

ESTUDO QUÍMICO DE PLANTAS BRASILEIRAS:  
*Crudia amazonica*, *Aldina heterophylla*,  
*Aniba parviflora* e *Aniba burchellii*

T E S E

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

SONILDES LAMÊGO VIEIRA PINHO

dezembro de 1973

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

A meus pais

e

meu esposo

## ÍNDICE

Introdução	1
Capítulo I - Estudo químico da <i>Crudia amazonica</i>	3
A planta e seus constituintes	4
Identificação	
apigenina (CA-1)	5
cetona alifática (CA-2)	11
Parte experimental	20
Capítulo II - Estudo químico da <i>Aldina heterophylla</i> Bth	25
A planta e seus constituintes	26
Identificação	
éster alifático (Ah-1-S)	27
cetona alifática (Ah-2-S)	28
sitosterol (Ah-3-S)	29
(+)-maackiama (Ah-4-S)	30
(±)-maackiama (Ah-5-S)	44
(±)-desmetilhomopteroearpina (Ah-6-S)	45
Parte experimental	55

Capítulo III - Estudo químico da <i>Aniba parviflora</i> (Meisen) Mez	65
A planta e seus constituintes	63
Identificação	
benzoato, de benzila	65
6-trans-    estiril-2-pirona    (AP-1)	66
6- (4'-hidroxi- 3' -metoxi - trans - estiril)-2-pirona (AP-2)	68
6- (3', 4'-metilenodio-trans-estiril)-2-pirona (AP-3)	72
6-(4'-hidrox-trans-estiril)-2-pirona (AP-5)	75
6-cis-    estiril-2-pirona    (AP-6)	84
6- (3', 4'-dihidroxi-trans-estiril) -2-pirona (AP-7).	87
Parte experimental	99
Capítulo IV - Pirólise da burchellina	109
Identificação	
7-alil-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-piperonil-2,3- -dihidrobenzofurano	110
2,3-dihidro-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-pipero- nilbenzofurano	110
Parte experimental	122
Resumo e conclusão	125
Bibliografia	127

## INTRODUÇÃO

Na hora em que a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro é colhida para fundar um campus avançado na Amazônia, vale a pena lembrar que a sua equipe de químicos orgânicos se ocupa desde 1966 por pesquisas visando o esclarecimento da constituição química de espécies arbóreas daquela vasta região. Tal trabalho transcende os limites dos aspectos utilitários que ele, evidentemente também encerra contribuindo para o adestramento dos professores em uma disciplina de considerável impacto na vida moderna em geral. Assim demonstra a presente tese, mais uma vez, que a fitoquímica, especialmente quando aplicada ao estudo de espécies de famílias botanicamente tão distantes, como são as lauráceas e as leguminosas, pode abranger em profundidade o uso de conceitos mecanísticos. A diversificação botânica dos materiais de estudo tem como consequência a variedade das substâncias a serem analisadas, ponto de relevância didática.

O estudo fitoquímico de lauráceas e de leguminosas, objetivos do grupo de pesquisa desta Universidade, focaliza classes muito distintas de produtos naturais - de um lado as pironas policetídeas e neo-lignanas e do outro os flavonóides. De fato, estes dois grandes grupos de substâncias estão representados neste trabalho.

Capítulo I - Estudo químico da *Crudia amazonica*



## A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

A *Crudia amazonica* que estudamos é uma árvore mais ou menos mediana, com incidência nas margens arenosas de certos rios lentos e de lagos d'água limpa. Encontrada no estado do Pará em Almeirim, rios da região da Velha Pobre; em Santarém, Óleidos, Lago do Curumu; margero do baixo Trombetas (muito frequente) e do baixo e médio Tapajós. No estado de Amazonas em Manaus, Lago de Tefé, alto Rio Negro, baixo Madeira e Rio Tocantins. É uma espécie da família Leguminosae-Caesalpinioideae, cujas flores não são vistosas; algumas, porém, chamam a atenção quando frutíferas, se cobrem de vagens muito grandes avermelhadas e aveludadas.

O extrato etanólico da casca do caule foi obtido. Submetemos este extrato a processos cromatográficos de separação. Obtivemos duas substâncias que receberam siglas CA-1 e CA-2 e efetuamos o seu estudo químico.

## IDENTIFICAÇÕES

### CA-1

O espectro no infravermelho (I.V.) (Fig.1) indicou a natureza aromática da substância, pois apresentou quatro bandas em 1610, 1580, 1490 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  devidas às vibrações de estiramento C=C, e uma banda fraca em torno de 3030  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao estiramento de C-H aromático. Absorções fortes na região de 800 a 900  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações de dobramento C-H fora do plano sugeriram haver 1 ou 2 hidrogênios adjacentes no anel aromático. Banda larga em 3330  $\text{cm}^{-1}$  (frequência de estiramento O-H) atestou a presença de um grupo hidroxila. Banda intensa em 1653  $\text{cm}^{-1}$ , frequência de estiramento C=O, evidenciou a presença do grupamento carbonila.

Em virtude de Ca-1 apresentar baixa solubilidade nos solventes normalmente usados para obtenção de espec-

tros de ressonância magnética nuclear, foi preparado o derivado acetilado (CA-1-Ac) que discutiremos a seguir.

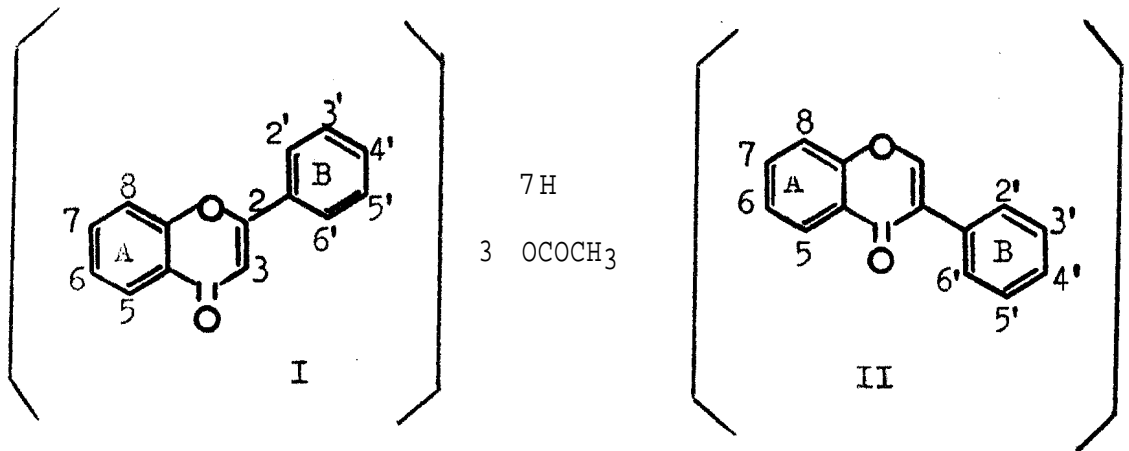
### CA-1-Ac

O espectro no infravermelho (I.V.) (Fig.2) mostrou ausência de absorção na região de  $3330\text{ cm}^{-1}$  em decorrência da transformação do grupamento hidroxila em acetoxila, comprovando desta maneira a presença de hidroxila no composto original. Bandas intensas em 1760, 1240 e  $1208\text{ cm}^{-1}$ , típicas de vibração de estiramento de carbonila (C=O) e de estiramento C-O, confirmaram a existência do grupo éster, mais precisamente de acetato. O espectro de CA-1-Ac apresentou as absorções típicas de substâncias aromáticas: banda fraca em  $3050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H aromático); bandas médias em 1610, 1580, 1500 e  $1480\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C). Uma banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  corresponde freqüência de estiramento de uma carbonila adicional.

O espectro de R.M.N. de CA-1-Ac (Fig. 3) mostrou uma banda simples em  $3,37\ \delta$  correspondendo a um próton, e revelou a presença de quatro sinais correspondentes a seis prótons aromáticos e dois sinais simples de três grupos acetila.

Os dados fornecidos pelo espectro de R.M.N. da substância solicitam um esqueleto fundamental com 10 posi-

ções disponíveis. Esta imposição, em conjunto com os espectros I.V. (4 bandas entre  $1610-1480\text{ cm}^{-1}$ ) e de massa, permitiu classificá-la seja com uma flavona (I), seja como uma isoflavona (II).



A ausência de banda entre 2,08 e 2,27  $\tau$  no espectro de R.M.N. exclui uma estrutura isoflavônica do quadro das possibilidades. (1).

Com respeito aos três grupos acetoxila, dois são equivalentes entre si e, um terceiro, diferente. O sinal em campo relativamente baixo (7,53  $\tau$ ) referente a este, é a evidência de sua localização em C-5. |2|.

O espectro I.V. de CA-1 (Fig.1) confirmou mais uma vez a presença de hidroxila em C-5, já que a banda de absorção correspondente à vibração de estiramento C=O aparece em  $1653\text{ cm}^{-1}$ . Este valor encontra-se na faixa previ-

ta para as 5-hidroxi flavonas,  $1641 - 1672 \text{ cm}^{-1}$  |3|.

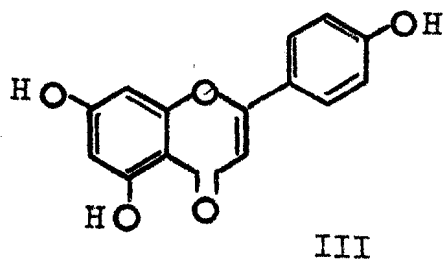
Mais uma evidência pode ser assinalada para a presença de um grupo hidroxila em C-5. O espectro I.V. do triacetato derivado revela a banda de absorção da carbonila pirônica em  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , em comparação com  $1653 \text{ cm}^{-1}$  na substância original. O deslocamento para menor frequência verificado é compatível também com a localização desse grupo no carbono 5 em flavonas |4|.

O espectro de R.M.N. de CA-1-Ac revela a presença de um sistema AA'BB,. Tal sistema simétrico só pode estar localizado no anel B, possuindo um substituinte, no caso a função oxigenada no C-4'. As posições de absorção dos prótons, especialmente os situados nas posições 3',5' (em orto a esta função), variam muito pouco quando R do grupo OR for H ou Me. A análise comparativa de espectros de substâncias em que R=Me e R=COCH<sub>3</sub> (Tab. 1), permite assim deduzir a presença ou não de grupo OH em C-4', já que este grupo exerce praticamente o mesmo efeito de proteção exercido pelo grupo OMe. Já a destilação desse grupo deslocará a banda correspondente aos prótons 3' 5', para menor campo (deslocamento paramagnético), enquanto a banda dos prótons 2' ,6' não sofre modificação significativa. Isto realmente foi verificado com a substância em questão, ficando mais uma vez comprovada a presença do grupo OH em C-4'.

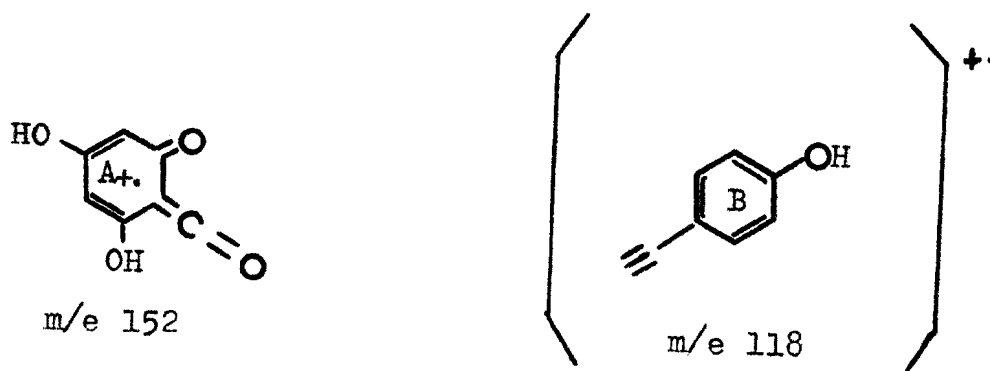
Resta-nos agora, somente analisar os prótons situados no anel A do esqueleto flavônico. Os prótons em

C-6 e em 0-8 são representados por bandas duplas ( $J=2,0$  Hz) respectivamente a 3,13 e 2,62  $\tau$ . O sinal referente ao próton em 8 se encontra em campo mais baixo do que o sinal referente ao próton em 6, sendo o efeito anisotrópico do heterociclo o principal responsável pela desproteção eletrônica relativa deste próton. Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento dos sinais apresentados no espectro revelaram assim a presença de prótons em meta, nas posições 6 e 8 |5|. Conseqüentemente a acetoxila restante ocupa a posição equivalente à posição 4', ambas conjugadas com a carbonila, justificando o deslocamento químico idêntico (7,65  $\tau$ ).

Estes argumentos permitiram formular a CA-1 como 4',5,7- trihidroxiflavona (III).



A análise do espectro de massa (Quadro 1 Fig.4) da substância foi compatível com esta dedução, não só quanto ao tipo flavônico da substância em estudo, mas também quanto à distribuição das funções oxigenadas entre os anéis A e B [6]. Fragmentação retro-Diels-Alder do íon molecular originou íon de m/e 152 e m/e 118, em acordo com a presença de dois grupos OH no anel A e um grupo no anel B.



A estrutura da 4',5,7-trihidroxi-flavona atribuída à CA-1 foi descrita para apigenina. Este composto já foi isolado de espécies pertencentes a numerosas famílias, tais como, Moraceae, Urticaceae, Paeoniaceae, Rosaceae, Euforbiaceae, Rutaceae, Anacardiaceae, Umbelliferae, Scrophulariaceae e Compositae (7). Deve-se notar, no entanto, que a grande maioria das referências relata o isolamento desta substância sob forma de glicosídeos em folhas e flores. Em conjunto com glicosídeos kaempferol, quercitina e luteolina constitui sua função dar 'corpo'

às pétalas brancas que em sua ausência seriam translúcidas. Comparação direta com amostra autêntica demonstrou a identidade das duas substâncias naturais (7).

#### CA - 2

O espectro no I.V. mostrou, logo de início, não ser a substância aromática. Uma banda intensa em  $1720\text{ cm}^{-1}$  sugeriu tratar-se de uma cetona acíclica. Possui cadeia longa, pois apresentou absorção em  $720\text{ cm}^{-1}$ , causada por vibrações de deformação no plano do grupo  $(\text{CH}_2)_n$ , para  $n > 4$ . Novamente, absorções intensas em 2915 (estiramento C-H de  $-\text{CH}_2-$ ) e  $1453\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de C-H) indicaram uma longa cadeia alifática.

Tudo isto levou a pensar tratar-se de uma cetona saturada de cadeia longa. O estudo de tais produtos não do nosso interesse.



