

ESTUDO QUÍMICO DE PLANTAS AMAZÔNICAS

Couepia bracteosa

Licaria puchury-major

Bauhinia splendens

TESE

apresentada à Escola de Pós-Graduação da  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,  
para o grau de Magister Scientiae

Delcio Orni Laux

maio de 1974

O trabalho descrito nesta tese foi realizado  
sob a orientação do Prof. OTTO RICHARD GOTTLIEB.

A meus pais

esposa e filho

com toda gratidão

O autor deseja agradecer

à Cia. Souza Cruz Indústria e Comércio, pela oportunidade e facilidade colocadas a disposição para a composição da presente tese.

ao Dr. Ciriaco José P. de Siqueira pelo estímulo, apoio e facilidades oferecidos.

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 Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pelo estímulo que sempre deram.

aos laboratoristas e funcionários do laboratório de pós-graduação de Química Orgânica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela colaboração prestada.

## INDICE

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I	
Estudo químico de <u>Couepia bracteosa</u> Benth. ....	10
1 - A planta e seus constituintes .....	11
2 - Identificação dos constituintes	
2.1 - Ester alifático (Cb-1) .....	15
2.2 - Sitosterol e stigmasterol (Cb-2) ...	16
2.3 - Ácido betulínico (Cb-3) .....	17
2.4 - 5-Hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona(Cb-4)	18
3 - Parte experimental .....	24
4 - Figuras .....	33
5 - Bibliografia .....	41
CAPÍTULO II	
Estudo químico de <u>Licaria puchury-major</u> (Mart.) Kosterm. e do líquen <u>Graphina confluens</u> Fée .....	43

1 - A planta o líquen e seus constituintes .....	44
2 - Identificação dos constituintes	
2.1 - 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantonina (Lpm-1D) .....	46
2.2 - Sitosterol e stigmasterol (Lpm-2D) .	52
2.3 - 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (Lpm-3D) .....	53
2.4 - Safrol (Lpm-4D) .....	58
2.5 - Eugenol (Lpm-5D) .....	59
3 - Comentários .....	60
4 - Parte experimental .....	65
5 - Figuras .....	75
6 - Bibliografia .....	95

### CAPÍTULO III

Estudo químico de <u>Dauhinia splendens</u> H. B. K. ....	98
1 - A planta e seus constituintes .....	99
2 - Identificação dos constituintes	
2.1 - Ácido esteárico (Bs-1) .....	101
2.2 - Sitosterol e stigmasterol (Bs-2) ...	103
2.3 - 5-Metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3) .....	104
3 - Parte experimental .....	108
4 - Figuras .....	118
5 - Bibliografia .....	124

RESUMO E CONCLUSÕES .....	126
ABSTRACT .....	128
CURRICULUM VITAE .....	130

## INTRODUÇÃO

O último decênio presenciou o vertiginoso crescimento do número de substâncias isoladas de plantas. Em consequência adquiriu crescente seriedade o esforço do aperfeiçoamento de sistemas classificatórios botânicos mediante aplicação de marcadores químicos.

Um problema que preocupa os botânicos é o da afinidade da família Chrysobalanaceae, de criação recente. Seriam as suas espécies mais relacionadas com a família Rosaceae ou com a família Leguminosae?

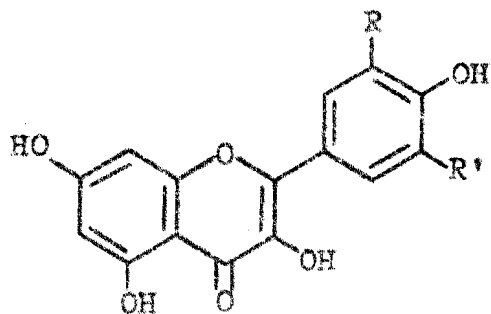
A família Rosaceae é muito estudada pelos filogenistas. Embora pareça completamente avançada em certos caracteres, parece ao mesmo tempo ser o tronco básico do qual vários grupos de plantas têm evoluído, inclusive a família Leguminosae (1).

Rosaceae é uma família numerosa, compreendendo 100 gêneros com aproximadamente 2000 espécies. Ela foi antiga-

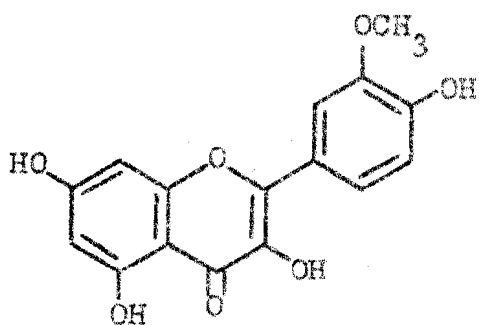


mente dividida em seis sub-famílias: Spiraeoideae, Pomoi-deae, Rosoideae, Prunoideae, Neuradoideae e Chrysobalanoideae. As duas últimas foram recentemente elevadas ao nível de família por vários anatomistas (1, 2). A primeira referência a este grupo como família data de 1818, e em 1963, France através de estudos baseados na morfologia, anatomia e palinologia, confirmou a necessidade de considerar Chrysobalanoideae separadamente de Rosaceae (3).

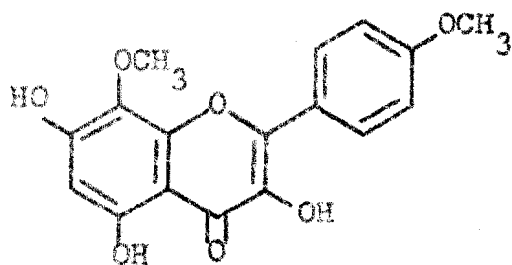
Uma característica da família Rosaceae é a quase total ausência de flavonóides com o padrão de oxigenação 3',4',5'. Enquanto kaempferol (I) e quercetina (II) são ubíquas na família isorhamnetina (III), 4'-metil eter de kaempferol e 8,4'-dimetil eter de herbacetina (IV) ocorrem esporadicamente, miricetina (V) foi encontrada em apenas três espécies de um estudo químico realizado com folhas de 200 espécies pertencentes a cinco sub-famílias. Destas três espécies, duas pertencem à sub-família Chrysobalanoideae, confirmando o ponto de vista de muitos taxonomistas de que esta sub-família é distinta das demais (2).



- I - Kaempferol (R = R' = H)  
 II - Quercetina (R = OH, R' = H )  
 V - Miricetina (R = R' = OH)



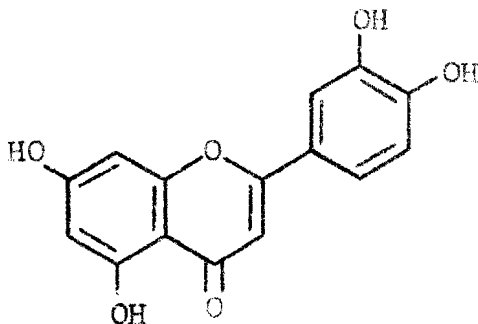
III



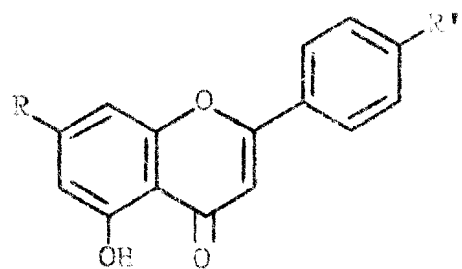
IV

Leguminosae é uma das famílias mais numerosas, sendo constituída por 600 gêneros com aproximadamente 12000 espécies, extremamente rica em flavonóides, tanto naqueles de estrutura mais simples como naqueles mais raros, sendo a única das famílias dicotiledôneas, que contém todas as classes de flavonóides (2). Esta família é dividida em três sub-famílias: Mimosoideae, Caesalpinioideae e Lotoideae, cada uma apresentando compostos característicos, sendo que, Lotoideae caracteriza-se por possuir isoflavonóides e neoflavonóides. Flavonóides raros, como os flavonóis hidroxilados na posição 6 e flavonóides sem o grupo hidroxila na posição 5, aparecem nas três sub-famílias.

Num estudo químico de 52 espécies representando 42 gêneros das três sub-famílias, 8 espécies apresentaram miricetina (V), 24 quercetina (II) e 21 kaempferol (I). Estes flavonóis estão regularmente presentes, embora possam estar substituídos pelas flavonas luteolina (VI) e apiginina (VII) nos gêneros mais evoluídos. Acacetina (VIII)



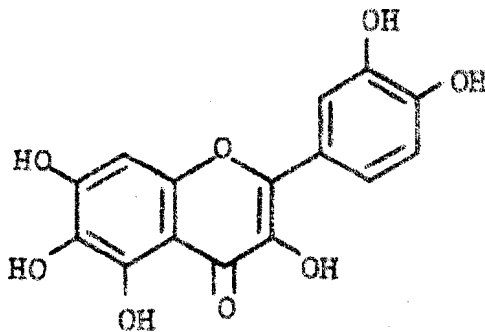
VI



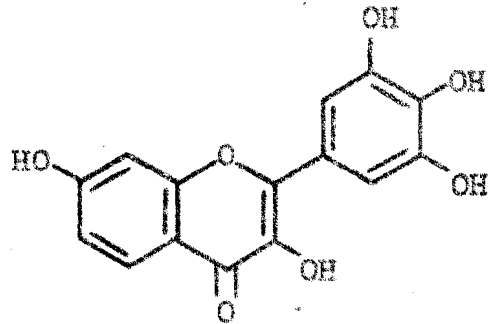
VII - Apiginina (R = R' = OH)

VIII - Acacetina (R = OH, R' = OCH<sub>3</sub>)XVII - 7,4'-dimetil eter da apiginina (R = R' = OCH<sub>3</sub>)

ocorre no gênero Robinia pertencente à sub-família Lotoideae. Quercetagetina (IX) está presente em Caesalpinioideae somente sob a forma trimetilada, enquanto que nas outras duas sub-famílias pode apresentar-se sob a forma metilada ou não.

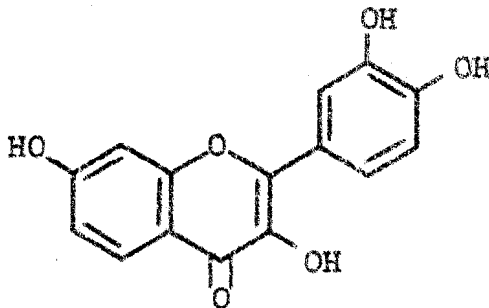


IX

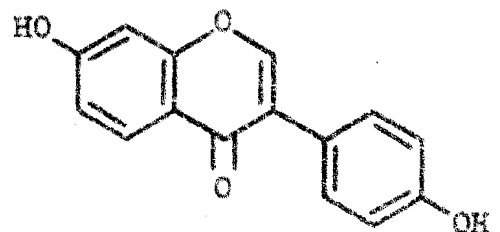


X

Dentre os flavonóides sem grupo hidroxila na posição 5 encontramos a robinetina (X), que está presente nas três sub-famílias, e substâncias como 7,4'-dihidroxi-flavona, 7,3',4'-trihidroxi-flavona, 3,7,4'-trihidroxi-flavona, fisetina (XI), e seu derivado 3,7-dimetoxi-3',4'-metilenodioxilado (2).

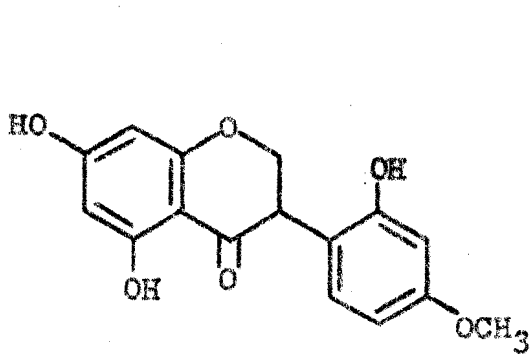


XI

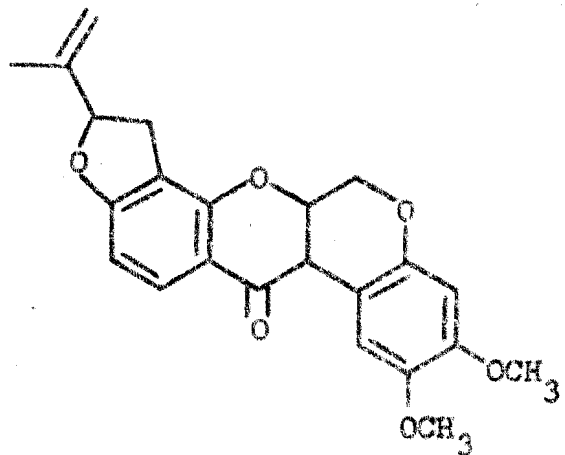


XII

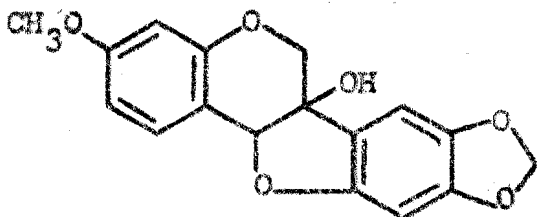
Na sub-família Lotoideae encontramos as isoflavonas, (XII, daidzeína) isômeras das flavonas que biossinteticamente derivam destas através da migração do grupo fenila controlado por enzimas. Além das isoflavonas, esta sub-família pode apresentar compostos ainda mais evoluídos biossinteticamente como isoflavanonas (XIII, ferreirina), rotenóides (XIV, rotenona), cumarino-cromonas (XV, pisatina) e até neoflavonóides (XVI, dalbergina) (2).



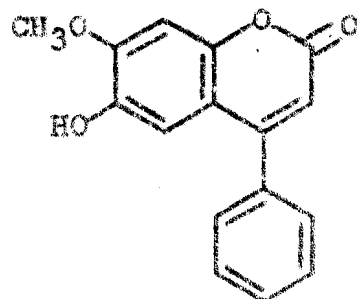
XIII



XIV



XV



XVI

Constata-se assim no tocante a comparação dos perfis flavonóidicos de Rosaceae e de Leguminosae que contra a relativa modéstia em padrões de substituição e em variação estrutural dos compostos existentes na primeira destas famílias se opõem a imensa riqueza em padrões de substituição e em variação estrutural dos compostos existentes na segunda. Esta constatação parecia tornar possível, após um conhecimento da estrutura dos flavonóides constituintes das espécies de Chrysobalanaceae atribuir afinidade desta família seja com Rosaceae seja com Leguminosae. Com este intuito submetemos ao estudo químico a madeira de Couepia bracteosa Benth. família Chrysobalanaceae.

O flavonóide isolado, 7,4'-dimetil eter da apiginina (XVII), no entanto, possui padrão de oxigenação tão comum no reino vegetal que não é possível dar significado ao fato que o 4'-metil eter da apiginina (VIII) já foi isolado do gênero Robinia, mesmo assim concluimos o nosso estudo com otimismo pois conseguimos demonstrar que existem flavonóides em Chrysobalanaceae e que por isso estudos químicos futuros seguramente fornecerão elementos, que associados com as diferenças morfológicas, fisiológicas e palinológicas, poderão auxiliar na análise evolutiva deste grupo de plantas.

Coube-nos ainda o estudo da casca de Licaria puchury-major (Mart.) Kosterm., esta espécie pertence a família Lauraceae, campo de pesquisas muito profícuo de nosso grupo. Um trabalho sobre o valor de marcadores químicos no estabelecimento de relações quimiossistemáticas nesta família foi publicado recentemente, por ora ainda não se justi

fica uma nova apresentação.

No intuito de encontrar ligações evolutivas entre taxa das sub-famílias Ceasalpinioideae e Lotoideae da família Leguminosae estudou nosso grupo recentemente uma série de espécies de Ceasalpinioideae. Com grande espanto verificou-se, em consequência, a dificuldade de trabalho e a aparente pobreza em flavonóides dos respectivos extratos, em total contraste com os extratos de Lotoideae. A Bauhinia splendens H. B. K. cujo estudo a presente tese aborda não constitui exceção, tendo sido isolado, apesar de minucioso exame, além de material de pouco interesse para a diferenciação sistemática da espécie, uma minúscula quantidade de uma flavona inédita.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Hutchinson, J. (1969) "Evolution and phylogeny of flowering plants", pág. 48-68, Academic Press, London.
- (2) Harborne, J.B. (1967) "Comparative biochemistry of the flavonoids", pág. 154-170, Academic Press, London.
- (3) France, G.T. (1967) "The taxonomy and ecology of the Chrysobalanaceae of the Amazon Basin", Atas do Simpósio sobre a Biótica Amazônica 4, 209-228.



CAPÍTULO I

ESTUDO QUÍMICO DE Couepia bracteosa Benth.

## A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

A planta que estudamos Couepia bracteosa Benth., pertence a família Chrysobalanaceae. Esta família apresenta seu centro de distribuição na Amazônia, onde ocorrem mais de 150 das 420 espécies e está representada em todas as áreas tropicais sob forma de plantas lenhosas, tais como árvores ou arbustos (1).

Para muitos o grupo vegetal hoje enfaixado em Chrysobalanaceae forma uma sub-família de Rosaceae. Este grupo foi descrito pela primeira vez como família por Brown (1818), conceito mantido nas obras de Endlicher (1840), Bentham (1840), Warming & Mobius (1911), Wetstein (1933), Exell (1944) e Gundersen (1950) (1).

Plantas pertencentes a esta família apresentam interesse econômico limitado. Assim algumas espécies são usadas na construção de barcos, os frutos de outras são comestíveis podendo apresentar até 61% de óleo nos cotilédones. Indígenas usam a casca de determinadas espécies para tin-

gir rede de pescar, operação esta que aumenta a resistência ao apodrecimento. Usam ainda o extrato da casca previamente queimada de algumas espécies que misturado com argila, proporciona dureza aos vasos de barro. A madeira de plantas desta família não é muito usada para construção de vido ao grande teor de sílica, característica que a torna de difícil manuseio (1).

A Flora Brasiliensis assim descreve Couepia bracteosa Benth. (Figura 1): Flores crassamente coriáceas, largamente oblongas ou ovada-oblongas e geralmente nítida. Inferiormente pálida ou concolora; racemo ceríceo com muitas flores, flores em glomérulos. Árvore com 10 a 13 m de comprimento, ramos engrossados, rugosos ou glabros. Folha endurecida e fortemente coriácea, oblonga ovada ou lanceolado-oblongo ou ainda linear-oblonga, acuminada ou cuspidada com base arredondada ou cordada, geralmente brúnea, glabérrima, nítida com nervação finamente impressa, inferiormente uniforme ou pálida e com indumento esbranquiçado; nervuras de 10 a 16, robusta de ambos os lados, sendo a principal glabérrima, venação nula. Pecíolo grosso com 0,8 a 1,2 cm de comprimento, glabro. Estípula lanceolado - subalada, membranaceae, caduca. Racemo composto, axilar ou terminal, compacto, ereto com 5 - 25 cm de comprimento, todo racemo e flores sub-ceríceas e pubescentes; raquis sulcada, grossa, sub-flexuosa; ramulos alternos, sub-distantes, curtos, com 2 a 3 flores no ápice. Brácteas 0,8 cm de comprimento, largamente ovadas, côncavas, ceríceas, com mesmo comprimento do tubo do cálice. Flores com 0,8 cm de comprimento, fítidias e alvas. Tubo do cálice cilíndrico, viloso-ceríceo; lobos agudos. Pétalas alvas, glabras, do mes-

mo comprimento do tubo do cálice. Até 40 estames, glabérrimos, dispostos em círculos completos, do mesmo tamanho do tubo do cálice. Ovário viloso; Estilete piloso. Fruto ignoto. A espécie apresenta seu habitat na região do Alto Amazonas, baixo Airão, Manaus até Barra e também ocorre nas savanas arenosas das Guianas.

O extrato etanólico da madeira foi obtido. Este extrato foi submetido a processos cromatográficos de separação. Obtivemos quatro substâncias que receberam as siglas Cb-1, Cb-2, Cb-3 e Cb-4, e efetuamos o seu estudo químico.

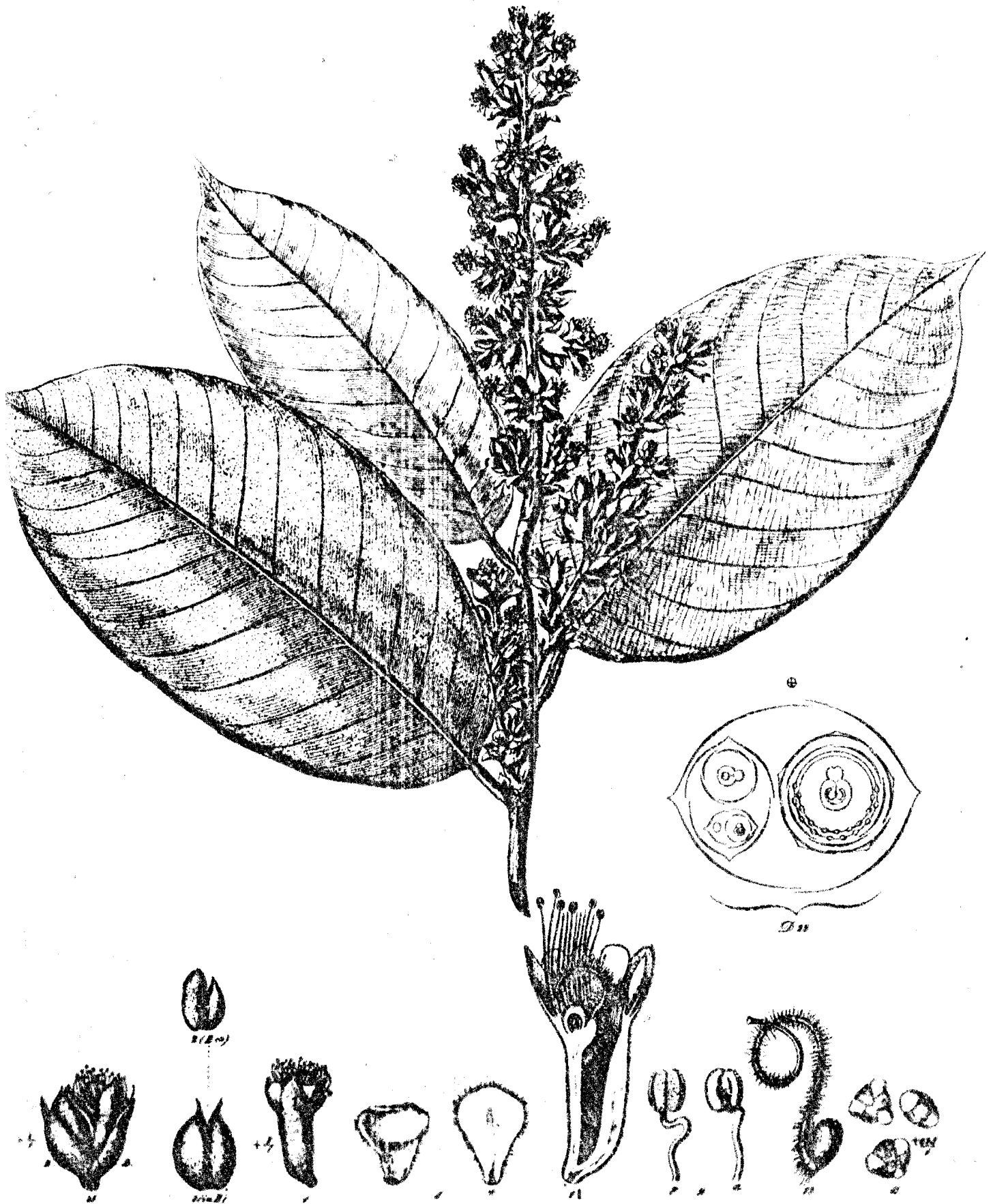


Fig. 1

Couepia bracteosa Benth.

## IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES

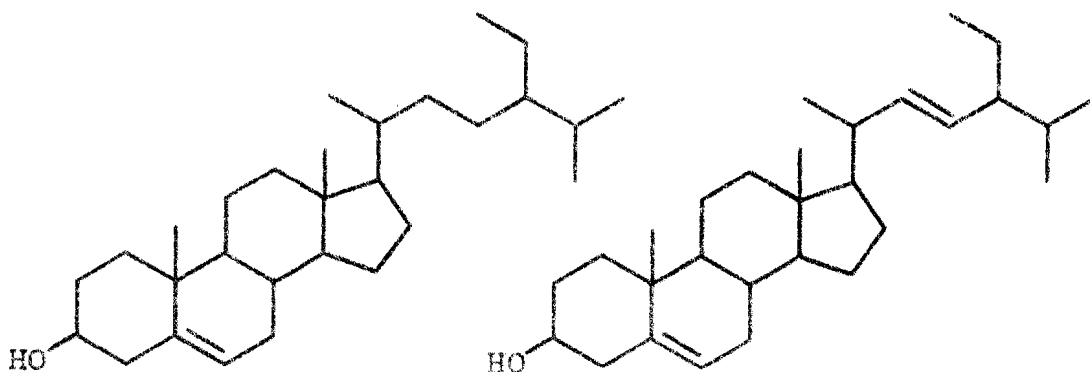
Cb-1

O espectro no infra-vermelho indicou que este composto era de natureza alifática, saturado e não hidroxilado. Bandas intensas em 1730 (vibração de estiramento de C=O) e 1170  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de C-O-C) sugeriram tratar-se de um ester. Banda de intensidade média em 725  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento no plano de  $\text{CH}_2$ ) indicou que a substância Cb-1 apresenta um número igual ou maior do que quatro grupos metilênicos em cadeia. Absorções intensas em 2960, 2870, 2920, 2850 (vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de C-H em  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  respectivamente) e 1460  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento de C-H de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ) mostraram a evidência de uma cadeia alifática longa. Portanto concluímos que Cb-1 é um ester alifático de cadeia longa. O estudo de substâncias deste tipo não são do nosso interesse.

## Cb-2

O espectro no infra-vermelho nos indicou que se tratava de uma substância alifática, bandas fortes a 3400, 1463 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  lembrando que se poderia tratar de sitosterol (I). De fato as bandas a 1670 (estiramento de C=C) e 800  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento C-H fora do plano para C  $\text{sp}^2$ ) características da dupla ligação trissubstituída desta substância também compareceram no espectro. A existência adicional de uma banda a 960  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento C-H fora do plano para C  $\text{sp}^2$ ) indicou dupla ligação dissubstituída em trans, fato que nos levou a suspeitar ser Cb-2 uma mistura de sitosterol e stigmasterol (II).

Comparação direta envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e espectrometria no infra-vermelho de Cb-2 com amostra autêntica dos dois esteróis em mistura confirmou a análise.



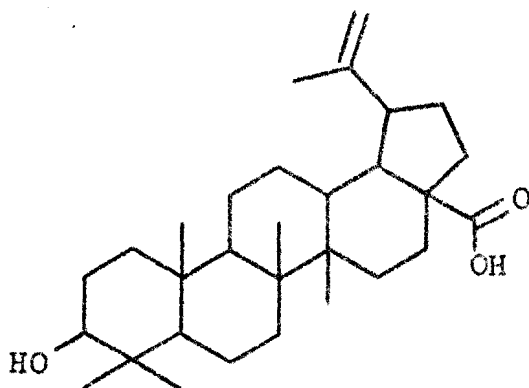
I

II

## Cb-3

A análise do espectro no infra-vermelho (Fig. 2) de Cb-3 nos permitiu identificar as absorções intensas em 3450, 2950, 1685, 1450 e 890  $\text{cm}^{-1}$ . Assim são os máximos de absorção em 2950 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  devidos ao estiramento e dobramento assimétricos de C-H em  $\text{CH}_3$  e a banda em 1685  $\text{cm}^{-1}$  devida a presença de um grupo carbonílico. A existência deste grupo foi corroborado pela banda larga em 3450  $\text{cm}^{-1}$  devida ao estiramento de O-H, característico para compostos que apresentam o grupo carboxila. As absorções de média intensidade a 1645 e 890  $\text{cm}^{-1}$  caracterizaram um grupo metileno terminal.

Suspeitou-se de que Cb-3 poderia ser o ácido betulínico (III), abundantemente distribuído no reino vegetal. Comparação direta de Cb-3 com amostra autêntica através de cromatoplaça de sílica gel e espectro no infra-vermelho mostrou que Cb-3 era realmente ácido betulínico.



III



## Cb-4

O espectro no infra-vermelho (Fig.3) indicou absorção em  $1660\text{ cm}^{-1}$  indicando presença de carbonila. A frequência relativamente baixa justificou a possibilidade de pertencer a um esqueleto flavônico ( $1641 - 1672\text{ cm}^{-1}$ ) (3) sustentando um grupo hidroxila quelatogênico na posição 5. Bandas a  $1605$ ,  $1510$  e  $1445\text{ cm}^{-1}$  devidas às vibrações de estiramento C=C aromático, banda fraca a  $3040\text{ cm}^{-1}$  correspondendo às vibrações de estiramento C-H aromático, bandas fortes na região  $800$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações de dobramento C-H aromático fora do plano, sugeriram tratar-se de substância aromática com 1 ou 2 hidrogênios adjacentes. Bandas a  $1270$ ,  $1128$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$  sugeriam a presença de grupo eter.

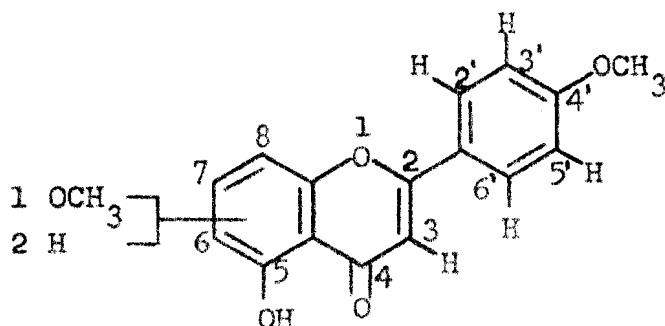
O espectro no ultra-violeta de Cb-4 em meio neutro (Fig. 4) apresentou máximos de absorção a  $269$  e  $332\text{ nm}$ , fato que sugere uma estrutura flavônica (3, pág. 5). Após a adição de NaOH 20% (Fig.5) deu-se deslocamento batocrômico das bandas, aparecendo os máximos de absorção a  $291$  e  $376\text{ nm}$ , devendo Cb-4 por isto possuir hidroxila fenólica. Adicionando-se HCl conc. à solução verificou-se que o espectro voltava à posição que apresentava em meio neutro. Tal ocorrência nos levou a concluir a ausência de hidroxilas nas posições 3 e 4' do esqueleto flavônico como também de sistemas orto ou para -dihidroxilados (3, pág. 8). Utilizando-se NaOAc como aditivo não constatamos alteração no espec -

tro de ultra-violeta, o que nos levou a concluir que não existe hidroxila nas posições 3, 7 e 4'. O espectro no ultra-violeta registrado em presença de  $AlCl_3$  (Fig.6) mostrou máximos de absorção a 320, 339 e 382 nm, o que indicou ter havido modificação no espectro por ação do aditivo. De posse das conclusões anteriores e deste espectro concluímos que uma hidroxila só poderia estar localizada na posição 5 do esqueleto flavônico.

