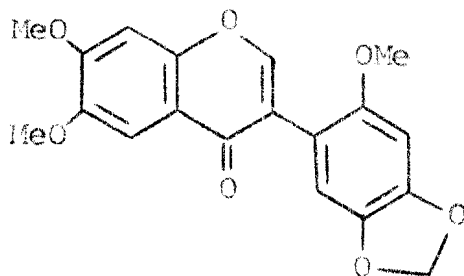


Quadro 4

Caminhos principais de fragmentação da 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxi-isoflavona (Pa-7) no espectrômetro de massa

As bandas em 1615, 1493 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  do espectro infravermelho (Fig. 31) evidenciaram a natureza aromática do composto, enquanto a existente em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a um grupo carbonila, fêz-nos, imediatamente, pensar tratar-se de uma isoflavona.

De fato, a banda simples em 2,1  $\tau$  do espectro de RMP (Fig. 32), confirmou-nos a estrutura isoflavônica, pois é característica do próton em C-2 deste grupo de substâncias naturais. A constatação da ocorrência de três grupos metoxila e um metilenodioxí, aliada ao fato da existência de quatro bandas simples correspondentes ao mesmo número de prótons aromáticos, o que evidenciou um relacionamento para entre eles (dois no anel A e dois no anel B), em conjunto com o ponto de fusão encontrado levou-nos a pensar que se tratava de 2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxí-isoflavona (XXI).



XXI

Comparação direta com amostra autêntica extraída de *Pterodon pubescens*, mediante cromatografia em camada delgada de sílica e comparação dos espectros infravermelhos, comprovou a identidade entre as substâncias.

A Tabela 4 mostra a concordância nos deslocamentos químicos dos prótons entre 2',6',7-trimetoxi-4',5'-metileno-dioxi-isoflavona (XXI) e Pa-8.

Tabela 4

Deslocamentos químicos ( $\tau$ ) dos prótons de 2',6',7-trimetoxi-4',5'-metileno-dioxi-isoflavona (XXI) e Pa-8 em  $\text{CDCl}_3$ .

	H-2	H-5	H-8	H-6'	H-3'
XXI	2,10	2,35	3,12	3,17	3,37
Pa-8	2,10	2,36	3,12	3,15	3,37

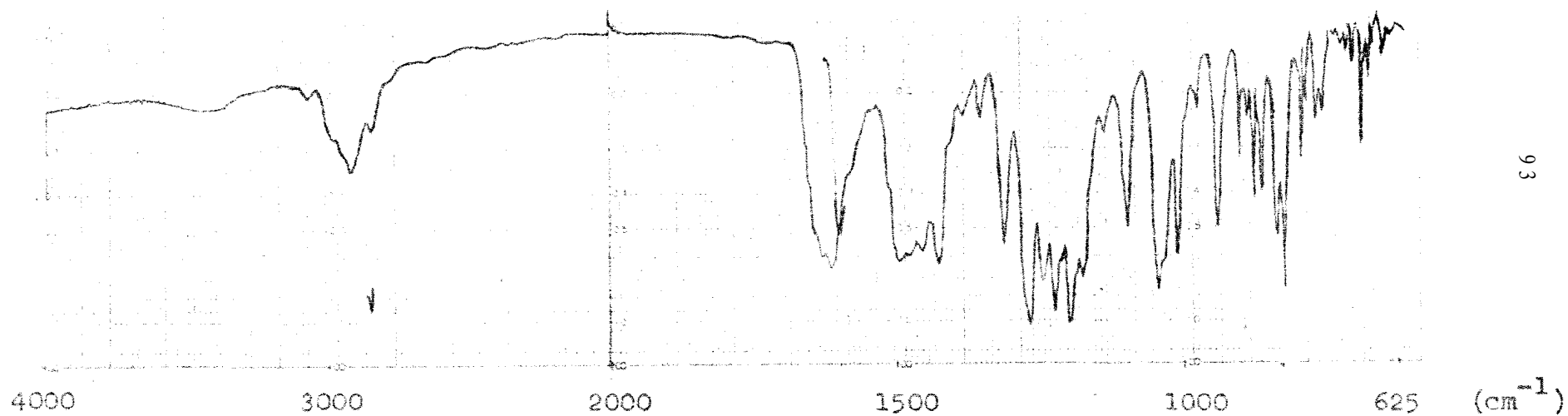


Fig. 31

Espectro no infravermelho da 2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona  
(Pa-3), KBr

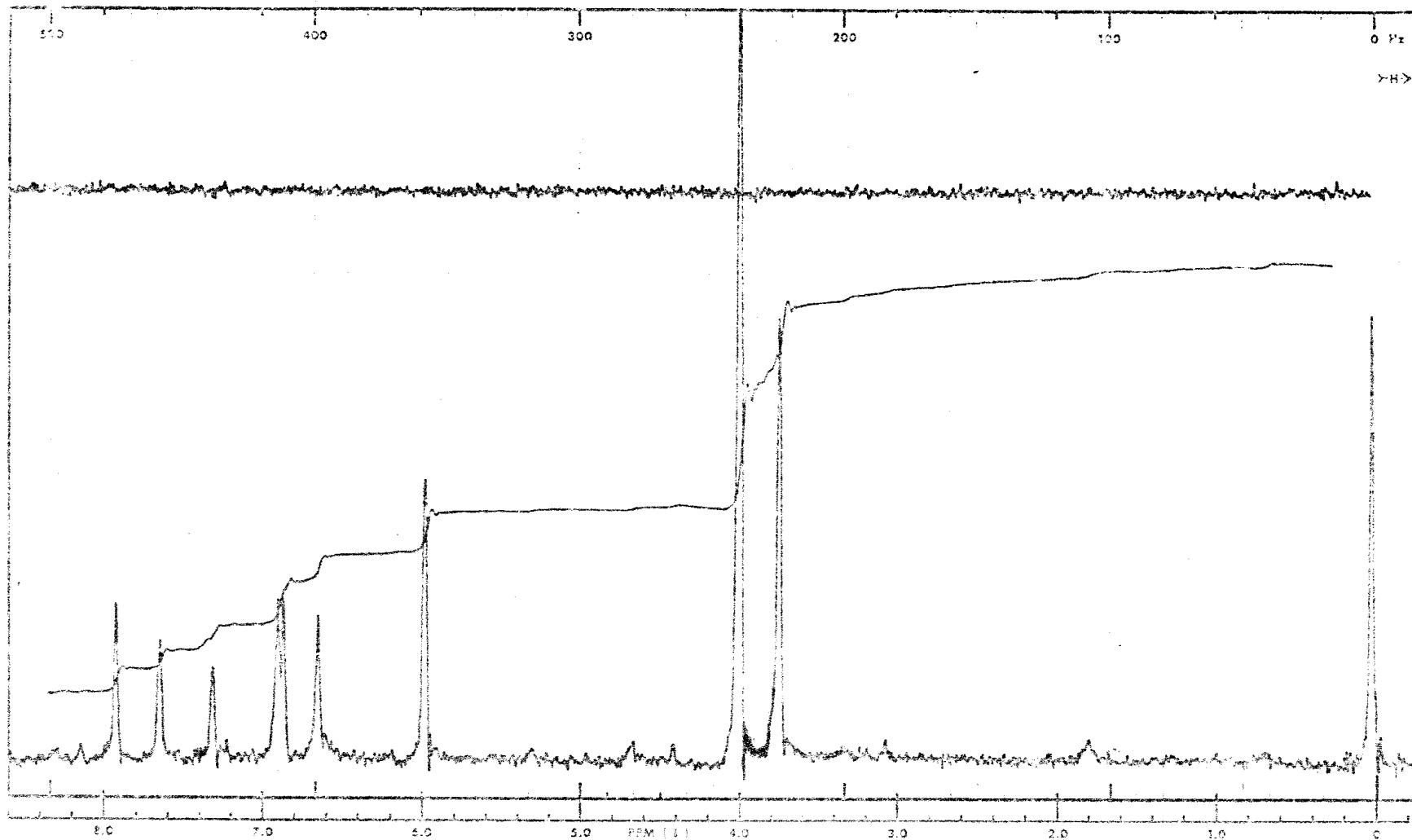
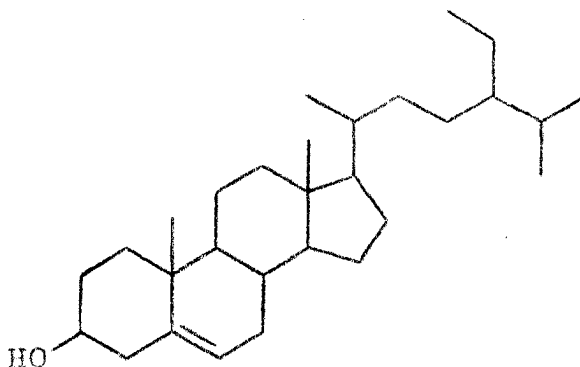