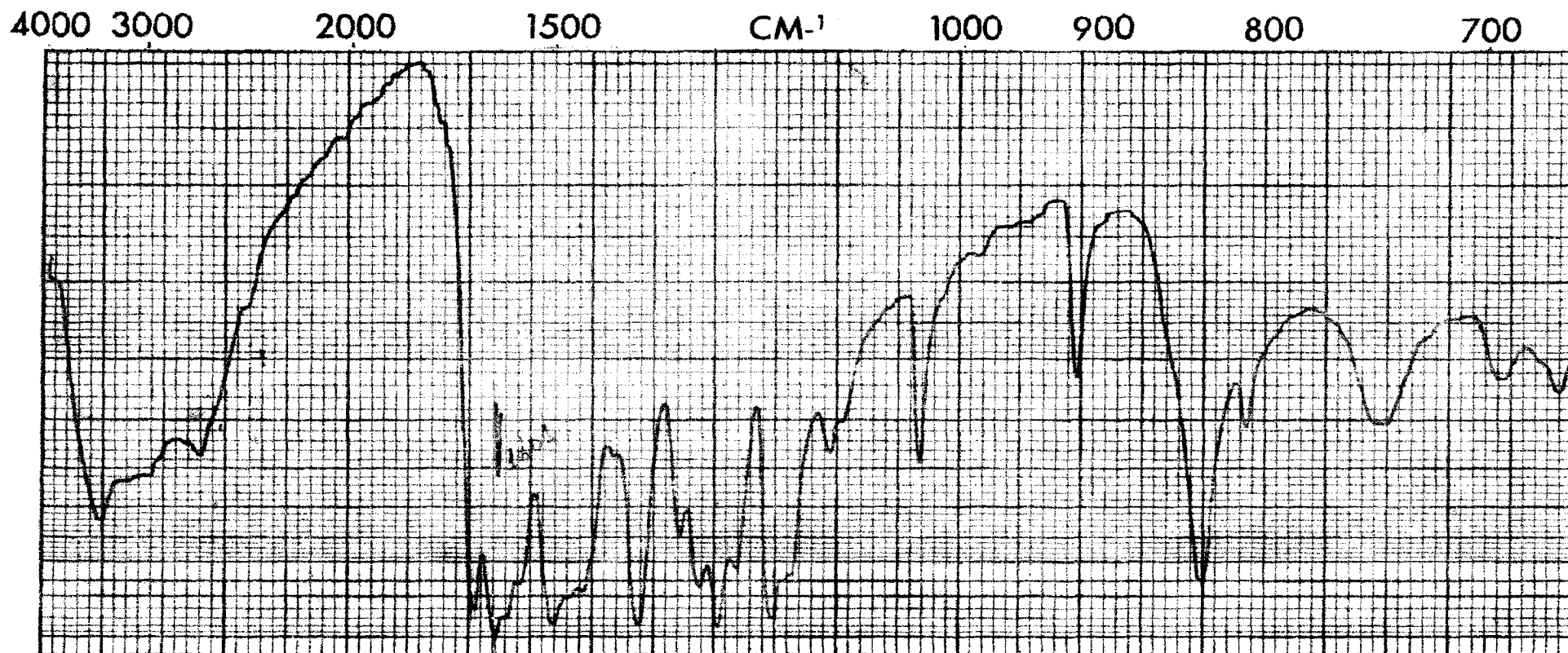


Fig. 1

Espectro no infra-vermelho de 4',5,7-trihidroxi flavona (CA-1), KBr

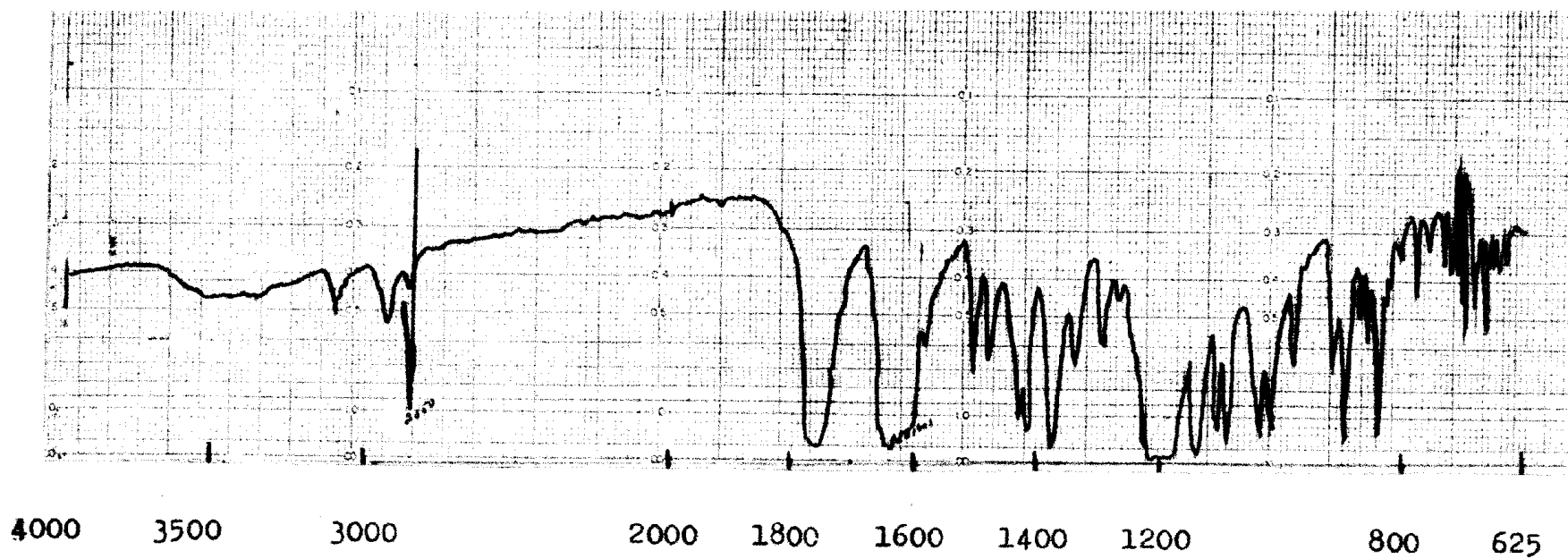


Fig.2

Espectro no infra-vermelho do derivado acetilado da apigenina (CA-1-Ac), KCl

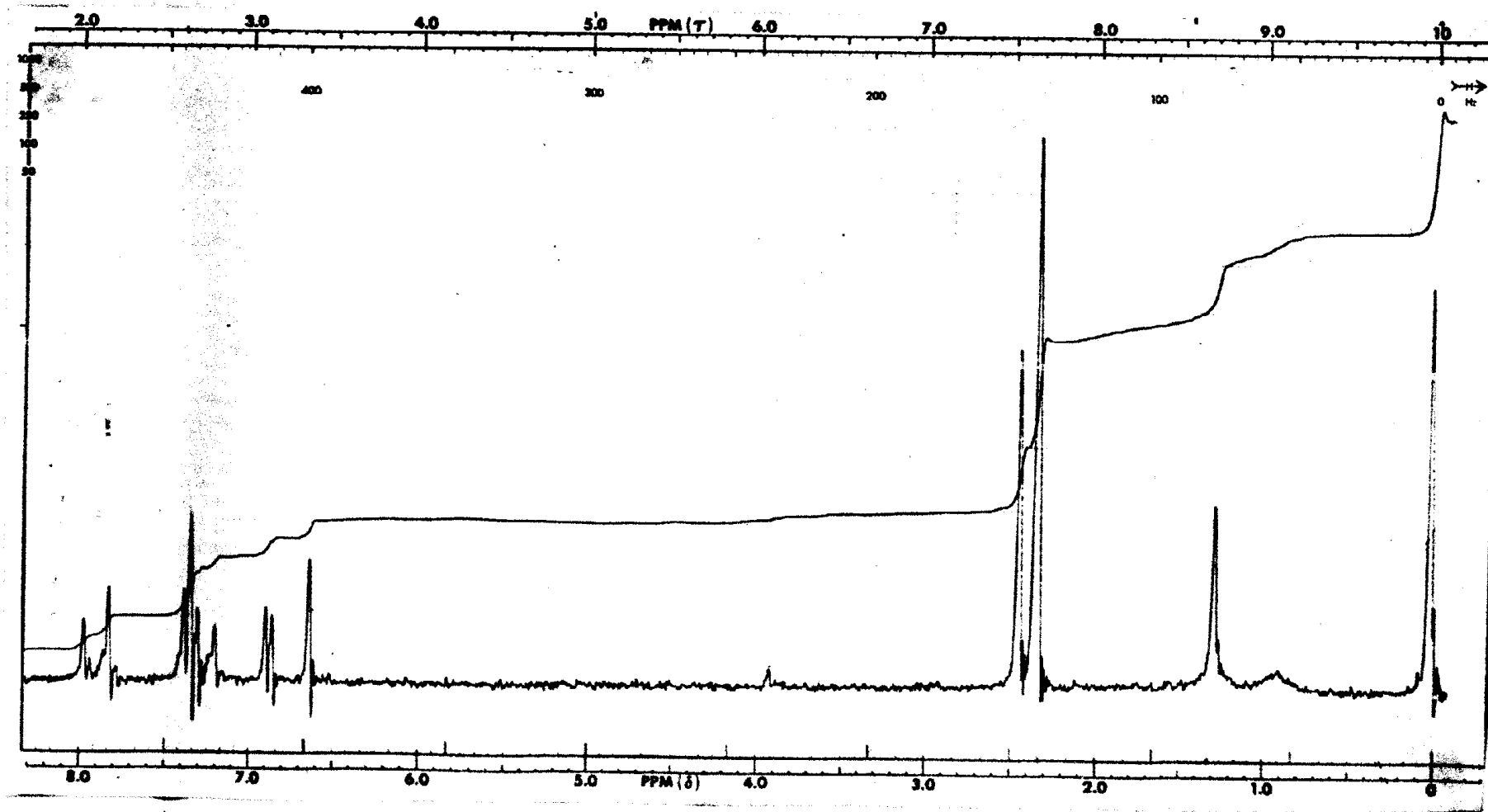


Fig. 3

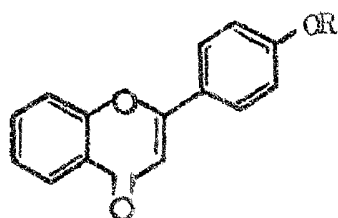
Espectro de R.M.N. do derivado acetilado da apigenina (CA-1-Ac),  $\text{CDCl}_3$

a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz

Tabela 1

Espectros de R.M.N. de flavonas 4' oxigenadas.

Os valores registrados praticamente independem da natureza e do número de grupos substituintes nos outros anéis.



<u>R</u>	<u>H-2',6'</u>	<u>H-3',5'</u>	SOLVENTE	REF.
Me	1,82-2,22	2,95-3,05	$\text{CDCl}_3$	2
Ac	1,76-2,15	2,70-2,76	$\text{CDCl}_3$	2
$\text{SiMe}_3$	1,90-2,90	2,90-3,35	$\text{CCl}_4$	3
H	1,90-2,02	3,02-3,10	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	4

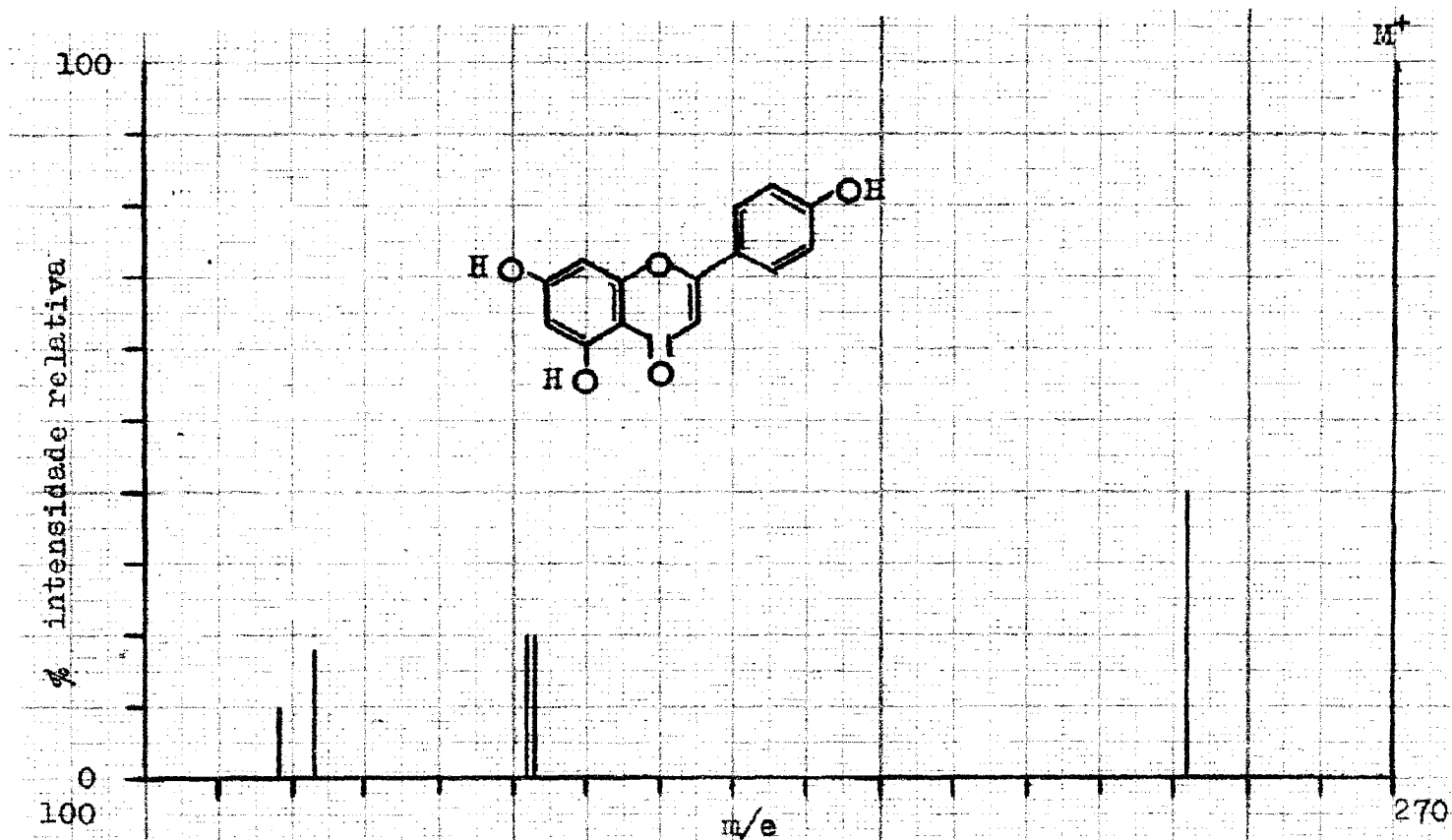
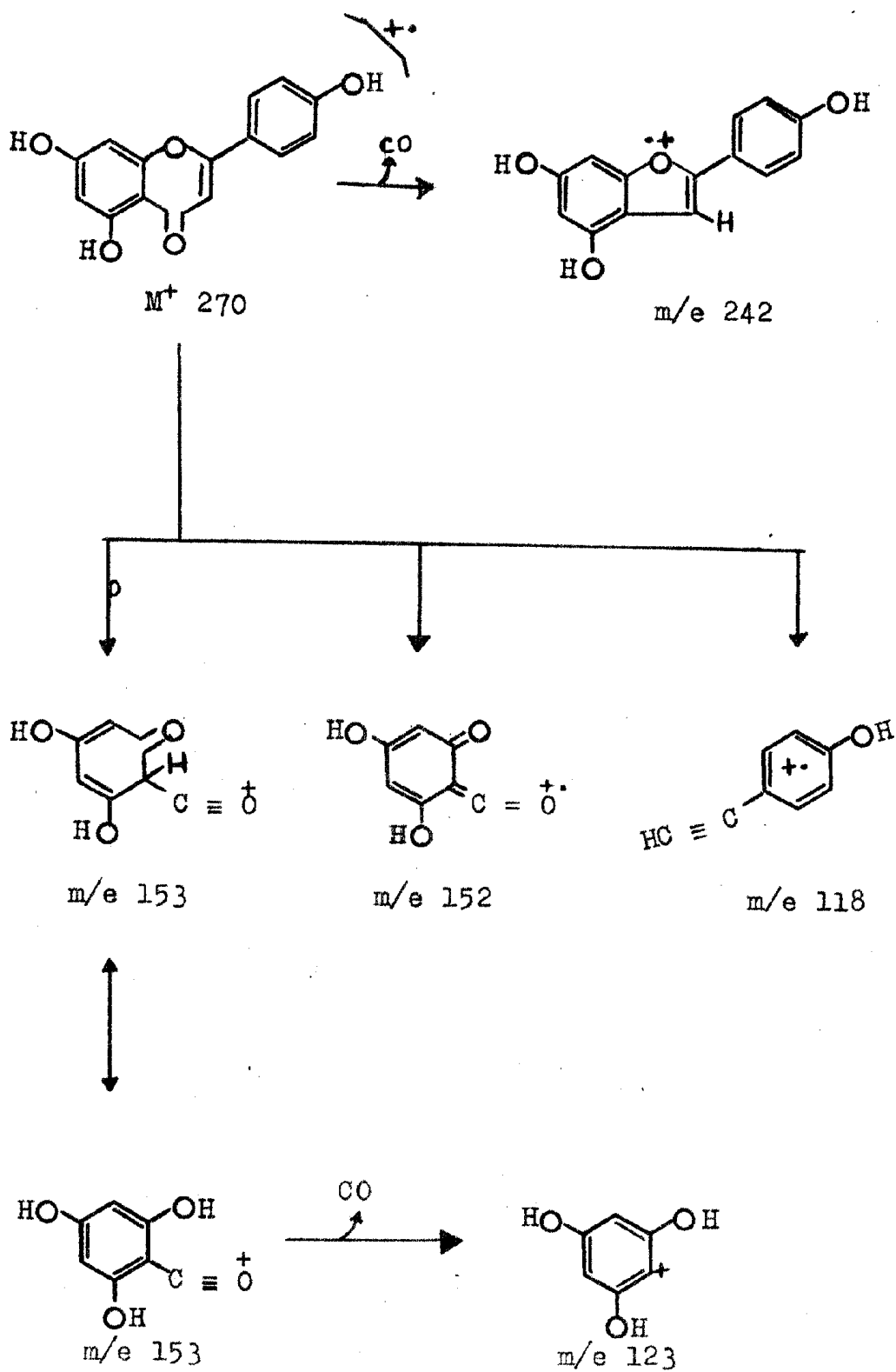


Fig.4

Espectro de massa da 4',5,7-trihidroxi flavona (CA-1)

## Quadro 1

Caminhos principais de fragmentação de CA-1 no E.M.