O espectro de ressonância magnética protônica de Cb-4 (Fig. 7) indicou a existência de 14 protons. A 3,42  $\tau$  observamos um sinal simples que é característico do proton situado na posição 3. Em 6,10  $\tau$  verificamos outra banda simples devido a seis protons de dois grupos metoxila. Duas bandas em 2,97  $\tau$  e 2,13  $\tau$ , se apresentaram sob a forma característica do sistema AA'BB'. Tal sistema só poderia estar localizado no anel B, devendo apresentar um substituinte oxigenado na posição 4'. Os protons H-3' e H-5', equivalentes, absorvem em campo mais alto devido ao efeito protetor da função oxigenada na posição 4' dando lugar a uma banda substancialmente dupla a 2,97  $\tau$ . A constante de acoplamento ( $J$  9Hz) indica a sua relação orto com os protons H-2' e H-6'. Estes são de novo equivalentes porém absorvem em campo mais baixo devido estarem situado em posição conjugada com o grupamento carbonílico e devido ao efeito anisotrópico deste grupo e da dupla ligação no anel heterocíclico, dando por sua vez lugar a uma banda substancialmente dupla a 2,13  $\tau$  ( $J$  9Hz).

Uma vez que o grupo hidroxila está localizado na posição 5, deve haver no anel B uma metoxila na posição 4'

e os quatro hidrogênios formando o sistema AA'BB'. Neste ponto foi possível escrever a estrutura parcial (IV) para a Cb-4, restando a solucionar a substituição de 3 carbonos.



IV

A região do espectro de RMP situada em torno de  $3,60 \text{ } \mu$  apresentou-se pouco clara para permitir sua identificação analítica, razão pela qual preparamos o derivado a cetilado de Cb-4 que discutiremos a seguir.

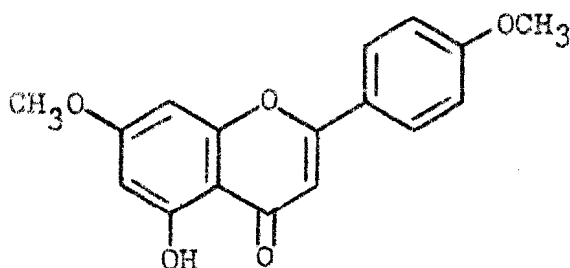
## Cb-4-Ac

O espectro no infra-vermelho (Fig. 8) mostrando bandas intensas em  $1767$ ,  $1260$  e  $1210 \text{ cm}^{-1}$ , típicas de vibrações de estiramento de carbonila e de C-O-C, confirmaram a existência do grupo ester, mais precisamente do acetato. O espectro de Cb-4-Ac ainda apresentou as vibrações

típicas de substâncias aromáticas: banda fraca a  $3023\text{ cm}^{-1}$  devidas ao estiramento de C-H aromático, bandas intensas a  $1610$ ,  $1520$  e  $1467\text{ cm}^{-1}$  devidas ao estiramento de C=C aromático. Uma banda a  $1635\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a frequência de estiramento da carbonila na posição 4. Observe-se que na substância original a banda devida ao estiramento da carbonila situava-se a  $1660\text{ cm}^{-1}$  e no derivado acetilado esta mesma banda situa-se a  $1635\text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento para menor nº de onda é compatível com a localização do grupo acetoxila na posição 5 de uma flavona (4).

O espectro de RMP de Cb-4-Ac (Fig. 9) mostrou uma banda simples em  $3,42\tau$  correspondendo ao proton na posição 3, dois sinais simples a  $6,10\tau$  e  $6,07\tau$  correspondentes aos seis protons dos dois grupamentos metoxilas, um sinal simples a  $7,58\tau$  correspondendo a três protons do grupo acetoxila, dois sinais correspondentes ao sistema AA'BB' do anel B e dois sinais adicionais correspondentes a dois protons aromáticos. A análise destes últimos dois sinais permitiu a localização dos protons situados no anel A do esqueleto flavônico. Constatamos bandas duplas a  $3,33\tau$  e  $3,08\tau$  ( $J = 2\text{ Hz}$ ). Os deslocamentos químicos e a constante de acoplamento dos sinais apresentados no espectro revelaram assim a presença de protons em meta, e estes só poderiam estar localizados nas posições 6 e 8 respectivamente do esqueleto flavônico. O sinal referente ao proton na posição 8 se encontra em campo mais baixo pois sofre mais acentuadamente o efeito anisotrópico do heterociclo. Consequentemente a metoxila restante ocupa a posição 7, encontrando-se assim como aquela localizada na posição 4' conjugada com a carbonila. Este fato explica a equivalência de

ambas indicada pelo mesmo deslocamento químico no composto original (6,10 $\tau$ ). Na Tabela 1 podemos confrontar os deslocamentos químicos observados com os calculados (5, 6). O conjunto destes argumentos permitiu formular Cb-4 como 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (dimetilapiginina) (V).

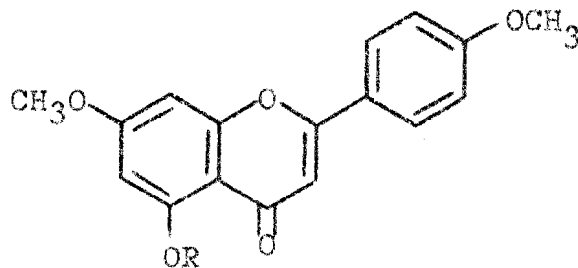


V

O composto acima descrito já foi isolado por Bauer e Dietrich (7) de Betula alba L. família Cupuliferae e por Silva e Mundaca (8) de Baccharis rhomboidalis Reny. família Compositae.

Tabela 1

Dados espectrais de RMP para flavonas 5,7,4'-trio-  
xigenadas (5, 6).



Deslocamentos químicos de protons em  
Cb-4 e Cb-4-Ac ( $\alpha$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) (5,6)

	R = H		R = Ac		Desdobra- mento	J (Hz)
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.		
	H-2', H-6'	2,13	2,17	2,13		
H-3', H-5'	2,97	3,00	2,92	3,00	d	9
H-6	3,62	3,64	3,33	3,38	d	2
H-8	3,48	3,42	3,08	3,11	d	2
H-3	3,42	3,46	3,42	3,40	s	-

## PARTE EXPERIMENTAL

### NOTAS

- 1- Para separações por cromatografia em coluna utilizou-se Merck Kieselgel 0,05 - 0,20 mm e em camada delgada Merck Kieselgel G.
- 2- Pontos de fusão foram determinados no bloco de Kofler.
- 3- Espectros no ultra-violeta foram obtidos em espectrofotômetro modelo 402 da Perkin-Elmer, existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Foi utilizado etanol + água (9:1) como solvente. Como aditivos emupregaram-se 1 gota de solução aquosa de NaOH 20%, 1 gota de HCl concentrado, NaOAc.  $3H_2O$  em excesso, NaOAc.  $3H_2O + H_3BO_3$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  em excesso.
- 4- Os espectros no infra-vermelho foram obtidos em espectrofotômetro modelo 257 da Perkin-Elmer, existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- 5- Os espectros de RMP foram registrados em espectrômetro modelo T-60 da Varian existente na Universidade

Federal Rural do Rio de Janeiro pela Profa. M. Elita L. de Almeida e modelo XL-100 da Varian existente no Centro de Pesquisas de Produtos Naturais (CPPN) da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo Dr. P. Baker. Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades  $\tau$  (ppm). Constantes de acoplamento (J) foram dados em Hz. Banda simples ..... s, banda dupla ..... d, banda quádrupla ..... q.

- 6- Espectros de massa foram executados em espectrômetro modelo CH7 da Varian pelo Dr. A. Aragão Craveiro da Universidade Indiana Bloomington, Indiana USA, e modelo CH5 da Varian pelo Dr. P. Baker do Centro de Pesquisas de Produtos Naturais (CPPN) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 7- Identificações por comparação direta implicaram em uma ou mais das seguintes técnicas: cromatografia em camada delgada, espectros no infra-vermelho e pontos de fusão misto.



## ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DE COUEPIA BRACTEOSA Benth.

O extrato etanólico do tronco da madeira (59 g), obtido de 8,0 kg de madeira, foi dissolvido em metanol. Adicionou-se sílica gel (27 g) à solução com posterior evaporação do solvente. O material adsorvido sobre sílica foi cromatografado em coluna contendo 500 g de sílica gel. Os solventes utilizados na eluição foram: benzeno, clorofórmio e metanol (Esquema I).

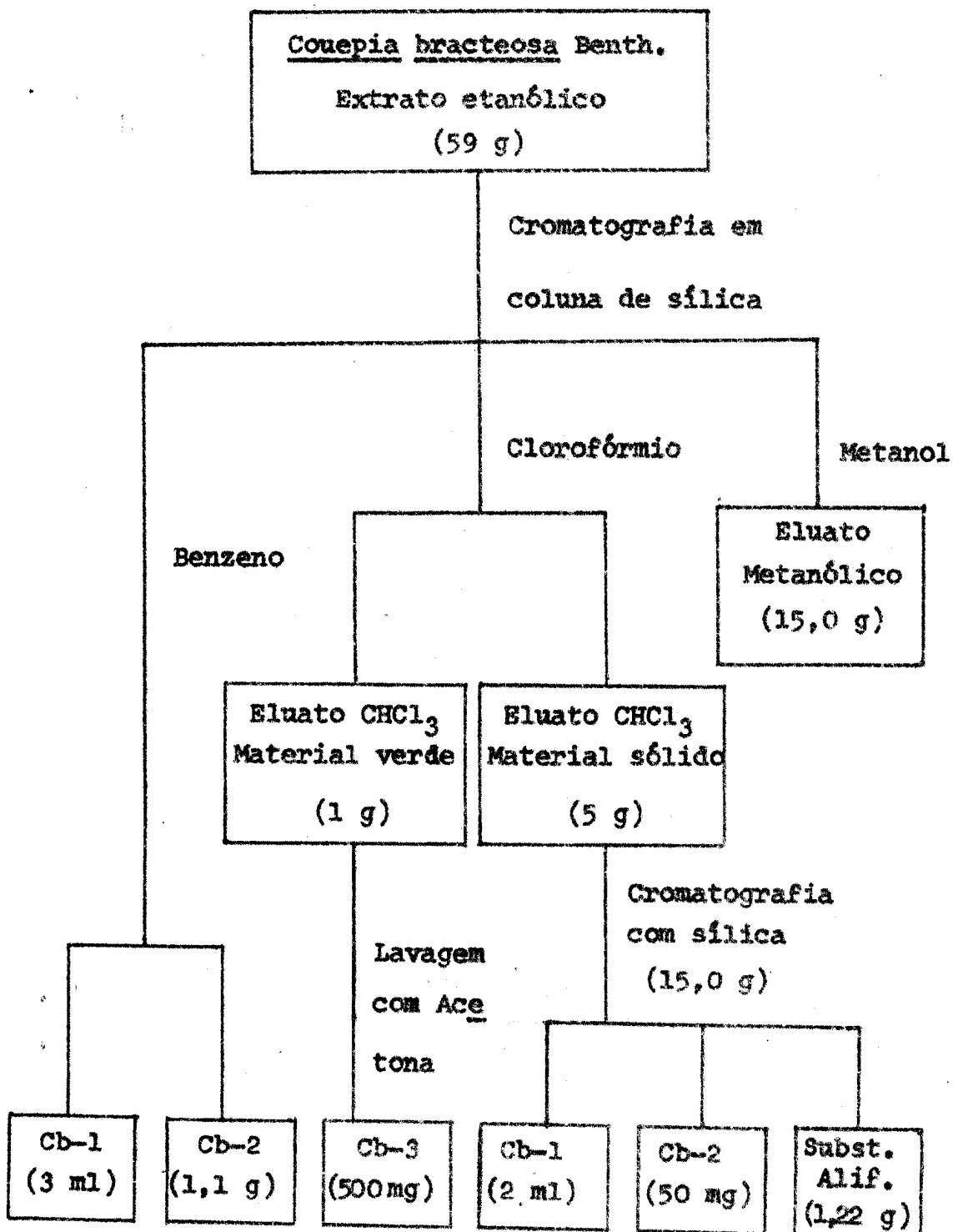
A fração benzênica nos permitiu separar dois grupos de frações. O primeiro era um material oleoso amarelo e de natureza alifática de acordo com absorções registradas no espectro infra-vermelho. Esta substância passou a denominar-se Cb-1 (3 ml). O segundo grupo de frações era de natureza cristalina, passou a denominar-se Cb-2 (1,1 g).

A fração clorofórmica rendeu um material pastoso de coloração verde intensa (1,0 g). Este material foi lavado com acetona, fornecendo Cb-3 (500 mg). A fração clorofórmica forneceu ainda um material sólido cristalino (5 g) que foi submetido a nova cromatografia em coluna de síli-

ca. O solvente usado na eluição consistiu de uma mistura de benzeno e metanol em proporções que começaram com 0,1% de MeOH e terminavam com 12,0% de MeOH. Obteve-se Cb-1 (2 ml), Cb-2 (50 mg) e outro composto (1,22 g) que pelo espectro infra-vermelho constatou-se ser de natureza alifática, cuja purificação não foi de nosso interesse.

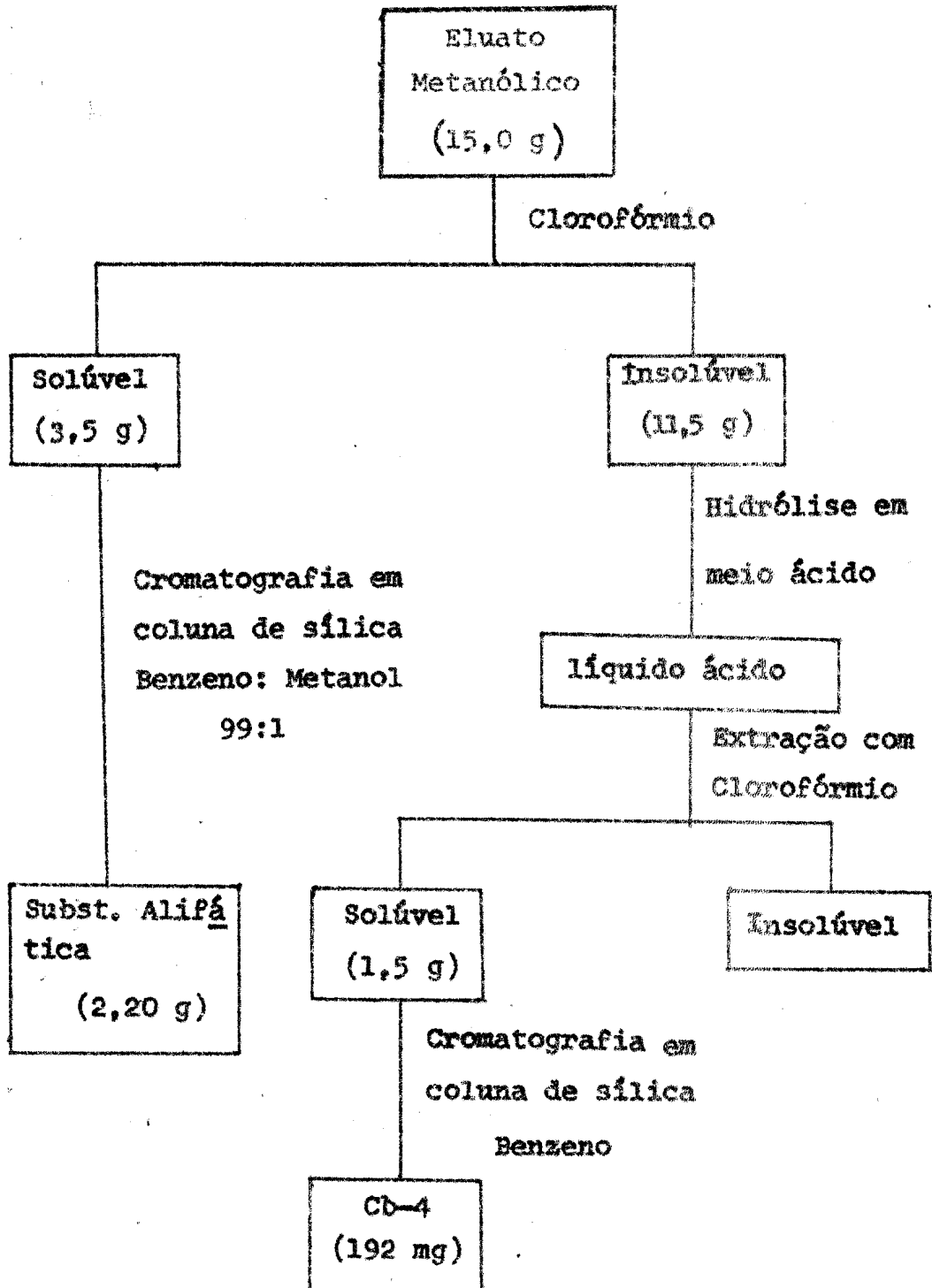
A fração retirada com metanol (15,0 g) forneceu material sólido, que após lavagens sucessivas com clorofórmio (Esquema II) e evaporação do solvente com evaporador rotativo em vácuo, proporcionou a obtenção da fração solúvel em clorofórmio (3,5 g) e da fração insolúvel (11,5 g). A fração solúvel foi cromatografada em coluna de sílica (130 g). O solvente usado na eluição consistiu de uma mistura de benzeno e metanol na proporção de 99:1 respectivamente. Obteve-se um material que pelo espectro infra-vermelho indicava natureza alifática (2,20 g) cuja purificação e identificação não foi de nosso interesse. A fração insolúvel foi submetida a uma hidrólise em ácido sulfúrico, o líquido ácido obtido foi lavado com clorofórmio, que após a evaporação do solvente obtivemos 1,5 g de material sólido que foi submetido a cromatografia em coluna de sílica (45 g). O solvente usado na eluição foi o benzeno. Obteve-se uma substância cristalina levemente amarelada que recebeu a designação Cb-4 (192 mg).

## Esquema I



## Esquema II

## Roteiro para obtenção de Cb-4



## Ester alifático

(Cb-1)

Óleo amarelo pouco viscoso;  $\nu_{\text{max}}^{\text{filme}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : inter al. 2960, 2920, 1730, 1460, 1170, 725.

## Sistosterol e stigmasterol

(Cb-2)

Cristais incolores; p.f. 136-138°C (rec. metanol);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KCl}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : inter al. 3400, 2925, 2840, 1670, 1463, 1380, 1060, 960, 800.

## Ácido betulínico

(Cb-3)

Cristais brancos; p.f. 266-270°C (rec. etanol), [lit. (9) 316-318°C (metil eter, 224-225°C)];  $\nu_{\text{max}}^{\text{KCl}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : inter al. 3450, 2950, 1685, 1645, 1450, 1380, 1043, 890.

Hidrólise do eluato metanólico parte insolúvel em clorofórmio

O material (11,7 g) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% (3 l) foram aquecidos em banho-maria sob refluxo durante 3 horas. A mistura após adquirir a temperatura ambiente, foi extraída com

clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com água destilada e depois seca com sulfato de sódio anidro. A evaporação do clorofórmio sob vácuo forneceu o produto hidrolizado (1,5 g), que foi cromatografado em coluna com sílica gel.

### 5-Hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona

(Cb-4)

Cristais amarelos; p.f. 170-172°C (rec. benzeno + eter de petróleo), [lit. (8) 168°C, (7) 173°C] ;  
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 269, 332 ( $\epsilon$  resp. 19050, 20550);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): 291, 376 ( $\epsilon$  resp. 27400, 5550);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$  (nm): 269, 332 ( $\epsilon$  resp. 18500, 20250);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOAc}}$  (nm): 269, 332 ( $\epsilon$  resp. 19050, 19350);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AlCl}_3}$  (nm): 279, 320, 339, 382 ( $\epsilon$  resp. 17300, 16900, 19350, 11300).  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): inter al. 3050, 3020, 2850, 1660, 1605, 1510, 1445, 1387, 1270, 1250, 1170, 1128, 1035, 842, 779. RMP ( $\text{CDCl}_3, \text{C}$ ): 6,10 (s) 6H (2  $\text{OCH}_3$ ), 3,62 (d, J 2 Hz) 1 H (H-6), 3,48 (d, J 2 Hz) 1 H (H-8), 3,42 (s) 1 H (H-3), 2,97 (d, J 9 Hz) 2 H (H-3', H-5'), 2,13 (d, J 9 Hz) 2 H (H-2', H-6').

### Acetilação de 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona

(Cb-4)

A amostra (32 mg) foi tratada com uma mistura de anidrido acético (1,5 ml) e piridina (1,5 ml). A solução

foi aquecida por 3 minutos em banho-maria e deixada em repouso por 88 horas à temperatura ambiente. A seguir juntou-se gelo picado e extraiu-se com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 10% até eliminar toda piridina, depois com água e seca com sulfato de sódio anidro. A destilação do clorofórmio sob vácuo, forneceu o acetato. Cristalização com benzeno forneceu 22,8 mg de cristais brancos com p.f. 196-198°C, [ lit. (8) 196-198°C (Etanol) ] ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 227 (infl.), 249 (infl.), 257, 329 (ε resp. 20850, 12200, 12500, 22650);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): inter al. 3080, 3023, 2850, 1767, 1635, 1610, 1520, 1467, 1450, 1380, 1270, 1260, 1220, 1210, 1040, 870, 840. RMP(CDCl<sub>3</sub>, τ): 7,58 (s) 3 H (OCOCH<sub>3</sub>), 6,10 (s) 3 H (OCH<sub>3</sub>), 6,07 (s) 3 H (OCH<sub>3</sub>), 3,42 (s) 1 H (H-3), 3,33 (d, J 2,0 Hz) 1 H (H-6), 3,08 (d, J 2 Hz) 1 H (H-8), 2,92 (d, J 9,0 Hz), 2 H (H-3', H-5'), 2,13 (d, J 9,0 Hz) 2 H (H-2', H-6').

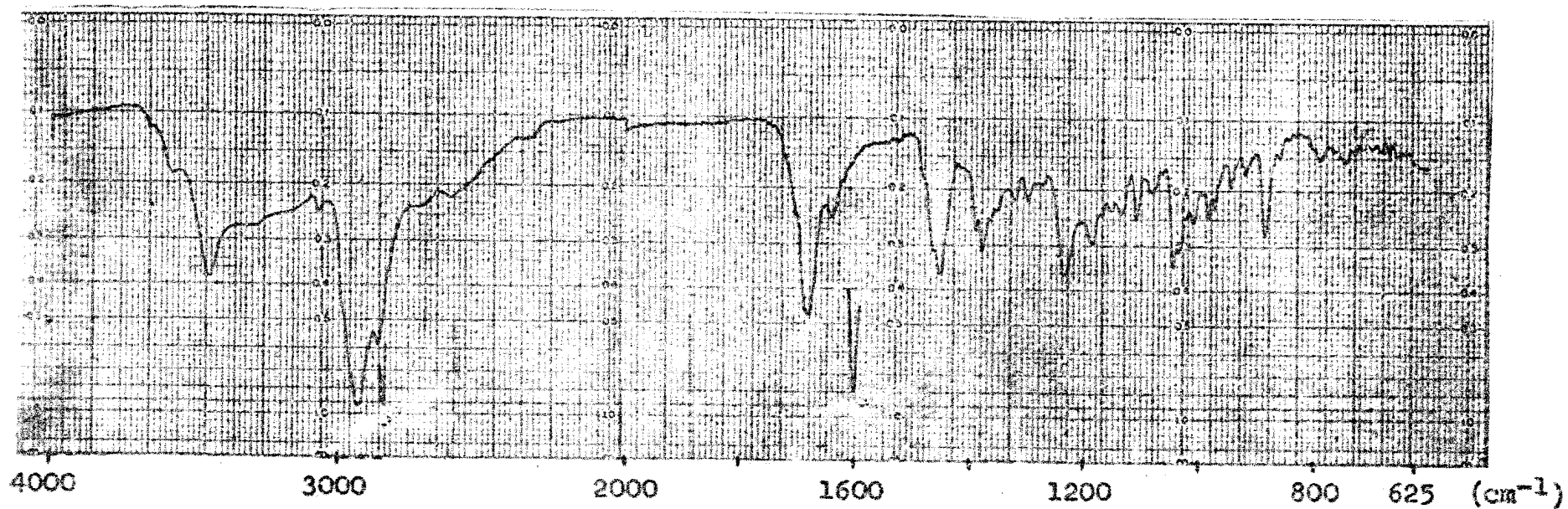


Fig. 2

Espectro no infra-vermelho do ácido betulínico (Cb-3), KCl



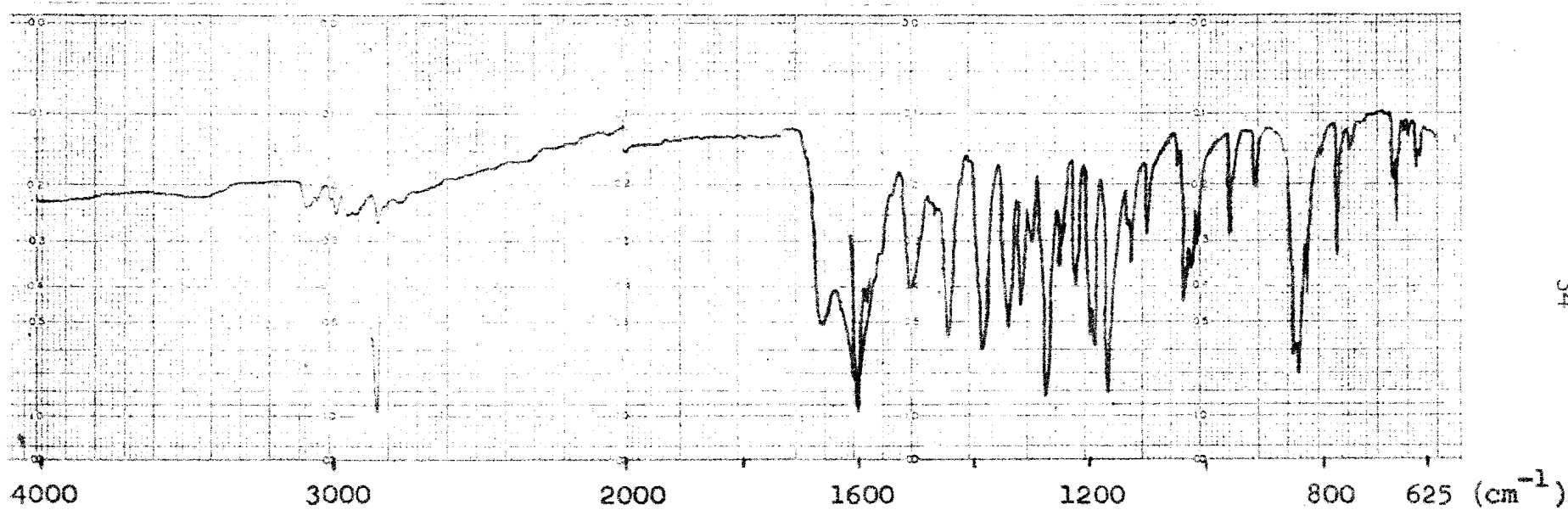


Fig. 3

Espectro no infra-vermelho da 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4), KBr

ABSORVÂNCIA

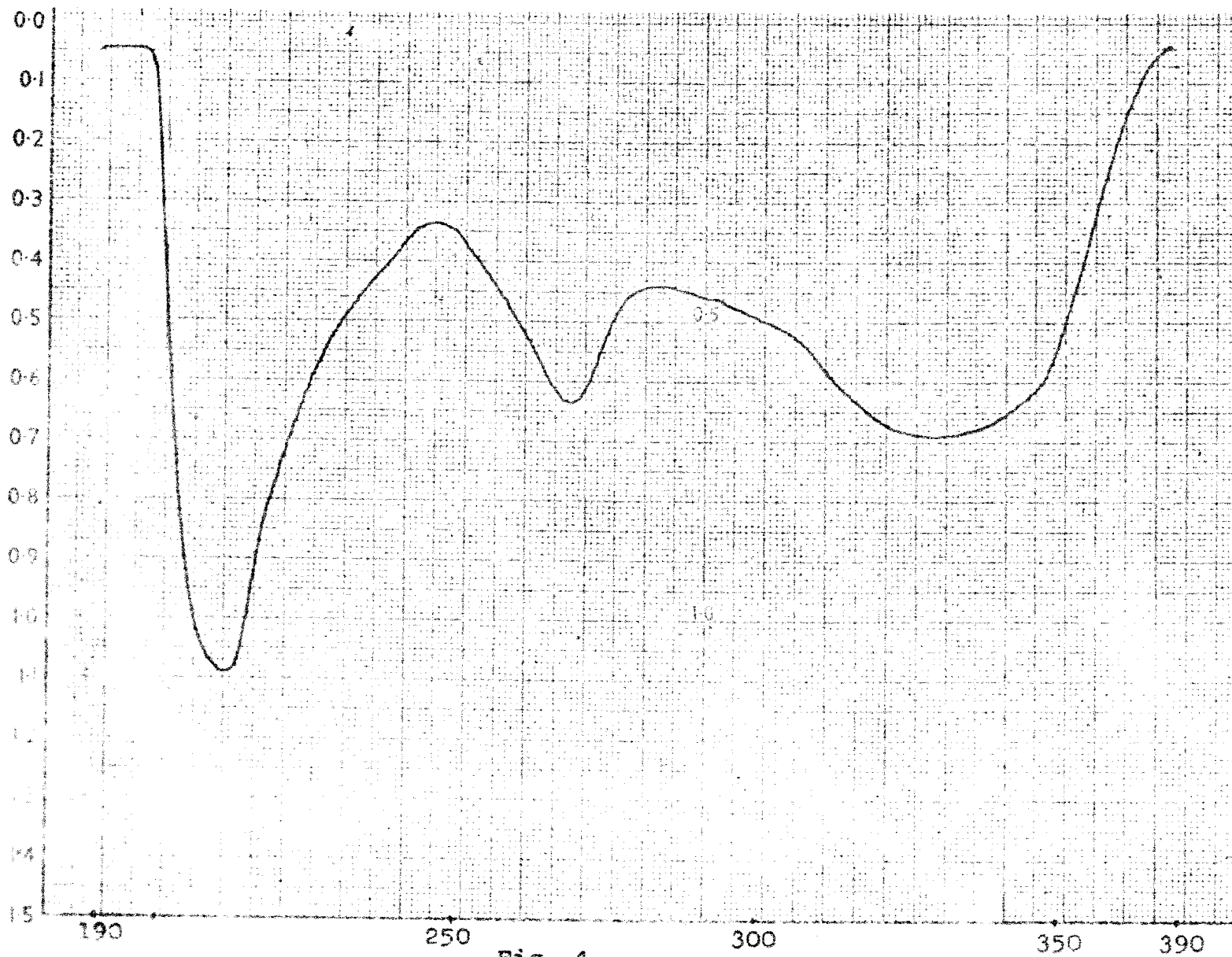


Fig. 4  
Espectro no ultra-violeta da 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4)  
1 mg/100 ml: EtOH