Fig. 32

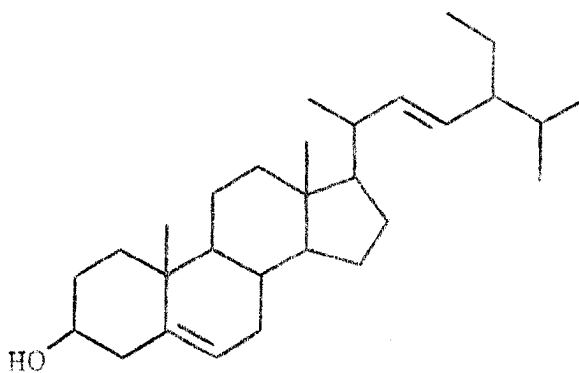
Espectro de RMP da 2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona (Pa-8),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz.

Pa-9

Foi identificada como sendo uma mistura de sitosterol e stigmasterol (XXII e XXIII), por comparação com amostra autêntica que continha a mistura, através de cromatografia em camada delgada de sílica e espectros no infravermelho (Fig. 33).



XXII



XXIII

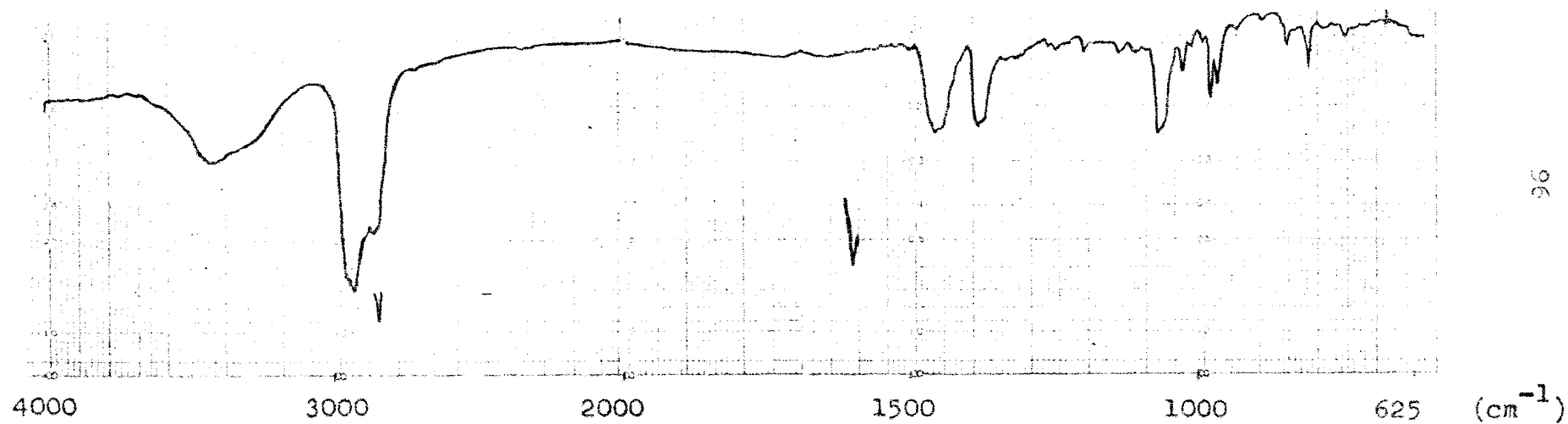


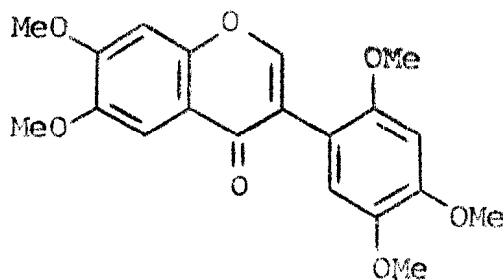
Fig. 33

Espectro no infravermelho da mistura sitosterol - stigmasterol (Pa-9), KBr

## Pa-10

A análise do espectro infravermelho (Fig. 34) revelou-nos o caráter aromático da substância através das bandas em 1602, 1500 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ . A presença do grupo metoxila foi verificado pela banda em 1040  $\text{cm}^{-1}$ . Outra absorção importante foi encontrada em 1630  $\text{cm}^{-1}$  e atribuída ao grupo carbonila, fato que, mais uma vez, nos levou a formular a hipótese de uma estrutura isoflavônica para a substância.

Mediante o espectro de RMP (Fig. 35) a natureza isoflvônica ficou caracterizada pela banda simples em 2,03  $\tau$  atribuída ao próton em C-2. A ocorrência de cinco grupos metoxila (6,03 a 6,23  $\tau$ ), em conjunto com o fato de os quatro prótons aromáticos apresentavam bandas simples, levou-nos a formular a estrutura XXIV para a Pa-10.



XXIV



Comparação diteta com amostra autêntica de 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona (XXIV) extraída de *Pterodon pubescens*, mediante ponto de fusão misto, cromatografia em camada delgada e comparação dos espectros infravermelho, assegurou-nos a identidade entre as duas substâncias.

A Tabela 5 mostra a concordância nos deslocamentos químicos ( $\tau$ ) dos prótons de 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona (XXIV) e Pa-10.

Tabela 5

Deslocamentos químicos ( $\tau$ ) dos prótons de 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona (XXIV) e Pa-10, em  $\text{CDCl}_3$

	H-2	H-5	H-8	H-6'	H-3'
XXIV	2,04	2,36	3,06	3,12	3,36
Pa-10	2,03	2,36	3,03	3,12	3,36

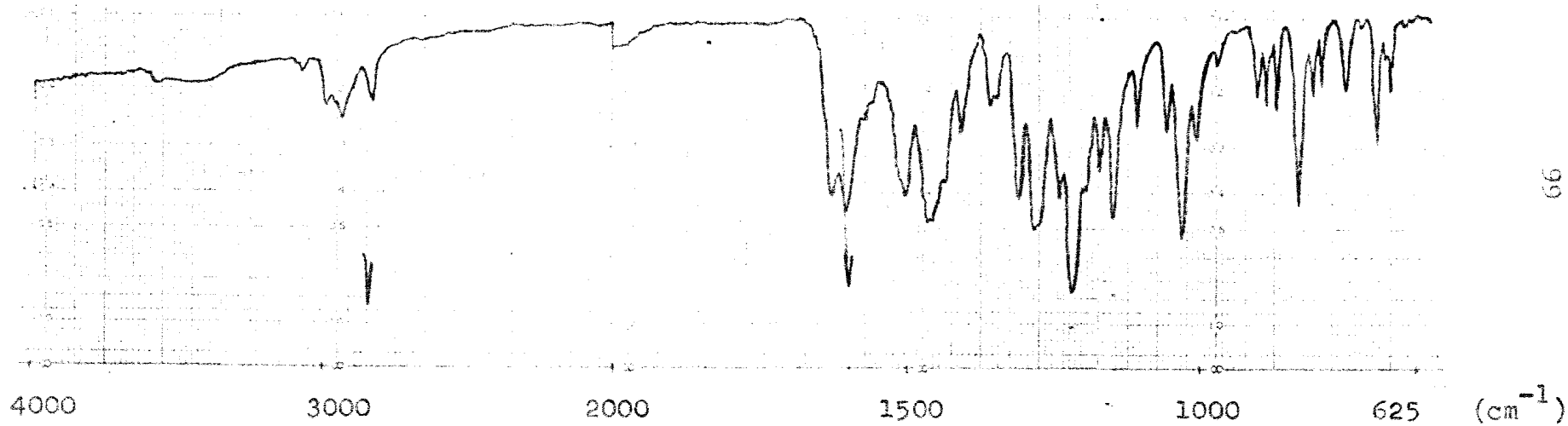


Fig. 34

Espectro no infravermelho da 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona  
(Pa-10), KBr