## 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 ultravioleta 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 empregaram-se 1 gota de solução aquosa de NaOH a 10%, 1 gota de HCl concentrado.
- 4 - Os espectros no infra-vermelho foram obtidos em espectrofotômetros Infracor modelo 137 da Perkin-Elmer, existentes na Universidade do Estado de São Paulo e modelo 257, da mesma firma existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

- 5 - Os espectros de R.M.N. foram registrados em espectrômetros da Varian, modelo HA-GO-1L existente na Universidade Federal de Minas Gerais e modelo T-60 existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- 6 - Espectros de massa, foram executados no espectrômetro modelo MS-9 da A.E.1. por cortesia do Dr.C.P.Falshaw da Universidade de Sheffield.
- 7 - Curvas de dispersão ótica rotatória (D.O.R.) foram obtidas no espectropolarímetro da Universidade do Estado de São Paulo.
- 8 - Identificações por comparação direta implicam em uma ou mais das seguintes técnicas: pontos de fusão misto, cromatografia em camada delgada e espectros no infra-vermelho.

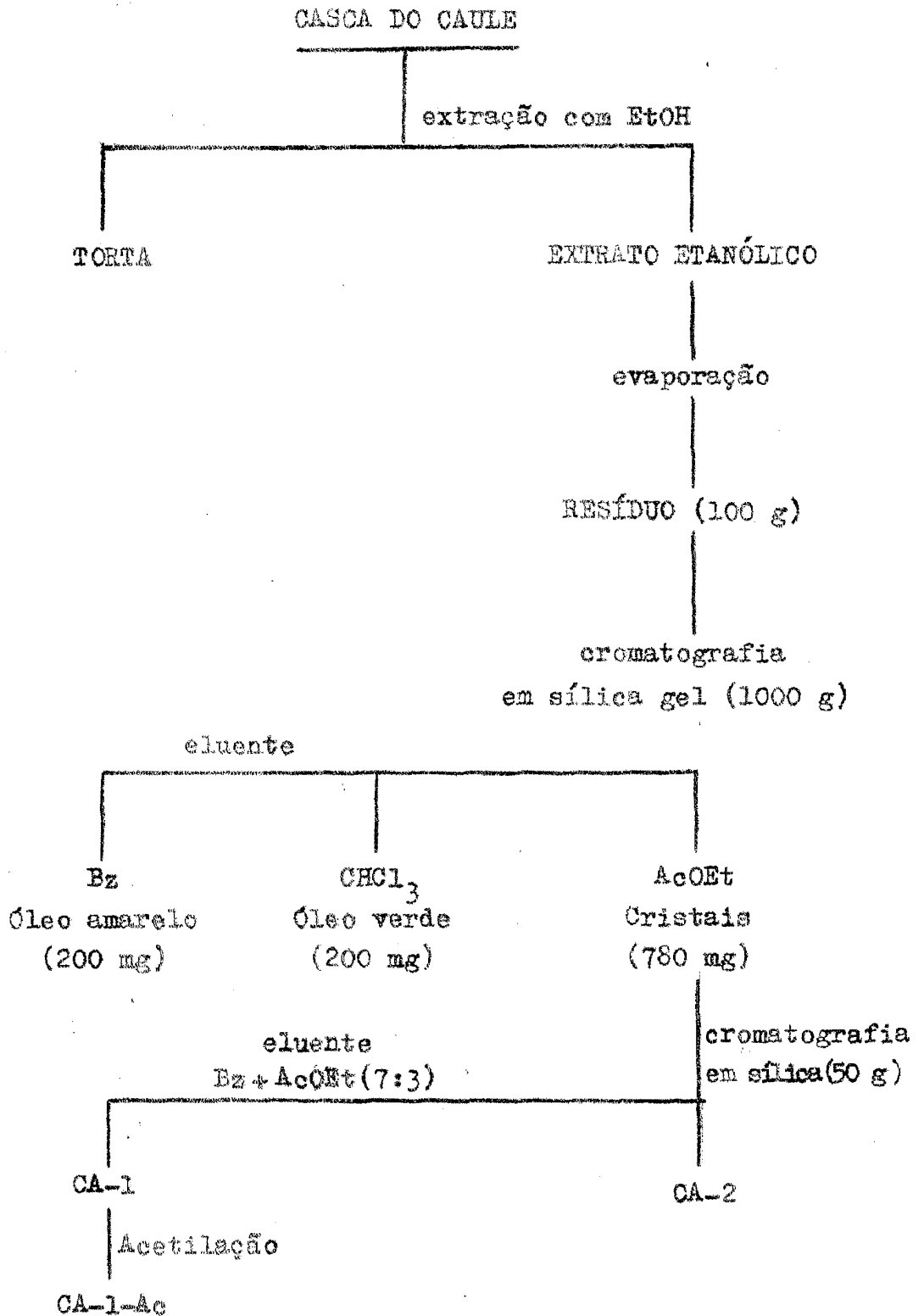


## ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DA *CRUDIA AMAZONICA*

O extrato etanólico da casca da planta (100 g) foi dissolvido em metanol, Adicionou-se sílica (30 g) à solução e, em seguida, evaporou-se o solvente. O material adsorvido sobre sílica foi cromatografado em coluna contendo 1000 g de sílica gel. Os solventes utilizados na eluição foram: benzeno (Bz), clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e acetato de etila (AcOEt) (Esquema I).

## Esquema - I

Roteiro de Obtenção de CA-1 e CA-2



A fração benzênica forneceu um material oleoso amarelo de natureza alifática, segundo se constatou pelas absorções registradas no espectro infravermelho.

A fração clorofórmica rendeu material oleoso verde, cujo espectro infravermelho revelou a natureza alifática do produto.

A fração retirada com acetato de etila rendeu material sólido cristalino que foi submetido a nova cromatografia em coluna de sílica. O solvente usado na eluição consistiu de Uma mistura de benzeno e acetato de etila na proporção de 7:3. Obtiveram-se duas substâncias que receberam as designações CA-1 e CA-2. CA-1 purificada através de sublimação, obtendo-se cristais amarelo-esverdeados. Purificação de CA-2 foi efetuada recristalização com benzeno a quente, obtendo-se cristais incolores, apresentando um intervalo de fusão de 109-111°.

## CA-1 (4' 7-trihidroxiflavona)

Cristais amarelos, p.f. 348-350° lit. 348-350°  
 I.V.  $\checkmark$  KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3330, 1653, 1620, 1580, 1490 e 1450.  
 max

## Acetilação CA-1

CA-1 (50 mg) foi tratado com uma mistura de anidrido acético (2 ml) durante 24 horas. Findo este período eliminou-se o excesso de anidrido acético com água (20 ml) e extraiu-se exaustivamente com clorofórmio. A solução foi lavada inicialmente com ácido clorídrico 10% até eliminar toda piridina e a seguir com água. Após secagem com sulfato de sódio anidro foi o solvente evaporado sob vácuo. Cristalização do resíduo sólido em etanol forneceu 4',5,7-acetoxiflavona. Cristais incolores, p.f. 183-185° lit.(3) 185-187° I.V.  $\checkmark$  KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1760, 1620, 1580 1500, 1480; max  
 R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ) 2,09 (d, J 8,5 Hz, H-2', H-6'), 2,62 (d, J 2,0 Hz, H-8), 2,73 (d, J 8,5 Hz, H- 3' H-5'), 3,13 (d, J 2,0 HZ, H-6), 3,37 (s, H-3), 7,53 (s,  $\text{OCOCH}_3$ -5), 7,65 (s,  $\text{OCOCH}_3$ -7,  $\text{OCOCH}_3$ -4'). E.M. 270 (100%), m/e (%), 242 (40), 153 (20), 152 (20), 123 (18), 118 (10).

## metilação de CA-1

CA-1 (30 mg) em acetona anidra (15 ml) foi tratado com sulfato de metila (250 mg) e carbonato de potássio (280 mg) recentemente calcinado. A mistura foi mantida em ebulição sob refluxo durante 4 horas. A seguir a mistura foi filtrada e o carbonato de potássio lavado com acetona (três vezes). A solução acetônica foi evaporada a pressão reduzida, A solução clorofórmica do resíduo foi lavada inicialmente com solução de hidróxido de amônio 10% e depois com água. Após secagem com sulfato de sódio anidro foi o solvente evaporado sob vácuo sem aquecimento. Cristalização em etanol fornecem 4',5,7-trimetoxiflavona, cristais amarelos, p.f. 155-157 ° lit. 156-157°.

## CA-2 (Cetona alifática)

Cristais incolores, p.f. 109-111 ; I.V.  $\curvearrowright$   $\begin{matrix} \text{KBr} \\ \text{max} \end{matrix}$   
( $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 1720, 1450, 720.

Capítulo II-Estudo químico da *Aldina heterophylla* Bth.

## A PLANTA E SEUS CONSTITUENTES

O gênero *Aldina* Bth, família Leguminosae-Caesalpinioideae compreende sete espécies no Norte e Noroeste da Amazônia, com o centro de dispersão no Rio Negro. Árvores pequenas ou grandes, com flores alvas; nome vulgar no Rio Negro "macucu".

*A. heterophylla* Bth, espécie que estudamos é uma árvore bastante alta e com grosso tronco, comum na mata ligeiramente pantanosa da terra firme de Manaus, em terreno humo-silicoso sobretudo na vizinhança de riachos d'água preta. Ainda não encontrada em outros lugares.

Foi obtido o extrato benzênico da madeira. Este foi submetido a processos cromatográficos de separação. Obtivemos seis substâncias que foram designadas como Ah-1-S, Ah-2-S, Ah-3-S, Ah-4-S, Ah-5-S e Ah-6-S e efetuamos o seu estudo químico.

## IDENTIFICAÇÕES

### Ah-1-S

O espectro no I.V. indicou ser a substância alifática, saturada e não hidroxilada. Uma banda intensa em  $1730\text{ cm}^{-1}$  (vibração de estiramento de C=O) e outra em  $1170\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) sugeriram tratar-se de um éster saturado acíclico. Esta banda em  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento assimétrico de C-O-C também conhecida com o nome de "banda de éster", e é usualmente mais forte e mais larga do que a absorção causada pelo estiramento do grupo C=O. Esta absorção também poderia ser atribuída ao estiramento de C-O de álcool, mas esta possibilidade fica excluída desde que não se observou presença de freqüência de estiramento do grupo O-H na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Banda intensa em  $720\text{ cm}^{-1}$  (dobramento no plano de CH<sub>2</sub>) indicou que a molécula possuía quatro ou



mais grupos metilênicos. Absorção intensa em  $2920\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H de  $\text{CH}_2$ ) e  $1460\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de O-H) mostraram a existência de uma cadeia longa alifática. Tratava-se então, de um éster de cadeia longa, cujo estudo não era do nosso interesse.

#### Ah-2-S

O espectro no I.V. mostrou, logo de início, não ser a substância aromática. Uma absorção intensa em  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondente à frequência de estiramento C=O, e outra absorção moderada em  $1100\text{ cm}^{-1}$  causada pela vibração de estiramento C-C-C e vibração de dobramento C-(CO)-C sugeriram a presença de uma cetona alifática. Esta última banda poderia ser responsável também pela frequência de estiramento C-O de álcool e de éster. Imediatamente, o primeiro é excluído desde que não se observou presença de absorção correspondente à frequência de estiramento de O-H de álcool. Quanto à segunda suposição de ser éster foi eliminada, levando em consideração que geralmente a banda de absorção correspondente a frequência de estiramento C-O nos ésteres é mais intensa e mais larga do que a banda correspondente ao grupo C=O. E isto foi mais uma vez confirmado no espectro de R.M.N., que não apresentou absorção de próton carbinólico. Novamente uma absorção intensa

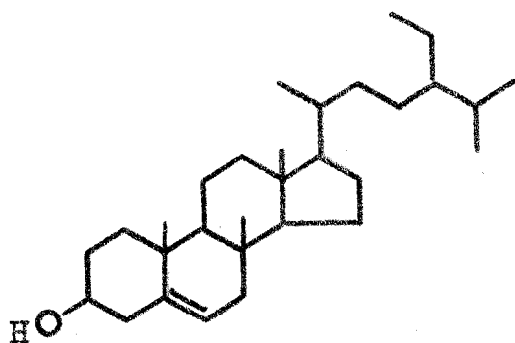
em  $2960\text{ cm}^{-1}$  (vibração de estiramento assimétrico  $\text{CH}_3$ ),  $2920\text{ cm}^{-1}$  (vibração de estiramento assimétrico de  $\text{CH}_2$ ),  $1460\text{ cm}^{-1}$  (vibração de deformação de C-H), indicaram tratar-se de uma cetona de cadeia alifática. Realmente o espectro de R.M.N. não revelou a existência de prótons na região de aromáticos, nem na região de prótons olefínicos e acetilênicos. O espectro apresentou uma banda simples muito intensa em relação as outras em  $8,74\tau$ , atribuída aos prótons metilênicos, e várias outras bandas com certa complexidade, difícil de se determinar entre  $8,80$  e  $9,60\tau$ . Neste ponto não prosseguimos mais com o estudo desta substância, por não ser do nosso interesse.

### Ah-3-S

O espectro no I.V. lembrou de imediato o espectro do sitosterol através de bandas fortes em  $3448$ ,  $1475$ , e  $1389\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $3448$  e  $1057\text{ cm}^{-1}$  sugeriram na estrutura da substância a presença de um grupo hidroxílico alcoólico. As absorções em  $2985$ ,  $1475$  e  $1389\text{ cm}^{-1}$  são devidas ao estiramento da ligação C-H alifática. Bandas de intensidade média em  $1672$ ,  $845$  e  $805\text{ cm}^{-1}$  são típicas de dupla ligação tri-substituída.

A formulação por comparação direta, envolvendo co-cromatografia, ponto de fusão misto e espectrometria

no infra-vermelho com uma amostra autêntica dessa substância vastamente difundida na natureza, confirmou para Ah-3-S a estrutura (IV) de sitosterol.



IV

O espectro de R.M.N. (Fig. 7) revelou a presença de 12 prótons, dos quais cinco são aromáticos, um hidrorílico, dois correspondentes ao grupo metilenodioxi e quatro alifáticos muito desprotegidos.

O espectro no infra-vermelho (I.V.) (Fig.6) mostrou absorção em  $3040\text{ cm}^{-1}$  atestando presença de grupo hidroxila. As absorções em  $3040$ ,  $1625$ ,  $1600$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  indicaram a natureza aromática da substância. Às absorções em  $1135$ ,  $1040$  e  $934\text{ cm}^{-1}$  caracterizaram a presença de um

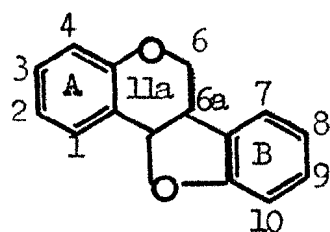
grupo metilenodioxi. Não se registrou presença do grupo carbonila.

O espectro no U.V. (Fig. 5) confirmou a natureza aromática da substância e a existência de hidroxila fenólica devido ao deslocamento batocrômico e hiperacrômico sofrido em meio alcalino (NaOH 10%). A adição de HCl regenerou a curva original, indicando que houve simples ionização de hidroxila e ausência de sistemas orto ou para quinólicos.

Em Conclusão, não podemos ter menos de dois núcleos aromáticos por causa do número de substituintes, cuja presença fica indicada no espectro de R.M.N. O número de prótons alifáticos sugere a existência de três carbonos alifáticos. O conjunto desses dados leva a conclusão que a molécula seja um flavanóide, cuja fórmula pode ser escrita como  $C_{15}H_9OHO_xO_2CH_2$ .