ABSORVÂNCIA

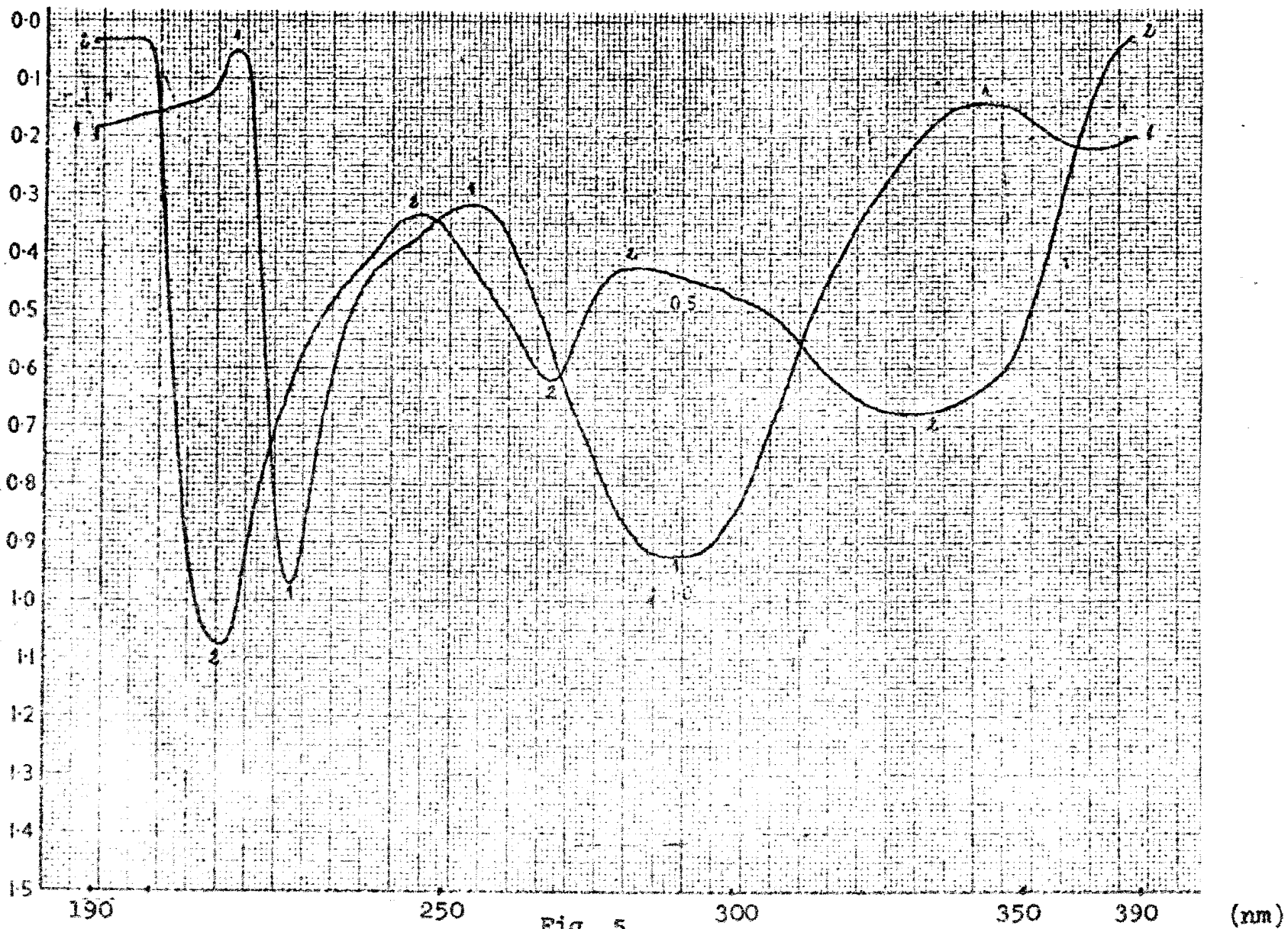


Fig. 5

Espectro no ultra-violeta da 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4)  
1 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOH; 2. EtOH + NaOH + HCl

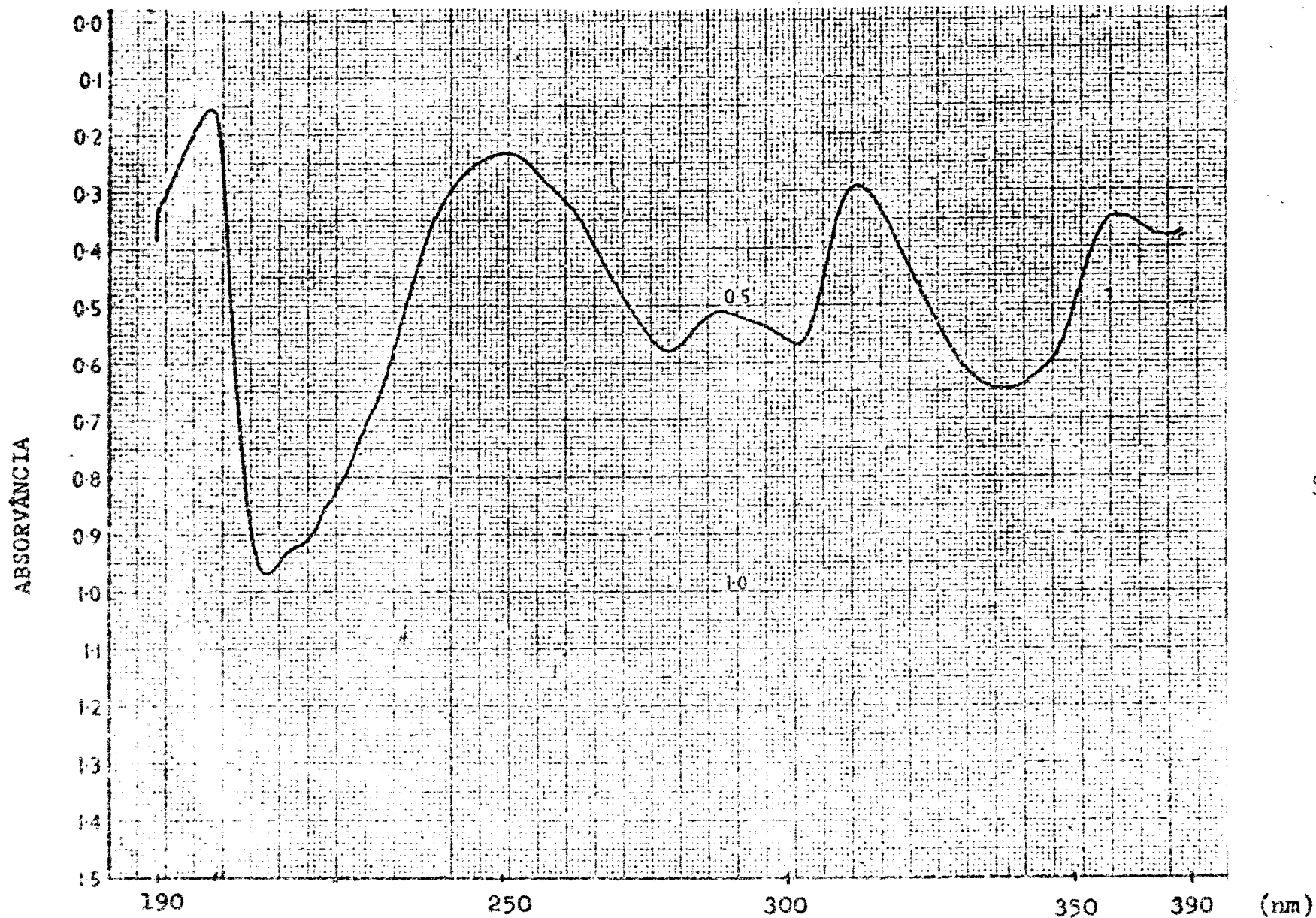


Fig. 6

Espectro no ultra-violeta da 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4)  
1 mg/100 ml: EtOH + AlCl<sub>3</sub>

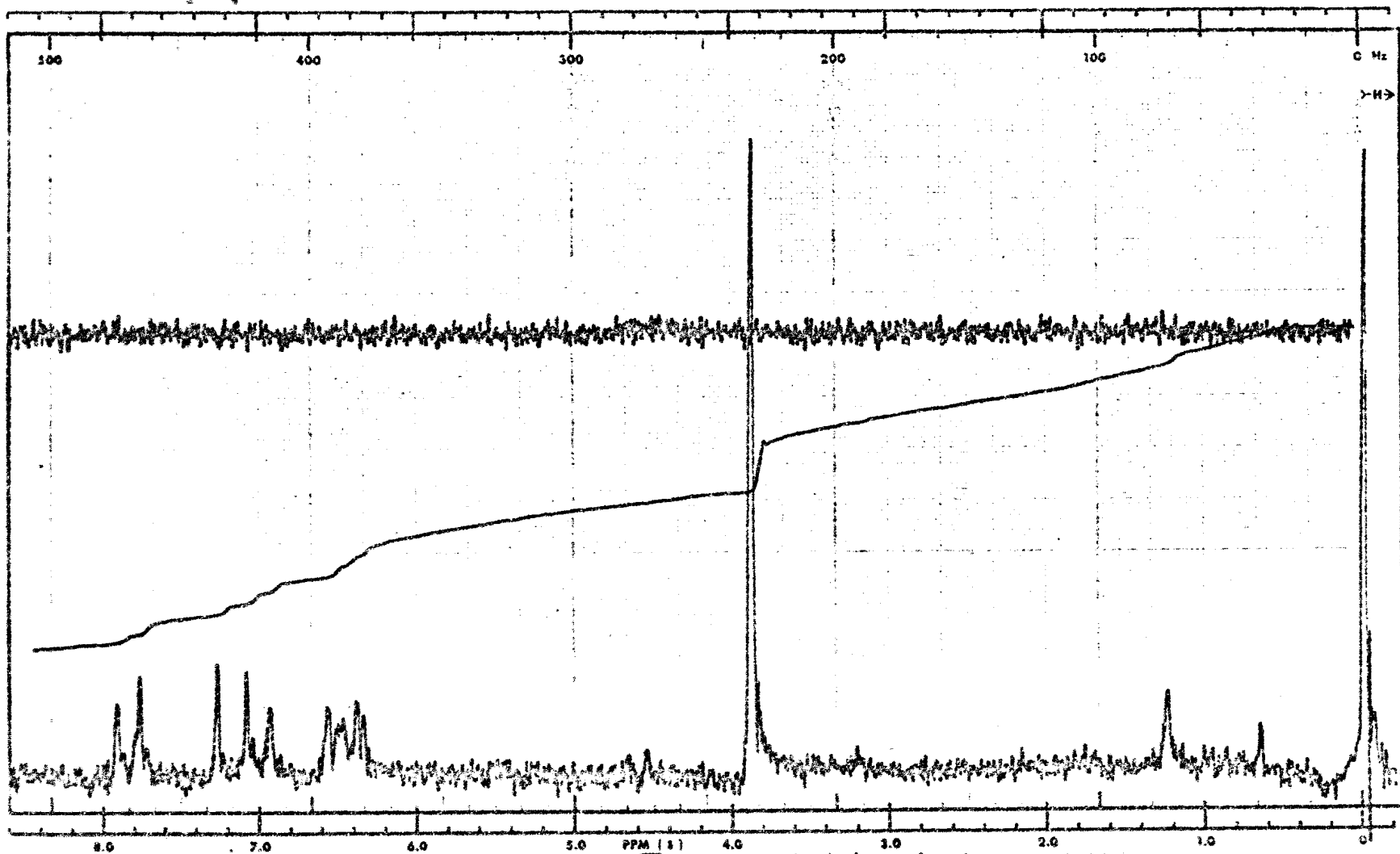


Fig. 7

Espectro de RMP da 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona  
(Cb-4),  $\text{CDCl}_3$  a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

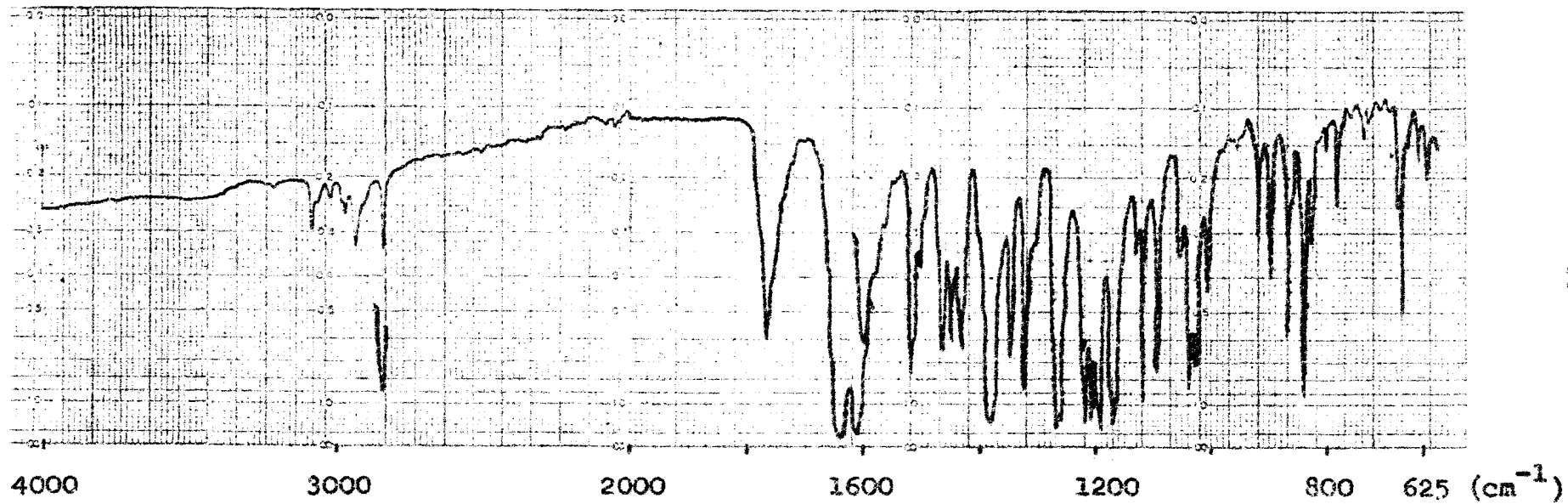


Fig. 8

Espectro no infra-vermelho do derivado acetilado da  
5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4-Ac), KBr

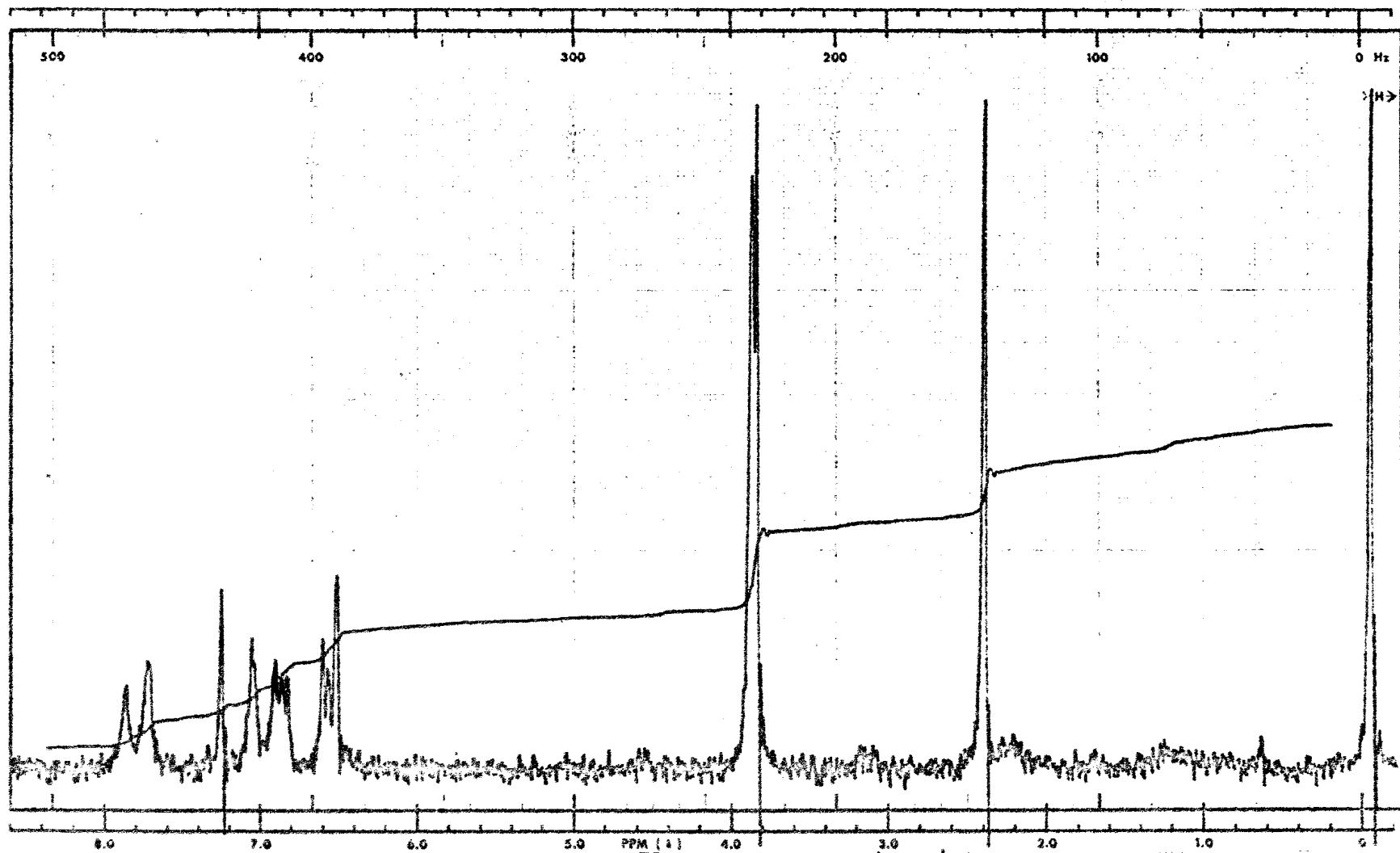


Fig. 9

Espectro de RMP do derivado acetilado da 5-hidroxi-7,4', dimetoxiflavona  
(Cb-4-Ac),  $\text{CDCl}_3$  a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

## BIBLIOGRAFIA

- (1) France, G.T. (1967) "The taxonomy and ecology of the Chrysobalanaceae of the Amazon Basin", Atas do Simpósio sobre a Biótica Amazônica 4, 209-228.
- (2) Martius, C.F.P. (1866-1868) "Flora Brasiliensis enumerativo Plantarum in Brasilia", XIV, parte II, pág. 6 e 45, Monachii, Lipsia.
- (3) Braz Filho, R. (1970) Tese de Doutorado, Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- (4) Mabry, T. J., Markham, K.R. e Thomas, M.B. (1969) "The Systematic Identification of Flavonoids", Springer - Verlag, New York Inc. USA.
- (5) Massicot, J. e Marthe, J.P. (1962) Bull. Soc. Chem. France 1962.



- (6) Massicot, J. e Marthe, J.P. (1963) Bull. Soc. Chem. France, 2712.
- (7) Bauer, K.H. e Dietrich, H. (1933) Ber. 66, 1053.
- (8) Silva, M. e Mundaca, J.M. (1971) Phytochemistry 10, 1942.
- (9) Rodd, E.H. (1962) "Chemistry of carbon compounds", vol. II, pág. 729, American Elsevier Publishing Co., Inc. New York, USA.

## CAPÍTULO II

ESTUDO QUÍMICO DE Licaria puchury-major (Mart.) Kosterm.

E DO LIQUEN Graphina confluens Fée

## A PLANTA O LIQUEN E SEUS CONSTITUINTES

A planta que estudamos, Licaria puchury-major (Mart.) Kosterm., pertencente a família das Lauráceas, apresenta grande interesse econômico pela existência de óleos voláteis nos cotilédones, nas folhas e galhos finos. Foi indicada a presença de safrol, eucaliptol, eugenol e ácido láurico nos cotilédones desta planta (1). Mais recentemente encontrou-se safrol, eucaliptol,  $\alpha$ -terpineol e eugenol nas folhas e galhos finos desta espécie vegetal (2).

A descrição botânica de Licaria puchury-major encontra-se citada por J.G. Soares Maia (3) o qual, estudando os extratos benzênico e etanólico da madeira, isolou: aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, sitosterol, safrol e eugenol. O grande interesse por esta Laurácea levou-nos a efetuar a estudo químico de sua casca, sobre a qual, pouco se conhecia quimicamente. O material vegetal foi identificado pelo Dr. William Rodrigues e do

extrato benzênico obtido pela equipe do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia Manaus, isolamos: sitosterol, safrol, eugenol e comprovamos a presença de aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído.

Constatado que a casca sustenta o crescimento de um líquen, foi o mesmo separado. O Dr. Mason E. Hale, diretor do Departamento de Botânica do Museu Nacional de História Natural do Instituto Smithsonian, Washington D.C. USA, identificou este líquen como Graphina confluens Fée da família Graphidaceae (4).

Graphina confluens é uma das espécies de Graphina que apresenta maior variação morfológica. Esta espécie atravessa os limites de gênero e família com uma contínua e interrelacionada série de formas que são difíceis de separar e que possui vasta distribuição geográfica (5).

Deste líquen isolamos duas substâncias denominadas Lpm-1D e Lpm-3D.

## IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES

Lpm-1D

O espectro no infra-vermelho (Fig. 1) indicou absorção intensa a  $1640\text{ cm}^{-1}$  indicando presença de carbonila. A frequência relativamente baixa nos alertou para a possibilidade de haver um grupo hidroxila quelatogênico (6). O fato de não verificarmos banda de absorção em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  poderia constituir evidência adicional de que a hidroxila esteja formando ponte de hidrogênio com o grupo carbonila. As bandas a 1607, 1570, 1498 e  $1456\text{ cm}^{-1}$  devidas as vibrações de estiramento C = C aromático comprovaram a natureza aromática da substância. Bandas a 1286 (estiramento assimétrico de C-O-C) e  $1042\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico de C-O-C) sugeriram a presença de grupo eter.

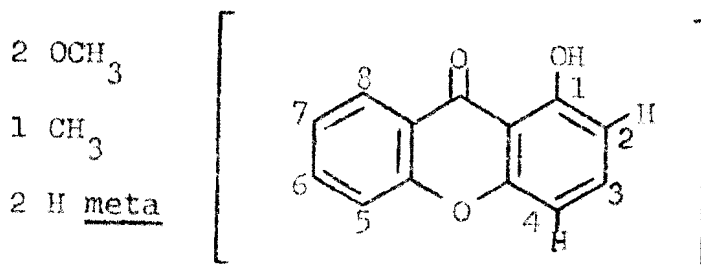
Espectrometria no ultra-violeta (Fig. 2, 3 e 4) mostrou o caráter fenólico da substância (NaOH deslocou os máximos de absorção). Cloreto de alumínio também causou deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, con

firmando a existência de uma hidroxila em orto à carbonila.

O espectro de massa (Fig. 5) apresentou o pico correspondente ao ion molecular a 286 unidades de massa, sugerindo para Lpm-1D a fórmula  $C_{16}H_{14}O_5$ . Interpretação do espectro permitiu sugerir para a substância o esqueleto de uma xantona (7, pág. 146), com um grupamento metila ligado ao anel [perda de 15 unidade de massa (XIV  $\rightarrow$  XIV-CH<sub>3</sub>)]. Os principais fragmentos de massa estão indicados no Quadro 1.

O espectro de ressonância magnética protônica (Fig. 6) indicou a presença de 14 protons. A banda simples a 7,13  $\tau$  devida a três protons confirmou a presença do grupo metila ligado ao anel aromático. Duas bandas simples a 6,14  $\tau$  e 6,10  $\tau$ , indicando a presença de seis protons, eram características de dois grupamentos metoxila. Uma banda simples a -3,43  $\tau$ , responsável por um proton hidroxílico relativamente desprotegido, confirmou a quelação com a carbonila. Restaram dois sinais simples a 3,67  $\tau$  e 3,33  $\tau$ , cada um responsável por dois protons aromáticos. A relativa proteção destes protons é explicada pelo padrão de oxigenação que Lpm-1D deve possuir. Mesmo que, a priori estranhável, elimina a possibilidade dos protons destes pares ocuparem posição relativa orto ou para em um esqueleto xantônico (8).

Neste ponto foi possível escrever a estrutura parcial (I) para Lpm-1D.



I

Com o intuito de esclarecer a região do espectro de RMP relativa aos protons aromáticos, procedemos a preparação de derivado acetilado de Lpm-1D-Ac que passaremos a analisar.

## Lpm-1D-Ac

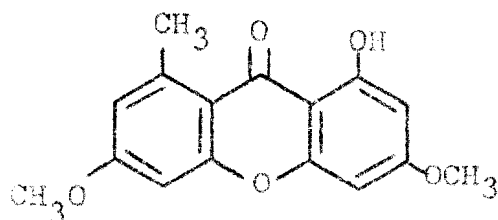
O espectro no infra-vermelho (Fig. 7) mostrando bandas a 1760 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  típicas das vibrações de estiramento de carbonila e de C-O-C, confirmaram a existência do grupo ester, mais precisamente do acetato.

A análise do espectro de RMP (Fig. 8) evidenciou uma banda simples a 7,50  $\tau$  correspondendo aos três protons do grupo acetoxila, uma banda simples a 7,17  $\tau$  correspondendo aos três protons metílicos, outra banda simples a 6,10  $\tau$  correspondendo aos seis protons dos dois grupos metoxílicos, dois sinais duplos a 3,47 $\tau$  e 3,27  $\tau$ , com J 2 Hz, correspondendo a dois protons aromáticos e, por último uma banda simples a 3,34  $\tau$  correspondendo aos dois protons aromáticos adicionais. A análise destes dois sinais e a constante de acoplamento (2 Hz) permitiu confirmar que estavam situados nas posições 2 e 4 da estrutura (I). Estes dois protons estranhamente apresentaram o mesmo deslocamento químico (3,67  $\tau$ ) na substância hidroxilada quando deveriam apresentar-se ligeiramente diferentes (Tabela 2) (8,9 pág. 49). De conformidade com o valor do deslocamento químico dos protons H-2 e H-4 concluiu-se que na posição 3 deveria haver uma função oxigenada, mais precisamente uma metoxila. A desproteção observada nestes protons, ao comparar deslocamentos químicos dos espectros do composto original e do acetato, é explicada pela substituição do grupo hidroxila pelo grupo acetoxila que atrai eletrons devido a sua carbonila. Este fato



também justifica a maior desproteção de H-2 em relação a H-4. A outra banda simples a 3,34  $\tau$  não sofreu modificação.

O ponto de fusão de Lpm-1D situou-se em 187-189°C idêntico ao p.f. de 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona) (II) [lit. (10a , 11) 189-190°C (12) 187°C].

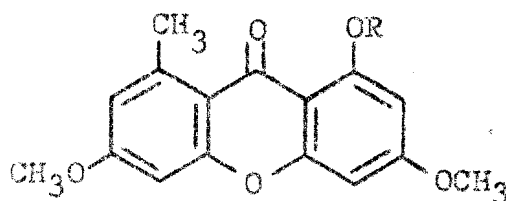


II

Comparação com uma amostra autêntica de 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona, gentilmente cedida pelo Prof. R. Alves de Lima, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, confirmou a identificação.

Tabela 2

Dados espectrais de RMP para protons aromáticos de xantonas

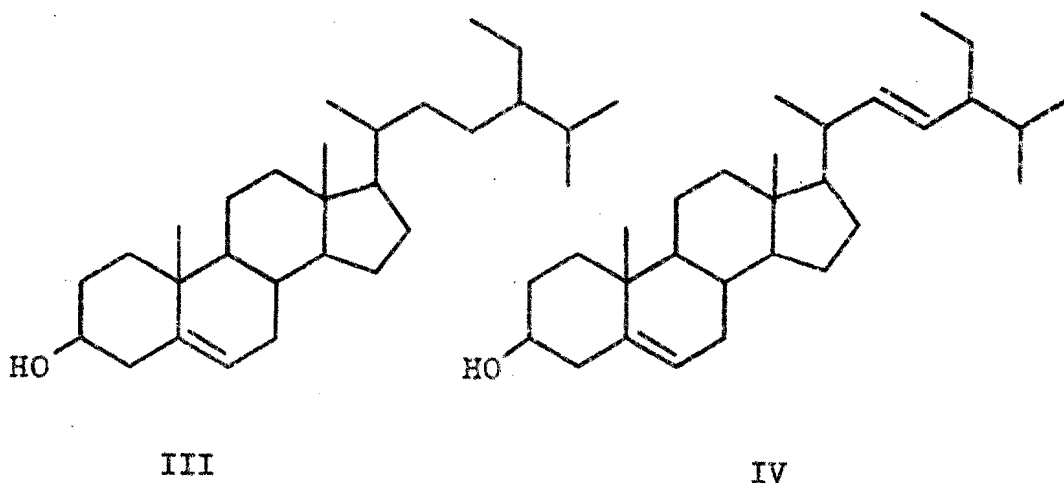


Deslocamento químico de protons aromáticos em Lpm-1D e Lpm-1D-Ac ( $\tau$ , $\text{CDCl}_3$ ) (8,9 pág. 49)				Desdobramento		J(Hz)
R = H		R = AC		Lpm-1D	Lpm-1D-Ac	
Obs.	Cal.	Obs.				
H-2	3,67	3,75	3,27	s	d	2
H-4	3,67	3,59	3,47	s	d	2
H-5	3,33	3,19	3,34	s	s	-
H-7	3,33	3,35	3,34	s	s	-

## Lpm-2D

A análise do espectro no infra-vermelho (Fig. 9) lembrou logo que Lpm-2D deveria constituir uma mistura de sitosterol (III) e stigmasterol (IV). Comparecem banda a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , responsável pelo estiramento de O-H,  $1065\text{ cm}^{-1}$  vibração de estiramento de C-O,  $1460, 1380\text{ cm}^{-1}$  responsáveis pelas vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{CH}_3$  respectivamente. A banda de absorção a  $965\text{ cm}^{-1}$  é responsável pela vibração de dobramento C-H fora do plano característica para dupla ligação dissustituída em trans que aparece no stigmasterol. Outra banda a  $805\text{ cm}^{-1}$ , responsável pela deformação de C-H fora do plano para dupla ligação trissubstituída, compareceu no espectro.

Comparação direta envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e espectrometria no infra-vermelho de Lpm-2D com amostra autêntica dos dois esteróis em mistura confirmou a análise.

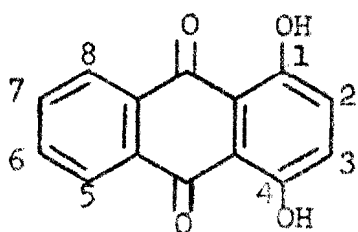


## Lpm-3D

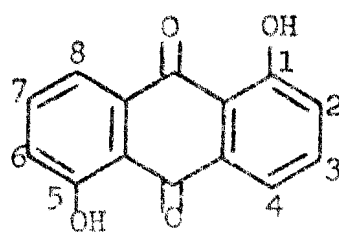
O espectro na região do ultra-violeta do pigmento alaranjado Lpm-3D (Fig. 10) mostrou máximos de absorção em 223, 253, 265, 288, 305 (infl.), 436 nm ( $\epsilon$  30650, 16200, 16200, 15350, 9350, 9650). Comparação desses valores com dados na literatura revelou grande semelhança com os obtidos de antraquinonas contendo substituintes oxigenados (13 pág. 9). Adição de solução de NaOH (Fig. 11) deslocou os máximos de absorção, mostrando que a substância em estudo possui grupos ácidos. Posterior adição de HCl restabeleceu o espectro original. Em presença de cloreto de alumínio (Fig. 12) observou-se modificação no espectro: a banda em 436 nm foi deslocada para 488 nm. Deslocamentos como estes ocorrem em compostos contendo grupos fenólicos em posição orto à grupos carbonílicos. A adição de NaOAc não provocou modificação no espectro de Lpm-3D, evidenciando ausência de grupos hidroxílicos em posição para aos grupos carbonílicos do esqueleto antraquinônico.