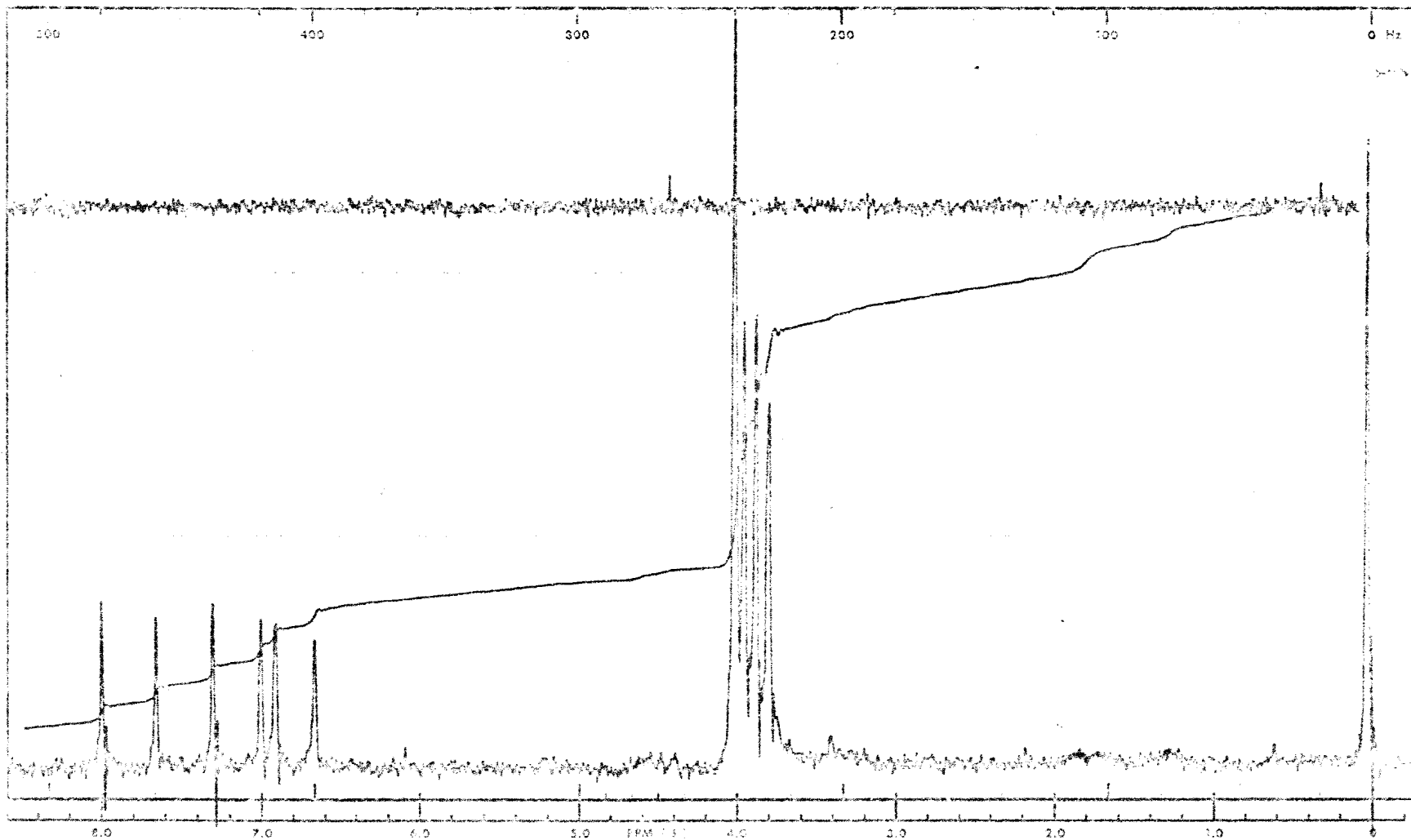


Fig. 35

Espectro de RMP da 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona (Pa-10),  $\text{CDCl}_3$ , a 60 MHz, largura de varredura 500 Hz.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Notas

- 1- Para separações por cromatografia em coluna, utilizouse Merck Kieselgel 0,05 - 0,20 mm e em camada delgada Merck Kieselgel.
- 2- Pontos de fusão foram determinados no bloco de Kofler.
- 3- Espectros no ultravioleta foram obtidos em espectrofotômetro modelo 402 da Perkin - Elmer, existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. foi utilizado etanol como solvente. Como aditivos empregaramse 1 gota de solução aquosa de NaOH a 20%, 1 gota de HCl concentrado, NaOAc. 3H<sub>2</sub>O em excesso, NaOAc. 3H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> em excesso.
- 4- Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Infracord modelo 257 da Perkin - Elmer existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

- 5- Os espectros de RMP foram registrados em espectrômetro da Varian modelo T-60 existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades  $\tau$  (ppm). Constantes de acoplamento (J) são dadas em Hz. Banda simples .... s, banda dupla .... d, banda quádrupla .... q.
  
- 6- Espectros de massa, foram executados no espectrômetro modelo CH-5 da Varian existente no Centro de Pesquisas de Produtos Naturais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
  
- 7- Identificações por comparação direta implicam em uma ou mais das seguintes técnicas: ponto de fusão misto, cromatografia em camada delgada e espectro no infravermelho.

Isolamento dos constituintes de *Pterodon apparicioi*

Feita a coleta da madeira fêz-se a eliminação da casca. Cerne mais albumo foram reduzidos a pequenos fragmentos e submetidos a moagem. A serragem obtida (2,37 Kg) foi então submetida a extração com benzeno em aparelho tipo Soxhlet. A Fração solúvel foi concentrada obtendo-se o extrato benzênico (46,0 g).

O extrato obtido foi primeiramente submetido a extração com acetona a frio. A fração insolúvel (1,36 g) foi dissolvida a quente com acetona, filtrada e, após resfriamento, forneceu cristais levemente avermelhados. Recristalização em benzeno produziu cristais incolores identificados como Pa-1 (194,1 mg).

A fração solúvel foi concentrada em balão rotativo (43 g). Em seguida fêz-se uma extração com éter de petróleo sob refluxo, até esgotamento proporcionando uma fração solúvel, a qual, por concentração, forneceu o extrato etéreo (4 g) e uma fração insolúvel (38,8 g).

Esta foi dissolvida em clorofórmio e submetida a extração com solução de carbonato de sódio (5%) obtendo-se uma fase clorofórmica e uma aquosa. A esta adicionou-se, lentamente, ácido clorídrico 30% até pH levemente ácido sendo a mistura agitada, com bastão de vidro, para mais fácil desprendimento do gás carbônico formado. Em seguida realizou-se extração com clorofórmio. A solução clorofórmica obtida foi lavada com água destilada até pH neutro, secada com sulfato de sódio anidro e evaporada sob vácuo

conduzindo a 5,8 g de material denominado fração ácida. A fase clorofórmica foi lavada com água destilada até pH neutro e secada com sulfato de sódio anidro. Após efetuou-se a evaporação do clorofórmio obtendo-se 33 g de material denominado fração neutra.

O Esquema 1 resume as operações até aqui descritas.

A fração ácida (5,8 g) foi passada através de uma coluna de sílica (135 g), da qual foram coletadas 476 frações de 250 ml cada, nas seguintes proporções:

Solvente		Frações
Benzeno		1 - 59
Benzeno + clorofórmio	(80,0 : 20,0)	60 - 72
Benzeno + clorofórmio	(50,0 : 50,0)	73 - 203
Benzeno + clorofórmio	(25,0 : 75,0)	104 - 187
Clorofórmio		188 - 251
Benzeno + etanol	(99,0 : 1,0)	252 - 308
Benzeno + etanol	(98,5 : 1,5)	309 - 358
Benzeno + etanol	(98,0 : 2,0)	359 - 407
Benzeno + etanol	(97,0 : 3,0)	408 - 430
Benzeno + etanol	(95,0 : 5,0)	431 - 458
Benzeno + etanol	(172,5 : 7,5)	459 - 465
Etanol		466 - 476

A análise comparativa dessas frações, por cromatografia em camada delgada de sílica, permitiu reuni-las em grupos, dos quais foram isoladas quatro substâncias.