O espectro de massa estabeleceu o peso molecular de 284 u.m.a. Desta maneira pode-se expandir a fórmula molecular para  $C_{15}H_9OHO_2CH_2O_2$ . (Fig. 8, Quadro 2)

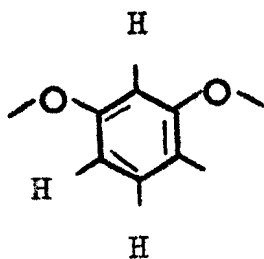
O espectro de R.M.N. (Fig. 7) mostrou por absorção em 2,2 e 4,16 a presença de um grupo hidroxílico e de um grupo metilenodioxi. Deslocamento químico e desdobramento das bandas atribuíveis a quatro prótons alifáticos fazem suspeitar a sua participação em um sistema cumaranocromânico (V) 18, 9, 101.



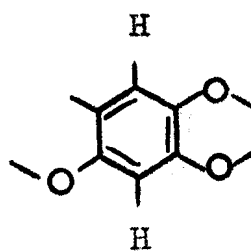
V

Os sinais em 2,70 3,40 e 3,59  $\tau$ , que representam um próton cada um, definiram o padrão de substituição de um dos anéis. Claramente, o deslocamento químico do sinal em menor campo revela a existência de próton que não mantém relação orto ou para com oxi-grupos. Como o sinal em consideração é caracterizado por um constante de 8,0Hz, o segundo próton deve ocorrer em orto. O deslocamento químico (3,4  $\tau$ ) da banda representando este próton é compatível com uma posição que matenha relação orto e para com funções oxigenadas. Este sinal, apresentando-se desdobrado em duas bandas duplas, com constantes de acoplamento de 8,0 Hz e 2,0 Hz, respectivamente, significa que em relação a localização do próton mencionado, existe um hidrogênio na posição orto e outro na posição meta. O deslocamento químico (3,59  $\tau$ ) da banda representando este último acha-se condizente com uma posição vicinal a duas funções

oxigenadas. Fica assim definido um dos anéis pela representação VI. Os dois prótons aromáticos restantes dão origem a duas bandas simples cujos sinais aparecem em 3,20 e 3,62  $\tau$ . Isto nos leva a concluir que a sua disposição relativa seja para e a formular o anel restante pela representação VII |11|.

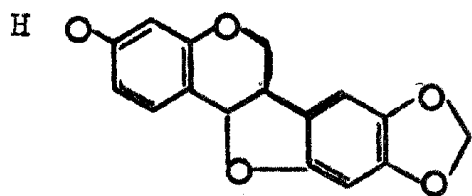


VI

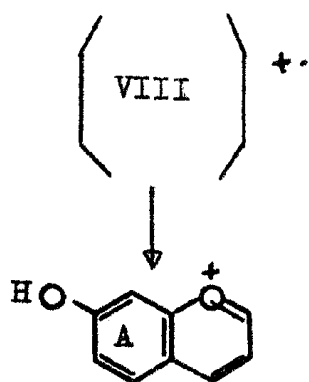


VII

Diante disto, duas possibilidades estruturais poderiam ser formuladas (VIII ou IX). Para decidir entre as duas estruturas alternativas tentou-se recorrer ao espectro de massa. No entanto, a distribuição dos substituídos entre os anéis A e B não foi possível por esta técnica, pois os fragmentos mais abundantes teriam massa idêntica, tomando-se como base a estrutura VIII ou IX.

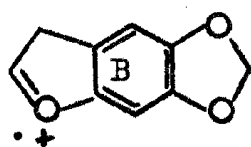


VIII



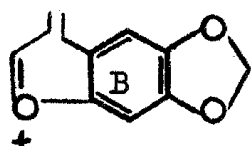
m/e 147 (15%)

+

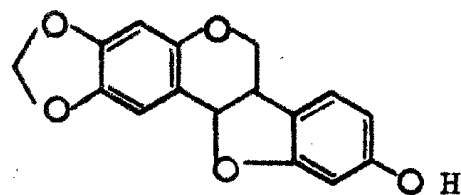


m/e 162 (23%)

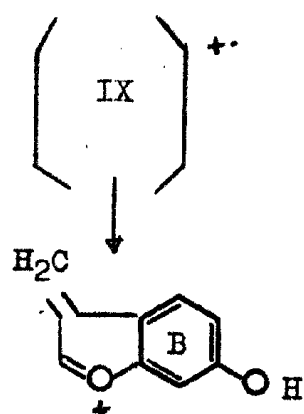
+



m/e 175 (7,6%)

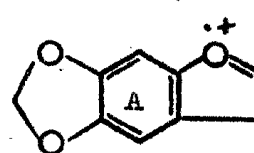


IX



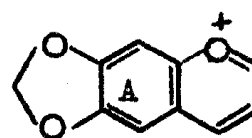
m/e 147

+



m/e 162

+

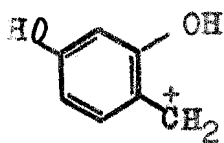


m/e 175

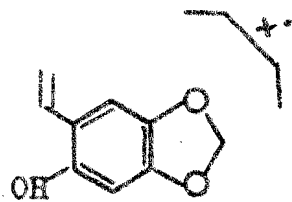
Todos os pterocarpanos tri-oxigenados conhecidos no reino vegetal, possuem os oxi-grupos nas posições 3,8 e 9. No entanto, por razões biogenéticas, deve se dar preferência à estrutura VIII [12, 13].

Um meio simples de confirmar esta hipótese consistiria na preparação do derivado isoflavânico por hidrogenólise com  $H_2$  |Pd| C 10%. O seu espectro de massa torna fácil localizar a posição dos grupos substituintes no anel A e B, em vista da possível fragmentação tipo retro-Diels- Alder produzindo os íons XVI e XVII, que não podem ser formulados como provenientes dos anéis alternativos. Entretanto não chegou a ser necessário realizar a hidrogenólise, uma vez que o produto metilado de Ah-4-S, mostrou-se idêntico à pterocarpina (XVIII), mediante comparação direta envolvendo co-cromatografia, ponto de fusão misto e espectrometria no infra-vermelho com amostra autêntica. Em face deste resultado fica totalmente excluída a suposição estrutural IX, resultando para Ah-4-S a estrutura (VIII) do -hidroxi-8,9-metilenodioxipterocarpano.

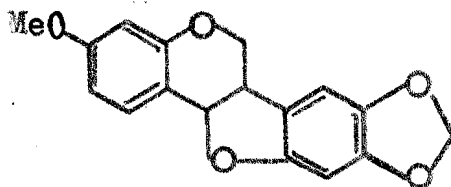




XVI

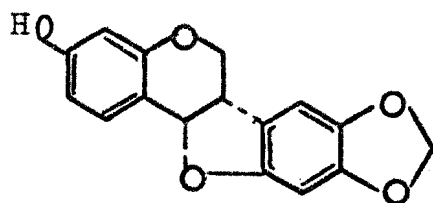


XVII



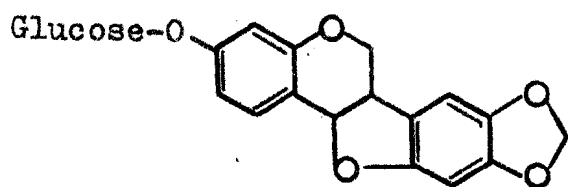
XVIII

A configuração absoluta foi determinada através da curva de dispersão ótica rotatória (Fig. 9). Esta curva revela na região entre 350 e nm 220 precisamente o curso esperado para 6a (S), 11a (S)-pterocarpanos [14, 15] Ah-4-S possui portanto, a estereoquímica indicada em XIX.



XIX

Vale ressaltar que esta substância (+)- maackiaina, em oposição à (-)- maackiaina, ainda não havia sido isolada como produto natural. Foi antes obtida por síntese parcial pela hidrólise com emulsina da sofojaponicina (XX) |16|.



XX

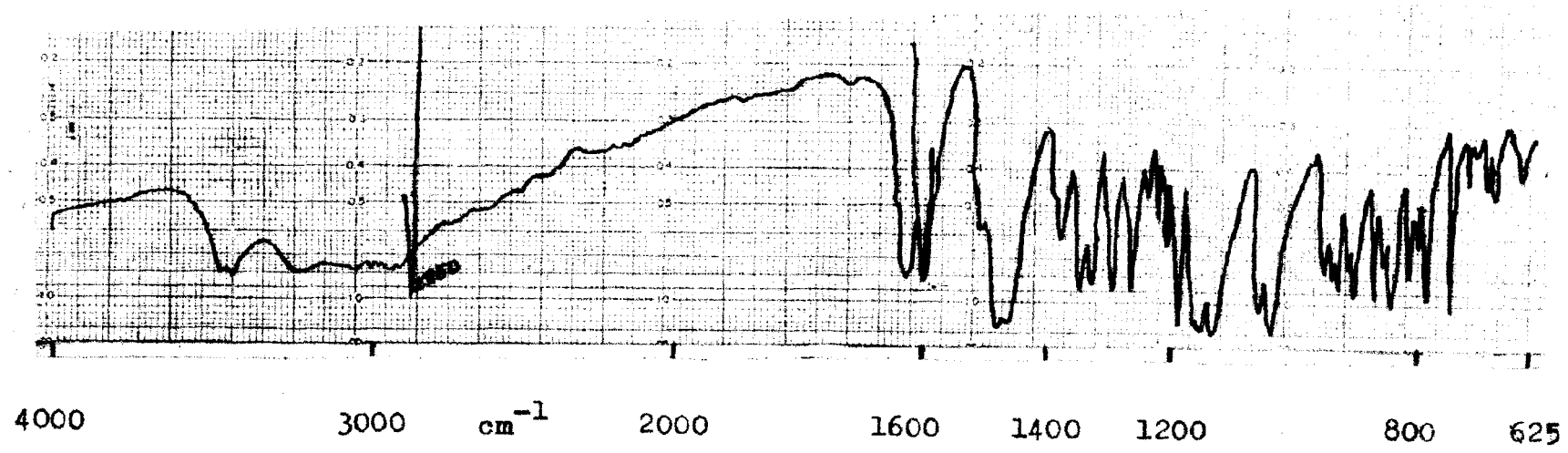


Fig.5

Espectro no infra-vermelho da (+)-maackiaina (Ah-4-S), KCl

• Densidade

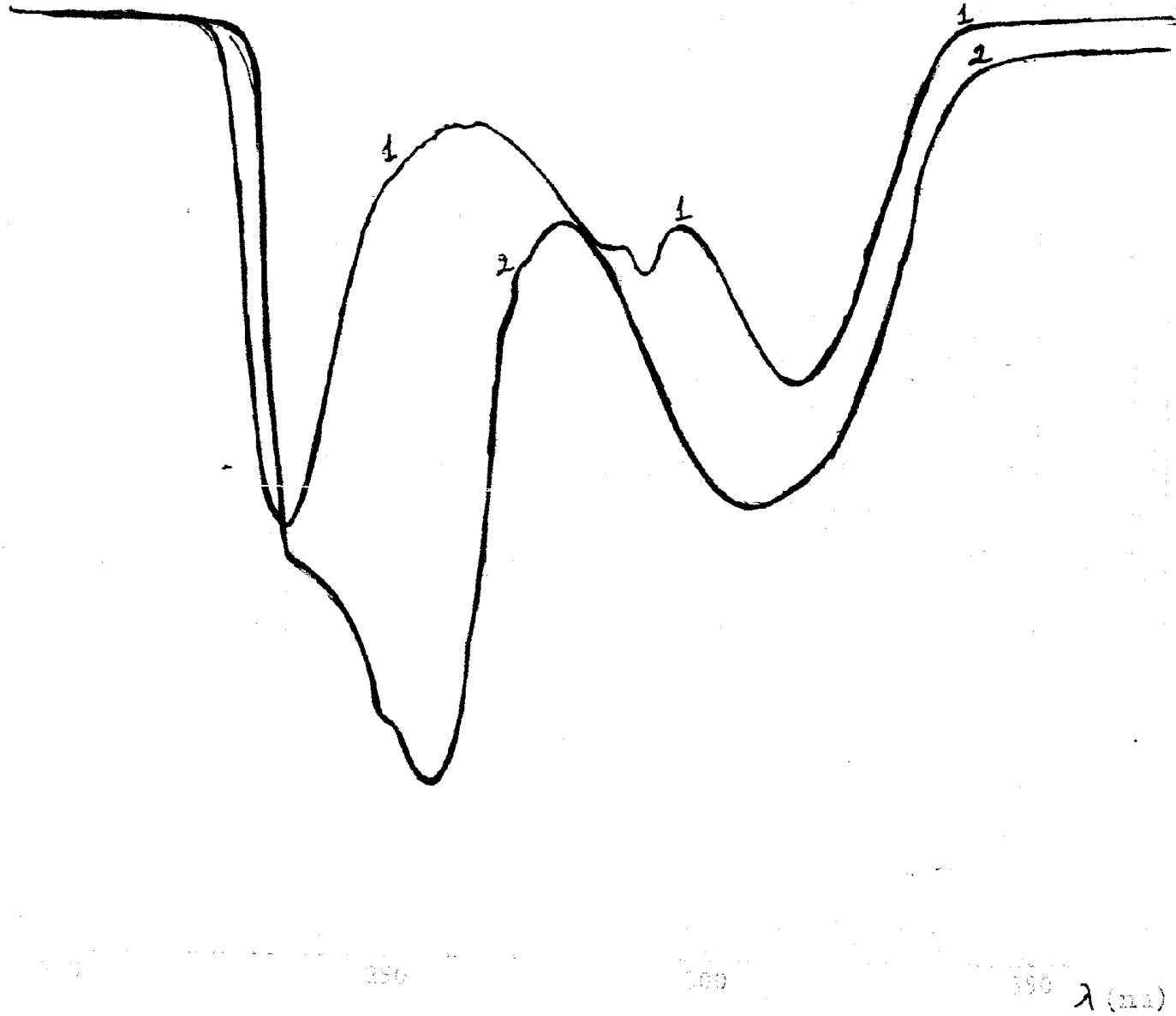


Fig. 6

Espectro no ultra-violeta de (+)-macleodina (Ah-4-S)

2 mg/100 ml 1. HCl+NaOH+HCl 2. HCl+NaOH

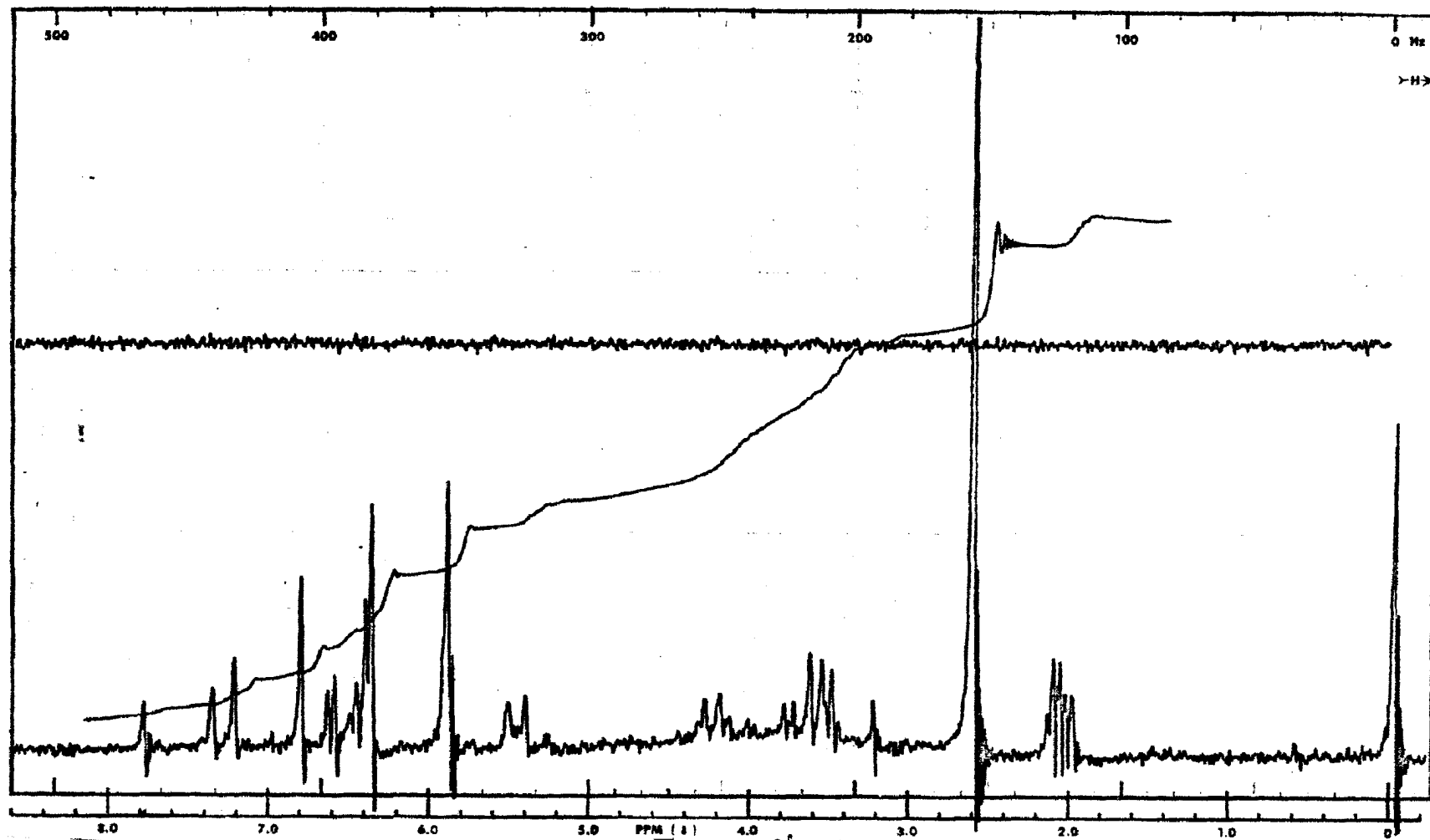


Fig. 7

Espectro de R.M.N. da (+)-maackiaina (Ah-4-S),  $\text{CDCl}_3$   
a 60 M Hz - largura varredura 500 Hz