O espectro de ressonância magnética protônica de Lpm-3D mostrou-se de pouco valor analítico em face da pouca solubilidade no solvente utilizado ( $\text{CDCl}_3$ ) mas, permitiu observar duas bandas simples a  $-2,32 \tau$  e  $-2,52 \tau$ . Estas bandas poderiam ser responsáveis por dois grupamentos hidroxila quelatogênicos.

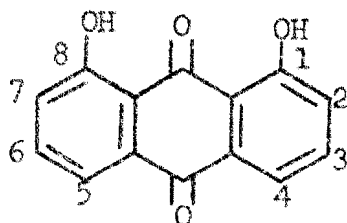
De posse dos dados até agora analisados foi-nos possível escrever as prováveis estruturas parciais (V-VII) para Lpm-3D.



V



VI



VII

O espectro no infra-vermelho (Fig. 13) ostentou banda fraca a  $1670\text{ cm}^{-1}$  e banda forte a  $1625\text{ cm}^{-1}$  devidas às vibrações de estiramento do grupo carbonílico. Já que absorções fortes a  $1555, 1480\text{ cm}^{-1}$  indicaram o caráter aromático da amostra, são estas observações características para antraquinonas possuindo dois grupos hidroxílicos nas posições 1 e 8 ( $1678 - 1661\text{ cm}^{-1}$  fraca e  $1626 - 1616\text{ cm}^{-1}$  forte) (14, 15). Se o padrão de substituição no entanto fosse 1-4 ou 1-5 dihidroxilado apareceria apenas uma banda de carbonila na região entre  $1645-1608\text{ cm}^{-1}$  (15). De posse destas informações eliminamos as estruturas (V) e (VI). Banda forte a  $857\text{ cm}^{-1}$  sugeriu a presença de hidrogênios aromáticos isolados. Bandas a  $1280$  e  $1043\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico e simétrico de C-O-C) sugeriram a presença de grupo eter. A ausência de absorção nítida de hidroxila no espectro infra-vermelho é justificada pela formação do anel quelato. De fato, não foram constatadas absorções na região de hidroxilas nos espectros de 1-hidroxiantraquinona, 1,4-dihidroxiantraquinona, 1,5-dihidroxiantraquinona, 1,8-dihidroxiantraquinona (15).

Em virtude da pouca solubilidade de Lpm-3D em deuterocloroformio preparamos o derivado acetilado de Lpm-3D-Ac o qual passaremos a analisar.

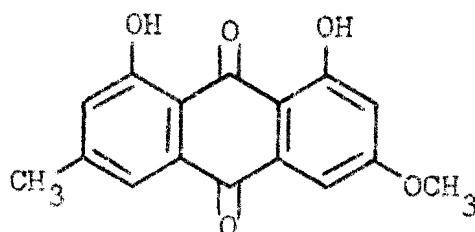
#### Lpm-3D-Ac

O espectro no infra-vermelho (Fig. 14) apresentou absorções a 1770 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  devidas à vibração de estiramento de carbonila e de C-O-C do acetato, assim como a 1680 e 1665  $\text{cm}^{-1}$  responsável pelas vibrações de estiramento dos grupos carbonílicos do anel antraquinônico. O considerável aumento no valor do número de onda dessa última absorção com respeito à substância original é explicada pela ausência do anel quelato.

O espectro de ressonância magnética protônica de Lpm-3D-Ac (Fig. 15), mostrou banda simples em 7,57  $\tau$  responsável pelos seis protons dos dois grupos acetoxílicos equivalentes, banda simples em 7,50  $\tau$  correspondendo a três protons metílicos, banda simples a 6,05  $\tau$  correspondendo a três protons metoxílicos. Na região dos protons aromáticos observaram-se quatro bandas duplas, as localizadas em 3,10  $\tau$  e 2,33  $\tau$  são nítidas, enquanto àquelas em 2,80  $\tau$  e 2,00  $\tau$  mostraram acoplamento secundário, indicando que além do acoplamento entre si havia uma interação spin-spin com os protons benzílicos do grupo metila. A constante de acoplamento, J 2,5 Hz, observada nas quatro bandas, sugeriu para os membros de cada par destes protons a relação meta.

Uma comparação entre os deslocamentos químicos observados e calculados para Lpm-3D-Ac, consta da Tabela 3 (9 pág. 49,16).

O ponto de fusão  $205 - 207^{\circ}\text{C}$  de Lpm-3D, e os argumentos apresentados levaram a conclusão de que Lpm-3D deveria ser 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (fisiona) (VIII) [lit. (17)  $199 - 201^{\circ}\text{C}$  e  $203 - 204^{\circ}\text{C}$ ].

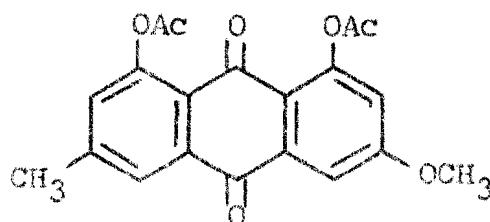


VIII

Comparação com uma amostra autêntica de 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona, gentilmente cedida pelo Prof. D. de Barros Corrêa, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, confirmou a identificação.

Tabela 3

Dados espectrais de RMP para protons aromáticos  
de antraquinonas




---

Deslocamento químico  
de protons aromáticos  
em Lpm-3D-Ac (9, pág. Desdobramento J(Hz)  
49, 16) ( $\tau$ ,  $\text{CDCl}_3$ )

---

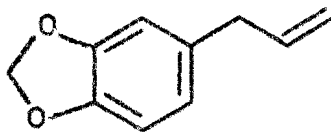
	Obs.	Calc.		
H-2	3,10	3,03	d	2,5
H-4	2,33	2,43	d	2,5
H-5	2,00	2,13	d	2,5
H-7	2,80	2,73	d	2,5

---



## Lpm-4D

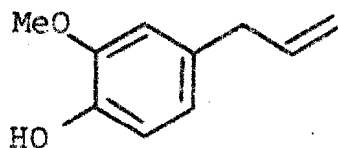
Comparação direta envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e espectrometria no infra-vermelho de Lpm-4D com uma amostra autêntica de safrol (IX) permitiu a sua identificação.



IX

## Lpm-5D

Comparação direta envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e espectrometria no infra-vermelho de Lpm-5D com uma amostra autêntica de eugenol (X) permitiu a sua identificação.



X

## COMENTÁRIOS

O estudo químico da madeira de Licaria puchury-major (extratos benzênico e etanólico) foi conduzido por Maia (3, pág. 22-54). Foram isoladas seis substâncias: aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, sitosterol, 3,4-metilenodioxialilbenzeno (safrol) e 4-hidroxi-3-metoxialilbenzeno (eugenol).

O presente estudo químico do extrato benzênico da casca resultou no isolamento de cinco substâncias: 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona), sitosterol + stigmasterol, 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (fisciona), 3,4-metilenodioxialilbenzeno (safrol), e 4-hidroxi-3-metoxialilbenzeno (eugenol).

Observamos que da casca, aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído não foram isolados por cromatografia em coluna. Sua presença, no entanto, pode ser averiguada por

cromatografia em camada delgada. Conclui-se que existem no extrato em quantidades relativamente muito menores que 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona e 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona. A presença desta xantona, mais precisamente liquexantona, alertou-nos de que o extrato benzênico da casca poderia ter sido obtido de material impregnado de líquens. Esta dúvida é válida porque liquexantona (II) fora isolada por Asahina e Nogami (12) do líquen Parmelia formosana Zahlbr. encontrado em Formosa e na região central do Japão. Aghoramurthy e Seshadri (11) também isolaram liquexantona de Parmelia sp. encontrada em Maruda malai Hills, sul da Índia. Rodd (10a) cita que a espécie Parmelia quercina Wainio também produz liquexantona. Do líquen Lecanora reuteri Schaer. Santesson (18) isolou 1,3,6-trihidroxi-8-metilxantona (norliquexantona).

Por outro lado, fisciona (VIII), também denominada monometileter de emodina ocorre em várias espécies de líquens dos gêneros Xanthoria e Placodium (10b). Raistrick, Robinson e Todd (19) isolaram fisciona de fungo pertencente ao grupo de Aspergillus glaucus enquanto Perkin e Hummel isolaram-na do fungo Ventilago madraspatana Gärtn. que ocorre com frequência no sul da Índia e no Ceilão (17). Estas observações são importantes, porque indicam que é o fungo e não a alga do líquen, o responsável pela síntese desta substância (17, 19).

Havia assim suspeita que a casca de Licaria pu-chury-major por nós trabalhada tivesse sido infestada por líquen. Para esclarecer este ponto solicitamos mais material. Este foi colhido na mesma região, estrada Manaus-

Itacoatiara, Amazonas, e foi-nos enviado pelo Dr. J.G. Soares Maia. De fato a casca de Licaria puchury-major veio impregnada por líquen (20). Amostra deste material foi enviada pelo Dr. Ghilleen T. France, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, ao Dr. Mason E. Hale, Diretor do Departamento de Botânica no Museu Nacional de História Natural do Instituto Smithsonian, Washington, D.C. USA, que gentilmente identificou o líquen como pertencendo a família Graphidaceae espécie Graphina confluens Fée. (4).

O centro de distribuição de Graphina confluens Fée, se estende desde o México, Costa Rica e Índias Ocidentais até o Brasil e África. Parece não haver correlação entre anatomia e distribuição (5).

Wirth e Hale (5), examinando espécimens identificados como Graphina confluens Fée, constataram, empregando a técnica de cromatografia em camada delgada, a presença dos compostos abaixo relacionados (os números em parenteses indicam o número de espécimens trabalhados):

Ácido stictico: Filipinas (1).

Ácido stictico, liquexantona e uma substância gordurosa: Costa Rica (1), México (3), Cuba (3), Jamaica (1), Porto Rico (2), e Brasil (2).

Ácido stictico e uma substância não identificada: Porto Rico (2).

Liquexantona: Cuba (1) e Brasil (3).

Liquexantona, zeorina, atranorina: Brasil (1).

Ácido norstictico: Cuba (1) e Brasil (1).

Para comprovar a suspeita original de que tanto liquexantona como fisciona fossem constituintes apenas do líquen separamos inicialmente o líquen da casca de Licaria puchury-major por raspagem e depois a casca da madeira. Todos estes materiais foram extraídos separadamente com benzeno em banho-maria. Os três extratos foram detalhadamente comparados por cromatografia em camada delgada de sílica, com amostras autênticas de aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, sitosterol, 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona, 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilanttraquinona, 3,4-metilenodioxialilbenzeno e 4-hidroxi-3-metoxialilbenzeno (Figuras 16, 17, 18 e 19). A análise destas cromatoplas nos forneceram subsídios para esclarecer algumas dúvidas surgidas no estudo químico do extrato benzênico da casca de Licaria puchury-major.

- 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona) e 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilanttraquinona (fisciona) apareceram apenas no extrato benzênico de líquen.
- Todas as substâncias isoladas dos extratos benzênico e etanólico da madeira de Licaria puchury-major, (3) estiveram presentes nos extratos benzênicos da madeira e da casca.
- Comprovada por cromatografia em camada delgada a origem líquênica de liquexantona e da fisciona por nós isoladas por cromatografia em coluna, vale a pena assinalar que o último destes pigmentos não ha-

via sido detectado por Wirth e Hale (5) em seus estudos com Graphiná confluens Fée.

A casca de Licaria puchury-major é, de acordo com Maia (3, pág. 23), utilizada como carminativa e estomáquica. Valeria a pena investigar se esta ação não seria devida aos constituintes do líquen que a infesta?

## PARTE EXPERIMENTAL

Notas: pág. 24

### ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DE LICARIA

PUCHURY-MAJOR (Mart.) Kosterm.

O extrato benzênico da casca da madeira (40 g) foi dissolvido em clorofórmio. Adicionou-se sílica gel (40 g) à solução com posterior evaporação do solvente. O material adsorvido sobre sílica foi cromatografado em coluna contendo 750 g de sílica gel. Foram coletadas 170 frações de 250 ml cada uma nas seguintes proporções:



<u>Eluente</u>		<u>Frações</u>
Benzeno		1-80
Benzeno + clorofórmio	( 8:2)	81-90
Benzeno + clorofórmio	( 6:4)	91-98
Clorofórmio		99-109
Benzeno + etanol	(99:1)	110-125
Benzeno + etanol	(98:2)	126-136
Benzeno + etanol	(96:4)	137-146
Benzeno + etanol	(94:6)	147-156
Benzeno + etanol	(92:8)	158-170

A análise comparativa dessas frações por cromatografia em camada delgada de sílica, permitiu reuni-las em cinco grupos, dos quais foram isolados cinco substâncias (Esquema I).

Frações 1-5 - Material que se apresentou indefinidamente no estado líquido, com coloração ligeiramente amarelada, acentuado odor, pouco viscosa, uma mancha em placa de camada delgada de sílica, evidenciando sua pureza e num volume aproximadamente de 3 ml. Recebeu a sigla Lpm-4D.

Frações 6-7 - Material que se apresentou sob o estado líquido, coloração levemente amarelada e acentuado odor. Decorridos alguns dias observou-se deposição de cristais de coloração amarela

la. Adição de n-hexano com posterior filtração nos permitiu separar a parte cristalina. Recristalização em benzeno + eter de petróleo forneceu 85 mg de uma substância amarela denominada Lpm-1D. Análise do óleo por cromatoplaça de sílica e espectrometria no infra-vermelho levou-nos a concluir que se tratava de Lpm-4D (3 ml).

Frações 8-12 - Material que se apresentou sob o estado líquido, coloração amarela e acentuado odor. Decorridos alguns dias verificou-se deposição de cristais de coloração alaranjada. Adição de n-hexano com posterior filtração nos permitiu separar a parte cristalina. Recristalização em benzeno + eter de petróleo forneceu 70 mg de uma substância denominada Lpm-3D. A parte oleosa apresentou apenas uma mancha predominante em placa de camada delgada de sílica, num volume aproximado de 7 ml. Recebeu a sigla Lpm-5D.

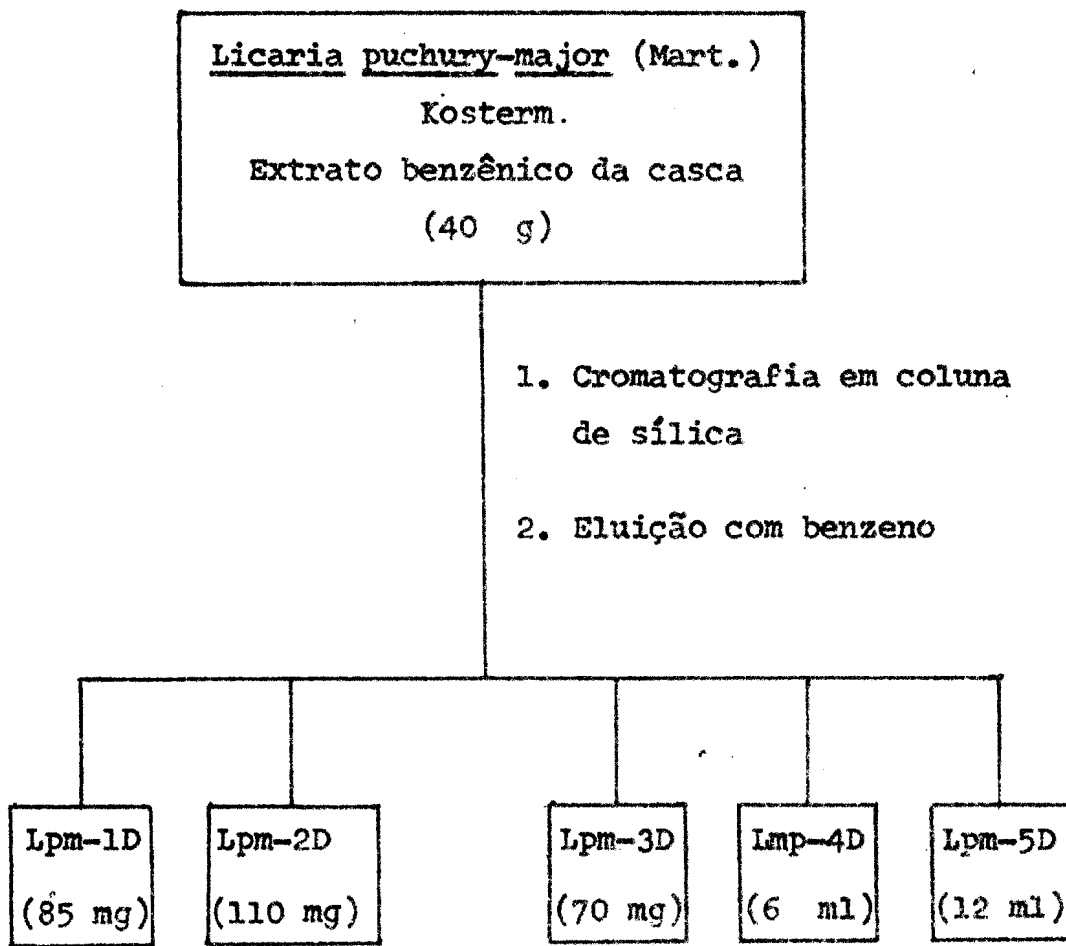
Frações 13-15 - Material que se apresentou indefinidamente no estado líquido. Análise por cromatoplaça de sílica e espectrometria no infra-vermelho levou-nos a concluir que se tratava de Lpm-5D (5 ml).

Frações 59-68- Material que se apresentou sob forma de cristais incolores. Recristalização em eter de

petróleo forneceu 110 mg da substância deno  
minada Lpm-2D.

As demais frações deste extrato não conduzi  
ram a nenhuma substância pura.

## Esquema I



## 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona)

(Lpm-1D)

Cristais amarelos em forma de agulha; p.f. 187 - 198°C (rec. benzeno + eter de petróleo), [lit. (10a, 11) 189 - 190°C, (12) 187°C];  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (nm) 241, 253 (infl.), 269 (infl.), 307, 347 (infl.) ( $\epsilon$  resp. 23150, 16300, 7700, 14300, 4600);  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): 270, 304, 365 ( $\epsilon$  resp. 16000, 7700, 5150);  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$  (nm): 241, 254 (infl.), 268 (infl.), 307, 347 (infl.) ( $\epsilon$  resp. 22800, 16000, 7450, 13750, 4000);  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaOAc}}$  (nm): 241, 254 (infl.), 268 (infl.), 307, 348 (infl.) ( $\epsilon$  resp. 22900, 17750, 7150, 13750, 4000);  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3}$  (nm): 241, 254 (infl.), 269 (infl.), 307, 348 (infl.) ( $\epsilon$  resp. 22300, 15450, 6850, 13750, 4300);  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{AlCl}_3}$  (nm): 224, 232, 260 (infl.), 272, 331, 389 ( $\epsilon$  resp. 21150, 21150, 18600, 18900, 22000, 7450);  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020, 2980, 2940, 2860, 1640, 1607, 1570, 1512, 1498, 1456, 1442, 1430, 1380, 1320, 1286, 1215, 1173, 1152, 973, 908, 882, 852, 832, 770; RMP ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ): 7,13 (s) 3 H ( $\text{CH}_3$ ), 6,14 (s) 3 H ( $\text{OCH}_3$ ), 6,10 (s) 3 H ( $\text{OCH}_3$ ), 3,67 (s) 2 H (H-2, H-4), 3,33 (s) 2 H (H-5, H-7), -3,43 (s) 1 H ( $\text{OH}$ ); EM:  $\text{M}^+$  286 (100%); m/e (%) 258 (81), 244 (31), 229 (13), 214 (10), 143 (13), 129 (28), 122 (6).

Acetilação da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona  
(liquexantona)

(Lpx-1D)

A amostra (21 mg) foi tratada com uma mistura de anidrido acético (2,0 ml) e piridina (2,0 ml) mantida sob refluxo por 60 minutos em banho-maria e deixada em repouso por 48 horas à temperatura ambiente. A seguir juntou-se gelo picado e extraiu-se com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 5% até eliminar toda piridina, depois com água destilada e seca com sulfato de sódio anidro. A destilação do clorofórmio sob vácuo forneceu o acetato. Cristalização com metanol forneceu 23,3 mg de cristais brancos com ponto de fusão 195 - 197°C; [lit. (10a, 11) 195 - 196°C (12) 192°C];  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (nm): 243, 271, 299 ( $\epsilon$  resp. 38600, 10300, 9900);  $\gamma_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>) inter al. 3020, 2930, 2855, 1760, 1630, 1615, 1565, 1490, 1460, 1445, 1418, 1363, 1300, 1280, 1220, 1195, 1165, 950, 908, 830, 775; RMP (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 7,50 (s) 3 H (OCOCH<sub>3</sub>), 7,17 (s) 3 H (CH<sub>3</sub>), 6,10 (s) 6 H (2 OCH<sub>3</sub>), 3,47 (d, J 2 Hz) 1 H (H-4), 3,34 (s) 2 H (H-5, H-7), 3,27 (d, J 2 Hz) 1 H (H-2).

## Sitosterol e stigmasterol

(Lpm-2D)

Cristais incolores; ponto de fusão 138 - 140°C (rec. eter petróleo);  $\gamma_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): inter al. 3430, 2960, 2940, 2850, 1460, 1380, 1065, 965, 805.

## 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (fisciona)

(Lpm-3D)

Cristais alaranjados; p.f. 205 - 207°C (rec. benzeno + eter de petróleo), [lit. (17) 199 - 201°C e 203 - 204°C];  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 223, 253, 265, 288, 305 (infl.), 436 ( $\epsilon$  resp. 30650, 16200, 16200, 15350, 9350, 9650);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): 238, 257, 283 (infl.), 307, 508 ( $\epsilon$  resp. 34650, 17050, 11100, 12800, 8500);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$  (nm): 224, 253, 264, 286, 304 (infl.), 436 ( $\epsilon$  resp. 31500, 17600, 17600, 16200, 10500, 9950);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AlCl}_3}$  (nm): 224, 260, 277 (infl.), 303, 488, 518 (infl.) ( $\epsilon$  resp. 23000, 18450, 13050, 10500, 9100, 8800);  $\gamma_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2985, 2940, 2850, 1670, 1625, 1615, 1555, 1480, 1390, 1370, 1325, 1300, 1280, 1260, 1235, 1205, 1170, 1110, 1043, 987, 935, 910, 880, 857, 765, 720.

Acetilação da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metil-  
antraquinona

(Lpm-3D)

A amostra (28 mg) foi tratada com uma mistura de anidrido acético (1,0 ml) e piridina (1,0 ml), aquecida durante 3 minutos em banho-maria e deixada em repouso por 48 horas à temperatura ambiente. A seguir juntou-se gelo picado e extraiu-se com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 5% até eliminar toda piridina, depois com água destilada e seca com sulfato de sódio anidro. A destilação do clorofórmio forneceu o di-acetato. Cristalização com metanol forneceu 28 mg de cristais amarelos com ponto de fusão 184 - 186°C, [lit.(17) 185 - 187°C];  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 241 (infl.), 249 (infl.), 270, 352 (ε resp. 16750, 19600, 37500, 4850);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2980, 2945, 2850, 1770, 1680, 1665, 1610, 1480, 1465, 1440, 1380, 1345, 1330, 1270, 1200, 1160, 1130, 1095, 1040, 990, 920, 907, 890, 831, 788, 720; RMP (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7,57 (s) 6 H (2 OCOCH<sub>3</sub>), 7,50 (s) 3 H (CH<sub>3</sub>), 6,05 (s) 3 H (OCH<sub>3</sub>), 3,10 (d, J 2,5 Hz) 1 H (H-2), 2,80 (d com acoplamento secundário, J 2,5 Hz) 1 H (H-7), 2,33 (d, J 2,5 Hz) 1 H (H-4), 2,00 (d com acoplamento secundário, J 2,5 Hz) 1 H (H-5).



## 3,4-Metilenodioxialilbenzeno (safrol)

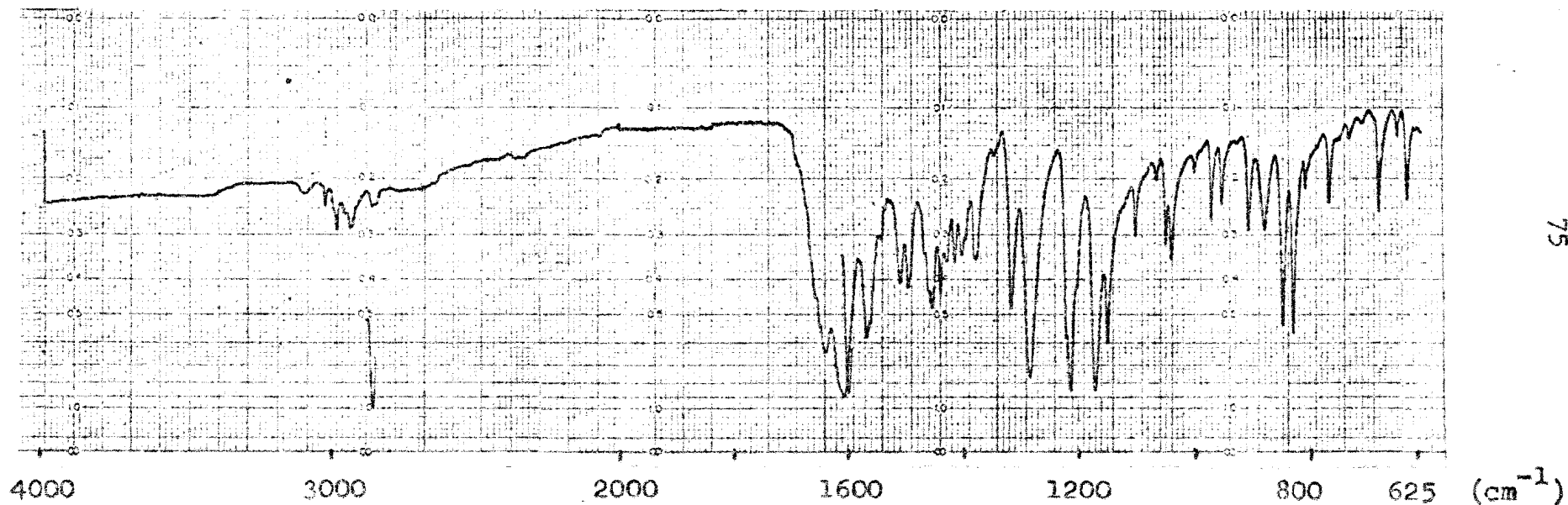
(Lpm-4D)

Óleo ligeiramente amarelado, acentuado odor, pouco viscoso;  $\gamma$  filme max (cm<sup>-1</sup>): 3040, 2970, 2850, 2780, 1640, 1610, 1490, 1445, 1360, 1285, 1248, 1188, 1125, 1100, 1045, 995, 942, 918, 862, 813, 780, 730, 720.

## 4-Hidroxi-3-metoxialilbenzeno (eugenol)

(Lpm-5D)

Óleo de coloração amarela, acentuado odor, pouco viscoso;  $\gamma$  filme max (cm<sup>-1</sup>): 3470, 3010, 2960, 2850, 1635, 1605, 1510, 1503, 1463, 1450, 1430, 1365, 1268, 1232, 1206, 1180, 1150, 1122, 1035, 995, 950, 915, 853, 820, 800, 750, 713.