Frações 77-140 - Material sólido, cor levemente amarela. Tratamento com clorofórmio permitiu a separação de cristais que foram recristalizados em etanol + clorofórmio e denominados Pa-2 (72 mg).

Frações 156-168 - Material sólido, o qual, lavado com benzeno e recristalizado em etanol, forneceu cristais incolores denominados Pa-3 (30 mg).

Frações 243-272 - Material sólido, cor verde. Filtração com benzeno permitiu a separação de cristais. Recristalizações sucessivas neste mesmo solvente permitiram a obtenção de uma substância incolor denominada Pa-4 (32 mg).

Frações 273-293 - Material sólido, cor amarelada. Recristalizações sucessivas em etanol forneceram 52 mg de uma substância incolor denominada Pa-5.

As demais frações desta coluna não forneceram substância pura.



O Esquema 2 resume as operações que conduziram às quatro substâncias descritas.

A fração neutra (33 g) foi cromatografada em coluna de sílica (750 g), da qual foram retiradas 130 frações de 250 ml, empregando-se como eluentes benzeno, clorofórmio e etanol, nas seguintes proporções:

Solvente		Frações
Benzeno		1 - 25
Benzeno + clorofórmio	(90 : 10)	26 - 38
Benzeno + clorofórmio	(70 : 30)	39 - 53
Benzeno + clorofórmio	(50 : 50)	54 - 65
Benzeno + clorofórmio	(25 : 75)	66 - 78
Clorofórmio		79 - 91
Benzeno + etanol	(99 : 1)	92 - 99
Benzeno + etanol	(98 : 2)	100 - 103
Benzeno + etanol	(97 : 3)	104 - 107
Benzeno + etanol	(96 : 4)	108 - 111
Benzeno + etanol	(95 : 5)	112 - 115
Benzeno + etanol	(90 : 10)	116 - 122
Etanol		123 - 130

A combinação dessas frações originais em frações maiores, foi feita tendo por base a análise por cromatografia em camada delgada de sílica. Da elaboração dessas frações combinadas resultou o isolamento de quatro substâncias.

Frações 9 - 14 Material sólido de cor marrom clara. Por filtração com benzeno houve separação de uma substância cristalina que foi recristalizada no mesmo solvente e denominada Pa-6 (62 mg).

Frações 15 - 37 - Material sólido, amarelado, que por recristalização em benzeno + acetato de etila (8:2) forneceu 71 mg de uma substância denominada Pa-7.

Frações 40 - 51 - Material sólido de cor levemente amarelada. Recristalizações sucessivas em benzeno + acetato de etila (8:2) conduziram à obtenção de uma substância identificada como Pa-8 (40 mg).

Frações 108-110 - Material sólido de cor escura. Tratado com benzeno a frio ocasionou deposição de cristais que foram separados por filtração. Recristalizações em benzeno conduziram à obtenção de 121 mg de substância que, através de espectros no infravermelho, cromatografia em camada delgada e ponto de fusão, foi identificada com a Pa-1.  
As demais frações desta coluna não forneceram substância pura.

O Esquema 3 simplifica as operações que levaram obtenção destas quatro substâncias.

O extrato etéreo (4 g) foi cromatografado em coluna, usando sílica como adsorvente (85 g). Foram coletadas 87 frações de 250 ml cada, empregando-se, para a eluição, benzeno, clorofórmio e etanol nas seguintes proporções:

Solvente		Frações
Benzeno		1 - 12
Benzeno + clorofórmio	(90,0 : 10,0)	13 - 18
Benzeno + clorofórmio	(80,0 : 20,0)	19 - 25
Benzeno + clorofórmio	(60,0 : 40,0)	26 - 34
Benzeno + clorofórmio	(40,0 : 60,0)	35 - 41
Benzeno + clorofórmio	(20,0 : 80,0)	42 - 52
Benzeno + etanol	(99,0 : 1,0)	53 - 59
Benzeno + etanol	(98,0 : 2,0)	60 - 66
Benzeno + etanol	(96,5 : 3,5)	67 - 70
Benzeno + etanol	(95,0 : 5,0)	71 - 73
Benzeno + etanol	(92,5 : 7,3)	74 - 78
Benzeno + etanol	(90,0 : 10,0)	79 - 82
Etanol		83 - 87

A análise das frações eluídas, por cromatografia em camada delgada de sílica, conduziu a reunião das frações em grupos maiores que conduziram ao isolamento de duas substâncias.

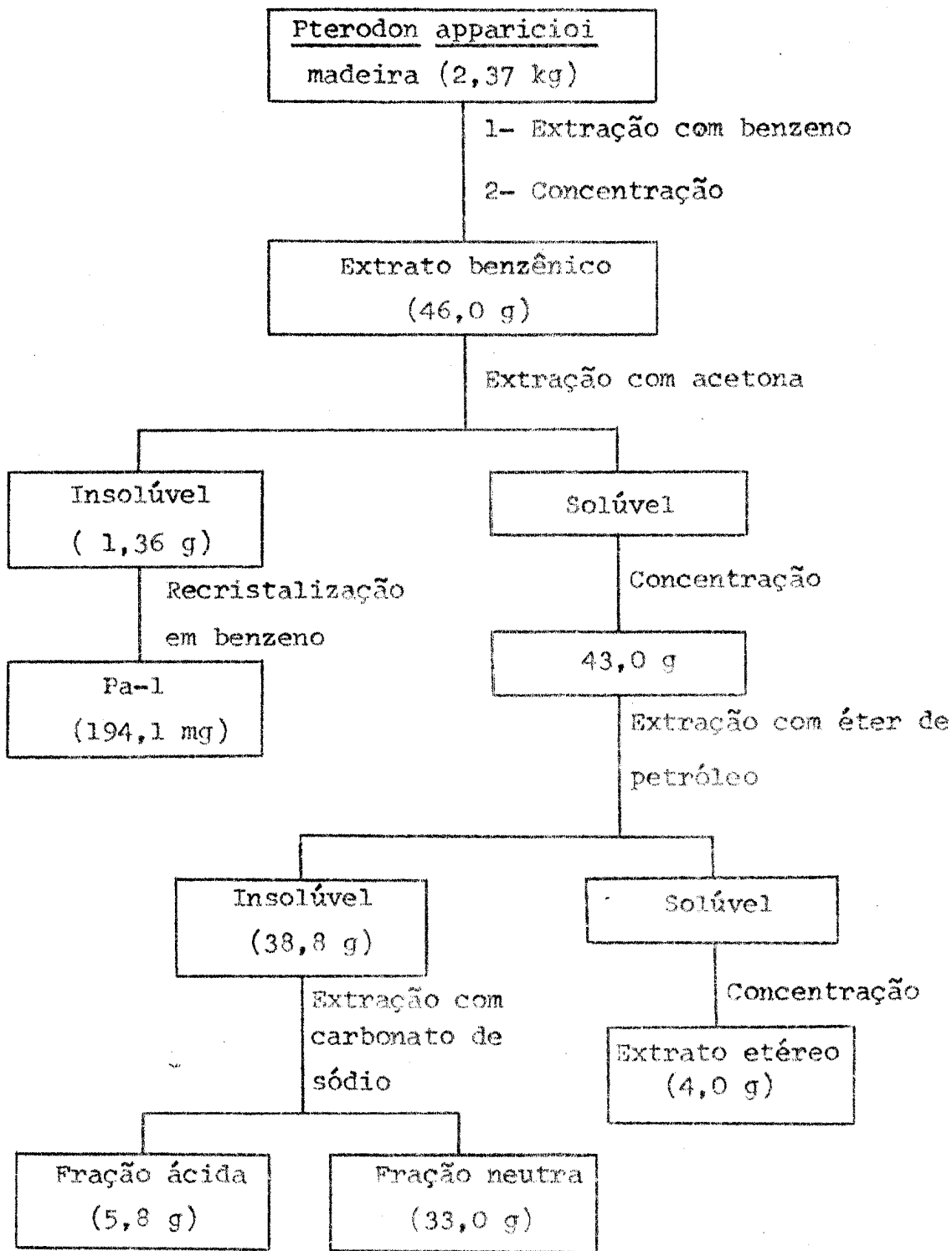
Frações 3 - 4 - Material oleoso (3 ml), de cor amarela clara. O espectro no infravermelho indicou tratar-se de um ester alifático que foi considerado de pouco interesse para estudo.