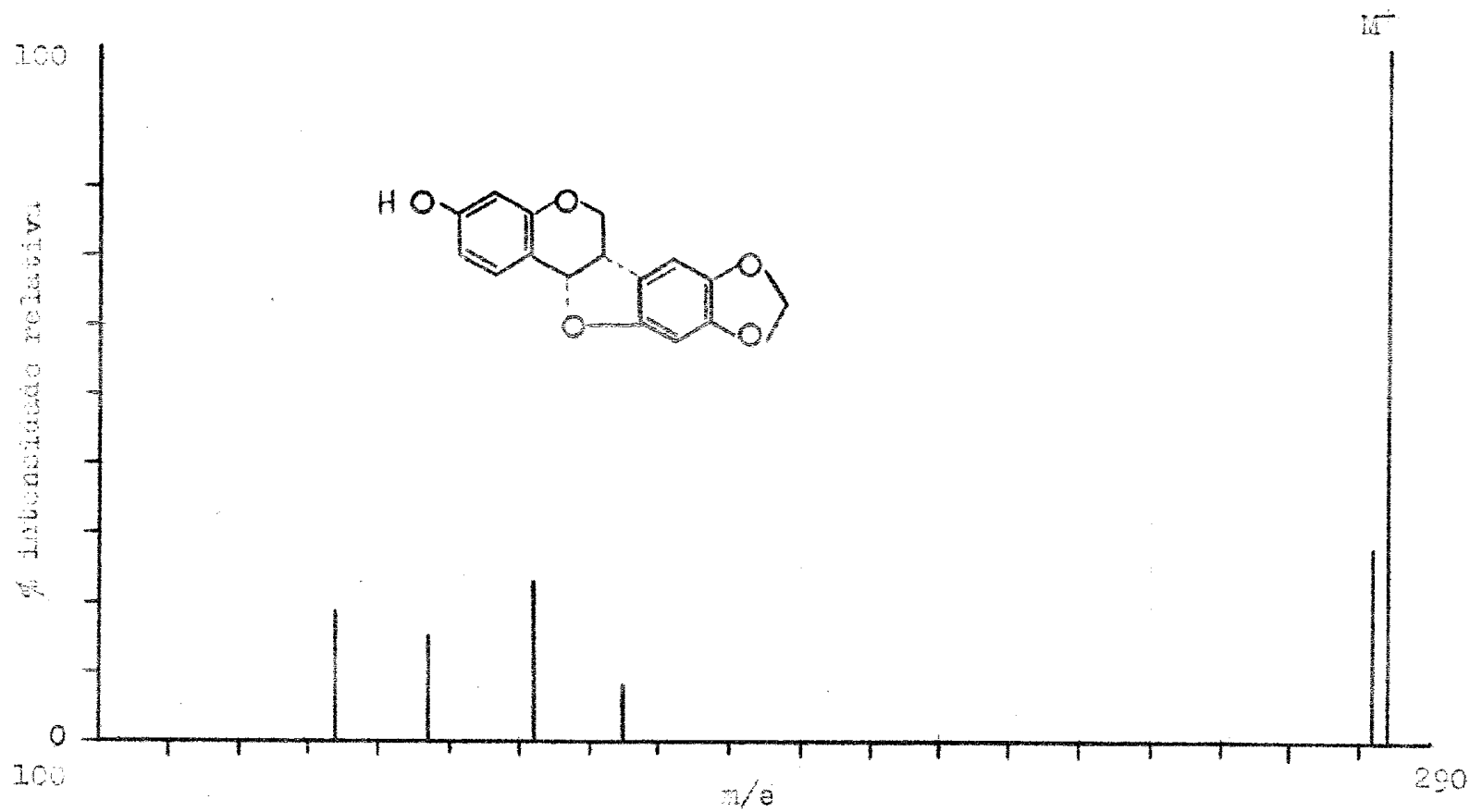
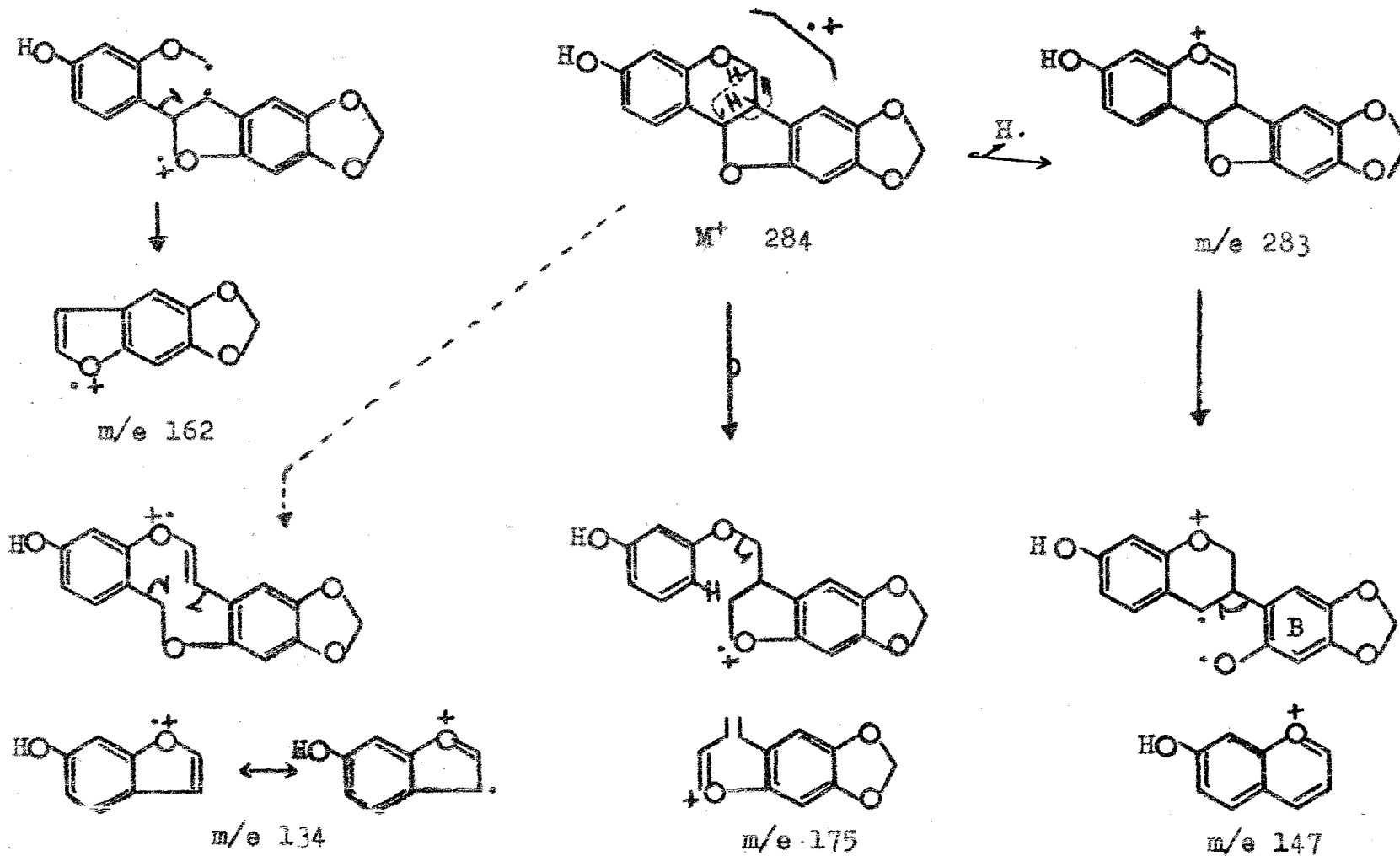


Fig. 8

Espectro de massa de (+)-3-hidróxi-8,9-metilenodioxipterocarpano (AH-45)

Caminhos principais de fragmentação de Ah-4-S no espectrômetro de massa



Quadro 2

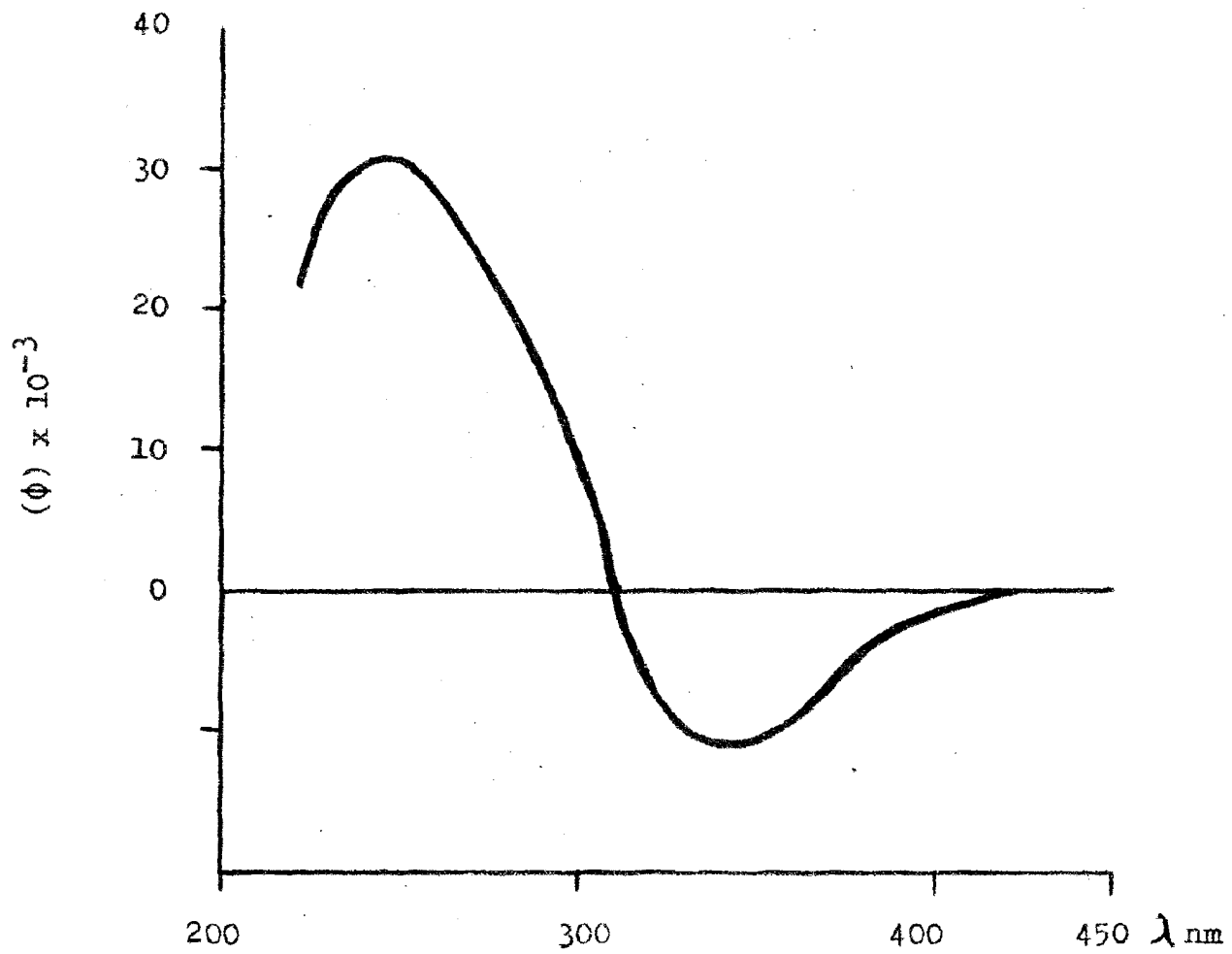


Fig.9

Espectro de dispersão ótica rotatória de Ah-4-S



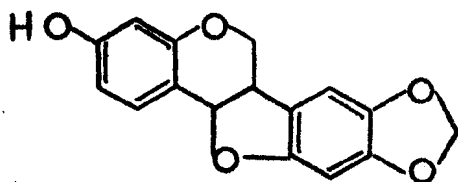
## Ah-5-S

A análise do espectro no I.V. indicou caráter aromático, ausência de carbonila e presença de hidroxila.

O espectro na região do U.V. mostrou máximos de absorção em 235, 283, 289 e 313 ( $\epsilon$  resp. 11925, 5680, 6248 e 8662). Em presença de solução de hidróxido de sódio observou-se o deslocamento batocrômico desses máximos de absorção, comprovando a existência de hidroxila fenólica. Posterior adição de ácido clorídrico restabeleceu a curva de absorção do espectro original.

Comparação desses valores com dados obtidos para Ah-4-S mostrou que as duas substâncias devem ser estreitamente relacionadas. A curva de dispersão ótica rotatória, no entanto, não revelou atividade ótica a qualquer comprimento de onda. Poderia, assim, tratar-se de maackiaina racêmica, que já foi anteriormente encontrada na natureza [14, 16].

Em comprovação, verificou-se a identidade entre Ah-5-S e uma amostra autêntica de ( $\pm$ ) maackiaina por comparação direta.

XXI     ( $\pm$ )-3-hidroxi-8,9-metilenodioxipterocarpano

A opinião que os pterocarpanos naturais são levorotatórios, calcada no fato que até pouco tempo atrás não se conhecia nenhum derivado destrorotatório, deve ser modificada em vista de descobertas recentes. A existência de pterocarpanos racêmicos de qualquer forma já indica que esses produtos naturais são produzidos em ambas as formas antipodais.

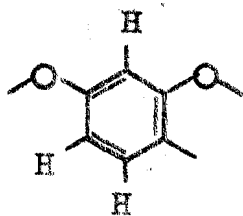
Ah-6-S

A caracterização desta substância como pterocarpano foi baseada nas medidas espectrais no U.V., no I.V., de R.M.N. e de massa. Seu espectro na região do infraver-

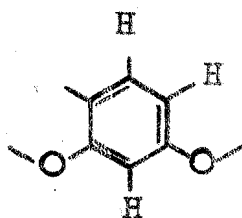
melho (Fig. 10) apresentou bandas em 3590 e 3240  $\text{cm}^{-1}$  proveniente de vibrações de estiramento de O-H livre e associado [17]. Absorções fortes em 1620, 1600 e 1470  $\text{cm}^{-1}$  atestaram o caráter aromático da substância.

O espectro no ultra-violeta (Figo 11) confirmou aromática da substância e a existência de hidroxila fenólica, devido o deslocamento batocrômico ocorrido ao adicionar-se solução de hidróxido de sódio. Com adição de ácido clorídrico obteve-se de volta a curva de absorção registrada em meio neutro.