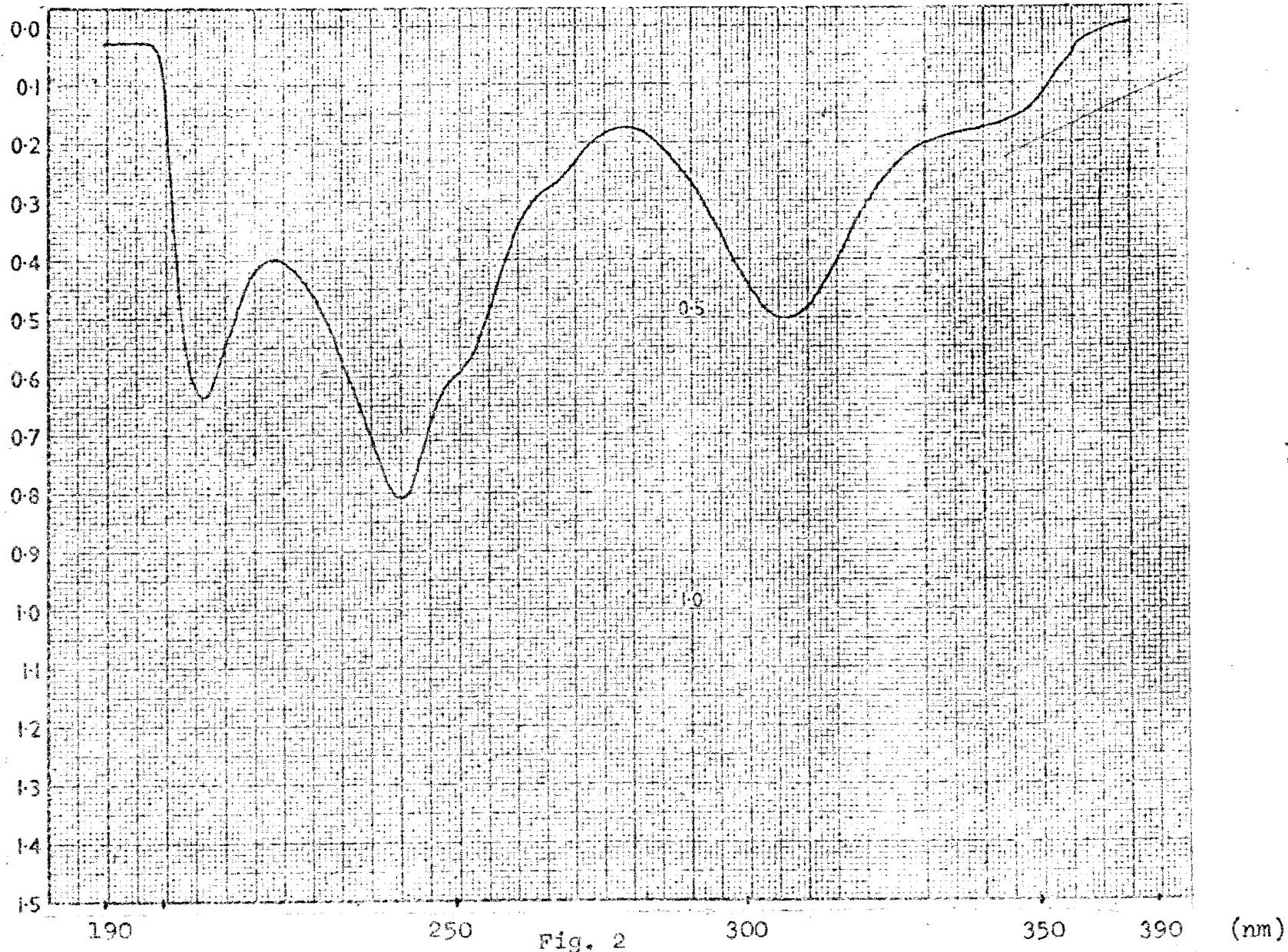


75

Fig. 1

Espectro no infra-vermelho da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona  
(Lpm-1D), KBr

ABSORVÂNCIA



Espectro no ultra-violeta da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (Lpm-1D)  
1 mg/100 ml: EtOH

ABSORVÂNCIA

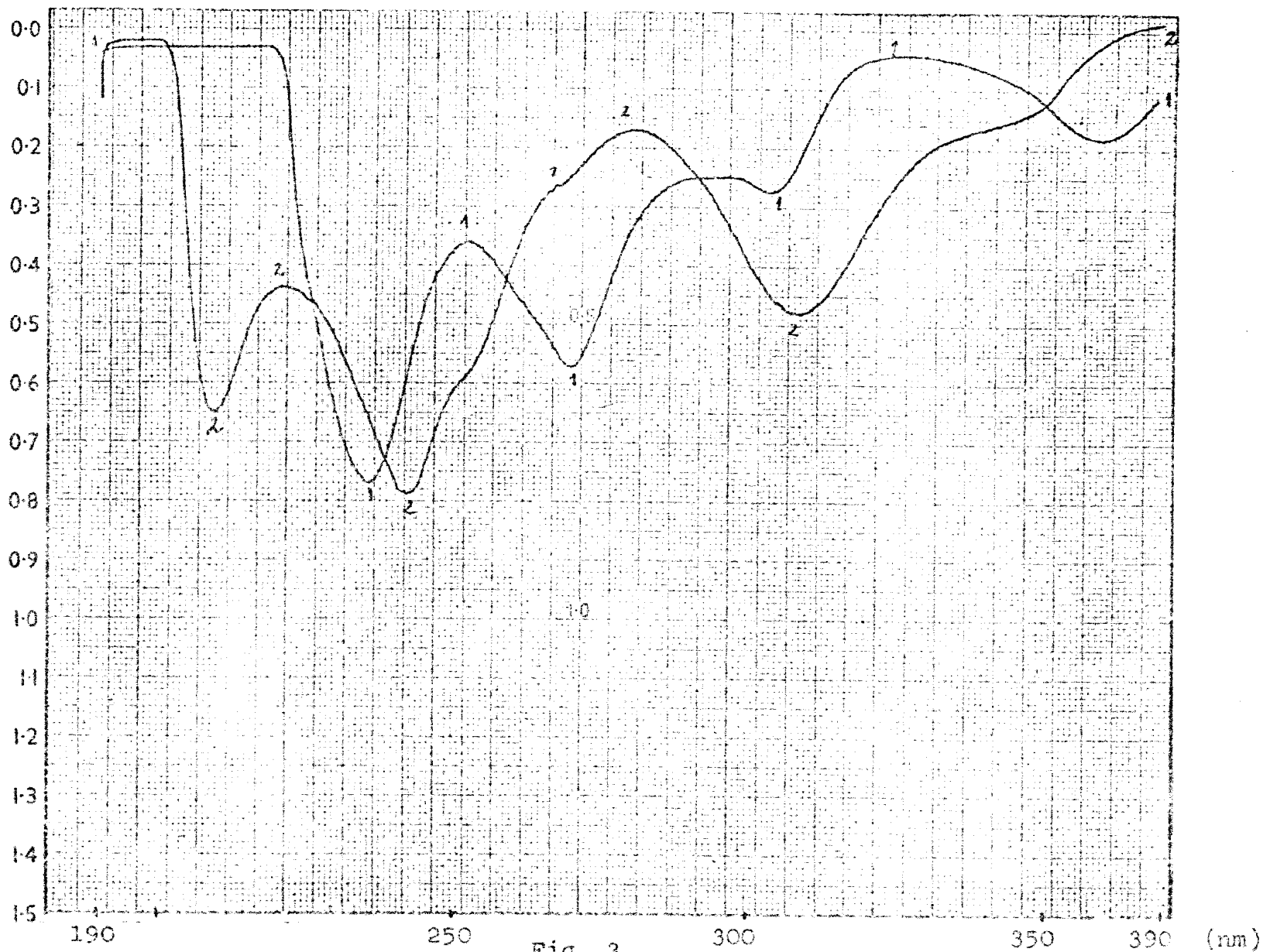


Fig. 3  
Espectro no ultra-violeta da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-3-metilxantona (Lpm-1D)  
1 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOH; 2. EtOH + NaOH + HCl

ABSORVÂNCIA

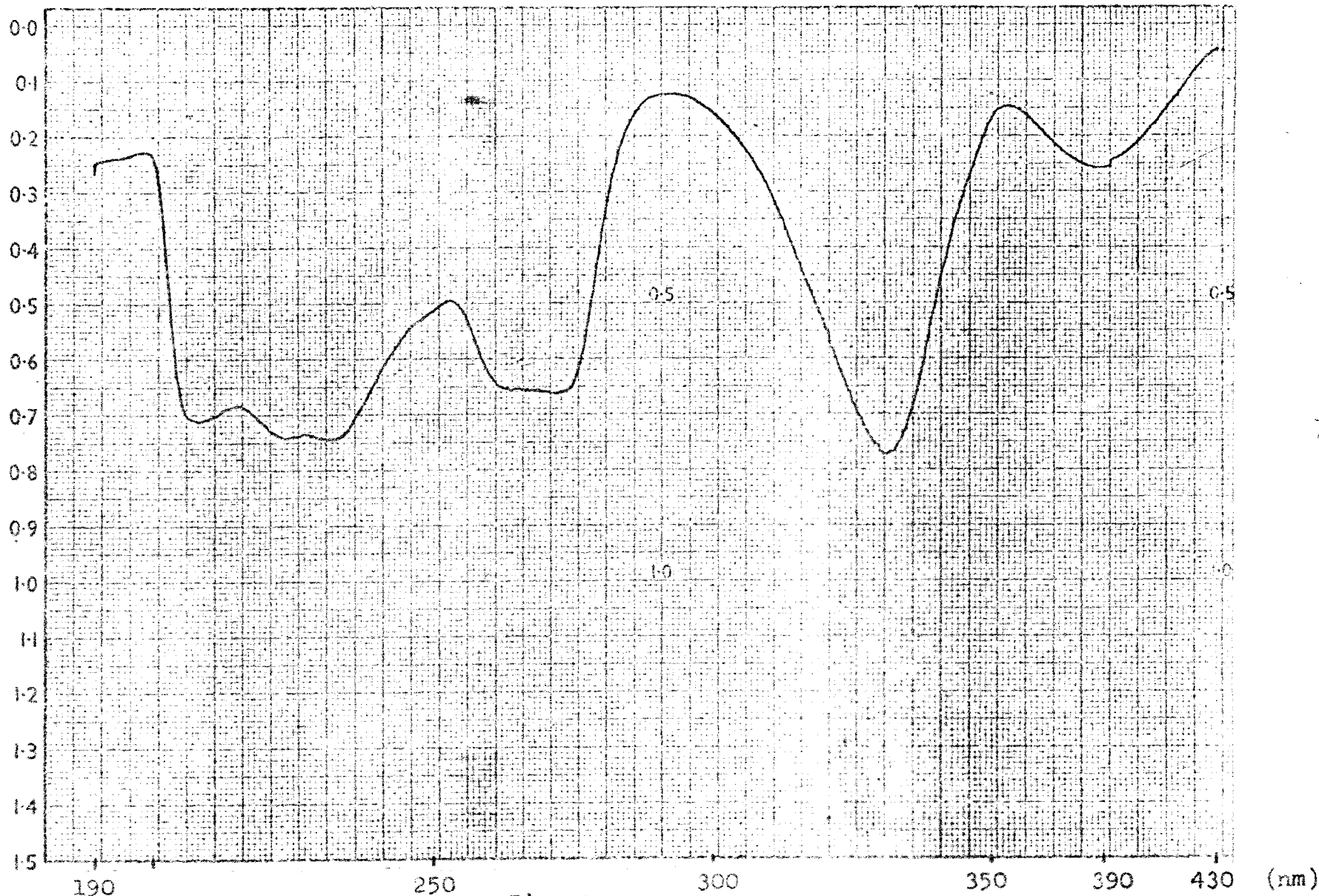


Fig. 4

Espectro no ultra-violeta da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (Lpm-1D)

1 mg/100 ml: EtOH + AlCl<sub>3</sub>

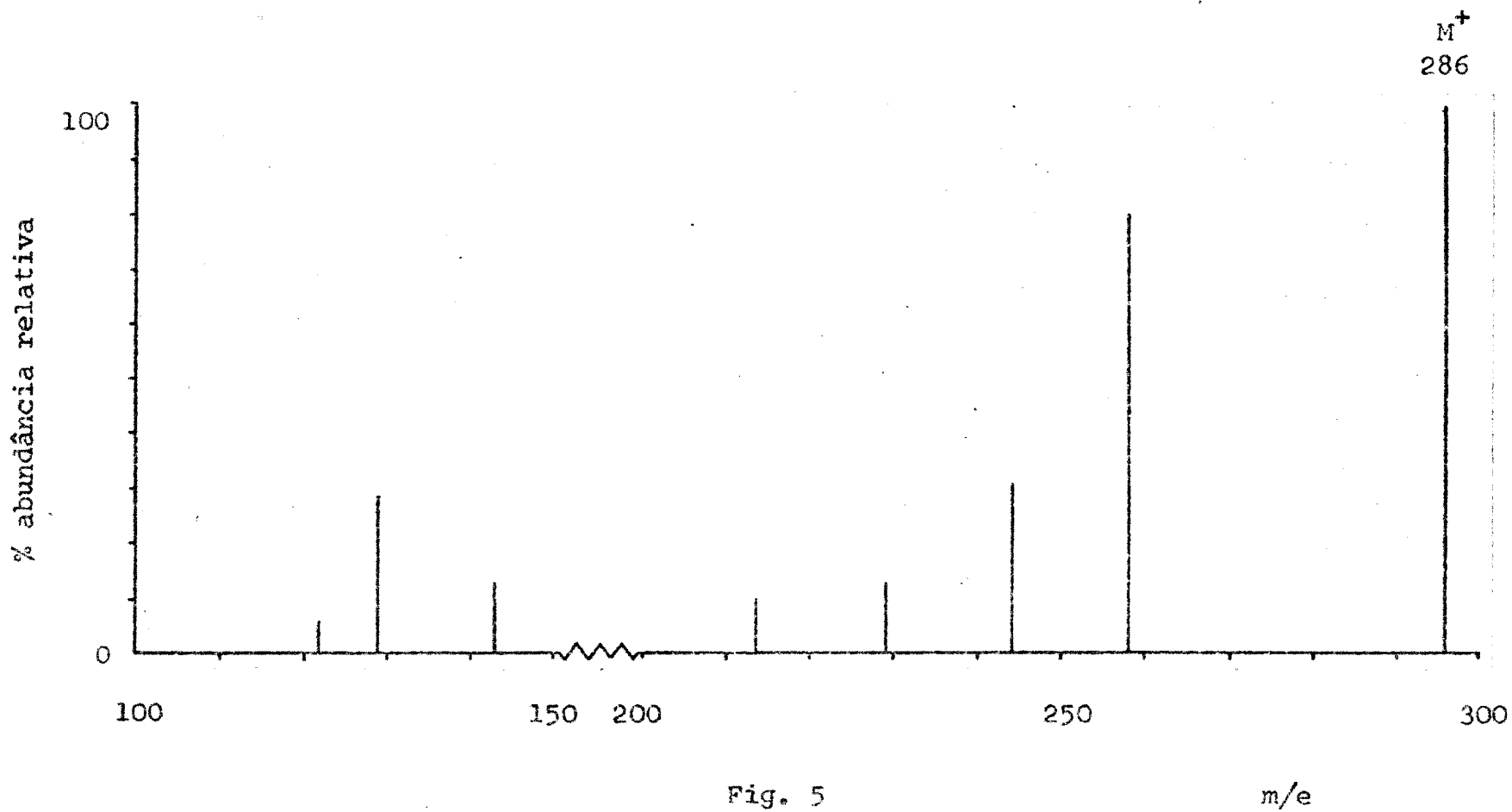
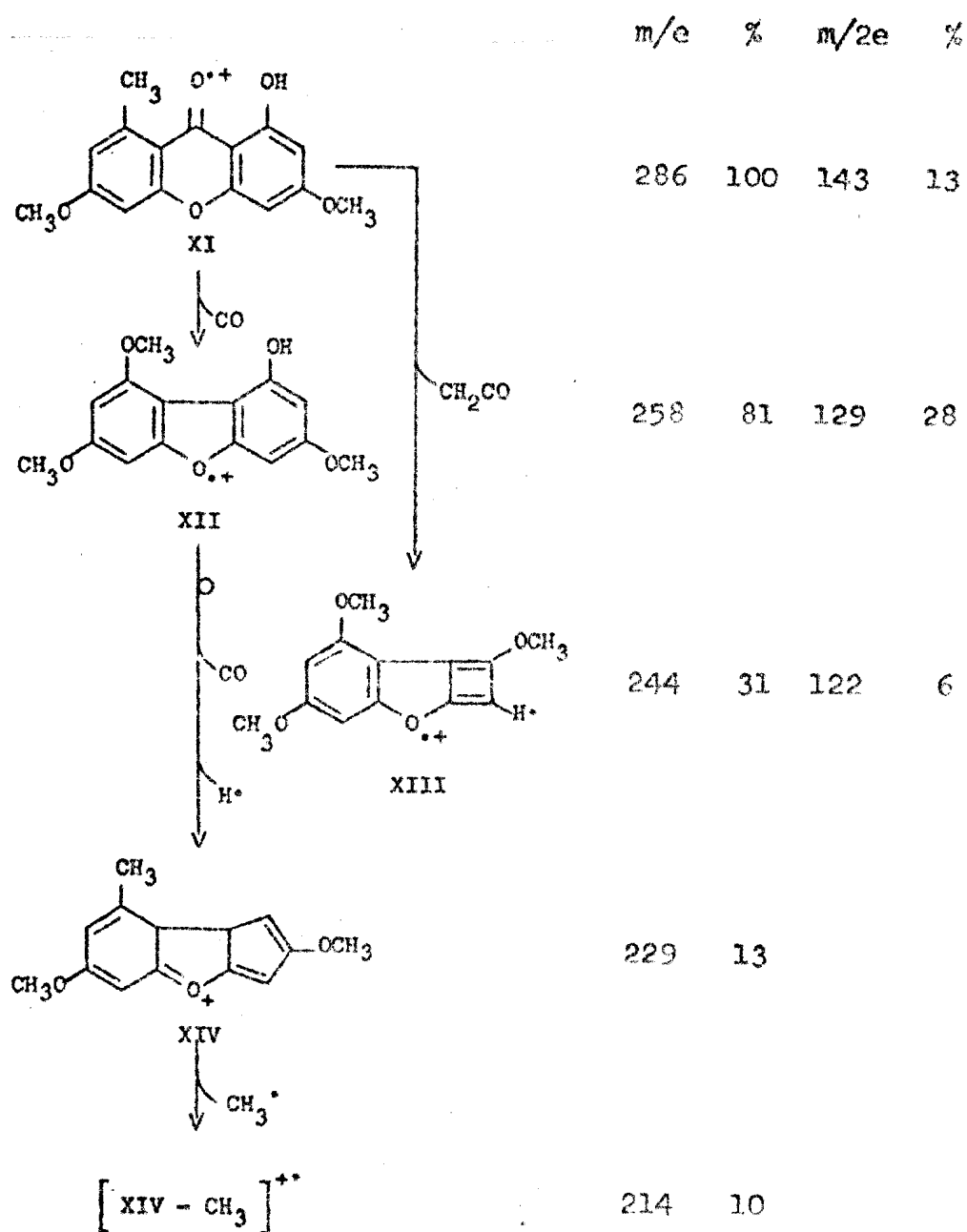


Fig. 5

Espectro de massa da 1-hidroxi-3,6'-dimetoxi-8-metilxantona (Lpm-1D)

## Quadro 1

Caminhos principais de fragmentação da Lpm-1D  
no espectrômetro de massa



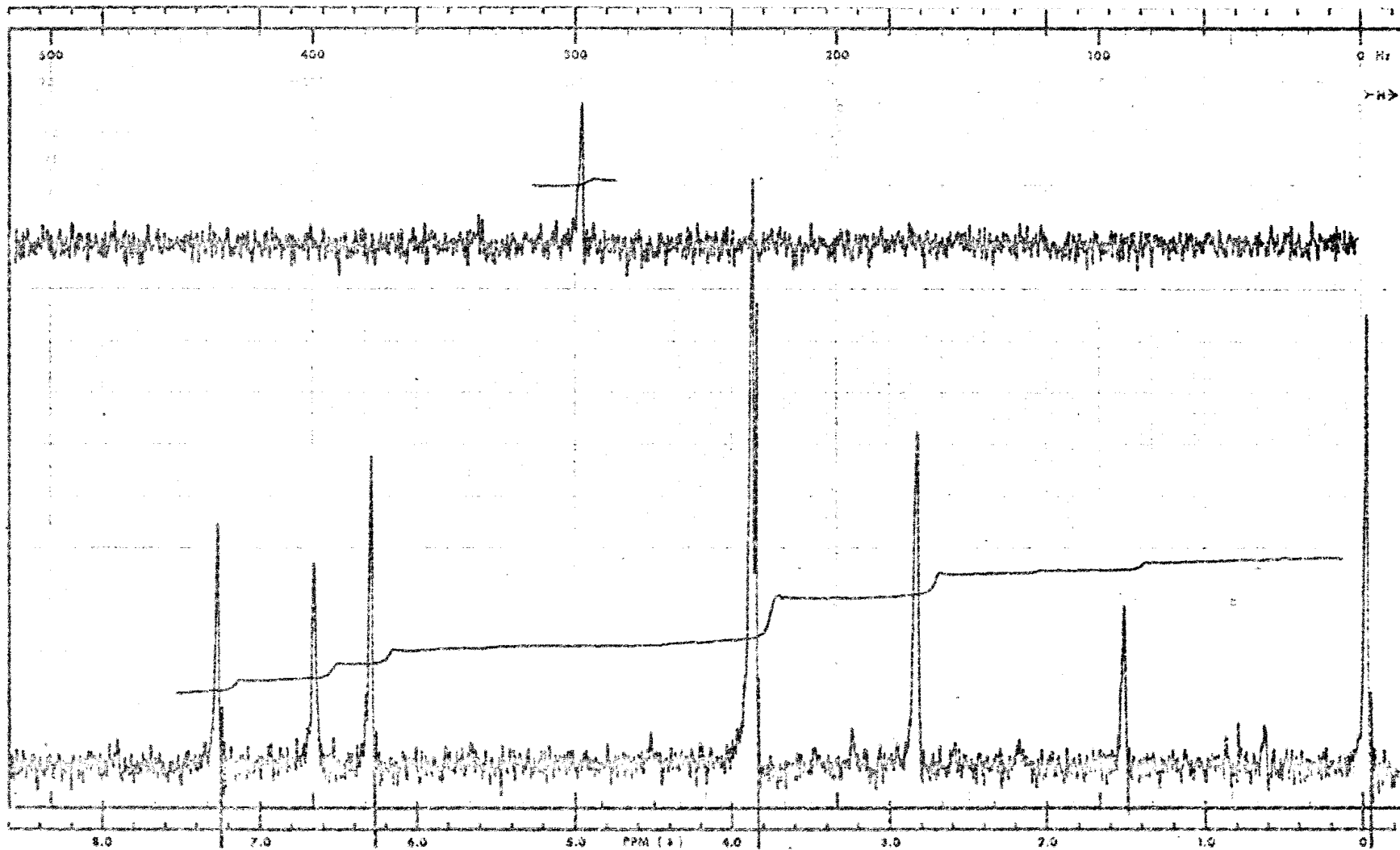


Fig. 6

Espectro de RMP da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (Lpm-1D),  $\text{CDCl}_3$  a 60 MHz-  
largura da varredura 500 Hz



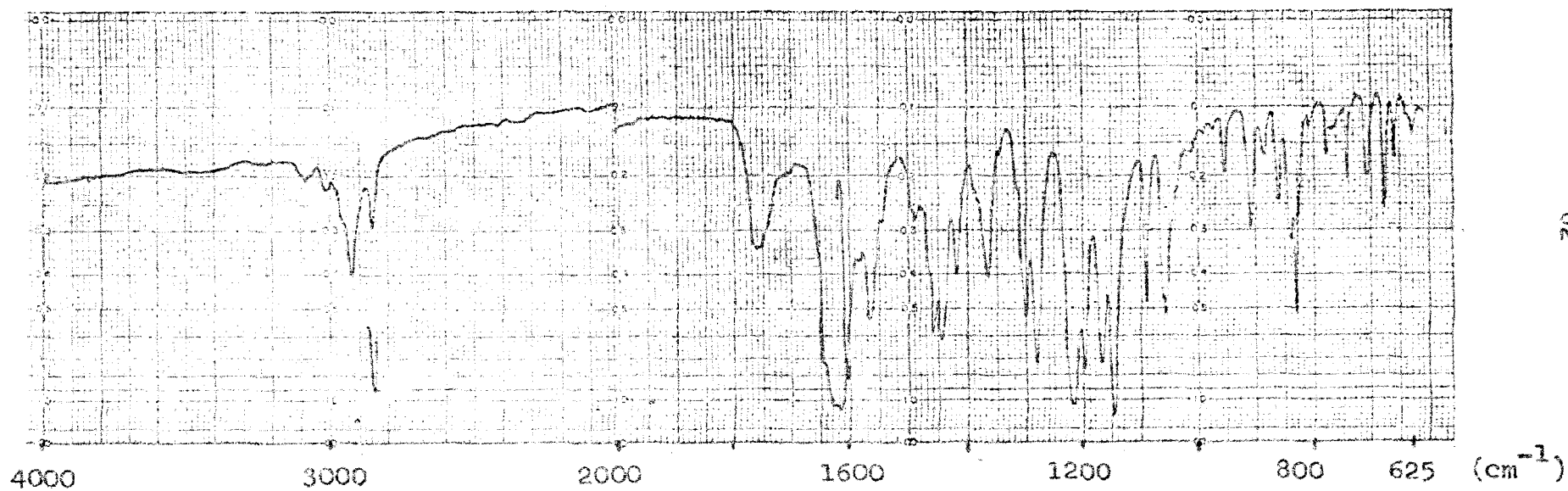


Fig. 7

Espectro no infra-vermelho do derivado acetilado da 1-hidroxi-3,6-dime-  
toxi-8-metilxantona (1pm-1D-Ac), KBr

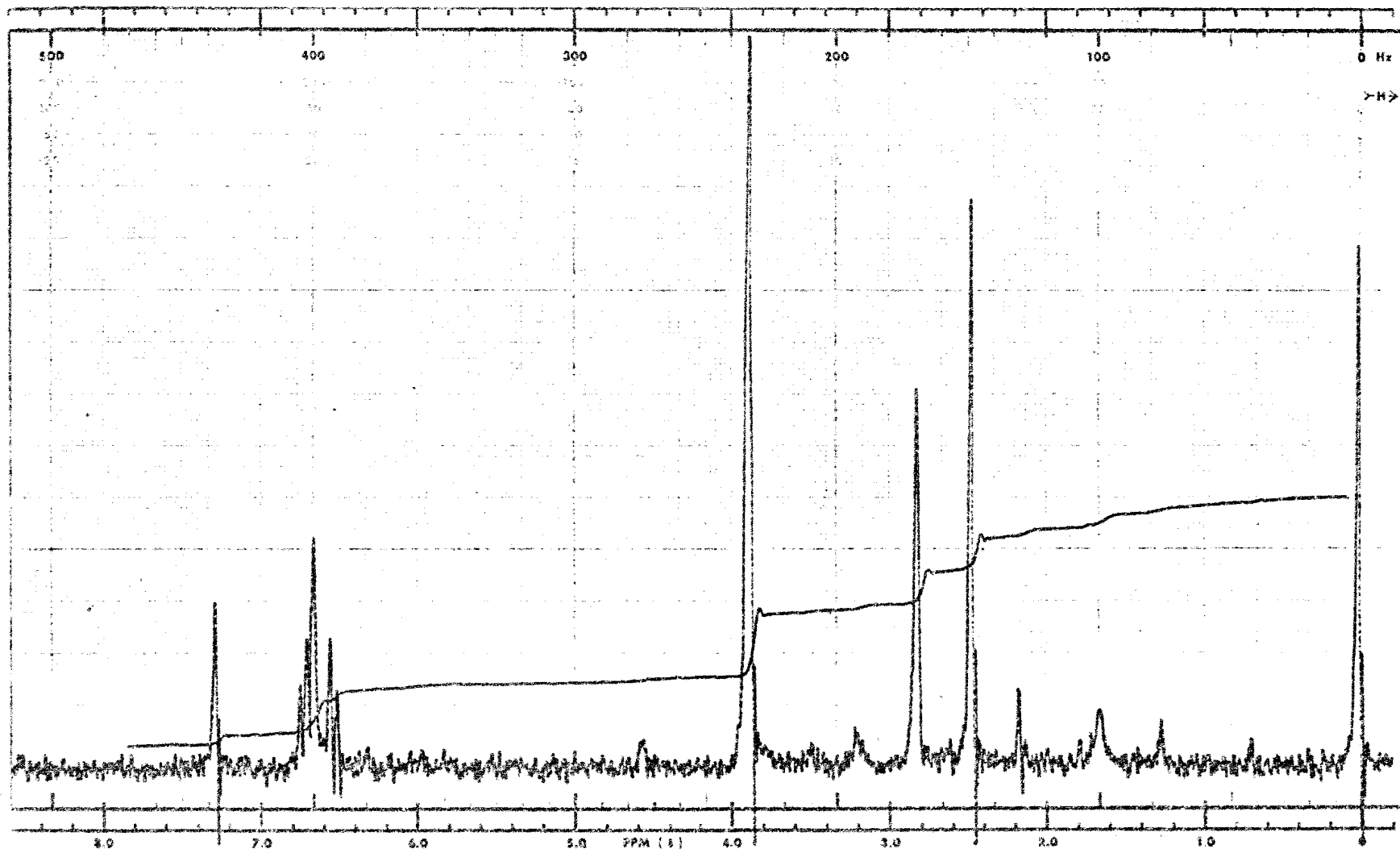


Fig. 8

Espectro de RMP de derivado acetilado da 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (Lpm-1D-Ac).

$\text{CDCl}_3$  a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

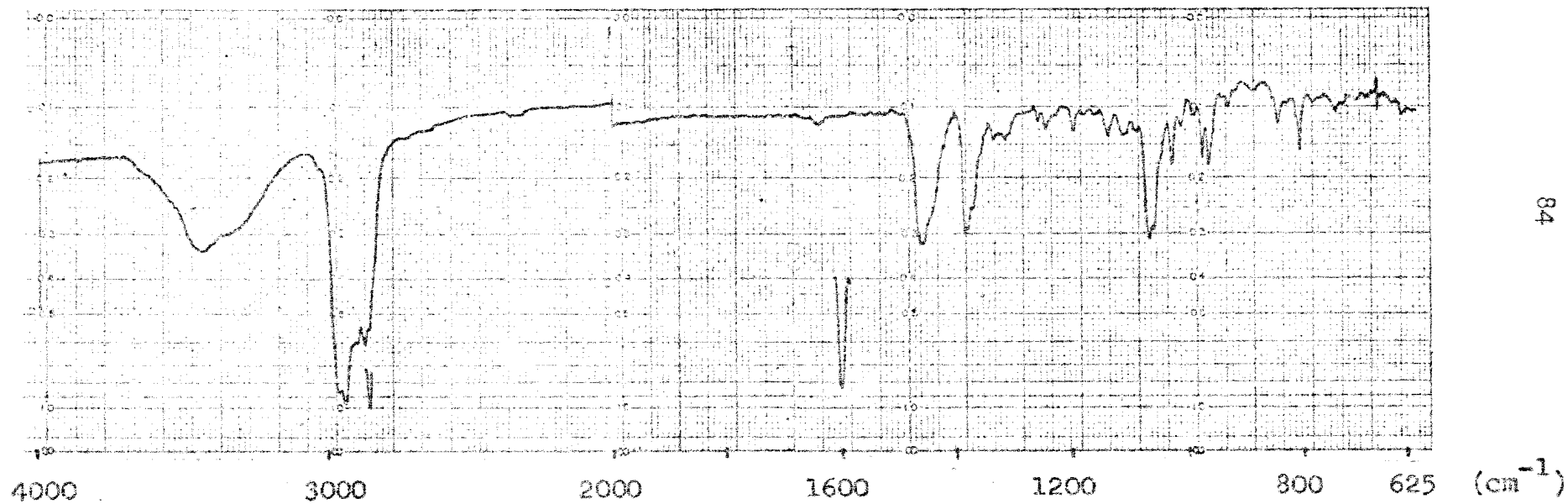


Fig. 9

Espectro no infra-vermelho da mistura sitosterol e stigmasterol (Lpm-2D), KBr

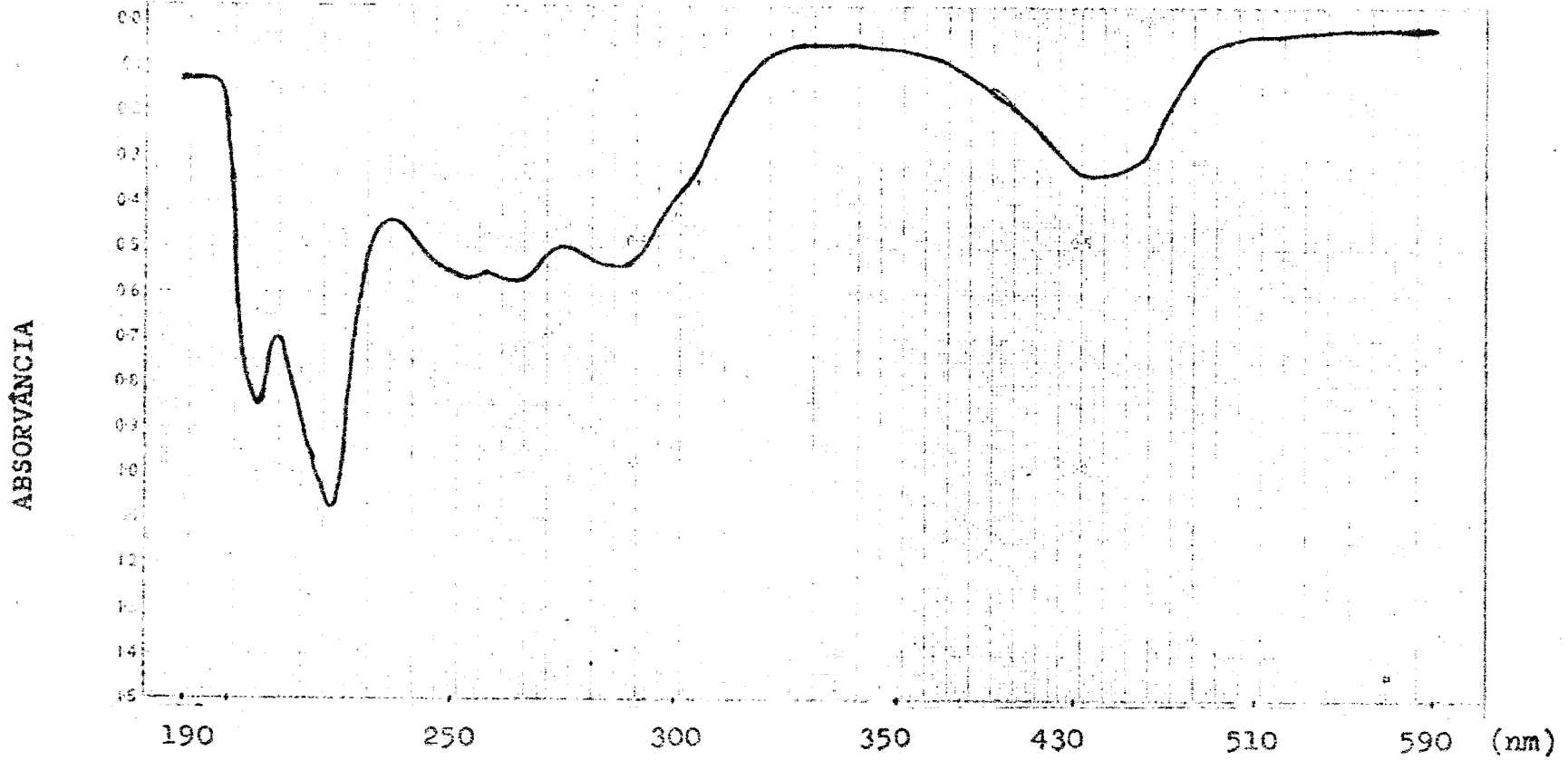


Fig. 10

Espectro no ultra-violeta da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (Lpm-3D)  
1 mg/100 ml: EtOH