Frações 20 - 33 - Material sólido, incolor, cristalino indentificado como Pa-9 (10 mg).

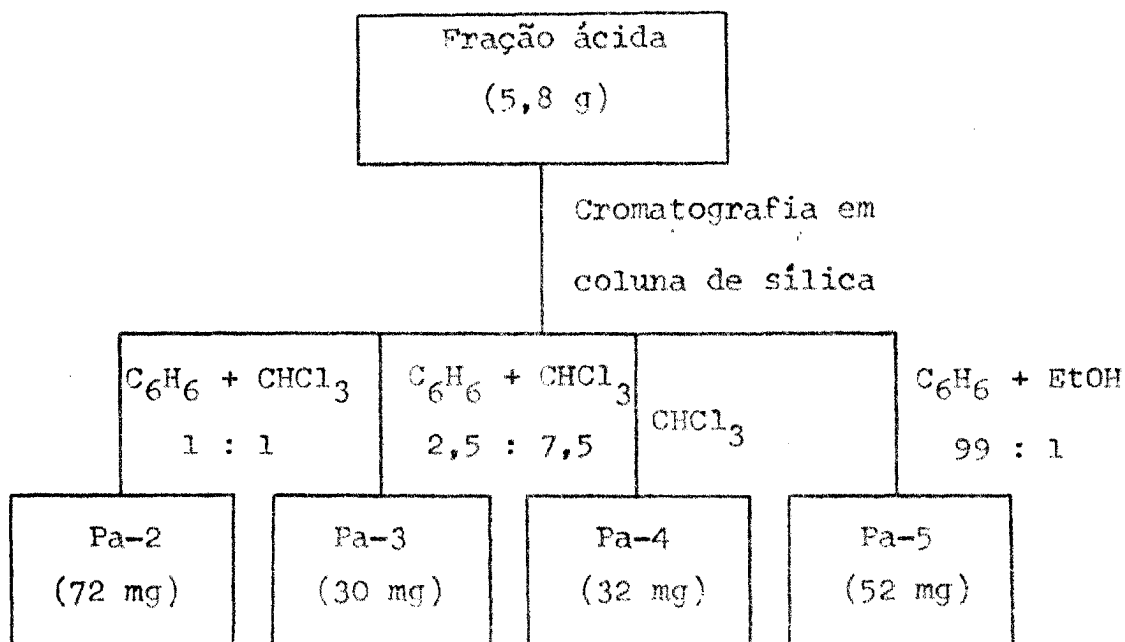
Frações 66 - 70 - Material sólido de cor marrom. Tratamento com benzeno a frio proporcionou a deposição de cristais que foram separados por filtração. Recritalizações sucessivas com benzeno conduziram a uma substância indentificada como Pa-10 (22 mg). Nas demais frações não conseguiu-se isolar substâncias em estado de pureza.

O Esquema 4 resume as operações que conduziram ao isolamento destas duas substâncias.

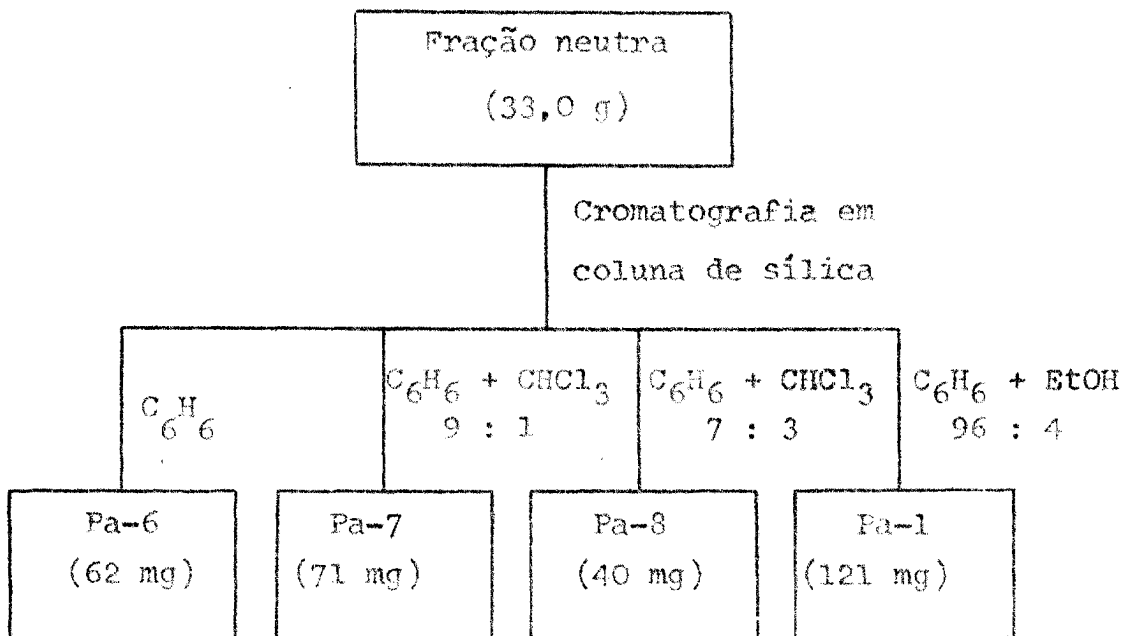
Esquema 1



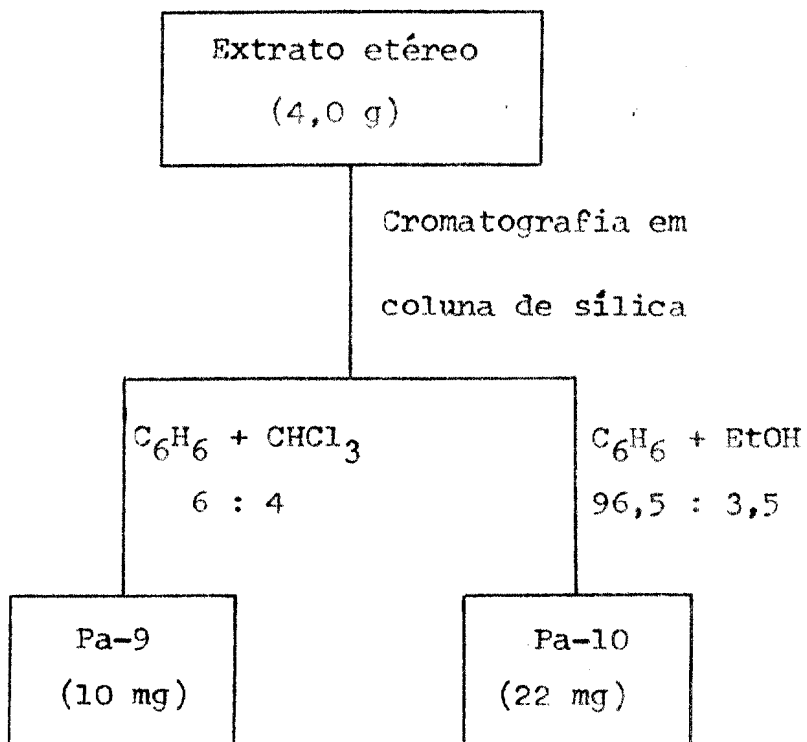
## Esquema 2



## Esquema 3



## Esquema 4



## 2',3',4',6,7-Pentametoxi-isoflavona

(Pa-1)

Cristais incolores; p.f. 168 - 170°C (benzeno),  
 literatura (2a) 170 - 172°C;  $\nu$   $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 3040, 2990,  
 $\text{max}$   
 2932, 2830, 1632, 1606, 1600, 1500, 1475, 1455, 1440, 1430,  
 1408, 1389, 1300, 1288, 1232, 1203, 1190, 1178, 1155, 1106,  
 1098, 1082, 1032, 1021, 1002, 940, 928, 910, 865, 845, 803,  
 790, 779, 742, 711, 702, 672, 662, 645. RMP ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ):  
 2,05 (s) 1 H (H-2), 2,33 (s) 1 H (H-5), 2,93(d, J 9,1 Hz)  
 1 H (H-6'), 3,08 (s) 1 H (H-8), 3,26 (d, J 9,1 Hz) 1 H  
 (H-5'), 6,00 (s) 6 H (dois  $\text{OCH}_3$ ) 6,09 (s) 6 H (dois  $\text{OCH}_3$ ),  
 6,17 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ).