Análise do espectro de ressonância magnética nuclear (Tab. 2) indicou a presença de uma metoxila e de seis prótons aromáticos. Os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos sinais correspondentes aos prótons aromáticos permitiram verificar a existência de dois



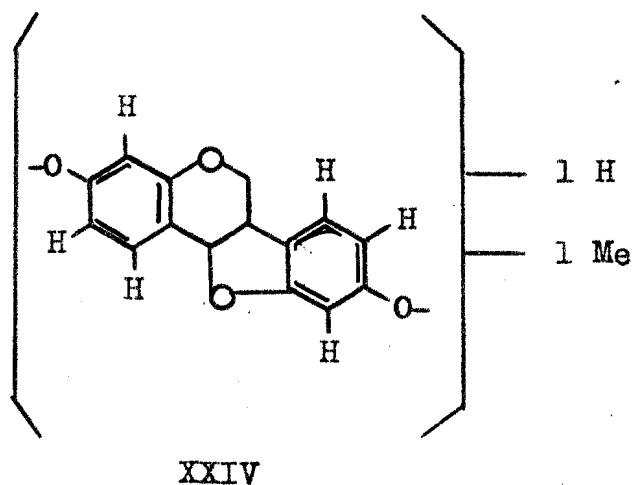
XXII



XXIII

A banda dupla centrada em 4,5 (J 7,0 Hz) e as absorções entre 5,6 e 6,6 correspondendo, respectivamente, a um próton e três prótons, serviram para classificar esta substância como pterocarpano.

O espectro de massa (Fig. 12, Quadro 3) apresentou o pico correspondente ao íon molecular em 270 u.m.a., permitindo estabelecer para o pterocarpano a fórmula  $C_{15}H_{10}OHOMe$  e formular, inclusive em vista das informações acima, a estrutura parcial XXIV.



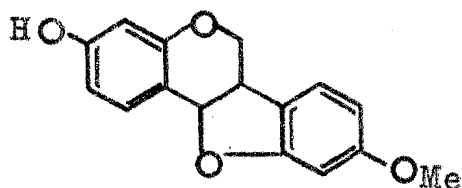
Interpretação dos processos de fragmentação permitiu confirmar a distribuição das funções oxigenadas (hidroxila e metoxila) entre os anéis A e B do esqueleto pterocarpano (Quadro 3). No entanto, os fragmentos iônicos representados pelos picos em m/e 147 e m/e 161 poderiam ser formulados a partir das duas alternativas XXV e XXVI, não

sendo, assim, possível distinguir entre elas por este processo.

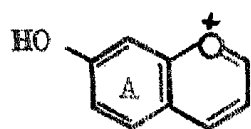
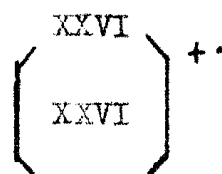
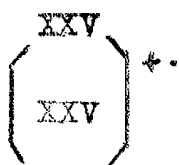
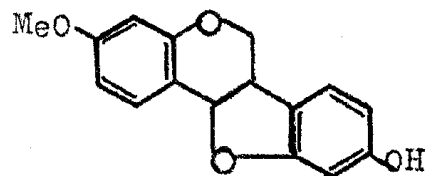
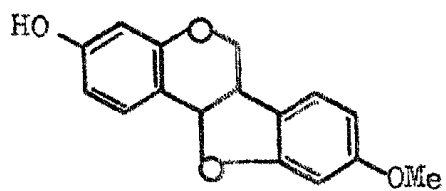
Para distinguir entre estas duas formulações poderíamos lançar mão de hidrogenólise ( $H_2, P^d/C10\%$ ), que deveria originar o derivando isoflavânico correspondente. Este nos permitiria, localizar os grupos substituintes nos dois anéis, por espectrometria de massa.

Novamente, não foi preciso empregar este recurso, pois comparação direta de Ah-6-S com uma amostra autêntica, envolvendo cromatografia em camada delgada, ponto de fusão misto, espectrometria no infravermelho e no ultravioleta, confirmou a formulação estrutural XXV.

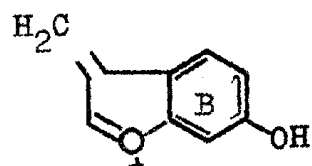
A curva de dispersão ótica rotatória revelou a inatividade ótica da substância, que deve assim corresponder ao (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (XXV), previamente encontrado em outras espécies vegetais (12, 14, 15, 16).



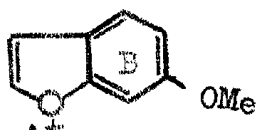
XXV    (+)-3    hidroxi-9-metoxipterocarpano



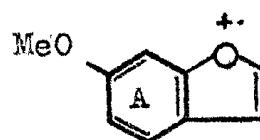
m/e 147



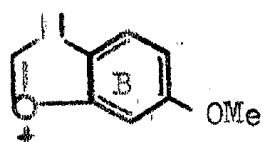
m/e 147



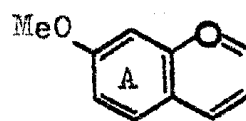
m/e 148



m/e 148



m/e 161



m/e 161

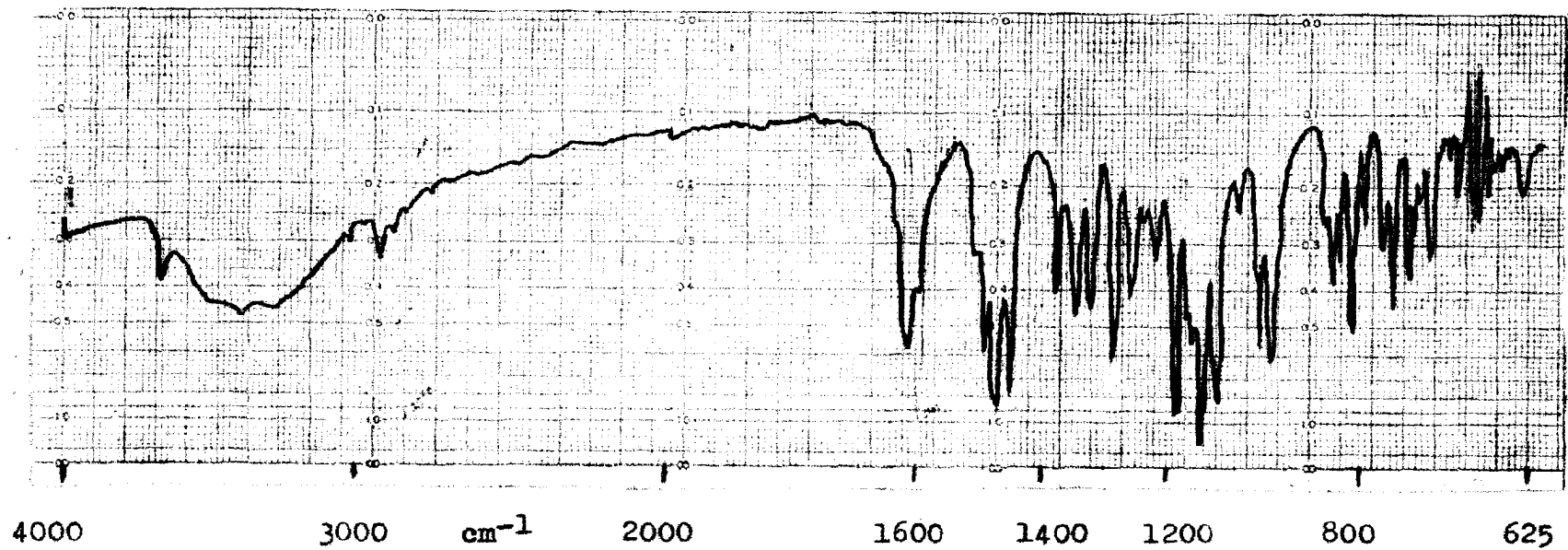


Fig.10

Espectro no infra-vermelho da desmetilhomoptero carpina (Ah-6-S), KBr

Absorvância



Fig.11

Espectro no ultra-violeta de (+)-desmetilhomopterocarpina (Ah-6-S)

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



Espectro de R.M.N. da Ah-6-S ( $CD_3COCD_3$ , T.M.S.)

Tabela 2

—	Desdobramento	Intensidade relativa	Interpretação
2,7	d ( J 8,0 Hz)	1	H - 1
2,81	d ( J 8,0 Hz)	1	H - 7
3,47	dd ( J 8,0 Hz)	1	H - 2
	( J 2,0 Hz)		
3,61	dd ( J 8,0 Hz)	1	H - 8
	( J 2,5 Hz)		
3,65	d ( J 2,5 Hz)	2	H - 4, H-10
4,54	d ( J 6,0 Hz)	1	H - 11a
5,6-6,6	m	3	
6,3	s	3	

s = banda simples

b = banda dupla

m = banda múltipla

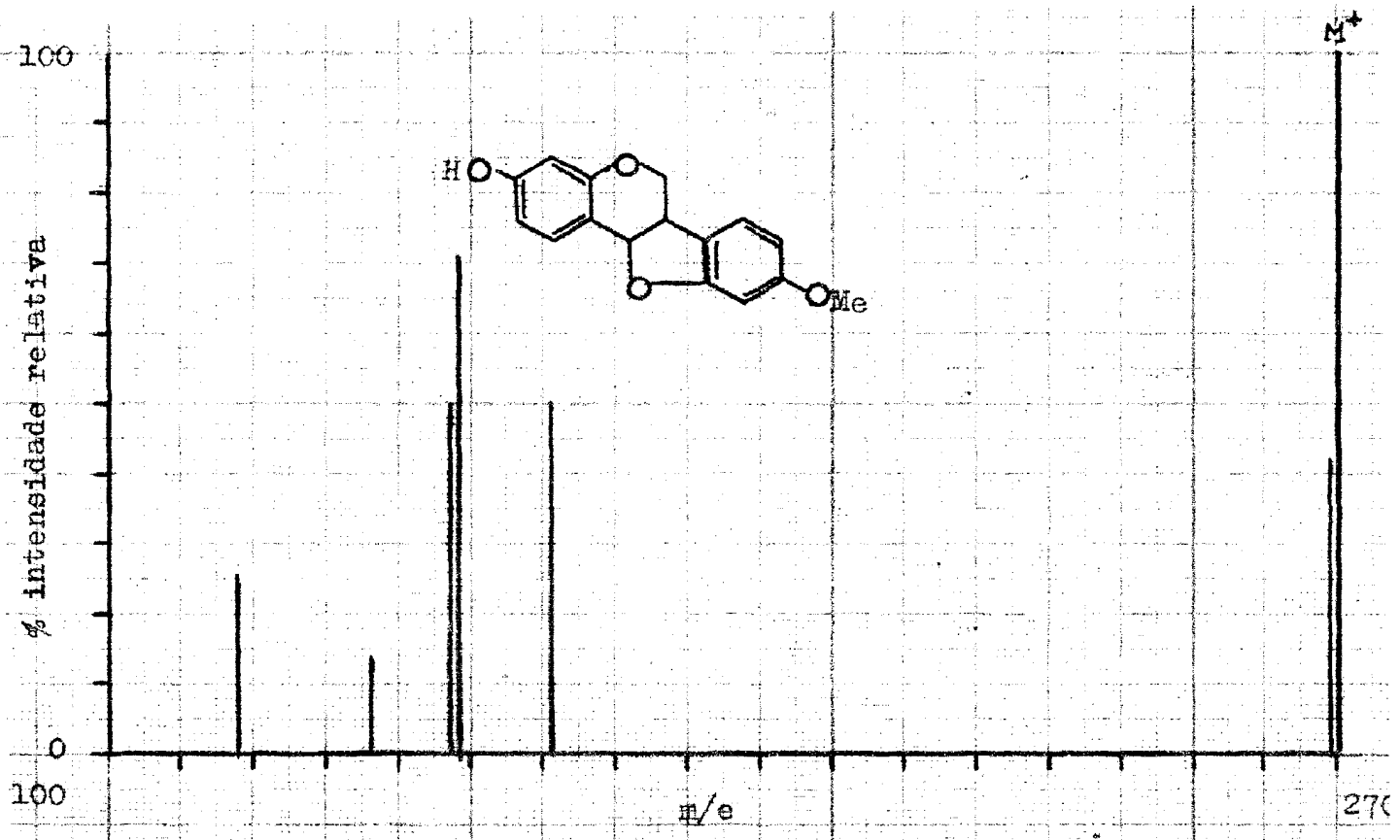
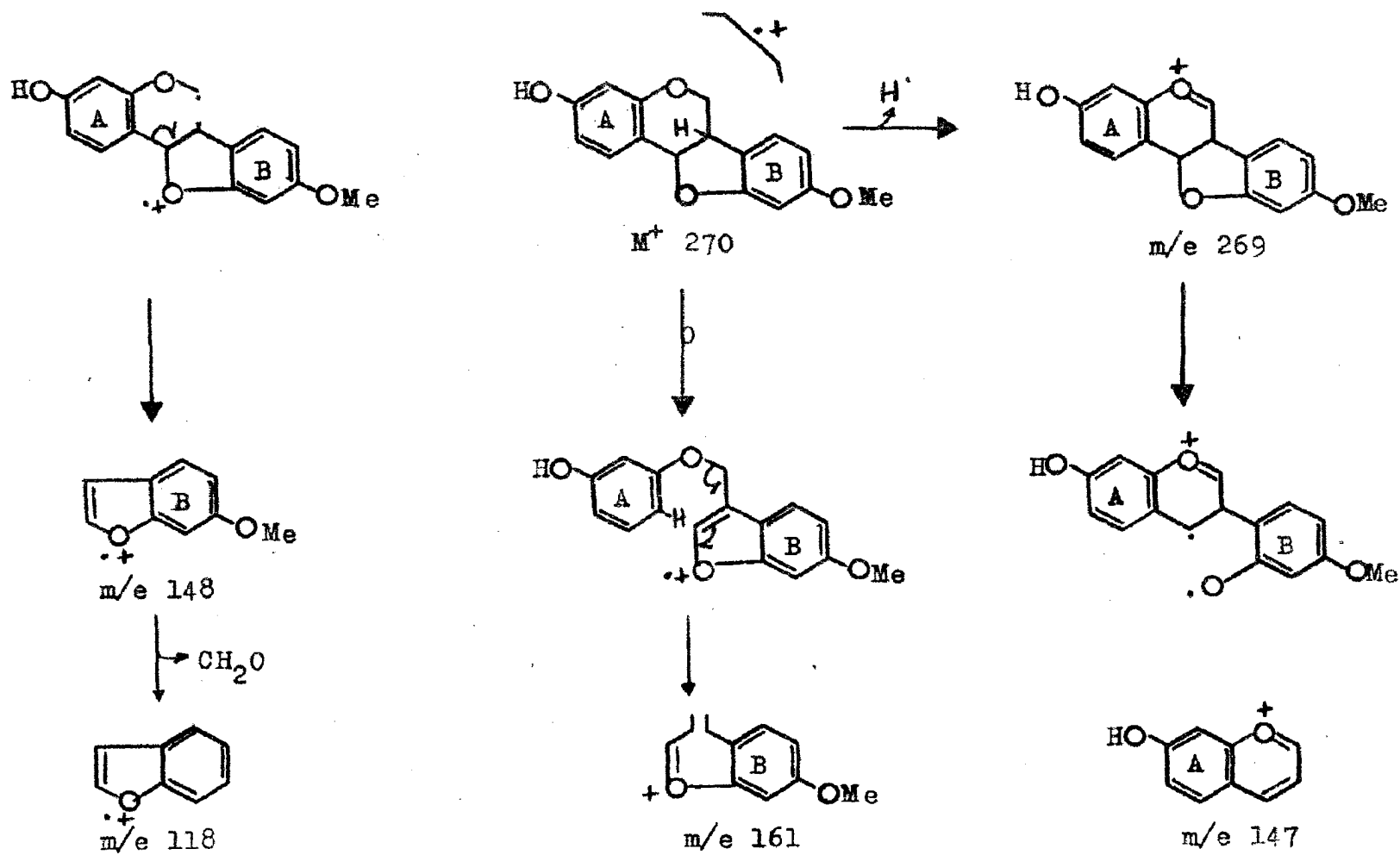


Fig.12

Espectro de massa de (1)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (An-6-S)

Caminhos principais de fragmentação de Ah-6-S no espectrômetro de massa



Quadro 3

## PARTE EXPERIMENTAL

Notas: ver página 18

### ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DA *ALDINA HETEROPHYLLA*

O extrato benzênico (25 g) da madeira foi dissolvido em clorofórmio; adicionou-se sílica, evaporando o solvente em seguida. O material adsorvido em sílica foi cromatografado em coluna contendo 350 g de sílica. Os eluentes utilizados no desenvolvimento do processo cromatográfico foram: benzeno (Bz), clorofórmio, acetato de etila e metanol de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3

Eluente	Frações (250 ml)	Frações reunidas
		1 - 6
		7 - 14
Bz		15 - 21
		23 - 30
Bz		31 - 48
		52 - 65
Bz+CHCl <sub>3</sub>	10%	97 - 147
Bz+CHCl <sub>3</sub>	20%	148 - 168
Bz+CHCl <sub>3</sub>	30%	169 - 192
Bz+CHCl <sub>3</sub>	40%	200 - 212
Bz+CHCl <sub>3</sub>	50%	213 - 267
Bz+CHCl <sub>3</sub>	60%	268 - 281
Bz+CHCl <sub>3</sub>	70%	282 - 295
Bz+CHCl <sub>3</sub>	80%	296 - 311
CHCl <sub>3</sub>		312 - 325
CHCl <sub>3</sub> +AcOET	10%	326 - 328
CHCl <sub>3</sub> +AcOET	20%	329 - 331
CHCl <sub>3</sub> +AcOET	30%	332 - 339
CHCl <sub>3</sub> +AcOET	40%	340 - 345
AcOET		350 - 358

Fração 1 - 6 - Estas frações foram reunidas por comparação em cromatoplaça, fornecendo um óleo amarelo. Absorções no infra-vermelho revelou sua natureza alifática.