ABSORVÂNCIA

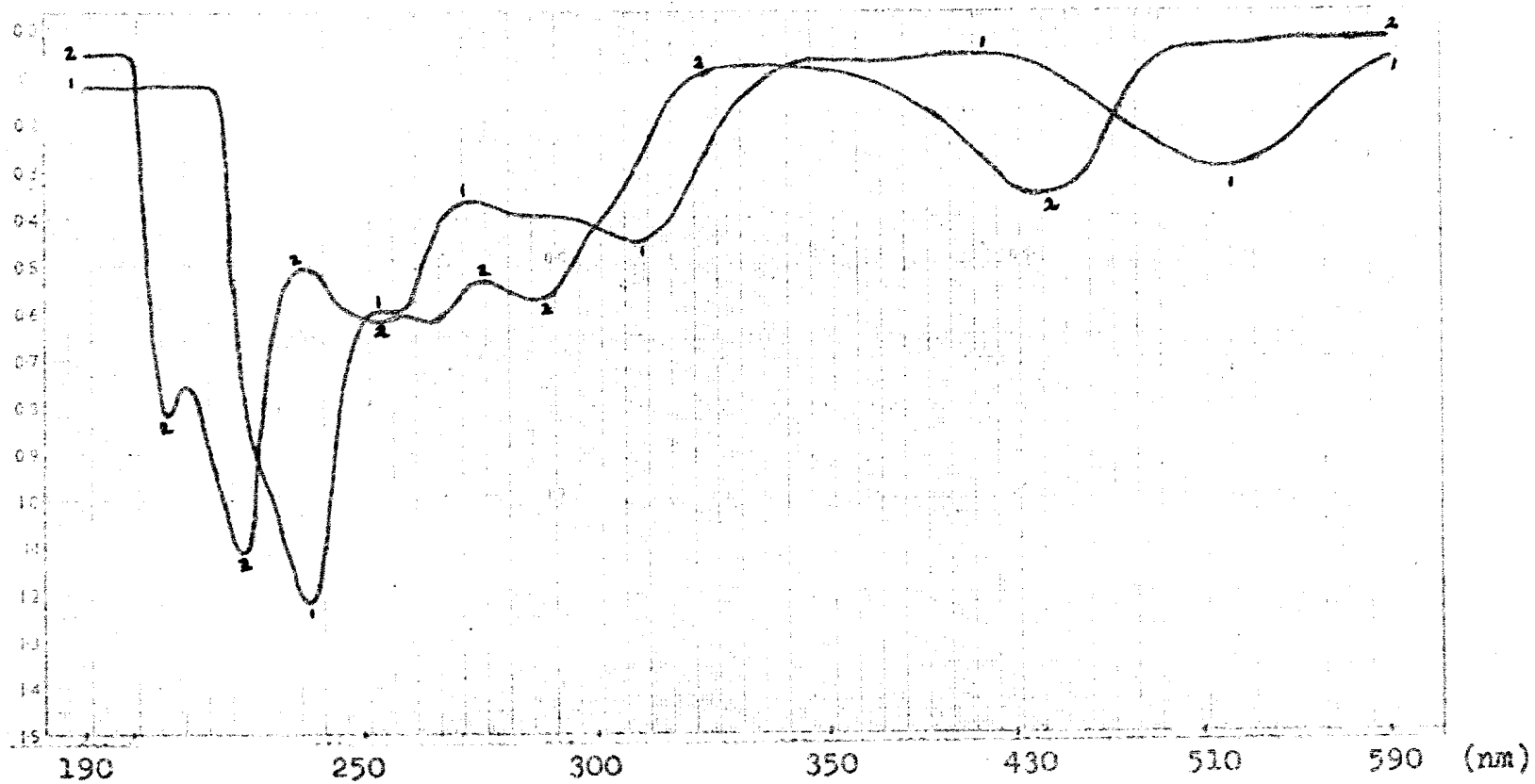


Fig. 11

Espectro no ultra-violeta da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilanttraquinona (Lpm-3D)

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

ABSORVÂNCIA

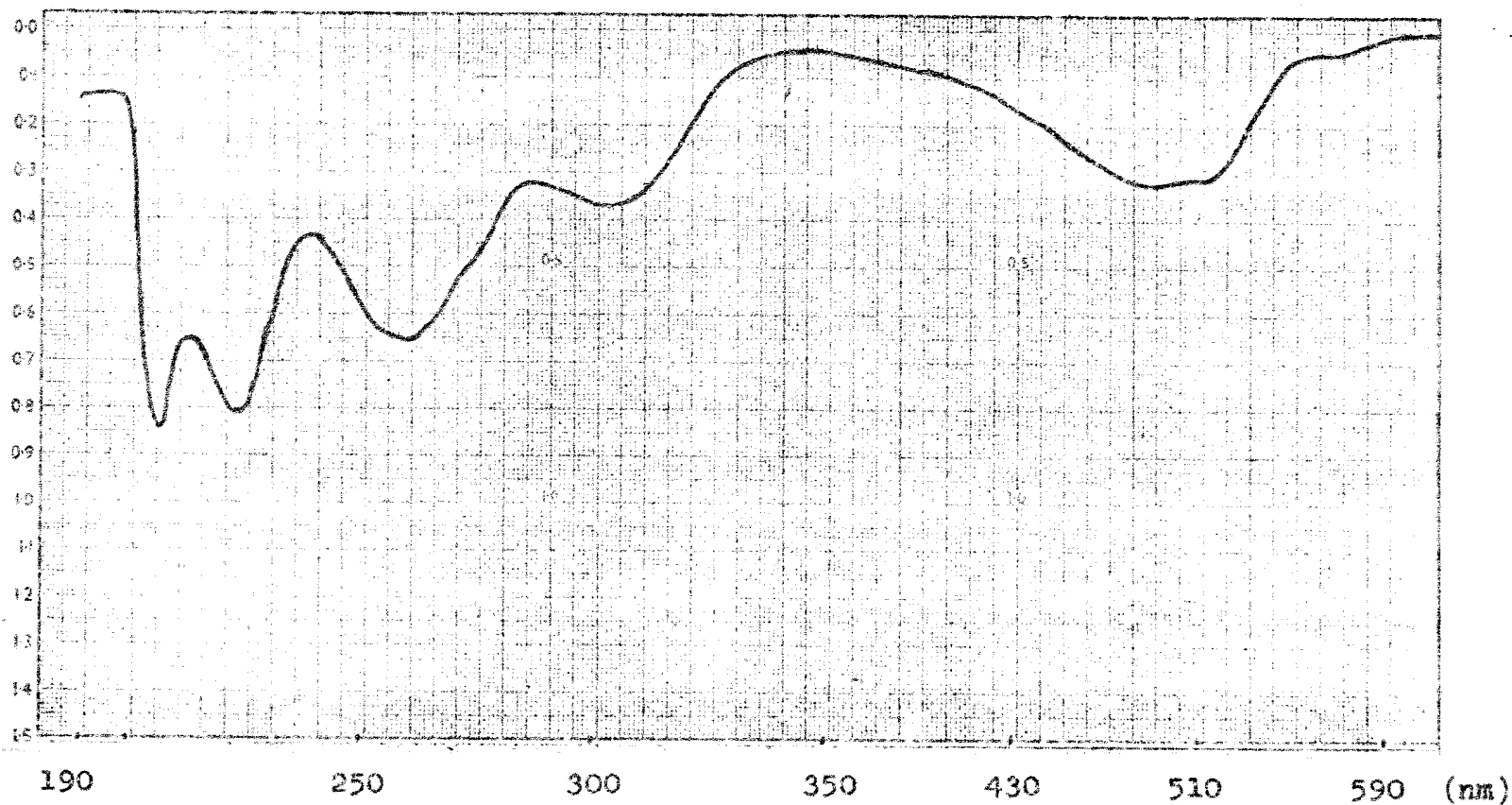


Fig. 12

Espectro no ultra-violeta da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (Lpm-3D)

1 mg/100 ml: EtOH + AlCl<sub>3</sub>

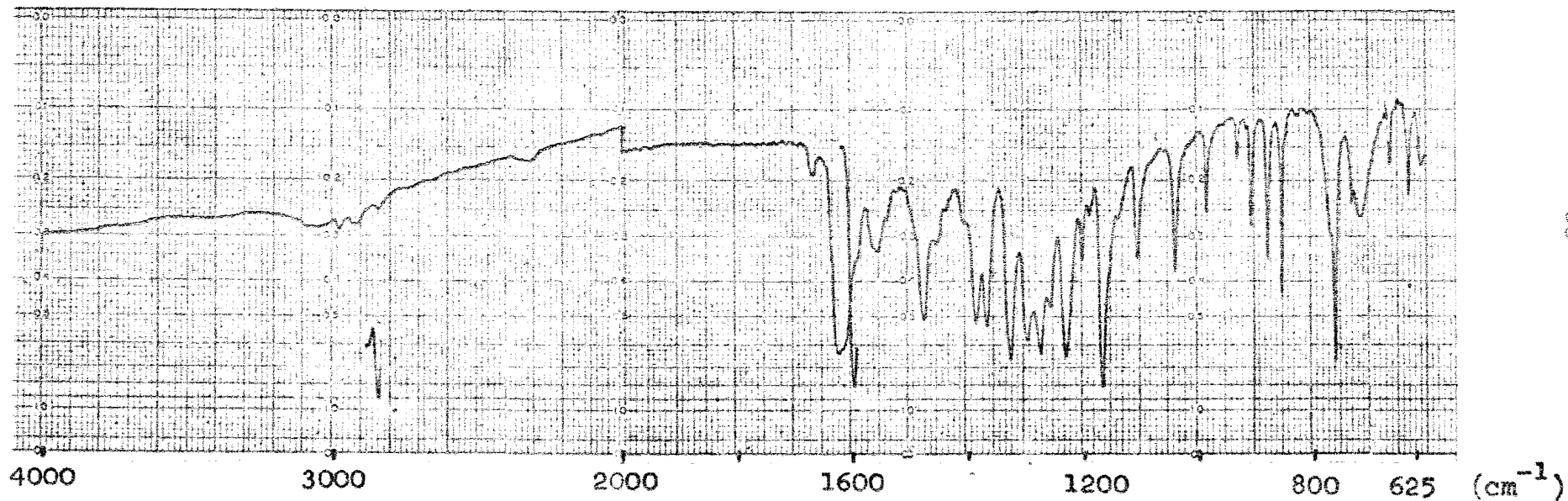


Fig. 13

Espectro no infra-vermelho da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-4-metilantraquinona  
(Lpm-1D), KBr

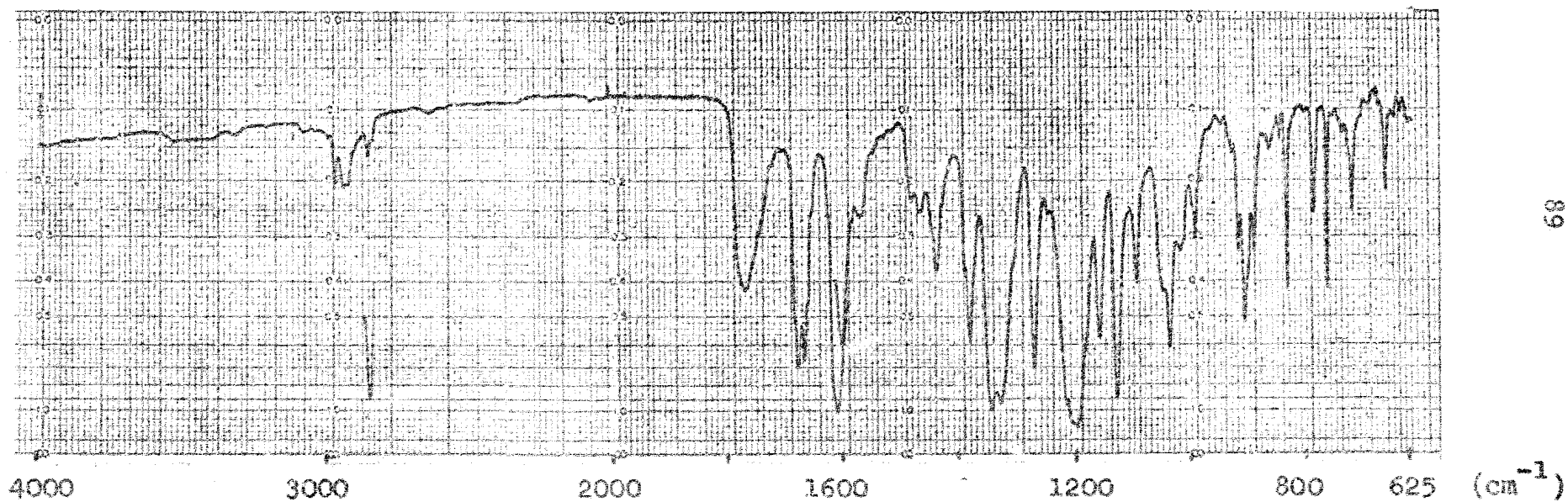


Fig. 14

Espectro no infra-vermelho do derivado acetilado da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (Lpm-3D-Ac), KBr



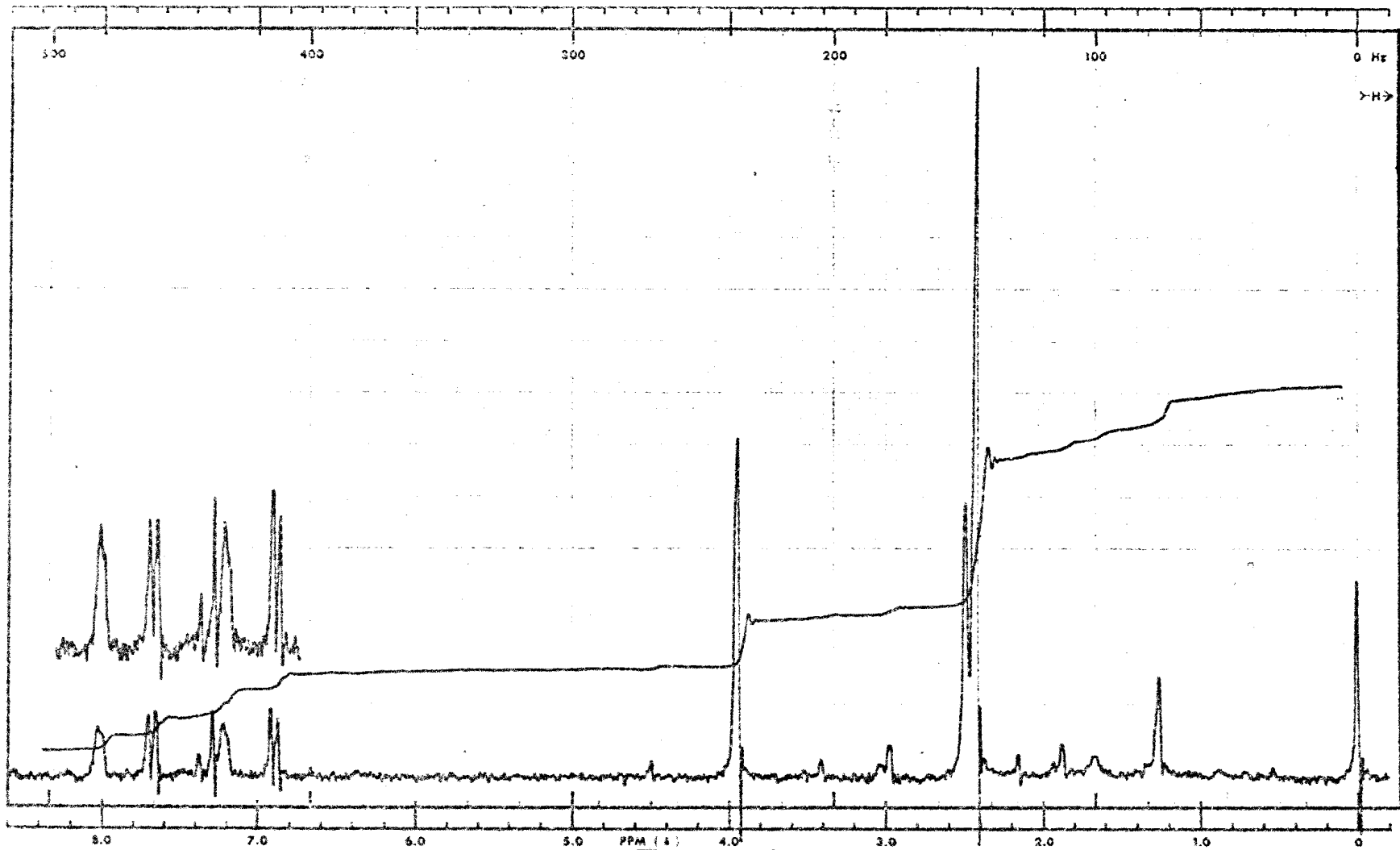


Fig. 15

Espectro de RMP do derivado acetilado da 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (Lpm-3D-Ac),  
 $\text{CDCl}_3$  a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

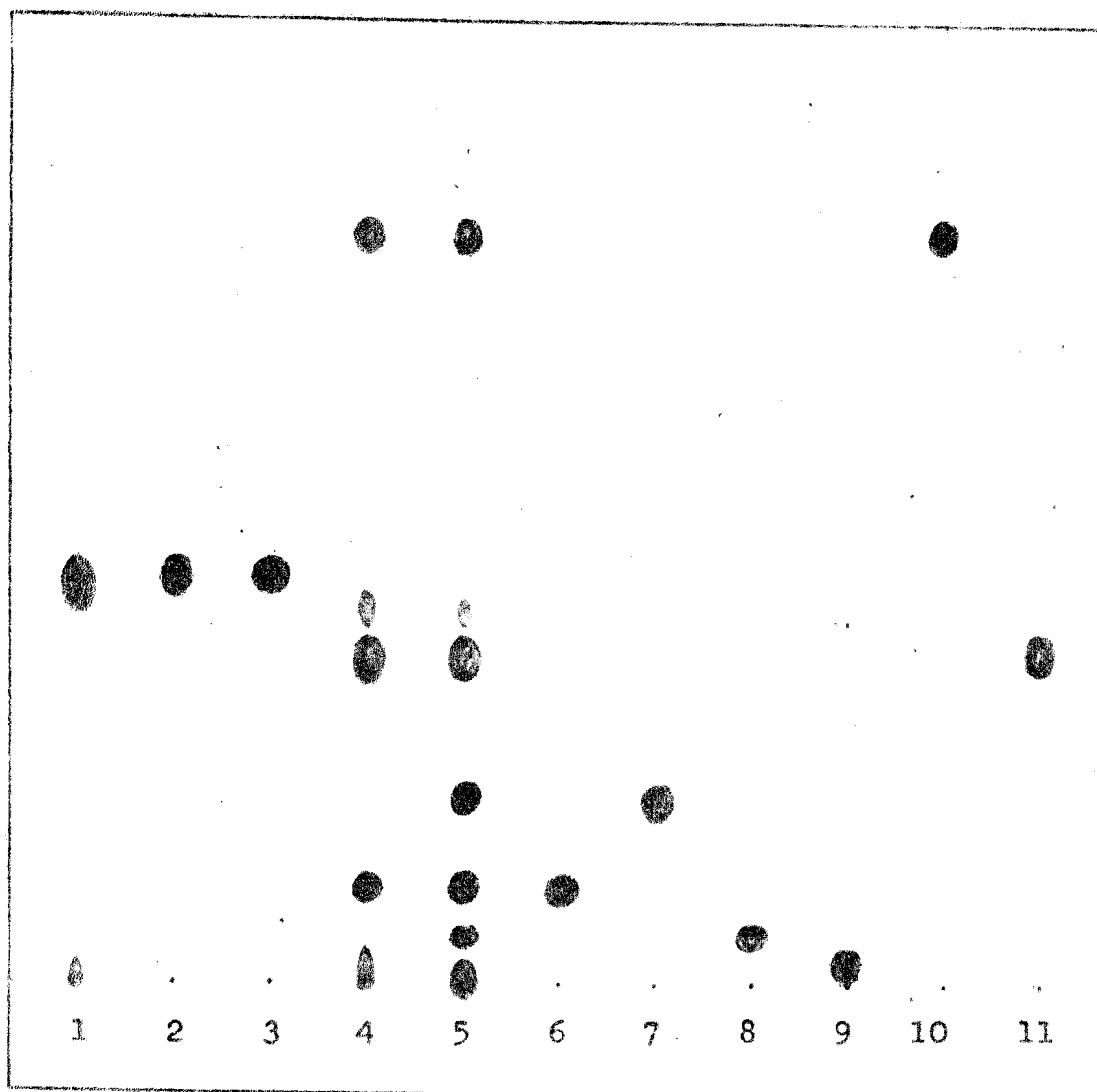


Fig. 16

Eluente: Benzeno

- 1- Extrato benzênico de liquen
- 2- 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona
- 3- 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona
- 4- Extrato benzênico da casca
- 5- Extrato benzênico da madeira
- 6- Sitosterol
- 7- Aldeido 3,4-metilenodioxicinâmico
- 8- Álcool 3,4-metilenodioxicinamílico
- 9- 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeido
- 10- Safrol
- 11- Eugenol

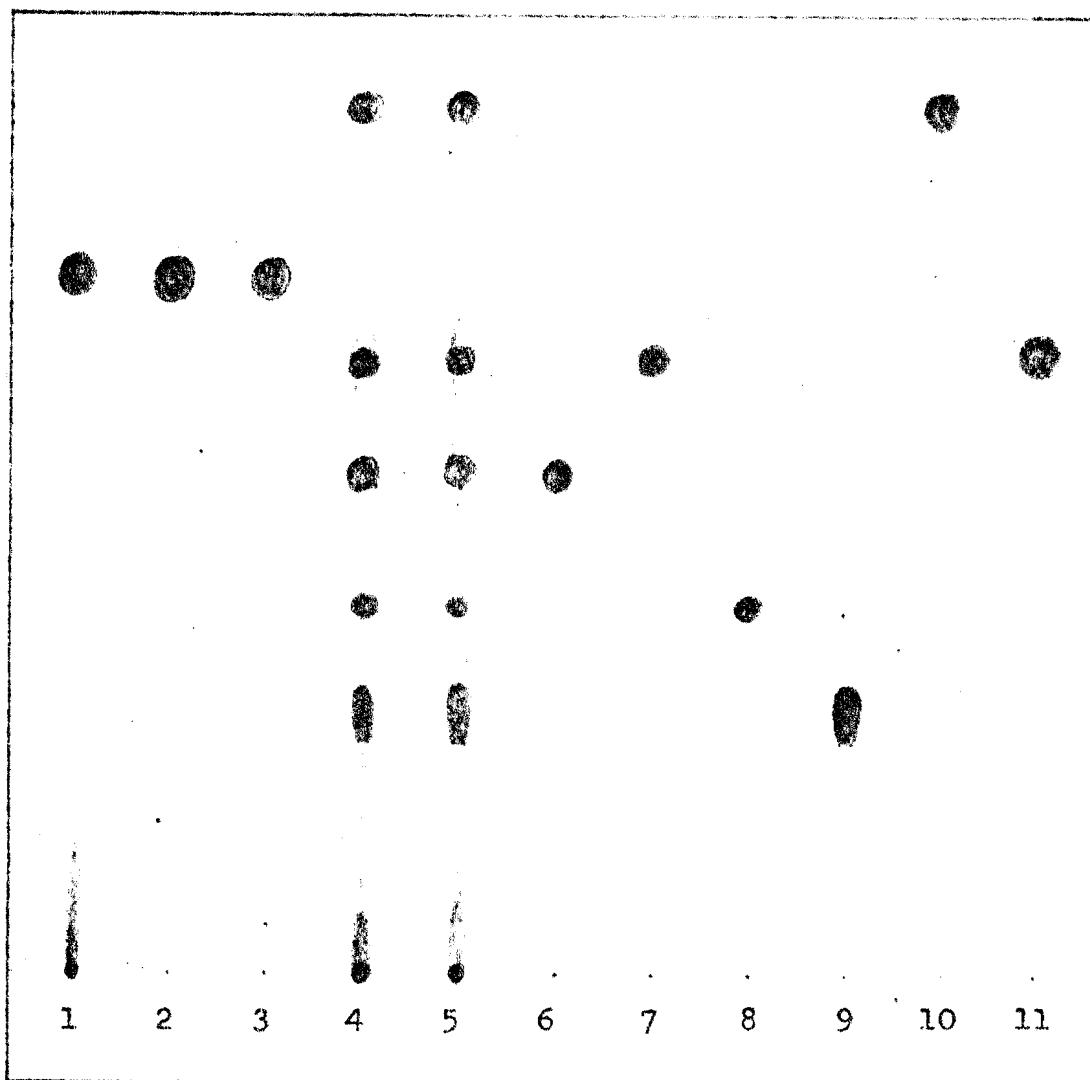


Fig. 17 Eluente: Bz: Acetona  
(9:1)

- 1- Extrato benzênico de liquen
- 2- 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona
- 3- 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona
- 4- Extrato benzênico da casca
- 5- Extrato benzênico da madeira
- 6- Sitosterol
- 7- Aldeido 3,4-metilenodioxicinâmico
- 8- Álcool 3,4-metilenodioxicinamílico
- 9- 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeido
- 10- Safrol
- 11- Eugenol

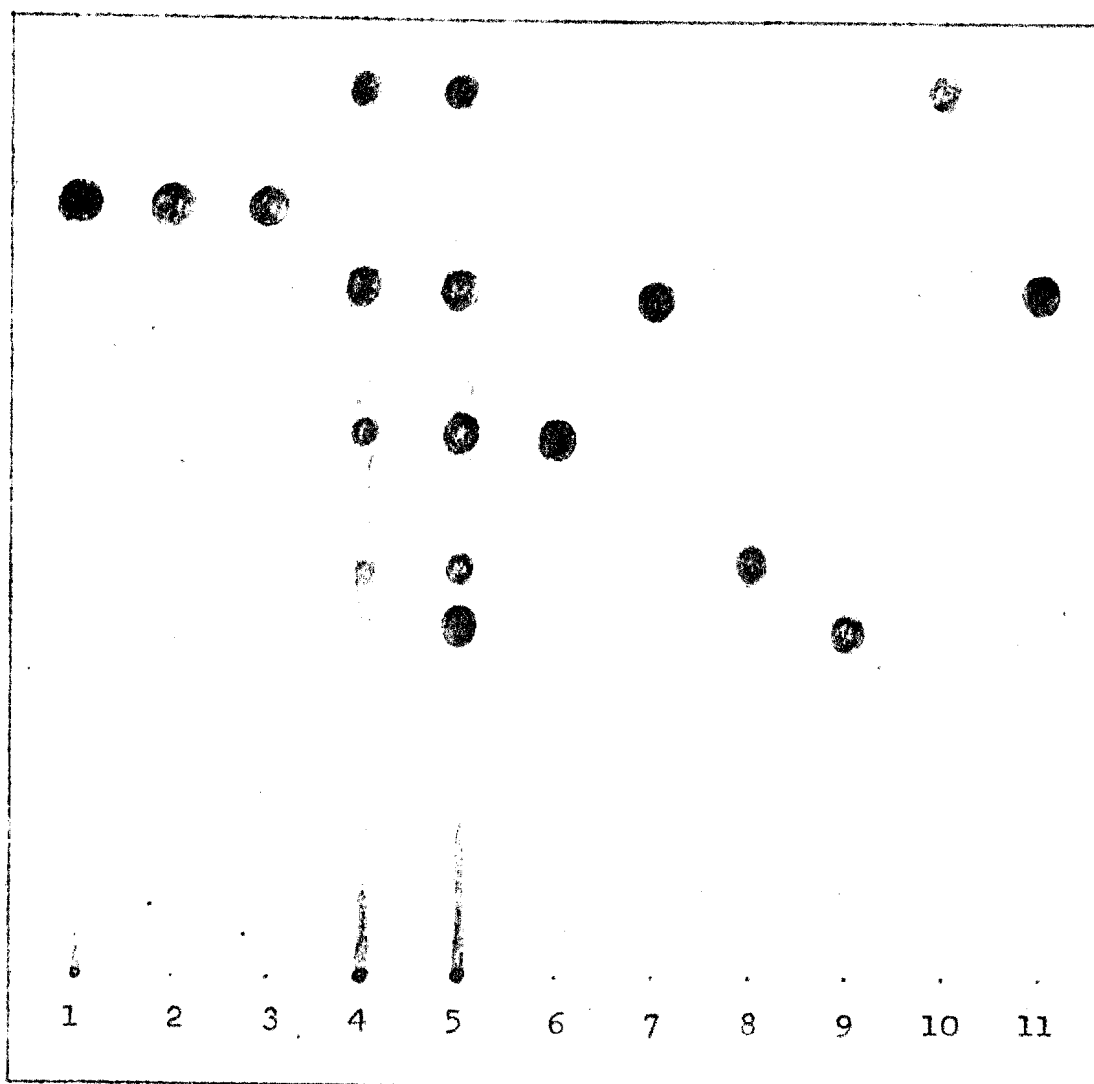


Fig. 18 Eluente: Bz: AcOEt (8:2)

- 1- Extrato benzênico de liquen
- 2- 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona
- 3- 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona
- 4- Extrato benzênico da casca
- 5- Extrato benzênico da madeira
- 6- Sitosterol
- 7- Aldeido 3,4-metilenodioxicinâmico
- 8- Álcool 3,4-metilenodioxicinâmico
- 9- 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeido
- 10- Safrol
- 11- Eugenol

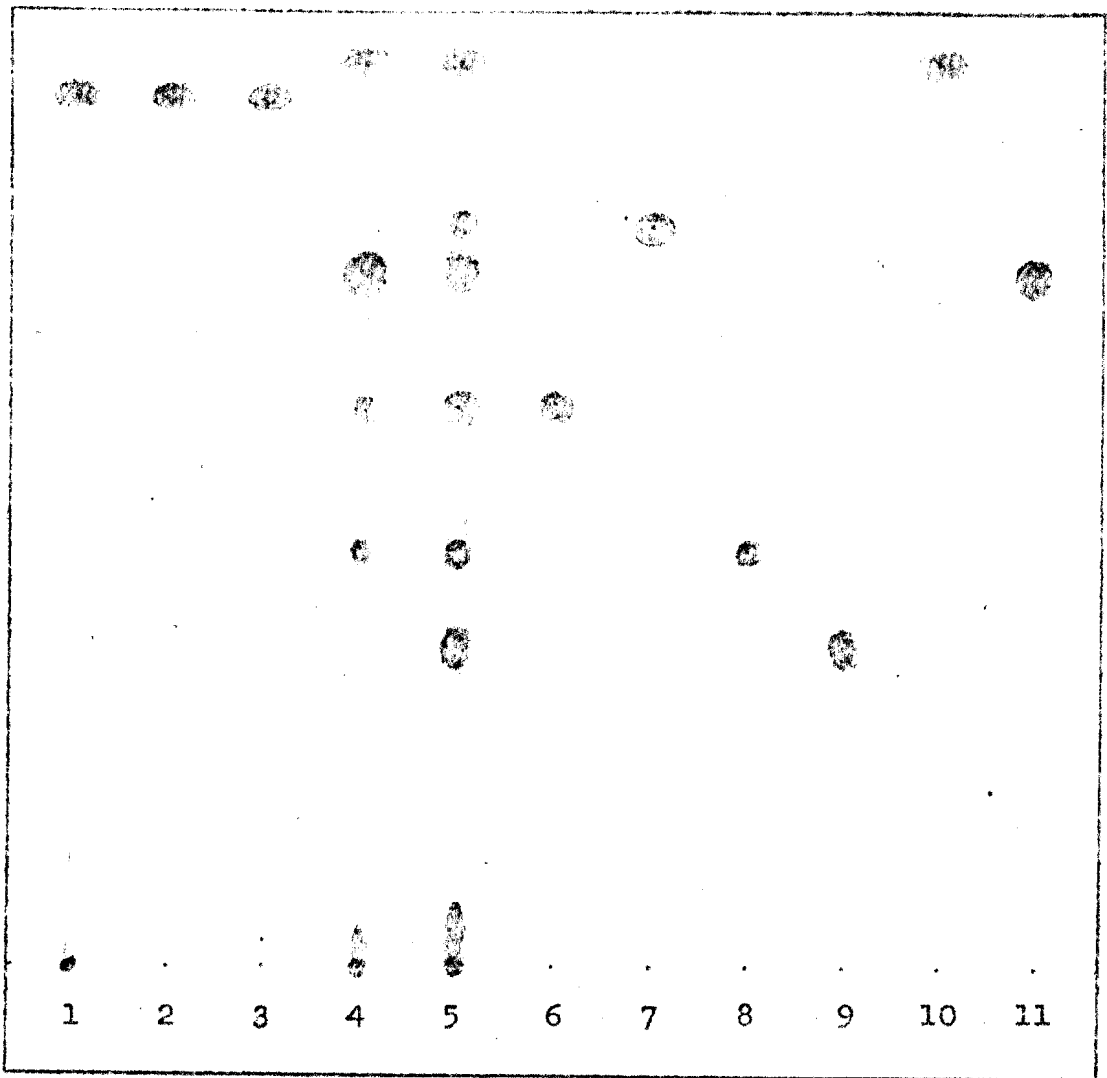


Fig. 19 Eluente: Bz: MeOH (95:5)

- 1- Extrato benzênico de líquen
- 2- 1-Hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona
- 3- 1,8-Dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona
- 4- Extrato benzênico da casca
- 5- Extrato benzênico da madeira
- 6- Sitosterol
- 7- Aldeido 3,4-metilenodioxicinâmico
- 8- Álcool 3,4-metilenodioxicinâmílico
- 9- 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeido
- 10- Safrol
- 11- Eugenol

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Gottlieb, O.R. (1956) Boletim do Instituto de Química Agrícola 43, 14.
- (2) Seabra, A.P., Guimarães, E.C. e Mors, W.B. (1967) Anais Assoc. brasil. Quim. 26, 73.
- (3) Soares Maia, J.G. (1973) Tese de Mestrado, Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- (4) Hale Jr., M.E. (1974) Comunicação por correspondência.
- (5) Wirth, M. e Hale Jr., M.E. (1963) Bull. United States Museum, Smithsonian Institution, Washington, D.C. 36 [3], 74.
- (6) Roberts, J.C. (1961) Chem. Rev. 61 591.