## 7-Hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-issoflavona

(Pa-2)

Cristais incolores; p.f. 260 - 262°C (etanol + clo-  
 rofórmio).  $\nu$   $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3440 3055 2980, 2910, 1640, 1622,  
 1610, 1500, 1480, 1470, 1435, 1410, 1385, 1335 1292, 1255,  
 1215, 1200, 1168, 1160, 1140, 1115, 1105, 1040, 1015, 938,  
 915, 878, 870, 817, 790, 760, 730, 720, 685, 632.



Acetilação da 7-hidroxi-6-metoxi, 3',4'-metileno-  
nodioxi-isoflavona

Pa-2 (49 mg) foi tratada com anidrido acético (2,0 ml) em piridina (1,5 ml). A solução foi aquecida por 5 minutos em banho-maria e deixada em repouso, à temperatura ambiente, durante 72 horas. A seguir a mistura foi vertida sobre gelo triturado e, após a liquefação deste, foi feita extração com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 10% até eliminação da piridina e, posteriormente, com água destilada até pH neutro seguida de secagem com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Evaporação do clorofórmio e recristalização em benzeno conduziu a cristais incolores denominados Pa-2-Ac (51 mg); p.f. 201 - 203°C;  $\nu$  KBR (cm<sup>-1</sup>): 3060,3040, 3010, 2980, 2970, 2910, 1750, 1655, 1617, 1490, 1475, 1448, 1425, 1380, 1340, 1320, 1278, 1250, 1232, 1202, 1188 1162, 1140, 1100, 1035, 1005, 935, 908, 878, 862, 828, 808, 785, 760 735, 655 630. RMP (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 2,03 (s) 1H (H-2), 2,25 (s) 1 H (H-5), 2,75 (s) 1 H (H-8) 2,95, (d, J 8,2 Hz) 2 H (H-4' e 6,), 3,05 (d, J 2,0 Hz) 1 H (H-2'), 4,00 (s) 2 H (um O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6,05 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>), 7,64, (s) 3 H (um OCOCH<sub>3</sub>).

7-Hidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona (afroormosina)

(Pa- 3)

Cristais incolores; p.f. 233 - 236°C (etanol), literatura (9) 236 - 237 °C;  $\nu$  KBr (cm<sup>-1</sup>): 3125, 3000, 2980, 2940, 2855, 1620, 1570, 1515, 1482, 1420, 1377, 1355, 1322, 1286, 1252, 1218, 1185, 1170, 1120, 1058, 1030, 1023, 920, 868, 848, 838, 832, 790, 815 802, 790, 755, 720.

## Acetilação da 7-hidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona

Pa-3 (30 mg) foi tratada com anidrido acético (1,5 ml) em piridina (1,5 ml) à temperatura ambiente durante 48 horas. A solução foi vertida sobre gelo triturado, esperou-se a liquefação deste e em seguida foi realizada a extração com clorofórmio. A seguir a solução clorofórmica foi lavada com HCl 10% até a eliminação da piridina e, posteriormente, com água até pH neutro seguida de secagem com sulfato de sódio anidro. Evaporação do clorofórmio levou a um resíduo sólido que foi cristalizado em benzeno conduzindo à Pa-3-Ac (32 mg) cristais incolores; p.f. 163 - 166;  $\nu$  KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3050, 3030, 2970, 2925, 2850, 1750, 1648, 1612, 1495, 1465, 1423, 1382, 1370, 1338, 1315, 290, 1277, 1245, 1220, 1200, 1190, 1178, 1155, 1115, 1100, 1050, 1030, 1013, 1005, 940, 913, 898, 868, 855, 825, 812, 803, 795, 740, 708, 655. RMP ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ) 2,03 (s) 1 H (H-2), 2,23 (s) 1 H (H-5), 2,43 (d, J 9,0 Hz) 2 H (H-2' e 6'), 2,75 (s) 1 H (H-8), 2,98 (d, J 9,0 Hz) 2 H (H-3' e 5'), 6,07 (s) 3H (um  $\text{OCH}_3$ ), 6,16 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ), 7,64 (s) 3 H (um  $\text{OCOCH}_3$ ).

7-Hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-isoflavona

(Pa-4)

Cristais incolores; p.f. 205 - 207°C (benzene-  
no);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3150, 3020, 2960, 2840, 1628, 1580,  
1515, 1470, 1455, 1438, 1415, 1400, 1363, 1333, 1310,  
1280, 1270, 1225, 1215, 1208, 1168, 1145, 1115, 1058,  
1037, 1024, 980, 915, 885, 874, 833, 814, 798, 755, 715,  
698, 675, 633.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 254, 298, 331 (infl.) ( $\epsilon$  resp.  
17000, 12550, 9650);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): 253, 298,  
349 ( $\epsilon$  resp. 18600, 6100, 15400)  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$  (nm):  
regeneração da curva em EtOH:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOAc}}$  (nm):  
252, 300, 349, ( $\epsilon$  resp. 20050, 9300, 14300);  
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3}$  (nm): regeneração da curva em  
EtOH;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AlCl}_3}$  (nm): não ocorreu modificação. EM:  
 $\text{M}^+$  358 (100%), m/e (%) 357 (3), 343 (21), 328 (12), 327  
(43), 315 (12), 313 (5), 312 (10), 311 (6), 297(5), 285  
(7), 192 (7) 191 (12), 181 (5), 179 (6), 177 (5), 167  
(26), 164 (34), 151 (2) 150 (6), 149 (9), 142 (7), 123  
(3).

Acetilação da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-  
-isoflavona

Pa-4 (22 mg) foi tratada com anidrido acético  
(1,5 ml) em piridina (1,5 ml). A mistura foi aquecida  
por 5 minutos em banho-maria e deixada em repouso por 72  
horas. A solução foi vertida sobre gelo triturado e, após

a liquefação deste, efetuou-se a extração com clorofórmio. A seguir lavou-se a solução obtida com HCl 10% até a eliminação da piridina e com água até pH neutro, seguindo-se secagem com sulfato de sódio anidro, evaporação do clorofórmio e recristalização com benzeno. Obteve-se cristais incolores (24 mg); p.f. 166 - 168° C, denominados Fa-4-AC;

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$  3070, 2990, 2930, 2840, 1760, 1643, 1513, 1493, 1470, 1435, 1402, 1373, 1338, 1310, 1283, 1270, 1215, 1200, 1180, 1160, 1140, 1093, 1052, 1030, 1018, 1005, 973, 912, 908, 900, 883, 860, 822, 810, 795, 753, 745, 705, 655. RMP ( $\text{CDCl}_3, \tau$ ) 2,00 (s) 1 H (H-2), 2,23(s)1 H (H-5), 2,76 (s) 1 H (H-8), 3,04 (s) 1 H (H-6'), 3,36 (s) 1 H (H-3'), 6,07 (s) 6 H (dois  $\text{OCH}_3$ ), 6,15 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ), 6,25 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ), 7,73 (s) 3 H (um  $\text{OCHOCH}_3$ ).