Fração 7 - 14- Cromatografia em camada delgada indicou a igualdade destas frações, dando material oleoso avermelhado de natureza alifática segundo absorções no infra-vermelho.

Fração 15 - 21- Por recristalização em benzeno, obtiveram-se cristais incolores, com ponto de fusão de 82-84°. O espectro no infra-vermelho evidenciou a existência de uma substância carbonilada de natureza alifática. Absorção máxima em torno de 1725  $\text{cm}^{-1}$  revelou tratar-se de um éster.

Fração 23 - 30- Foram reunidas mediante comparação por cromatoplaça. O espectro no infra-vermelho mostrou bandas de absorções características de substância carbonilada alifática. Trata-se de uma cetona alifática, cujo ponto de fusão é 72-74°.

Fração 31 - 48- Por recristalização em benzeno à quente, forneceu cristais incolores de p.f. 124-129°. Por comparação direta em cromatoplaça com sitosterol, constatou-se a identidade com a substância Ah-3-S, havendo também uma perfeita superposição com os espectros no infra-vermelho.

Fração 52 - 65 - Por recristalização em mistura de benzeno e acetato de etila, obtiveram-se cristais incolores com ponto de fusão de 180-181°, que recebeu a designação de Ah-4-S.

Fração 67 - 78 - Foram combinadas mediante comparação por cromatoplaça; constatou-se a existência de várias substâncias. Como tentativa de separá-las foi feita a cromatografia em coluna com sílica gel. Mistura de benzeno e acetato de etila na proporção de 8:2 foi usada na eluição. Obtiveram-se duas substâncias diferentes que receberam as siglas Ah-5-S e Ah-6-S. Purificação ulterior de Ah-5-S com metanol a quente forneceu substância cristalina que fundiu no intervalo de fusão de 195-196°. Ah-6-S foi purificada com mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 9:1, rendendo material incolor cristalino de ponto de fusão de 194-195°.

As demais frações eram constituídas de material resinoso e de natureza muito complexa que não foram estudadas.

## Ah-1-S (éster alifático)

Cristais incolores p.f. 82-840;  $\checkmark$  KBr (cm<sup>-1</sup>):  
 max  
 inter al. 2920, 1730, 1170, 720.

## Ah-2-S (cetona alifática)

Cristais incolores p.f. 70-72°;  $\checkmark$  KBr (cm<sup>-1</sup>):  
 max  
 inter al. 2960, 1725, 1460, 1100.

## Ah-3-S (Sitosterol)

Cristais incolores p.f. 124-129°;  $\checkmark$  KBr (cm<sup>-1</sup>):  
 max  
 inter al. 3448, 2920, 1672, 1475, 1389, 1067, 1030, 845,  
 805.

## Ah-4-S (+)-(3-hidroxi-8,9-metileno-8,9-dioxipterocarpano)

Cristais incolores, p.f. 179-181°; lit. |9|  
 180-181°; I.V.  $\checkmark$  KBr (cm<sup>-1</sup>) inter al. 3500, 1625, 1510;  
 max  
 U.V.  $\lambda$  EtOH (nm): 234, 283, 289, 313 ( $\epsilon$  resp. 11925, 5680,  
 max  
 6248, 8662);  $\lambda$  EtOH + NaOH (nm): 238, 257, 304, 313 ( $\epsilon$  resp.  
 max  
 12218, 17324, 11218 e 9808);  $\lambda$  EtOH + NaOH + HCl (nm): 239,  
 max  
 283, 289, 313 ( $\epsilon$  resp. 15620, 9808, 11360, 13632); R.M.N.  
 (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> + CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 2,2 (s, OH), 2,70 (d, J 8,07 Hz,  
 H-1), 3,20 (s, H-73), 3,40 (d, J 8,07 Hz, J 2,0 Hz H-2),  
 3,59 (d, J 2,0 Hz, H-4), 3,62 (s, H-10), 4,1 (s, O<sub>2</sub>CH-2),



4,55 (d, J 6,0 Hz, H-11a), 5,60-6,0 (m, E-6 eq.), 6,20-6,66 (m, H-6 ax., H-6a)) E.M: 284 (100%), m/e (%), 283 (28), 175(7,6), 162(23), 147(15), 134(19); D.O.R:  $|\phi|_{4350}$ ,  $|\phi|_{326-11200}$ ,  $|\phi|_{3100}$ ,  $|\phi|_{294+14600}$ ,  $|\phi|_{250+31400}$  (etanol, c, 0,196 mg/ml, 440-240 nm).

### Metilação de Ah-4-S

Ah-4-S (30 mg) em solução metanólica, foi tratada com diazometano em excesso, recentemente preparado em solução etérea. A mistura de reação ficou em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente. Eliminando o excesso de diazometano com ácido acético glacial, verificou-se por cromatografia em camada delgada, usando-se diversos sistemas de eluentes e por espectrometria no infra-vermelho que o produto metilado é idêntico a 3-metoxi-8,9-metilenodioxipteroearpano (pterocarpina).

Ah-5-S ( $\pm$ )-(3-hidroxi-8,9-metilenodioxipteroearpano)

Cristais incolores, p.f. 195-196°; lit. |9| 195-196°; I.V.  $\curvearrowright$   $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) inter al. 3440, 1617, 1599, 1035, 934; U.V.  $\curvearrowright$   $\text{EtOH}_{\text{max}}$  (nm): 235, 283, 289, 313 ( $\mathcal{E}$  resp. 11925, 5680, 6248, 8662);  $\lambda$   $\text{EtOH+NaOH}_{\text{max}}$  (nm): 239, 257, 304, 313 ( $\mathcal{E}$  resp. 12215, 17430, 11200, 9800);  $\lambda$   $\text{EtOH+NaOH+HCl}_{\text{max}}$

(nm): 236, 283, 289, 313 ( $\epsilon$  resp. 15620, 9800, 11360, 13600); R.M.N. ( $\text{CO}_3\text{COCD}_3 + \text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2,2 (s OH) 2,70 (d, J 8,07 Hz, H-1), 3,20 (s, H-7), 3,40 (dd, J 8,07 Hz, J 2,0 Hz, H-2), 3,59 (d, J 2,0 Hz, H-4), 3,62 (s, H-10), 4,1 (s,  $\text{O}_2\text{C-H}_2$ ), 4,55 (d, J 6,0 Hz, H-11a), 5,60-6,0 (m, H-6 eq.), 6,20-6,66 (m, H-6 ax., H-6a). E.M.: 284 (100%), m/e (%), 283 (28), 175 (7,6), 162 (23), 147 (15), 134(19); D.O.R: Não apresentou atividade ótica em nenhum comprimento de onda.

Ah-6-S( $\pm$ )-(3-hidroxi-9-metoxipterocarpano)

Cristais incolores, p.f. 194-195°; lit. [9] 194-195°;  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): inter al. 3620, 3240, 1600, 1500, 1470, 1290, 1150, 910, 885, 810, 768;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 213 282, 287, 310 ( $\epsilon$  resp. 19645, 3105, 3510, 4455);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH}}$  (nm): 223, 252, 300, 313 ( $\epsilon$  resp. 15600, 10125, 5905, 5405);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH+HCl}}$  (nm): 213, 282, 287, 310 ( $\epsilon$  resp. 18630, 3105, 3510, 4455); E.M.: 270 (100%), m/e (%), 269 (42), 161(50), 148(71), 147(50), 136(14), 118(25); R.M.N. ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$ ): 2,7 (d, J 8,0 Hz, H-1), 2,81 (d, J 8,0 Hz, H-7), 3,47 (dd, J 8,0 Hz, J 2,0 Hz, H-2), 3,61 (dd, J 8,0 Hz, J 2,5 Hz, H-8) 3,65 (d J 2,5 Hz, H-4, H-10), 4,54 (d, J 6,0 Hz, H-11a), 5,6-6,6 (m, 2H-6, H-6a), 6,3(s, OCH-3). D.O.R: Não apresentou atividade ótica em nenhum comprimento de onda.

Capítulo III - Estudo químico da *Aniba parviflora*  
(Meissn) Mez.

## A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

A *aniba parviflora* (Meissn.) Mez. (*Ayðendron parviflorum* Meissn.) é uma árvore pequena, 5 a 10 m de altura, com ramos gráceis, tormentelos, casca aromática; folhas pecioladas; subcartáceas, nítidas na página ventral, pilosas no dorso, elíticas, de base aguda, ápice mais ou menos acuminado, 11 a 18 em de comprimento, 4 a 6 cm de largura, peninérveas, inflorescência paniculada; flores com 1 mm de comprimento, tubo do perianto mais longo que os lacínios, atenuado no pedicelo, as três séries externas do androceu férteis; filete da terceira série com duas glândulas subglobosas na base; antenas das duas séries externas cordado-ovais, um pouco mais largas que longas, com o conectivo prolongado no ápice; ovário glabro na base, densamente piloso no ápice, atenuado no estilete cônico; estigma obtuso. No estado do Amazonas habita os lugares úmidos e húmidos da mata firme da terra. A madeira é de cor amarelo-enzofre-esver-

deada, clara, passando a castanho-claro, cheirando a rosa; fácil de trabalhar. É vulgarmente conhecida como "louro rosa" e "pau rosa" (18).

O extrato benzênico de sua madeira foi submetido a processos cromatográficos de separação. Obtivemos sete substâncias e efetuamos o seu estudo químico.

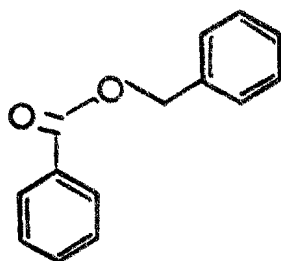
## IDENTIFICAÇÕES

### Benzoato de benzila

O espectro no infra-vermelho indicou a natureza aromática da substância, pois apresentou quatro bandas em 1600, 1580, 1493 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , devidas às vibrações no plano do esqueleto C=C, e uma banda fraca em torno de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a estiramento de C-H aromático. Uma banda em 1580  $\text{cm}^{-1}$  bem resolvida, sugeriu uma conjugação externa. Absorções fortes em 708 e 750  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento de C-H) sugeriram haver cinco prótons adjacentes no anel aromático, portanto grupo fenila na molécula. Bandas intensas em 1720 (estiramento de C=O de éster arílico) e 1100  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) levaram a pensar em éster aromático.

Comparação direta com padrão autêntico levou à identificação deste composto com o benzoato de benzila

(XXVI). Éster já isolado de *Aniba firmaula*, *A. fragans* (19), e de outras espécies do gênero *Aniba* (19).



XXVI

## AP-1

Comparação dos espectros no I.V. de várias 2-pironas conhecidas, isoladas de outras espécies do gênero *Aniba*, com o espectro no I.V. de AP-1 (Fig. 13) mostrou que se tratava de uma 2-pirona. O espectro de AP-1 apresentou as absorções típicas de substâncias aromáticas banda de intensidade fraca em  $3050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H aromático); bandas médias em  $1637$ ,  $1603$ ,  $1525$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C=C). Apresentou, ainda o par de bandas típicas dos espectros de substâncias com grupo fenila, em  $770\text{ cm}^{-1}$ . Forte absorção em  $1773\text{ cm}^{-1}$  evidenciou presença de carbonila em sistema 2-pirônico. Sabe-se, em oposição, que as 4-pironas, apresentam a absorção correspondente em  $1667\text{ cm}^{-1}$  (20). Bandas médias em  $1350\text{ cm}^{-1}$  intensa em  $972\text{ cm}^{-1}$  (média em  $1637\text{ cm}^{-1}$  indicaram presença de du-

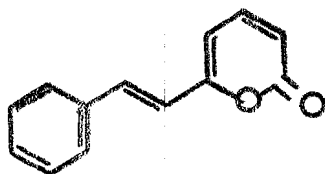
pia dissubstituída trans.

O espectro no U.V., confirmou tratar-se de substância aromática. A complexidade do espectro levou a supor a existência de conjugação externa ao anel aromático. O não deslocamento dos máximos de absorção em meio alcalino revelou não haver hidroxilas fenólicas.

O espectro de R.M.N. continha duas bandas duplas, características de sistemas AB (21) com centros de gravidade em 3,40 e 2,6  $\tau$ , com constante de acoplamento (16 Hz) típica de prótons olefínicos em trans. A banda em 2,6  $\tau$  estava parcialmente encoberta por uma banda múltipla, de 2,43-2,78  $\tau$ , devida a cinco prótons aromáticos e o próton em C-4 do anel lactônico. O espectro apresentou ainda, duas bandas duplas em 3,80 (J 9,5 Hz) e 3,88 (J 6,0 Hz) correspondentes aos dois prótons do anel pirônico, respectivamente, em C-5 e C-3, que se encontram acoplados com o hidrogênio na posição 4.

Todos estes dados eram coerentes com a hipótese de ser AP-1 a trans-6-estiril-2-pirona (XXVII), anteriormente isolada desta mesma planta em anos passados, utilizando diferentes processos de separação (22). De fato, comparação direta com amostra autêntica confirmou a hipótese.





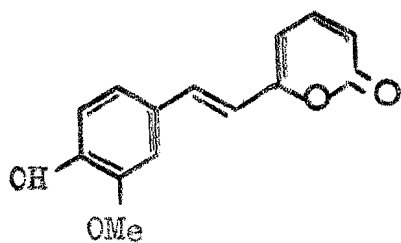
XXVII

## AP-2

O espectro no infra-vermelho (Fig. 14) indicou tratar-se de substância do grupo das 2-pironas, Mostrou que era aromática, pois apresentou absorções fracas em  $3030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H aromático); bandas médias em  $1603$ ,  $1535$ ,  $1486$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C=C). Quanto à presença de grupo fenila, o espectro não mostrava o par de bandas intensas em  $700$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ ; em vez disto, apresentava forte absorção em  $815\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de C-H de anel aromático com dois átomos de hidrogênio adjacentes) e banda média em  $860\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de C-H devido a um próton isolado); portanto, o padrão de substituição do anel aromático, devia ser 1, 3, 4. Absorção intensa em  $1730\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C=O) sugeriu presença de carbo-

nila; absorção em  $1110\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) indicou um grupo éter e banda forte em  $1271\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) um grupo éster. Também absorção forte na região de  $3360\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de O-H) indicou grupamento hidroxila na substância. Apresentou ainda o espectro dois máximos de absorção na região de vibração longitudinal de C=C ( $1639$  e  $1603\text{ cm}^{-1}$ ), e é pico intenso em  $962\text{ cm}^{-1}$ , levando a suposição que existe uma ligação dupla C=C trans.

Esta substância foi identificada, por comparação direta com padrão autêntico, como 6-(4'-hidroxi-3'-metoxi-trans-estiril)-2-pirona (XXVIII). Sua presença foi pela primeira vez registrada na literatura, em trabalho anterior, nesta mesma planta por outros pesquisadores (22).