- ( 7 ) Gottlieb, O.R. (1968) "Introdução à espectrometria de massa das substâncias orgânicas", Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- ( 8 ) Barraclough, D., Gottlieb, O.R., Locksley, H.D., Scheinmann, F. e Magalhães, M.T. (1970) J. Chem. Soc., B, 603.
- ( 9 ) Gottlieb, O.R. (1968) "Introdução à espectrometria de ressonância magnética protônica", Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- (10) Rodd, E.H. (1962) "Chemistry of carbon compounds" a. vol. IV, pág. 982, b. vol. III<sup>B</sup>, pág. 1413, American Elsevier Publishing Co., Inc. New York. USA.
- (11) Aghoramurthy, K. e Seshadri, T. R. (1953) J. sci. ind. Research 12 B, 73.
- (12) Asahina, Y. e Nogami, H. (1942) Bull. Chem. Soc. Japan 17, 202.
- (13) Martins, H. (1969) Tese de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.
- (14) Kido, H., Fernelius, W. C. e Haas Jr., C.G. (1960) Anal. Chim. Acta 23, 116.

- (15) Bloom, H., Briggs, L.H. e Cleverly, B. (1959) J. Chem. Soc. 178.
- (16) Ballantine, J.A. e Pillinger, C.T. (1967) Tetra-  
hedron 23, 1691.
- (17) Raistrick, H. (1937) Enzymologia 4, 76.
- (18) Santesson, J. (1968) Acta Chem. Scand. 22, 1698.
- (19) Raistrick, H., Robinson, R. e Todd, A.R. (1937)  
J. Chem. Soc. 80.
- (20) Rizzini, C.T. (1973) Comunicação pessoal.



### CAPÍTULO III

ESTUDO QUÍMICO DE Bauhinia splendens H. B. K.

## A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

Bauhinia splendens H.B.K. família Leguminosae-Ceasalpinoideae vulgarmente denominada de "cipó escada", "cipó unha de boi", "escada de jaboty", na Amazonia; "mororó cipó" e "bejuco de cadena", na Venezuela, descrita na literatura botânica (Fig. 1) como uma planta trepadeira alta e lenhosa de caule anormal, achatado, sulcado longitudinalmente e todo em curvas alternadas, tendo uma saliência na parte externa de cada curva. Inflorescência ferrugineo-tomentosas; folhas simples, bilobadas, frequentemente aglomeradas, 9-nervadas; folíolos curtos-conatos na base, ovado-lanceolados, acuminado-agudos ou obtusos, 3-4-nervados, luzidios e glabros na página superior e ferrugineo-tomentosos na inferior; racemos simples, frouxos, de 10-16 cm; flores brancas com 5 pétalas vilosíssimas, unilaterais, quase iguais, e 10 estames quase conatos; fruto vagem coriácea, ferrugineo-tomentosa, até 7 cm de comprimento (1).

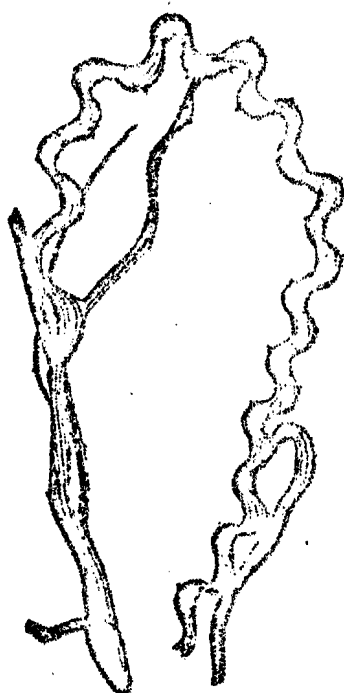


Fig. 6

Bauhinia splendens H. B. K.

O material botânico usado no presente estudo foi coletado por Dr. J. Marça Pires, Instituto de Pesquisas Agronômicas do Norte (EMBRAPA) e extraído por solventes pela equipe do Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar (EMBRAPA) do Rio de Janeiro.

Fracionamento dos extratos benzênico e etanólico por processo cromatográfico forneceu duas substâncias de natureza alifática que receberam siglas Bs-1, Bs-2 e um composto de natureza aromática denominado Bs-3.

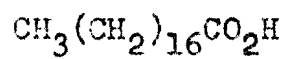
## IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES

BS-1

O espectro no infra-vermelho (Fig. 2), evidenciou que a substância era de natureza alifática. Observaram-se banda larga na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  devida ao estiramento da ligação O-H para o caso especial de ácidos em forma dímera, banda de fraca intensidade a  $1410\text{ cm}^{-1}$  (deformação no plano de O-H) e banda de média intensidade a  $935\text{ cm}^{-1}$  causada pela deformação fora do plano de ligação O-H. A banda devida ao estiramento da carbonila apareceu a  $1680\text{ cm}^{-1}$ , observando-se também a banda devida ao estiramento C-O na região compreendida entre  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Bandas intensas na região de  $2920$ ,  $2850$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  evidenciaram a presença de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A presença deste último grupo foi confirmado pela banda dupla na região de  $725\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento de  $(\text{CH}_2)_n$ , quando  $n \geq 4$ .

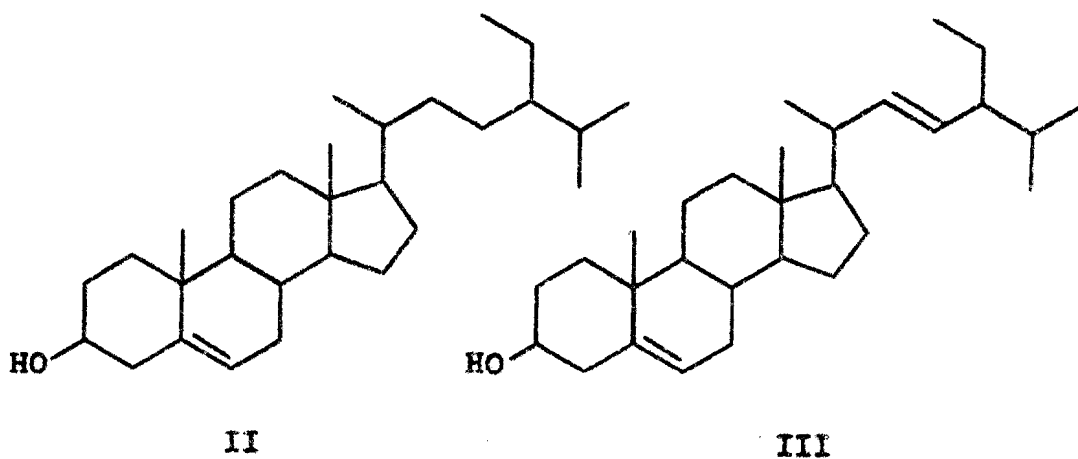
As informações extraídas do espectro no infra-vermelho e do ponto de fusão, indicaram a possibilidade de BS-1 ser o ácido esteárico (I). Feita a comparação direta

com uma amostra autêntica, por meio do ponto de fusão misto e espectro no infra-vermelho, confirmou-se a identificação.



A análise do espectro no infra-vermelho e o ponto de fusão lembraram que Bs-2 deveria ser uma mistura de sitosterol (II) e stigmasterol (III).

Comparação direta envolvendo cromatografia em camada delgada de sílica e espectrometria no infra-vermelho de Bs-2 com amostra autêntica dos dois esteróis em mistura confirmou a análise.



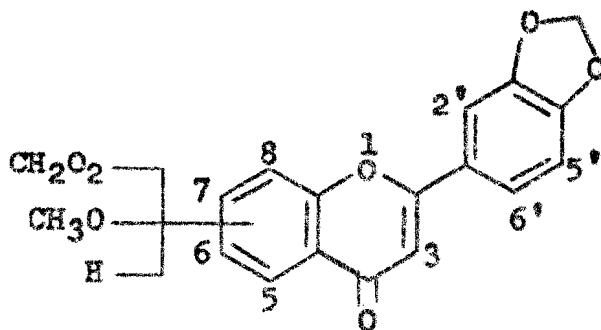
## Bs-3

O espectro no infra-vermelho (Fig. 3) indicou a natureza aromática da substância através das absorções a 1615, 1500 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ . A banda a 1645  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser responsável pela absorção de uma carbonila pirônica pertencente a um esqueleto flavônico (3 pág. 14, 4). Bandas a 1260 e 1033  $\text{cm}^{-1}$  sugeriram a presença de grupo eter.

O espectro no ultra-violeta em meio neutro (Fig. 4) apresentou máximos de absorção a 245, 278 e 332 nm. Estes valores são condizentes com os encontrados para flavonas que apresentam substituintes hidroxílicos ou metoxílicos em ambas as posições 3' e 4'. A banda a 332 nm refere-se a banda I de uma flavona e a banda II aparece com dois máximos de absorção, 245 nm (banda IIa) e 278 nm (banda IIb) (5). Adição de NaOH não deslocou os máximos de absorção, o que indicou estarmos diante de um composto sem grupo hidroxila fenólico.

A análise do espectro de ressonância magnética prótonica (Fig. 5) levou-nos a concluir que Bs-3 possui 12 prótons. A banda nítida a 3,32  $\tau$  é característica do próton em C-3 para flavonas (3, pág. 24, 3,20-3,46  $\tau$ ), e a banda simples a 3,96  $\tau$  é devida a quatro prótons de dois grupos metilenodioxí, um deles devendo estar localizado nas posições 3',4' do anel B. Na faixa aromática observamos os sinais de um sistema AMX tendendo para ABX formado pelos prótons H-2', H-5' e H-6'. O sinal correspondente a H-5' apareceu como banda dupla a 3,12  $\tau$  (J 8 Hz) devido ao acoplamento orto com o próton H-6' que por sua vez apresen-

tou-se como banda quádrupla a 2,60  $\tau$  (J 8 Hz e J 2 Hz) em face do acoplamento em orto com H-5' e meta com H-2'. Outra banda dupla a 2,74  $\tau$  (J 2 Hz) é devido ao proton H-2' indicando acoplamento meta com H-6'. Os protons H-2' e H-6' dão lugar a bandas em campo relativamente baixo em virtude de sua conjugação com a carbonila e por se situarem na proximidade da região de desproteção da dupla ligação do anel heterocíclico. Este espectro ainda ostentou uma banda simples a 5,91  $\tau$  responsável por três protons de um grupamento metoxila e outra banda simples a 3,49  $\tau$  responsável por um proton que deve estar localizado no anel A, sendo assim possível escrever a estrutura parcial (IV) para Bs-3.



IV

A análise do espectro de massa (Fig. 6, Quadro 1) está de acordo com uma estrutura deste tipo, apresentando picos  $m/e$  194 (9) e  $m/e$  146 (98) típicos da fragmentação retro-Diels-Alder I e pico a  $m/e$  149 (15) oriundo da fragmentação retro-Diels-Alder II (7).

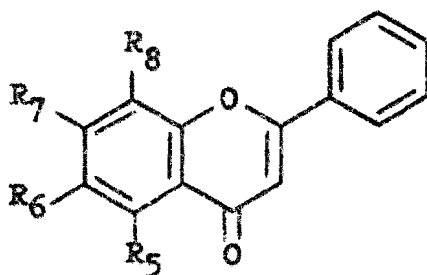
A metoxila não pode ocupar as posições 6 ou 8, porque se assim fosse, deveriam aparecer no espectro de mas-



sa os picos correspondentes a  $[M-15]^+$ ,  $[M-43]^+$ ,  $[M-CO-15]^+$  e  $[M-CO-43]^+$  uma vez que estas quebras são favorecidas pela conjugação da metoxila em C-6 e C-8 com o oxigênio heterocíclico do anel pirônico (8). Desta forma a metoxila só pode ocupar as posições C-5 ou C-7 e o proton as posições C-6 ou C-8. O deslocamento químico do proton em questão é 3,49  $\tau$ , e de acordo com os deslocamentos químicos dos protons H-6 e H-8 (Tabela 2) este valor seria alto para um proton localizado em C-8.

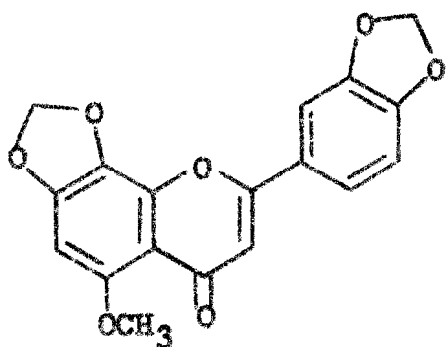
Tabela 2

Deslocamentos químicos dos protons H-6 e H-8 de flavonas 5,7-dioxigenadas, 5,6,7 e 5,7,8-trioxigenadas.

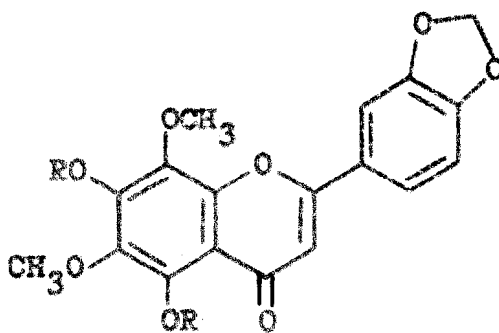


$R_5$	$R_6$	$R_7$	$R_8$	Deslocamento químico ( $CDCl_3, \tau$ )		Ref.
				H-6	H-8	
$OCH_3$	H	$OCH_3$	H	3,64-3,70	3,43-3,54	6,9,10
$OCH_3$	$OCH_3$	$OCH_3$	H		3,20-3,25	9,11
$OCH_3$	H	$OCH_3$	$OCH_3$	3,54		9

Define-se assim a estrutura de Bs-3 como 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (XI). Tratando-se da primeira flavona com dois grupos metilenodioxi, é interessante notar que foi encontrada em uma Leguminosa. Esta família é conhecida por seu poder de sintetizar flavonóides e de dotar os mesmos de grupos metilenodioxi. Mesmo assim trata-se de uma substância interessantíssima, a primeira flavona isolada que sustenta tal grupo no anel A. Flavonas que contém o grupo metilenodioxi no anel B são conhecidas, mesmo que também raríssimas: linderoflavona A (XII) e linderoflavona B (XIII), ambas isoladas da raiz de Lindera lucida (Lauraceae) (12).



XI



XII - R = H

XIII - R = CH<sub>3</sub>

## PARTE EXPERIMENTAL

Notas: pág. 24

### ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DE BAUHINIA SPLENDENS H.B.K.

O extrato benzênico (220 g) obtido de 5,40 kg da madeira de Bauhinia splendens H. B. K. mostrava aspecto oleoso, foi dissolvido em clorofórmio adicionando-se sílica gel (120 g) à solução com posterior evaporação do solvente. O material adsorvido sobre sílica foi submetido a uma coluna filtrante contendo 400 g de sílica gel. Os solventes utilizados foram benzeno e metanol obtendo-se desta forma dois eluatos: o benzênico e o metanólico.

Ao eluato benzênico adicionou-se sílica gel (3 g) com posterior evaporação do solvente. O material adsorvido sobre sílica foi cromatografado em coluna de sílica gel (240 g). Foram coletadas 95 frações de 250 ml cada, usando-se como eluente: benzeno, clorofórmio e acetato de etila, nas seguintes proporções:

<u>Solvente</u>		<u>Frações</u>
Benzeno		1 - 23
Benzeno + clorofórmio	(9:1)	24 - 37
Benzeno + clorofórmio	(8:2)	38 - 44
Benzeno + clorofórmio	(6:4)	45 - 51
Benzeno + clorofórmio	(4:6)	52 - 61
Benzeno + clorofórmio	(2:8)	62 - 68
Benzeno + acetato de etila	(8:2)	69 - 82
Benzeno + acetato de etila	(6:4)	83 - 86
Benzeno + acetato de etila	(3:7)	87 - 91
Acetato de etila		92 - 95

A análise comparativa dessas frações por cromatografia em camada delgada permitiu agrupá-las em três grupos, dos quais foram isolados duas substâncias (Esquema I).

Frações 4 - 9 - Material cristalino impregnado de substância oleosa de coloração verde. Adição de n-hexano e filtração forneceu uma substância cristalina pura, denominada Bs-1.

Frações 10 - 23 - Material cristalino também impregnado de substância levemente oleosa de coloração verde. Adição de n-hexano e filtração forneceu uma substância cristalina pura, denominada Bs-2.

Frações 24 - 79 - Material cristalino, adição de n-hexano e filtração forneceu uma substância cristalina. Recristalização em metanol permitiu identificá-la como sendo Bs-1.

As demais frações não forneceram nenhuma substância pura.

O eluato metanólico (32 g) foi adsorvido em sílica gel (9 g), após a evaporação do solvente o material foi cromatografado em coluna de sílica gel (500 g). Coletaram-se 160 frações de 250 ml cada, os solventes utilizados foram: benzeno, clorofórmio e acetato de etila, nas seguintes proporções:

<u>Solvente</u>		<u>Frações</u>
Benzeno		1 - 16
Benzeno + clorofórmio	(8:2)	17 - 27
Benzeno + clorofórmio	(6:4)	28 - 75
Benzeno + clorofórmio	(4:6)	76 - 94
Benzeno + clorofórmio	(2:8)	95 - 138
Benzeno + acetato de etila	(9:1)	139 - 145
Benzeno + acetato de etila	(8:2)	146 - 152
Acetato de etila		153 - 160

Apenas as frações 27-31 foram analisadas, adição de acetato de etila e filtração permitiu separar 30 mg de cristais com ponto de fusão 77-79°C, a análise de seu

espectro no infra-vermelho permitiu identificar a substância como sendo Bs-1.

As demais frações não conduziram a substância pura.

O extrato etanólico da madeira de Bauhinia splendens H.B.K. (440 g) apresentava aspecto pastoso, procedemos a evaporação do solvente tendo-se obtido o extrato sob forma de pó. Este foi submetido a extração com clorofórmio a quente sob refluxo, fornecendo uma parte solúvel, que por evaporação do solvente forneceu o eluato clorofórmico (10 g), e a outra parte insolúvel denominada eluato etanólico (430 g).

O eluato clorofórmico (10 g) foi cromatografado em coluna de sílica gel (200 g), coletando-se 180 frações de 250 ml cada, foram usados os seguintes solventes: benzeno, clorofórmio e etanol, nas seguintes proporções:

<u>Solvente</u>	<u>Frações</u>
Benzeno	1 - 25
Benzeno + clorofórmio ( 9:1)	26 - 29
Benzeno + clorofórmio ( 8:2)	30 - 33
Benzeno + clorofórmio ( 6:4)	34 - 38
Benzeno + clorofórmio ( 4:6)	39 - 91
Benzeno + clorofórmio ( 2:8)	92 - 104
Benzeno + etanol (99:1)	105 - 119
Benzeno + etanol (98:2)	120 - 138
Benzeno + etanol (97:3)	139 - 146

Benzeno + etanol	(96:4)	147 - 160
Benzeno + etanol	(94:6)	161 - 172
Benzeno + etanol	(92:8)	173 - 180

A análise comparativa dessas frações por cromatografia em camada delgada permitiu reuni-las em quatro grupos, dos quais isolaram-se três substâncias (Esquema II).

Frações 10 - 15 - Substância oleosa de coloração amarelada, que pela adição de n-hexano e filtração obtivemos pequena quantidade de material cristalino com ponto de fusão 80-82°C. O espectro no infra-vermelho evidenciou sua natureza alifática. Esta substância não foi identificada.

Frações 16 - 33 - Material sólido impregnado com óleo de coloração amarelada, adição de n-hexano e filtração separou uma substância cristalina com ponto de fusão 139-142°C. A análise de seu espectro no infra-vermelho e cromatografia em camada delgada de sílica, com amostra autêntica da mistura de sitosterol e stigmasterol permitiu identificar a substância.

Frações 72 - 83 - Material que se apresentava sob forma de cristais de coloração levemente esverdeada. Pela adição de n-hexano e

filtração separou-se 13 mg de cristais com ponto de fusão 77 - 79°C. A análise de seu espectro no infra-vermelho lembrou que deveria tratar-se de Bs-1. De fato comparação com amostra autêntica de ácido esteárico confirmou a identificação.

Frações 118 - 131 - Substância cristalina recristalização em etanol com evaporação lenta do solvente permitiu obter 8 mg de cristais com ponto de fusão 239-241°C. O espectro no infra-vermelho (Fig. 3) indicou que se tratava de um composto aromático, esta substância foi denominada Bs-3.

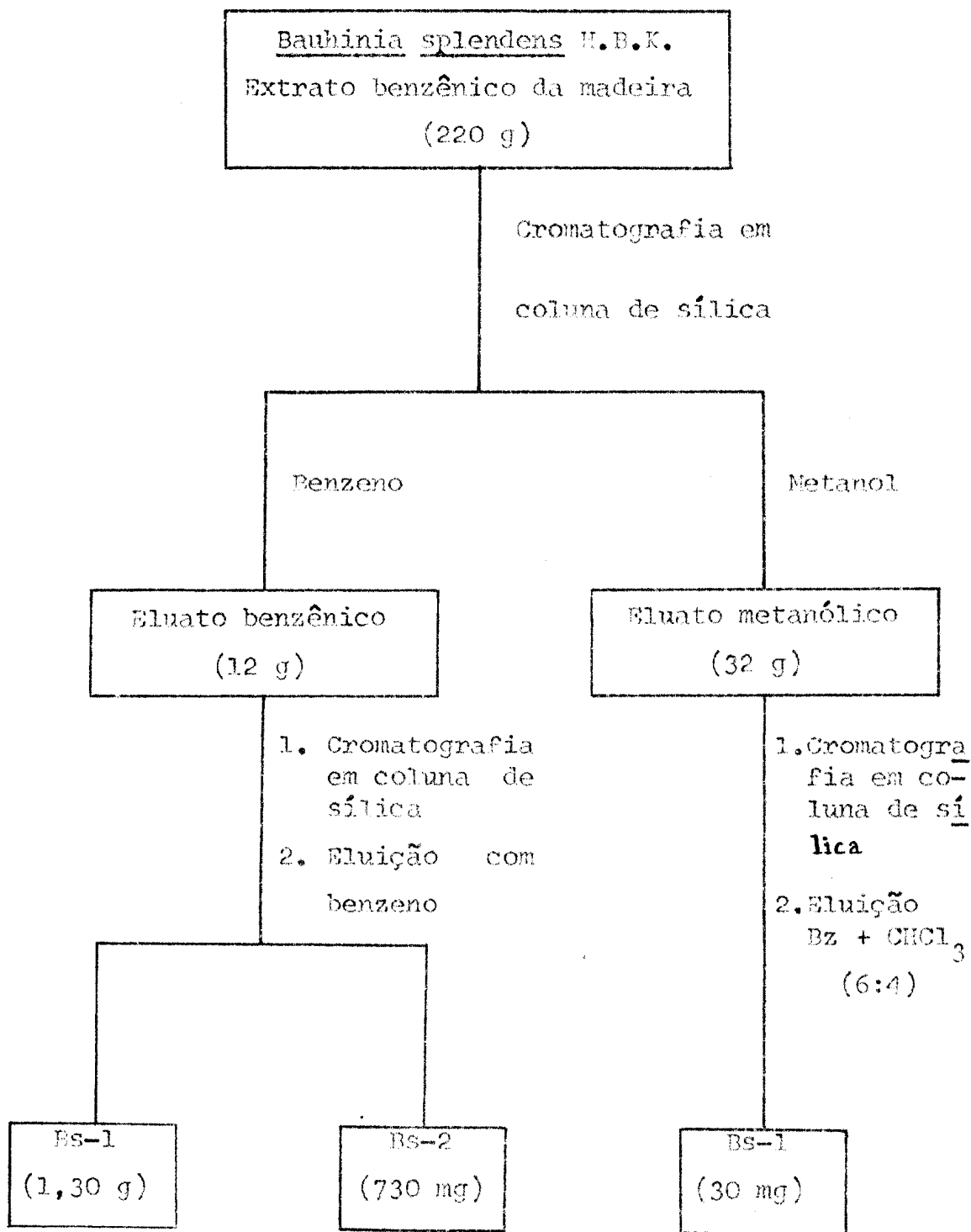
As demais frações não forneceram substâncias puras.

A parte insolúvel em clorofórmio (80 g), foi cromatografada em coluna de sílica gel (840 g), foram coletadas 200 frações de 250 ml cada, tendo sido usados os seguintes solventes: benzeno, clorofórmio e etanol.

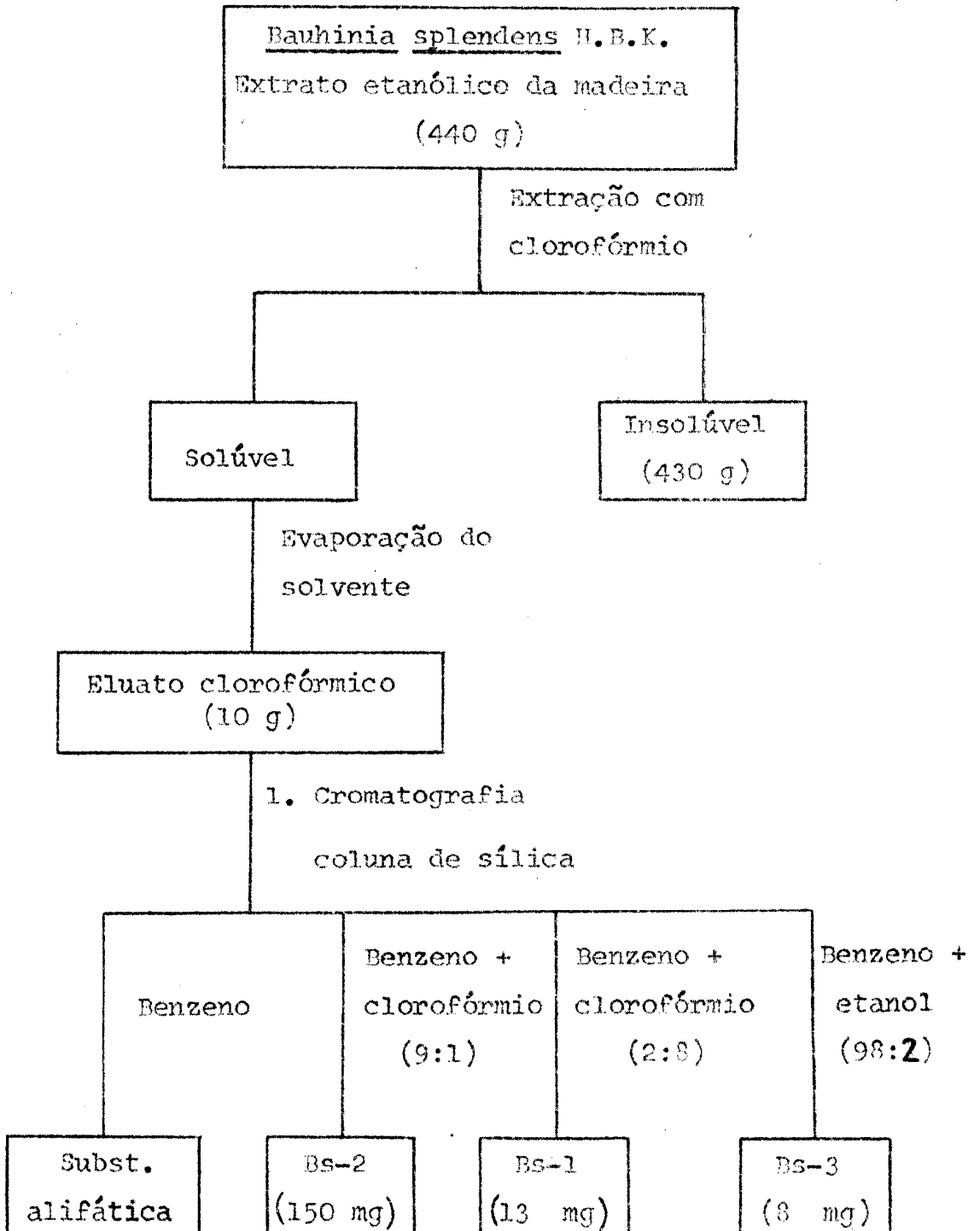
A análise das frações não conduziu a substância pura.