Metilação da 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi-  
-isoflavona

Pa-4 (5 mg) em acetona anidra (20 ml) foi tratada com sulfato de dimetila (5 gotas) e carbonato de potássio calcinado (50 mg). A mistura foi mantida em ebulição horas. Após a mistura adquirir a temperatura ambiente, juntou-se água e extraiu-se com clorofórmio. O extrato clorofórmico foi lavado com água, seco com sulfato de sódio anidro e destilado sob vácuo. O resíduo foi recristalizado em metanol fornecendo cristais incolores; P. f. 170 - 172°C, literatura (2 b) 171 - 172°C. Cromatografia em camada delgada de sílica e ponto de fusão misto revelou identidade entre Pa-4-Me e 2',4',5',6,7-pentametoxi-isoflavona.

## 3',7-Dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona

(Pa-5)

Cristais incolores; p.f. 213 - 215°C (etanol);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3515, 3490, 3160, 2995, 2980, 2940, 2845, 1620, 1570, 1512, 1480, 1452, 1437, 1417, 1350, 1300, 1280, 1245, 1225, 1210, 1185, 1162, 1140, 1112, 1052, 1020, 955, 920, 880, 862, 832, 732, 720, 670, 660, 620.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 261, 291, (infl.), 323 (resp. 18200, 12550, 9100);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} + \text{NaOH}$  (nm): 263 (infl.), 320, 355 ( $\epsilon$  resp. 19150, 9400, 15700);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} + \text{NaOH} + \text{HCl}$  (nm): regeneração da curva em EtOH;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} + \text{NaOAc}$  (nm): 258, 294 (infl.), 350 ( $\epsilon$  resp. 20100, 8150, 12250);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} + \text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$  (nm): regeneração da curva em EtOH;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} + \text{EtOH} + \text{AlCl}_3$  (nm): não ocorreu modificação. EM:  $M^+$  314 (100%), m/e (%) 313 (27), 299 (22), 285 (5), 271 (19), 243 (12), 192 (7), 167 (13), 141 (16), 133 (10), 127 (17), 106 (7), 105 (12), 69 (19), 51 (5).

## Acetilação da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona

Pa-5 (20,1 mg) foi tratada com uma mistura de anidrido acético (1,5 ml) e piridina (1,5 ml). A solução foi aquecida em banho-maria por 5 minutos e deixada em repouso por 72 horas à temperatura ambiente. Findo este período a solução foi vertida sobre gelo triturado e extraiu-se com cloro-

fórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 10%, depois com água e seca com sulfato de sódio anidro. Destilação do clorofórmio sob vácuo forneceu o diacetato derivado. Recristalização em benzeno conduziu a cristais incolores (22 mg); p.f. 185 - 187°C;  $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 3005, 2920, 2850, 1750, 1640, 1615, 1515, 1485, 1470, 1432, 1370, 1330, 1303, 1275, 1225, 1210, 1196, 1177, 1156, 1130, 1115, 1057, 1025, 962, 915, 900, 877, 862, 853, 810, 790, 780, 745, 707, 670, 658, 630, RMP ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ): 1,97 (s) 1 H (H-2), 2,22 (s) 1 H (H-5), 2,53 (q, J 8,0 Hz e 2,0 Hz) 1 H (H-6'), 2,60 (d, J 2,0 Hz) 1 H (H-2'). 2,70 (s) 1 H (H-8), 2,98 (d, J 8,0 Hz) 1 H (H-5'), 6,06 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ), 6,13 (s) 3 H (um  $\text{OCH}_3$ ), 7,65 (s) 3 H (um  $\text{OCOCH}_3$ ), 7,68 (s) 3 H (um  $\text{OCOCH}_3$ ).

#### Metilação da 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi-isoflavona

Pa-4 (5 mg) em acetona anidra (20 ml) foi tratada com sulfato de dimetila (5 gotas) e carbonato de potássio calcinado (51 mg). A mistura foi mantida em ebulição durante 24 horas. Após deixou-se a mesma adquirir a temperatura ambiente, juntou-se água e extraiu-se com clorofórmio. O extrato obtido foi lavado com água, seco com sulfato de sódio anidro e destilado sob vácuo. O resíduo sólido foi recristalizado em metanol, p.f. 188 - 190°C. Cromatografia em camada delgada de sílica e ponto de fusão misto revelou identidade entre o produto obtido e 3',4',6,7-tetrametoxi-isoflavona.

2',7-Dimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona

(Pa-6)

Cristais incolores; p.f. 210 - 212°C (benzeno);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3060, 3000, 2965, 2940, 2895, 2830, 1640, 1628, 1600, 1575, 1502, 1490, 1447, 1422, 1385, 1350, 1320, 1268, 1253, 1220, 1210, 1195, 1172, 1100, 1048, 1040, 1025, 980, 943, 900, 883, 860, 835, 795, 782, 760, 718, 700, 683, 662.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 240, 247, 267, 304 ( $\epsilon$  resp. 19900, 18900, 11400, 16150);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): não ocorreu modificação. RMP CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ) 1,77 (d, J 9,0 Hz) 1 H (H-5), 2,07 (s) 1 H (H-2), 2,97 (q, J 9 Hz e 2 Hz) 1 H (H-6), 3,06 (d, J 2,0 Hz) 1 H (H-8), 3,13 (s) 1 H (H-6'), 3,33 (s) 1 H (H-3'), 4,01 (s) 2 H (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6,07 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>), 6,27 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>). EM: M<sup>+</sup> 326 (100%) m/e (%) 325 (6), 309 (8), 297 (10), 296 (20), 295 (88), 283 (6), 281 (8), 280 (5), 253, (6) 252 (5), 189 (5), 176 (15), 175 (17), 161 (13), 151 (42), 148 (45), 147 (13), 134 (5), 133 (5), 131 (5), 107 (5), 103 (5).

2',7,8-Trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona

(Pa-7)

Cristais incolores; p.f. 204 - 206°C (benzeno + acetato de etila) literatura (8) 204°C;  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3080, 3060, 2980, 2935, 2890, 2845, 2770, 1640, 1620, 1600, 1568, 1560, 1505, 1485, 1468, 1441, 1430, 1422, 1380, 1340, 1323, 1290, 1275, 1250, 1230, 1212, 1192, 1173, 1158, 1108 1080, 1062, 1042, 990, 640, 925, 895, 885, 840, 832, 825, 793,

775, 762, 755, 728, 715, 690, 685, 660, 630.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm):  
 246, 251, 302 ( $\epsilon$  resp. 26250, 26700, 17800);  
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): não ocorreu modificação. RMP  
 (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 1,97 (d, J 9,3 Hz) 1 H (H-5), 2,01 (s) 1 H  
 (H-2), 2,92 (d, J 9,3 Hz) 1 H (H-6), 3,14 (s) 1 H (H-6'),  
 3,35 (s) 1 H (H-3'), 4,01 (s) 2 H (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5,99 (s) 6 H  
 (dois OCH<sub>3</sub>), 6,26 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>). EM: M<sup>+</sup> 356 (100%),  
 m/e (%) 355 (6), 343 (13), 342 (50), 341 (17), 328 (5),  
 327 (25), 326 (94), 325 (81), 313 (12), 312 (18), 311  
 (38), 310 (12), 309 (11), 299 (5), 298 (5), 297 (13), 296  
 (17), 295 (51), 283 (12), 282 (7), 281 (13), 280 (5), 267  
 (8), 255 (5), 253 (8), 252 (8), 225 (5), 197 (6), 191 (6)  
 189 (9), 182 (7), 181 (55), 180 (8), 179 (5), 178 (6),  
 177 (8), 176 (23), 175 (29), 174 (6), 171 (13), 167 (10),  
 165 (9), 164 (7), 163 (31), 162 (16), 161 (35), 160 (5),  
 156 (8), 152 (10), 151 (31), 150 (6), 149 (13), 148 (13),  
 147 (15), 146 (5), 142 (6), 137 (12), 135 (7), 134 (11),  
 133 (9), 131 (7), 126 (7), 122 (5), 121 (5), 120 (7), 119  
 (8), 109 (6), 107 (6), 105 (5), 103 (6).

2',6,7-Trimetoxi-4',5'-metilenodioxo-isoflavona

(Pa-8)

Cristais incolores; p.f. 231 - 234°C (benze-  
 no + acetato de etila), literatura (5) 234,5-235,5°C;  
 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3070, 2980, 2910, 2850, 1630, 1615, 1493,  
 1475, 1455, 1428, 1385, 1353, 1312, 1270, 1248, 1225,  
 1200, 1177, 1138, 1098, 1045, 1035, 1012, 975, 940, 902,  
 888, 877, 863, 838, 825, 793, 767, 757, 687, 675, 638.  
 RMP (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 2,10 (s) 1 H (H-2), 2,36 (s) 1 H (H-5),



3,12 (s) 1 H (H-8), 3,15 (s) 1 H (H-6'), 3,37 (s) 1 H (H-3'), 4,04 (s) 2 H (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6,03 (s) 6 H (dois OCH<sub>3</sub>), 6,28 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>).

### Sitosterol e stigmasterol

(Pa-9)

Cristais incolores; p.f. 136 - 140°C (benzeno); KBr (em<sup>-1</sup>): 3430, 2930, 2860, 1460, 1380, 1068, 1028, 975, 963, 805.

### 2',4',5',6,7-Pentametoxi-isoflavona

(Pa-10)

Cristais incolores; p.f. 170 - 172°C (benzeno), literatura (2 b) 171 - 172°C  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3070, 2980, 2930, 2830, 1630, 1602, 1500, 1462, 1455, 1432, 1408, 1357, 1345, 1310, 1282, 1270, 1240, 1218, 1192, 1170, 1147, 1107, 1005, 1040, 1005, 970, 900, 883, 867, 830, 803, 790, 748, 695, 672. RMP (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 2,03 (s) 1 H (H-2), 2,36 (s) 1 H (H-5), 3,03 (s) 1 H (H-8), 3,12 (s) 1 H (H-6'), 3,36 (s) 1 H (H-3'), 6,03 (s) 6 H (dois OCH<sub>3</sub>), 6,07 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>), 6,15 (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>), 6, (s) 3 H (um OCH<sub>3</sub>).

## RESUMO E CONCLUSÃO

Estudou-se a composição química do extrato benzênico da madeira (cerne + alburno) de *Pterodon apparicioi* Pedersoli (Leguminosae - Lotoideae).

Foram isoladas 9 isoflavonas, sendo 4 inéditas: 7-hidroxi-2',4',5',6-tetrametoxi,3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi, 2', 7-dimetoxi-4',5'-metilenodioxo, 2',7,8-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo e 5 conhecidas: 2',3',4',6,7-pentametoxi, 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxo, 7-hidroxi-4',6-dimetoxi, 2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo e 2',4',5',6,7-pentametoxi. Isolou-se também uma mistura de sitosterol e stigmasterol.

A afinidade botânica entre *Pterodon pubescens* Benth. e *Pterodon apparicioi* Pedersoli foi confirmada através do estudo químico, uma vez que das 4 isoflavonas isoladas de *P. pubescens* (2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxo, 2',4',5',6,7-pentametoxi, 2',3',4',6,7-pentametoxi e 3',4',6,7-tetrametoxi), as 3 primeiras foram encontra-

das em *P. apparicioi*. Já que esta espécie contém 3',7-dihidroxi-4',6-dimetoxi é perfeitamente possível que o éter dimetílico, ou seja 3',4',6,7-tetrametoxi, que é quarta das substâncias isoladas de *P. pubescens* também se encontra em *P. apparicioi*.

## ABSTRACT

The trunk wood of *Pterodon apparicioi* Pedersoli (Leguminosae-Lotoideae) contains the known 7-hydroxy-6,4'-dimethoxy 7-hydroxy-6-methoxy-3',4'-methylenedioxy, 6, 7,2',3',4'-pentamethoxy, 6,7,2',4',5'-pentamethoxy and 6,7,2'-trimethoxy-4',5'-methylenedioxyisoflavones, in addition to 7,3'-dihydroxy-6,4'-dimethoxy, 7-hydroxy-6,2',4',5'-tetramethoxy, 7,2'-dimethoxy-4',5'-methylenedioxy and 7,8,2'-trimethoxy-4',5'-methylenedioxyisoflavones.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Pedersoli, J. L. (1970). An. Acad. brasil. Ciênc. 42, 391.
- 2- Assumpção, R.M.V. (1972). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, a) 89, b) 89, c) 88.
- 3- Almeida, M.E.L. de (1973). Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, a) 98, b) 99.
- 4- Braz Filho, R. (1971). Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 6.
- 5- Campbell, R.V.M., Harper, S.H. e Kemp, A.D. (1969). J. Chem. Soc. (C), 1787.
- 6- Magalhães, H.A., Ollis, W.D., Eyton, W.B., Gottlieb, O.R. e Magalhães, M.T. (1967). An. Acad., brasil. Ciênc. 39, 127.

- 7- Jurd, L., Stevens, K. e Manners, G. (1972).  
Phytochemistry 11, 2535.
  
- 8- Bouwer, D., Brink, C.V.d.M., Engelbrecht, J.P. e  
Rall, G.J.H. (1968). J.S. Afr. Chem. Inst. 21, 159,
  
- 9- Harborne, J.B., Gottlieb, O.R. e Magalhães, M.T.  
(1963). J. Org. Chem. 28, 881.

## CURRICULUM VITAE

### A - CURSO DE GRADUAÇÃO

Engenharia Agronômica - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel - Universidade Federal de Pelotas (RS) - 1966 a 1969.

### B - CURSOS DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

B.1- Cursos em nível de graduação assistidos na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Março de 1972 a dezembro de 1973.

DISCIPLINA	PROFESSOR
Química Orgânica I	Jamil C. Mourão
Mecanismos em Química Orgânica	Ceres M.A.M. Rezende
Análise, Orgânica	Sonildes L. V. Pinho
Físico-Química	Horácio C.M. Macedo
Química Analítica III (Gravimetria e Volumetria)	Alcides Caldas

B.2 - Cursos em nível de pós-graduação assistidos na Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Março de 1972 a dezembro de 1973.

DISCIPLINA	PROFESSOR
Cromatografia gasosa	Mauro T. Magalhães - Pesquisador do Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar - Jardim Botânico - Rio de Janeiro.
Síntese Orgânica	Peter Bakuzis - Professor da Universidade de Brasília.
Oxidação - Redução em Síntese Orgânica	Timothy J. Brookson - Professor da Universidade de São Paulo.
Avanços em Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	Ernest Wenkert - Professor da Ryce University, Houston, Texas, USA.
Micro e semi-micro Análise (Estágio em São Paulo)	Riva Moscovici - Professora da Universidade de São Paulo.
Estudo de Problemas Brasileiros	Diversos conferencistas.



## C - CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO (Magister Scientiae)

C.1- Cursos assistidos na Escola de Pós-Graduação da  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

DISCIPLINA	PROFESSOR	Nº DE CRÉDITOS
Determinação Estrutural de Substâncias Orgânicas II	Otto Richard Gottlieb Professor da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.	2
A Química de Alcalóides	Edmundo A. Rúveda Professor da Universidade de Buenos Aires, Argentina.	
Princípios de Farmacologia Molecular	Andrejus Korolkovas Professor da Universidade de São Paulo.	1
Química Bio-Orgânica	Otto Richard Gottlieb Professor da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.	3
Reações Orgânicas e Simetria de Orbitais	Raimundo Braz Filho Professor da Universidade Federal do Ceará	1

Natural Plant Products: Their Phylogeny and Function	Jeffrey B. Harborne Professor da The Uni- versity, Reading, In- glaterra.	1
Dispersão Ótica Rotató- ria e Dicroísmo Circu- lar	Manuel Mateus Ventu- ra - Professor da Universidade de Bra- sília.	1
Problemas de Análise Orgânica	Otto Richard Gottlieb Professor da Universi- dade Federal Rural do Rio de Janeiro.	2
Técnicas de Laboratório em Química Orgânica	Otto Richard Gottlieb Professor da Universi- dade Federal Rural do Rio de Janeiro.	
Seminários (2)		2

C.2- Cursos assistidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Ilha do Fundão.

DISCIPLINA	PROFESSOR	Nº DE CRÉDITOS
Química Orgânica Avançada	Aylton Gomes Professor do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.	4
Métodos Físicos Aplicados a Química Orgânica	David Tabak Professor do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.	4