## Esquema I



## Esquema II



## Ácido esteárico

(Bs-1)

Cristais incolores; p.f. 77-79°C, [lit. (2) 70,1°C];  
 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): inter al. 3000, 2950, 2850, 1680, 1460, 1428,  
 1410, 1294, 1260, 1240, 1220, 1200, 1183, 935, 730, 721.

## Sitosterol e stigmasterol

(Bs-2)

Cristais incolores; p.f. 140-143°C;  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>) inter  
al. 3400, 2950, 2870, 1450, 1380, 1063, 970, 812.

## 5-Metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona

(Bs-3)

Cristais; p.f. 239-241°C (rec. EtOH);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm):  
 245, 278, 332 (ε resp. 12450, 9050, 17000);  
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$  (nm): 245, 278, 332 (ε resp. 12400, 9000,  
 17000);  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2920, 2850, 1645, 1615, 1500, 1480,  
 1455, 1440, 1385, 1335, 1300, 1260, 1234, 1210, 1183, 1160,  
 1143, 1115, 1110, 1087, 1033, 924, 892, 852, 846, 820, 812.  
 RMP (CDCl<sub>3</sub>, τ): 5,91 (s) 3 H (OCH<sub>3</sub>), 3,96 (s) 4 H (2OCH<sub>2</sub>),  
 3,49 (s) 1 H (H-6), 3,32 (s) 1 H (H-3), 3,12 (d, J 8 Hz)

1 H (H-5'), 2,74 (d, J 2 Hz) 1 H (H-2'), 2,60 (q, J 8 Hz e  
2 Hz) 1 H (H-6'). EM: M<sup>+</sup> 340 (100%); m/e (%): 339 (23), 313  
(13), 312 (74), 311 (17), 294 (62), 266 (23), 195(3), 194  
(9), 179 (12), 170 (17), 167 (10), 166 (80), 164(30), 156  
(10), 149 (14), 148 (12), 147 (15), 146 (93), 145(39), 141  
(20), 140 (10), 136 (15), 121 (11), 120 (58).

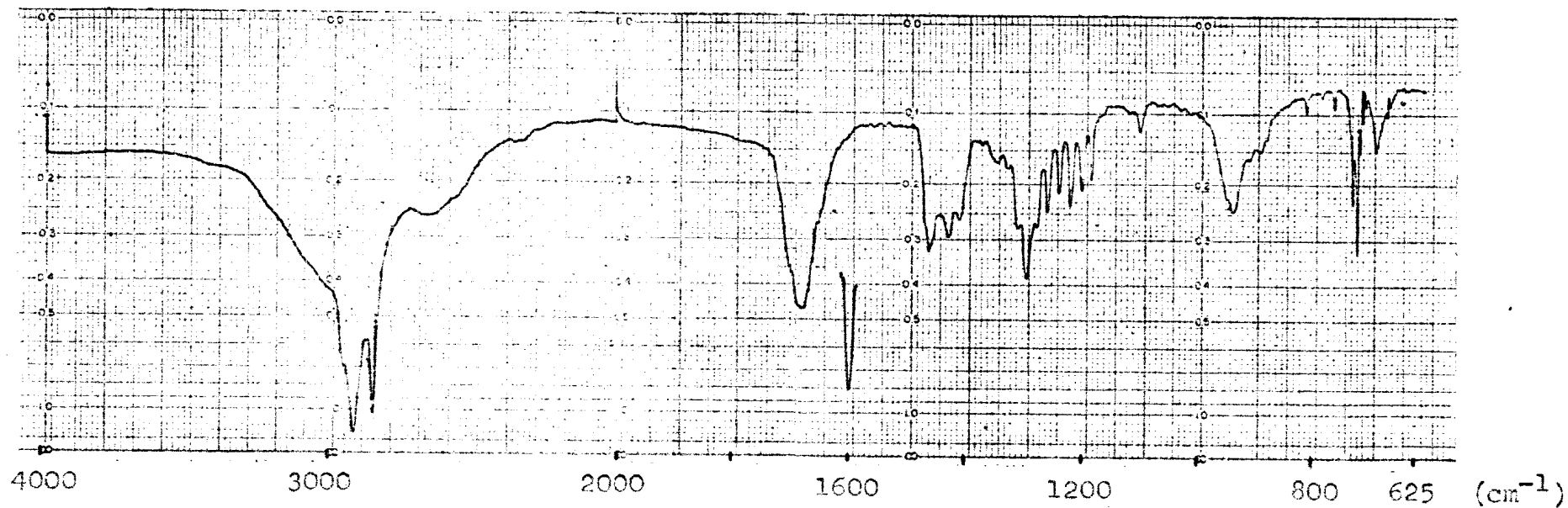


Fig. 2

Espectro no infra-vermelho do ácido esteárico (Bs-1), KBr

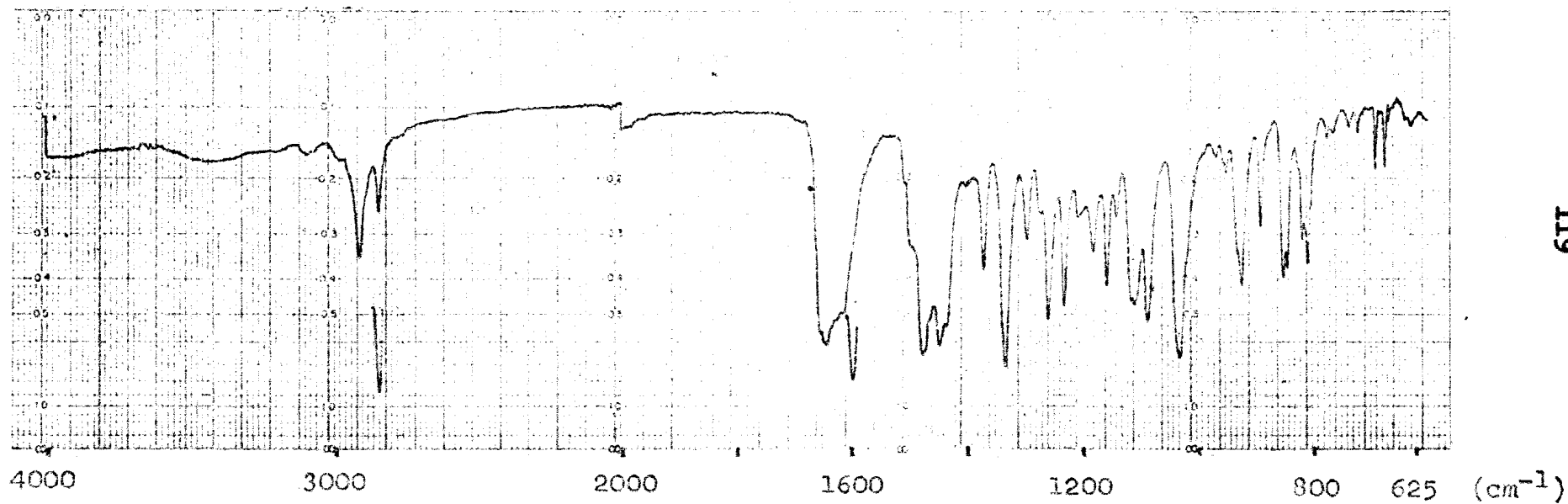
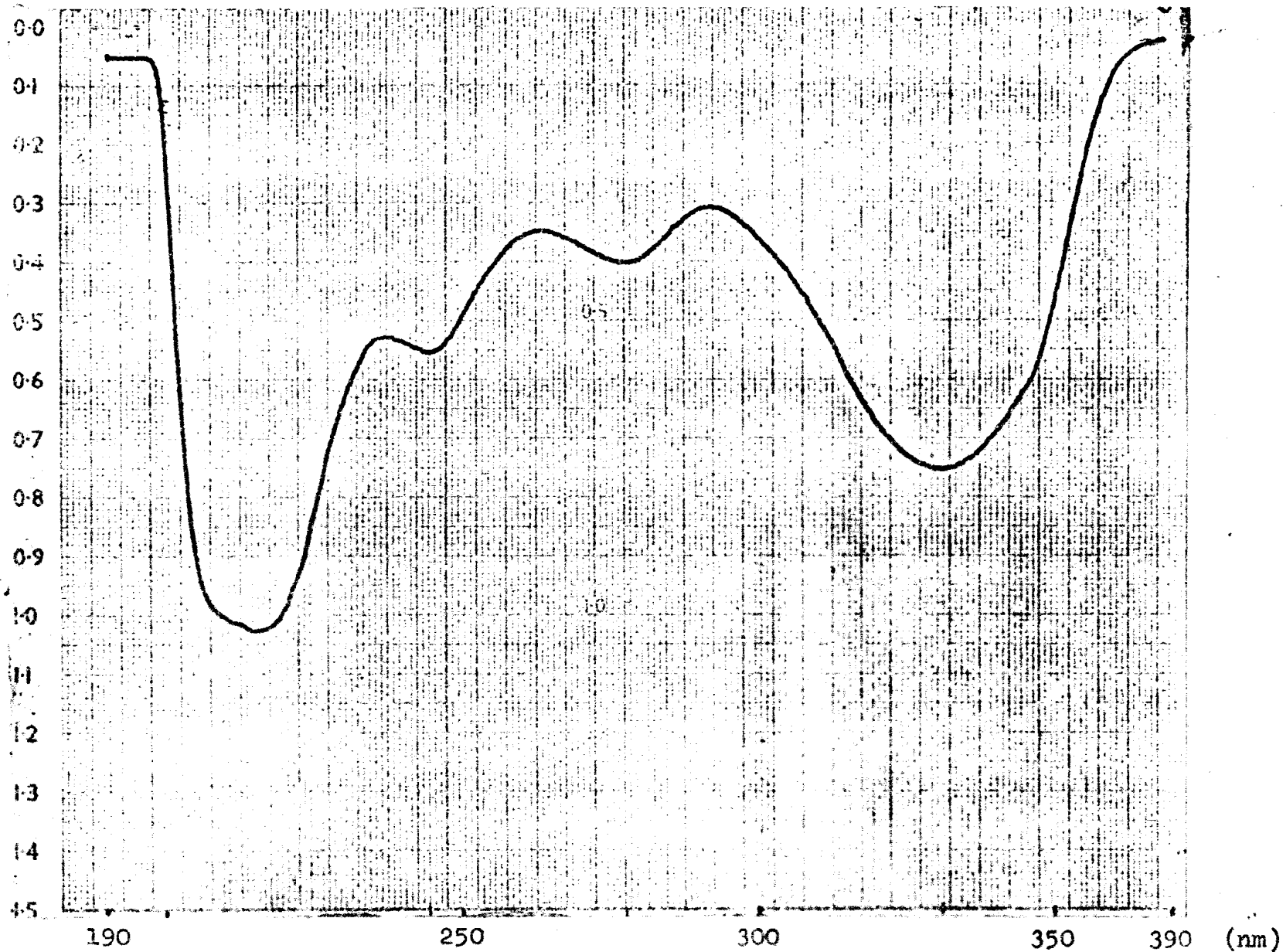


Fig. 3

Espectro no infra-vermelho de 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3), KBr

ABSORVÂNCIA



120

Fig. 4

Espectro no ultra-violeta de 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3)  
1,5 mg/100 ml: EtOH

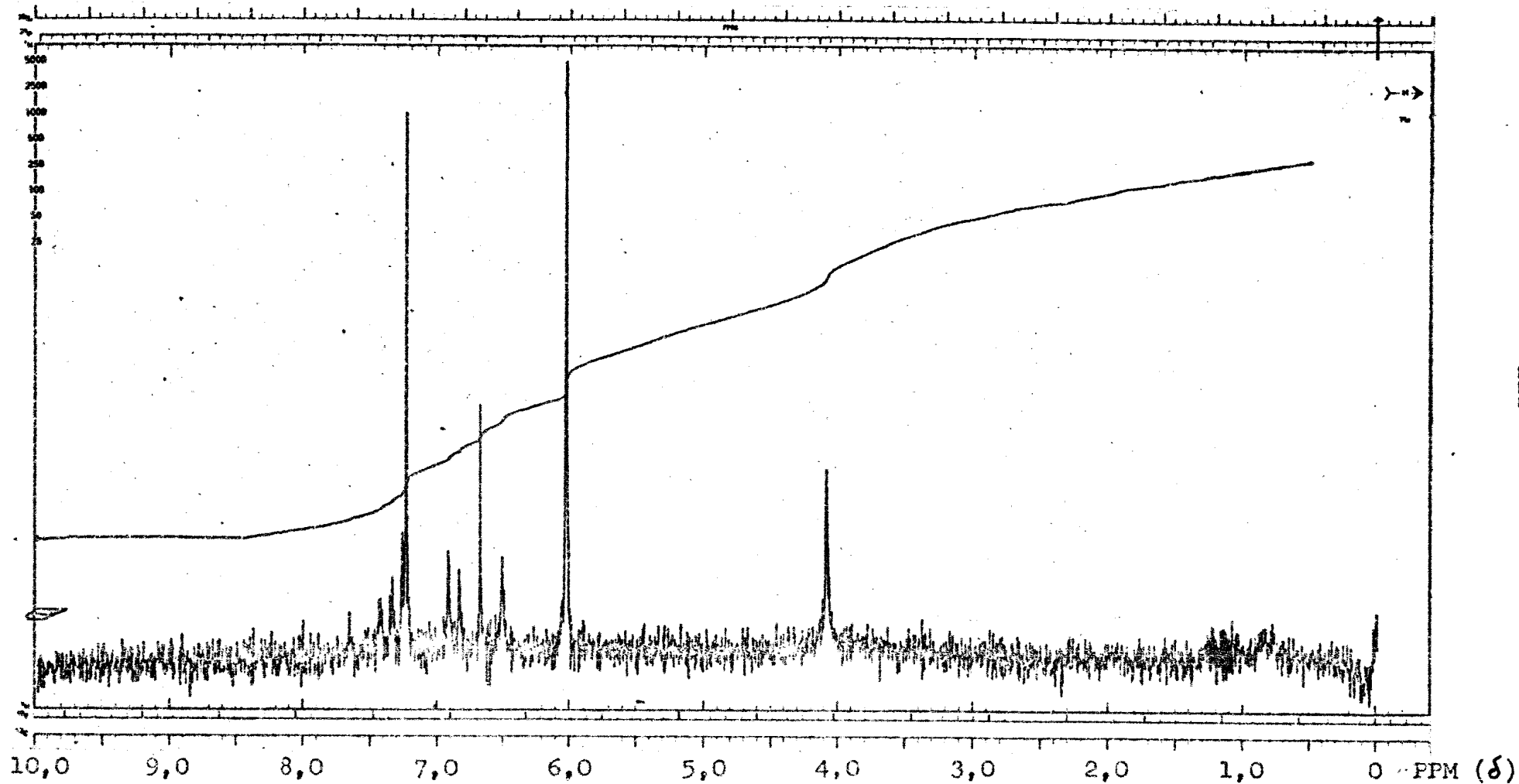


Fig. 5

Espectro de RMP da 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3),  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz - largura de varredura 1000 Hz



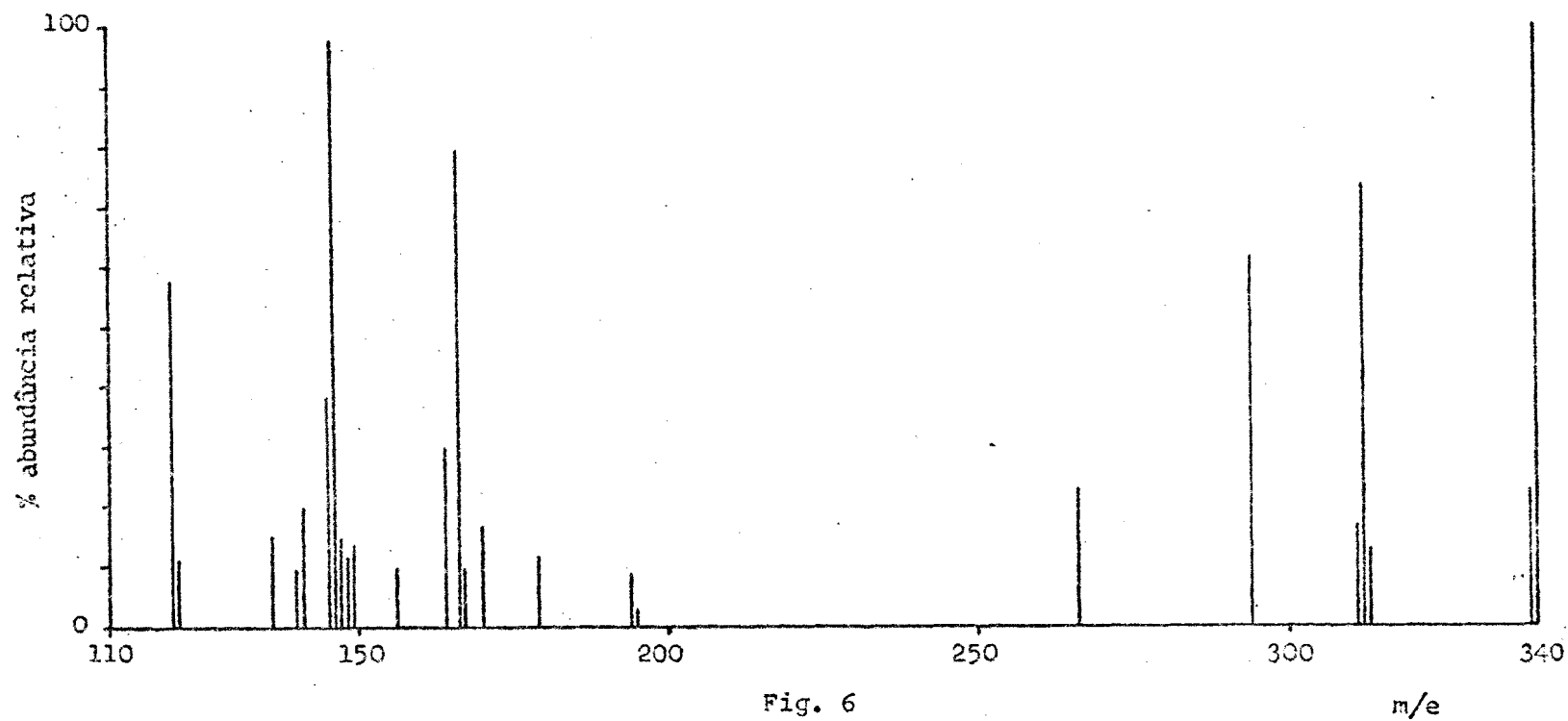
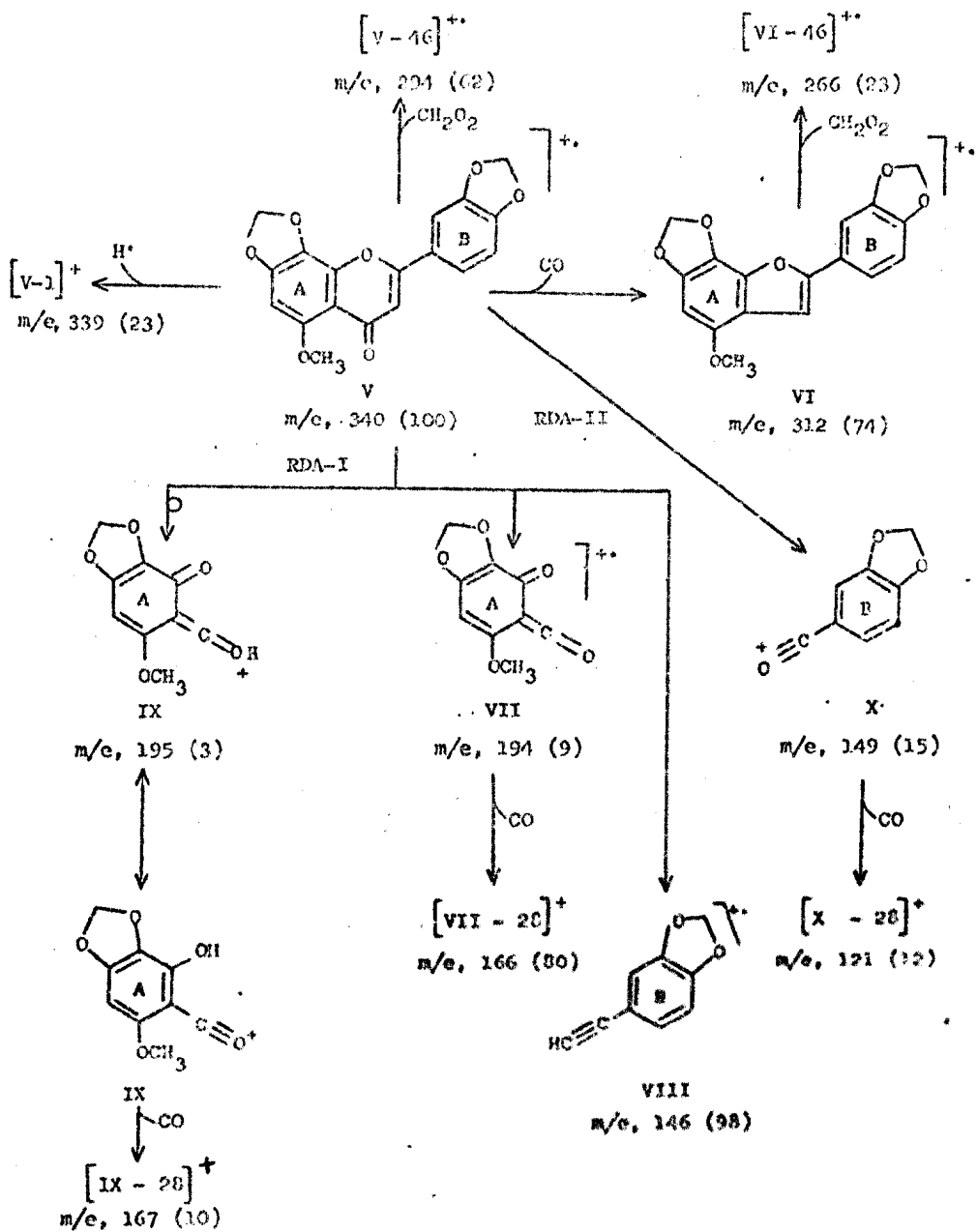


Fig. 6  
Espectro de massa da 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3)

## Quadro 1

Caminhos principais de fragmentação da 5-meto-xi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3) no espectro de massa.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) Corrêa, M.P. (1931) "Dicionário das plantas úteis do Brasil" II, 295-6.
- (2) \_\_\_\_\_ (1968-1969) "Handbook of Chemistry and Physics, 49<sup>th</sup> ed. pág. C-435, The Chemical Rubber Co.
- (3) Braz. Filho, R. (1971) Tese de Doutorado, Escola de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- (4) Briggs, L.H. e Colebrook, L.D. (1962) Spectrochimica Acta 18, 939.
- (5) Jurd. L. (1962) "Spectral properties of flavonoid compounds" pág. 108-154 - "The chemistry of flavonoid compounds" - Ed. T.A. Geisman, Pergamon Press, Oxford.
- (6) Massicot, J e Marthe, J.P. (1962) Bull. Soc. Chim. France 1962.

- ( 7) Kingston, D.G.I. (1971) Tetrahedron 27, 2691.
- ( 8) Bowie, J.H. e Cameron, D.W. (1966) Aust. J. Chem. 19, 1627.
- ( 9) Henrick, C.A. e Jefferies, P.R. (1964) Aust. J. Chem. 17, 934.
- (10) Berti, G., Livi, O., Segnini, D. e Caverio, I. (1967) Tetrahedron 23, 2295.
- (11) Kupchan, S.M., Sigel, C. W., Hemingway, R.J., Knox, J.R. e Udayamurthy, M.S. (1969) Tetrahedron 25, 1603.
- (12) Lee, H.H. e Tan, C.H. (1965) J. chem. Soc. 2743.

## RESUMO E CONCLUSÕES

O extrato etanólico de um exemplar de Couepia bracteosa Benth., da família Chrysobalanaceae, proveniente da Amazônia, foi cromatografado tendo sido isolados os seguintes compostos: ester alifático (Cb-1), sitosterol + stigmasterol (Cb-2), ácido betulínico (Cb-3) e 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (Cb-4).

O extrato benzênico da casca de Licaria puchury-major (Mart.) Kosterm., da família Lauraceae, foi obtido pela equipe do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Ao ser submetido a processos cromatográficos obtivemos: sitosterol + stigmasterol (Lpm-2D), safrol (Lpm-4D), eugenol (Lpm-5D), 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona (liquexantona) (Lpm-1D), 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (fisciona) (Lpm-3D) e identificamos por cromatografia em camada delgada os constituintes isolados da madeira por Soares Maia: aldeído 3,4-metilenodioxicinâmico, álcool 3,4-metilenodioxicinâmico e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído. Examinando a casca desta espécie de Licaria constatamos que a mesma estava im-

pregnada pelo líquen Graphina confluens Fée da família das grafidáceas e que liquexantona e fisciona são metabolitos deste líquen e não são elaborados pela casca. A 1-hidroxi-3,6-dimetoxi-8-metilxantona foi encontrada por Wirth e Hale Jr. no líquen acima referido. A 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona, no entanto, foi por nós isolada e identificada pela primeira vez nesta espécie líquênica.

Dos extratos benzênico e etanólico da madeira de Bauhinia splendens H. B. K. subfamília Leguminosae-Ceasalpinioideae, obtido pela equipe do Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar, isolamos: ácido esteárico (Bs-1), sitosterol + stigmasterol (Bs-2), e a substância inédita 5-metoxi-7,8,3',4'-dimetilenodioxiflavona (Bs-3).

### ABSTRACT

Trunk wood of Couepia bracteosa Benth. family Chrysobalanaceae, was extracted with ethanol. Chromatography of the extract gave an aliphatic ester (Cb-1), sitosterol + stigmasterol (Cb-2), betulinic acid (Cb-3) and 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (Cb-4).

The benzene extract of the bark of Licaria puchury-major (Mart.) Kosterm., family Lauraceae, gave by the same process, sitosterol + stigmasterol (Lpm-2D), saffrol (Lpm-4D), eugenol (Lpm-5D), 1-hydroxy-3,6-dimethoxy-8-methylxanthone (lichexanthone) (Lpm-1D), 1,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methylanthraquinone (physcion) (Lpm-3D). Thin layer chromatography demonstrated the presence of 3,4-methylenedioxycinnamaldehyde, 3,4-methylenedioxycinnamyl alcohol and 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde. These three compounds were previously isolated from the wood of the species by Soares Maia. Examining the bark visually we found it overgrown by the lichen Graphina confluens Fée, family Graphidaceae. Lichexanthone and physcion are metabolites of this lichen and do not occur in the bark. Liche -

xanthone has previously been found by Wirth and Hale Jr. in Graphina confluens. The presence of physcion, however, is now reported for the first time.

The benzene and ethanol extracts of the trunk wood of Bauhinia splendens H. B. K., subfamily Leguminosae-Caesalpinioideae, contain stearic acid (Bs-1), sitosterol + stigmasterol (Bs-2), and the novel 5-methoxy-7,8,3',4'-dimethylenedioxyflavone (Bs-3).



## CURRICULUM VITAE

### A - CURSO DE GRADUAÇÃO

Engenharia Agrônômica - Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul... 1965 - 1968.

### 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. Mar. 1972-dez.1973.

DISCIPLINA	PROFESSOR
Química Orgânica I .....	Jamil C. Mourão
Mecanismos em Química Orgânica .....	Ceres M.A. da Mata Rezende
Análise Orgânica .....	Sonildes L. Vieira Pinho
Físico-Química (Termodinâmica, Equilíbrio de Fase e Eletroquímica).....	Horácio C.M. Macedo
Química Analítica III (Gravimetria e Volumetria) .....	Alcides Caldas

B.2- Cursos em nível de pós-graduação assistidos na Es  
cola de Pós-Graduação da Universidade Federal Ru  
ral do Rio de Janeiro. .... Mar. 72 - dez-73.

DISCIPLINA	PROFESSOR
Cromatografia gasosa .....	Mauro T. Magalhães - Pes - quisador do Centro de Tec- nologia Agrícola e Alimen- tar - Jardim Botânico - Rio de Janeiro.
Síntese Orgânica .....	Peter Bakuzis - Professor da Universidade de Brasília - lia.
Oxidação-Redução em Síntese Or gânica .....	Timothy J. Brookson - Pro- fessor da Universidade de São Paulo.
Micro e semi-micro Análise (Es- tágio em São Paulo) .....	Riva Moscovici - Professo- ra da Universidade de São Paulo.
Estudo de Problemas Brasilei- ros. ....	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 .....	Dr. Otto Richard Gottlieb Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.	2
Avanços em Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear	Dr. Ernest Wenkert - Ryce University, Houston, Texas USA.	1
A Química de Alcalóides .....	Dr. Edmund A. Rúveda - Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Universidade de Buenos Aires, Argentina.	1
Princípios de Farmacologia Molecular ..	Dr. Andrejus Korolkovas Universidade de São Paulo	1
Química Bio-Orgânica	Dr. Otto Richard Gottlieb Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.	3
Reações Orgânicas e Simetria de Orbitais	Dr. Raimundo Braz Filho Universidade Federal do Ceará.	1

Natural Plant Products: Their Phylogeny and Function. ....	Dr. Jeffrey B. Harborne The University, Reading, Inglaterra.	1
Dispersão Ótica Rotatória e Dicroísmo Circular .....	Dr. Manuel Mateus Ventura - Universidade de Brasília.	1
Problemas de Análise Orgânica .....	Dr. Otto Richard Gottlieb Universidade Federal, Rural do Rio de Janeiro.	2
Técnicas de Laboratório em Química Orgânica....	Dr. Otto Richard Gottlieb Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.	3
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 .....	Dr. Aylton Gomes - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro.	4

Métodos Físicos Aplica  
cados a Química Orgâni  
ca .....

Dr. David Tabak - Instituto  
de Química - Universida  
de Federal do Rio de Jane  
iro.

4