XXVIII

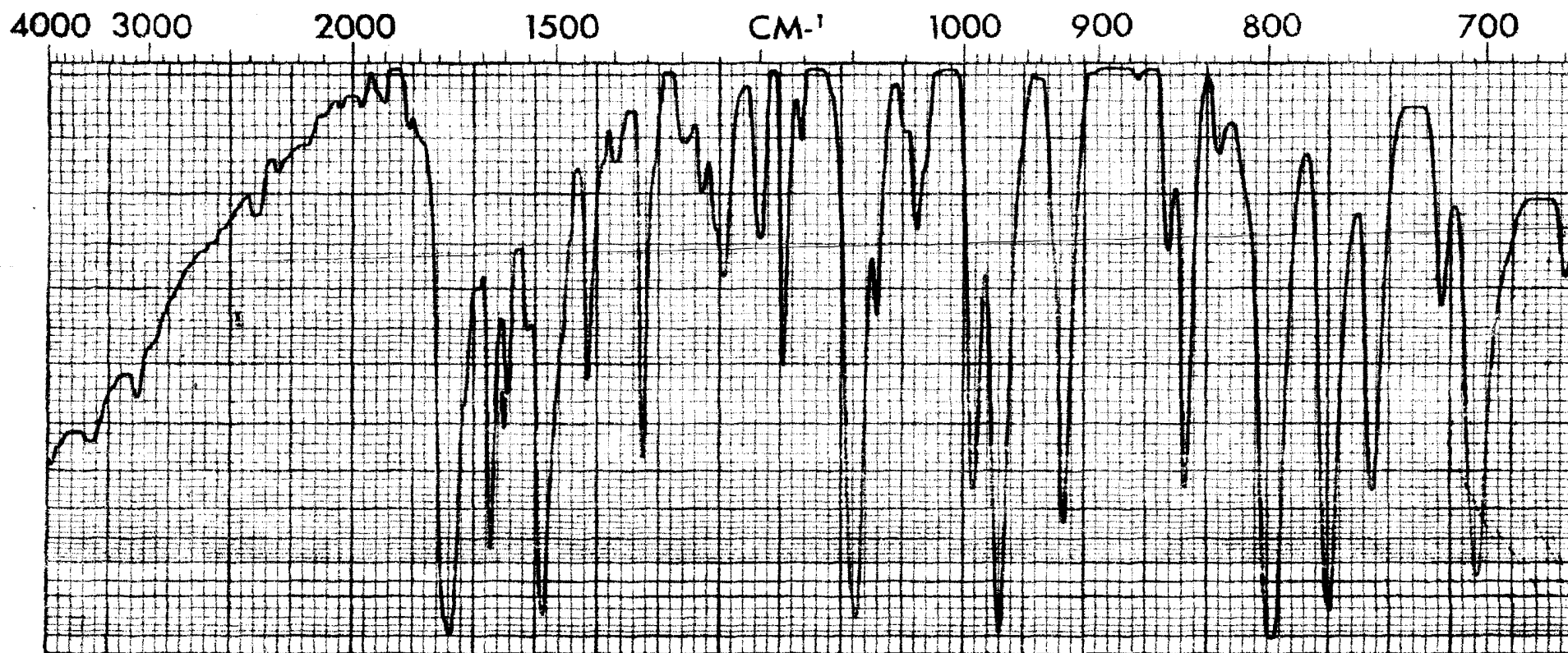


Fig.13

Espectro no infra-vermelho de 6-trans-estiril-2-pirona (AP-1), KBr

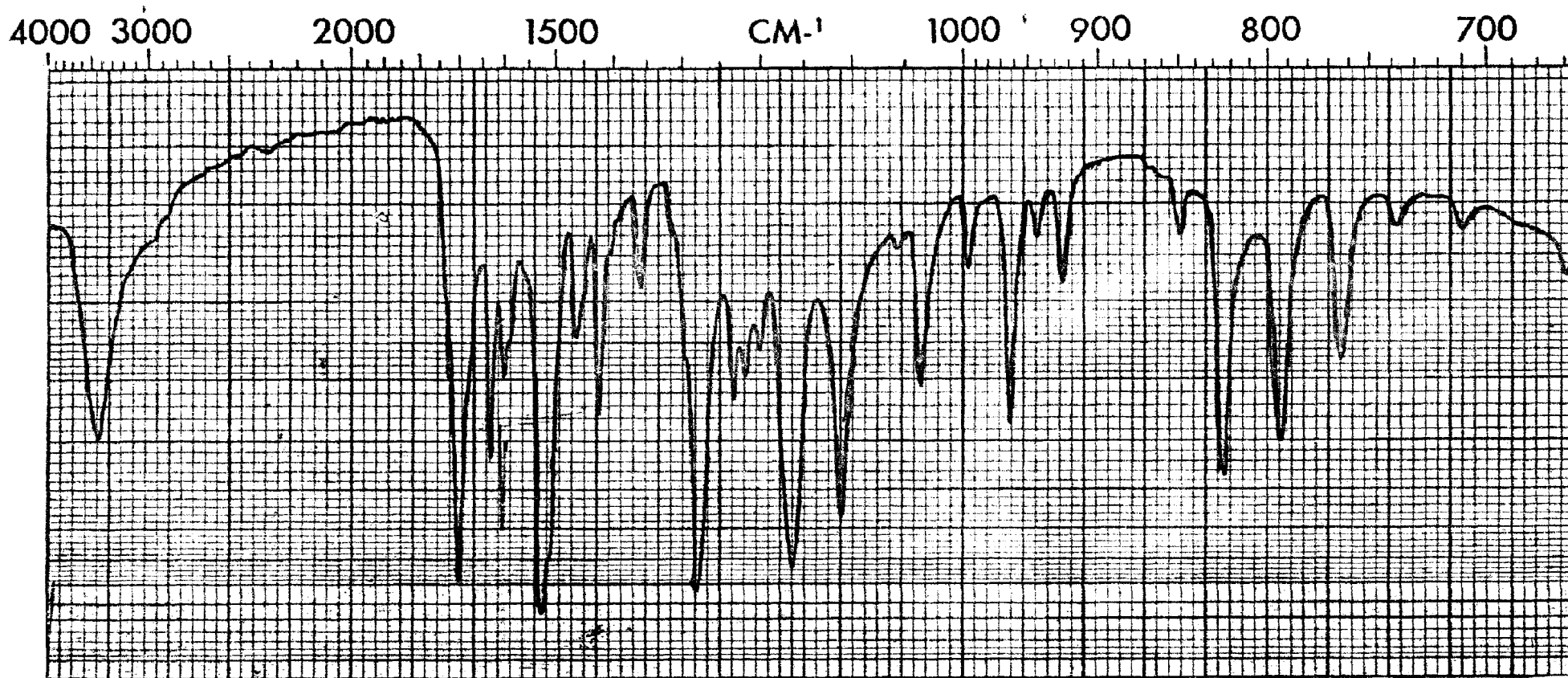


Fig. 14

Espectro no infra-vermelho da 6-(3'-hidroxi-4'-metoxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-2), KBr

## AP-3

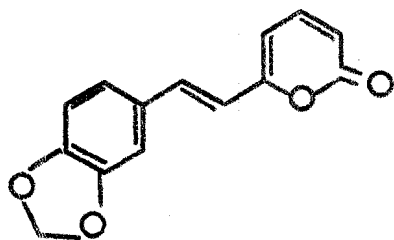
Mais uma vez o espectro no infra-vermelho (Fig. 15) tornou provável demonstrar que se tratava de mais substância do grupo das 2-pironas isoladas de Aniba. Bandas em 3030, 1637, 1613, 1540, 1500 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  indicaram ser a substância aromática. Intensa absorção em, 803  $\text{cm}^{-1}$  sugeriu presença de dois átomos de hidrogênio aromáticos vicinais, e banda média em 860  $\text{cm}^{-1}$ , indicou a existência de um próton aromático isolado. O espectro revelou ainda presença de carbonila de éster através de absorções em 1720 e 1261  $\text{cm}^{-1}$ , de éter e de C=C trans dissubstituída através de bandas em 1105 e 1318 e 960  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

O espectro na região ultravioleta mostrava-se de acordo com a natureza aromática da substância, revelada no espectro infra-vermelho. A complexidade do espectro sugeriu a possível existência de conjugação externa ao anel aromático. Não ocorreu deslocamento dos máximos de absorção em meio alcalino, revelando não haver hidroxilas fenólicas.

O espectro de R.M.N. (ver parte experimental) indicou a Presença do grupo metilenodioxí, através de uma banda simples em 4,04 $\tau$ ; de dois prótons olefínicos em trans através de duas bandas duplas em 2,62 e 3,58 $\tau$  (J 16 Hz); de 3 prótons do anel pirônico, através de duas bandas duplas em 3,94 e 3,84 $\tau$  e uma banda quádrupla em

2,78  $\tau$  compondo um sistema ABX ( $J_{AB}0$  Hz,  $J_{AX}7,0$  Hz,  $J_{BX}9,0$  Hz); e, ainda mais, 3 prótons aromáticos através de duas bandas duplas em 3,03 e 3,24  $\tau$  e uma banda quádrupla em 3,06  $\tau$ , fazendo parte de outro sistema ABX ( $J_{AB}2,0$  Hz,  $J_{AX}0$  Hz,  $J_{BX}9,0$  Hz).

Neste ponto não havia dúvida que se tratava de mais uma estiril-2-pirona, Realmente, isto foi comprovado mediante comparação direta com amostra autêntica de 6-(3',4'-metilenodioxil-transestiril)-2-pirona (XXIX), anteriormente isolada desta mesma planta por outros pesquisadores, quando foi pela primeira vez descrita na literatura (22).



XXIX

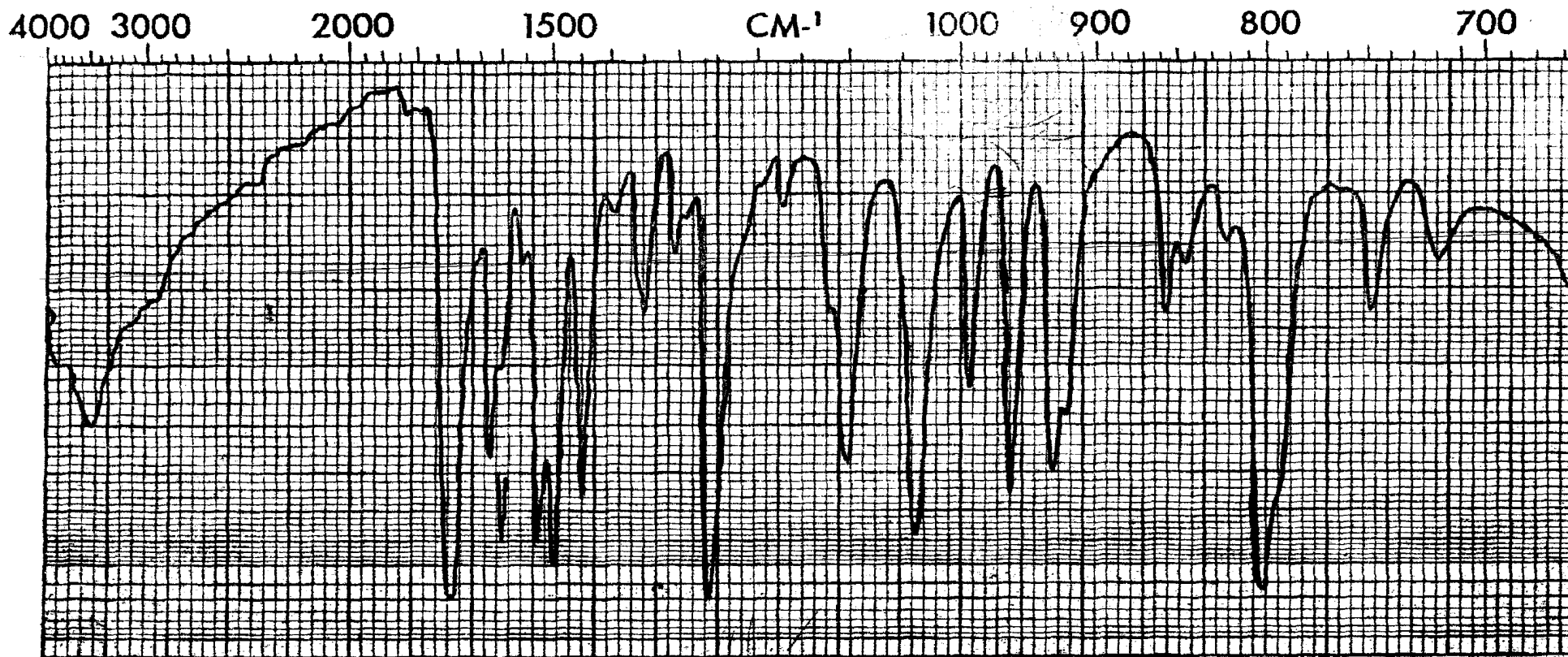


Fig. 15

Espectro no infra-vermelho da 6-(3',4'-metilenodioxil-trans-estiril)-2-pirona(AP-3), KBr

O espectro ao infra-vermelho (Fig. 16) evidenciou tratar-se de outra substância pertencente ao grupo das 2-pironas (23) absorções em 3030, 1605, 1580  $\text{cm}^{-1}$  revelaram a natureza aromática da substância. Presença de carbonila de éster foi evidenciada por bandas intensas em 1699 e 1274  $\text{cm}^{-1}$ . Dois máximos de absorção na região de vibração C=C (1634 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) e pico intenso em torno de 963  $\text{cm}^{-1}$  justificaram a existência de dupla trans dissubstituída.

O espectro no ultra-violeta (Fig. 17) confirmou tratar-se de substância aromática. A complexidade do espectro também levou a supor a existência de conjugação externa ao anel aromático. Deslocamento dos máximos de absorção em meio alcalino e recuperação da curva de absorção em meio neutro ao se adicionar ácido revelou a presença de hidroxila fenólica.

A fórmula molecular, assim como a formação de um monoacetato e de um éter monometílico, foram compatíveis com a constituição de tuna hidroxil-estirilpirona para AP-5.

Quanto ao espectro de massa (Quadro 4, Fig. 19) verificou-se a perda de monóxido de carbono, espécie neutra altamente estável, a partir do íon molecular. Esta perda inicial de monóxido de carbono a partir do hetero-



ciclo oxigenado é facilitada pela estabilidade da carga no sistema conjugado resultante. Ocorre tanto em 2-pironas como em cumarinas. A fragmentação prosseguiu, em seguida, com perda de uma molécula de aldeído fórmico ou de monóxido de carbono.

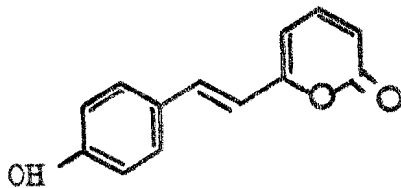
Comparação dos espectros de massa da esterilpirona não substituída (AP-1) e da AP-5 permitiu localizar o grupo hidroxila no anel aromático.

Comparação de espectros de R.M.N. de substâncias portadora de grupo hidroxila com seu derivado acetilado revela-se de grande importância nos trabalhos de investigação estrutural. No caso presente permitiu comprovar a existência de um só grupo hidroxila no composto original, através de bandas simples localizada no espectro (Fig. 20) do acetato em 7,71  $\tau$ , equivalente a três prótons do grupo acetoxila. Esta análise comparativa possibilitou também deduzir a posição do grupo OH em 4', já que a acetilação desse grupo deslocou a banda correspondente aos prótons 3' e 5' para menor campo, enquanto a banda correspondente aos prótons 2' e 6' não sofreu modificação significativa. Aliás, este grupo só pode mesmo ocupar a posição para, pois os quatro prótons aromáticos produzem dois sinais simétricos no espectro de ressonância magnética nuclear.

O espectro de R.M.N. (Fig. 18) continha bandas duplas em 2,50 e 3,30  $\tau$  (J 16 Hz) equivalente a dois pró-

tons olefínicos em  $\alpha$  e  $\beta$ ; em 3,70 e 3,84  $\delta$  (J 7,0 e 9,0 Hz), correspondendo a dois prótons do anel pirômico, respectivamente, H-5 e H-3, os quais se encontram acoplados com o próton em C-4'; em 2,52 e 3,20  $\delta$  (J 8,0 Hz) correspondendo a quatro prótons simétricos aromáticos, 2' 6' e 3' 5' que compõem o sistema AA'BB', Apresentou, o espectro, ainda, uma banda múltipla, centrada em 2,86  $\delta$  proveniente do hidrogênio localizado no C-4 do anel pirônico, e, portanto, acoplado com os prótons em C-3 e C-5 e, finalmente, uma banda simples em 0,07  $\delta$  do próton hidroxílico em C-4'.

Assim a análise espectral levou a formular a AP-5 como 6-(4'-hidroxi-trans-estiril)-2-pirona (XXX), que aqui descrita pela primeira vez.



XXX

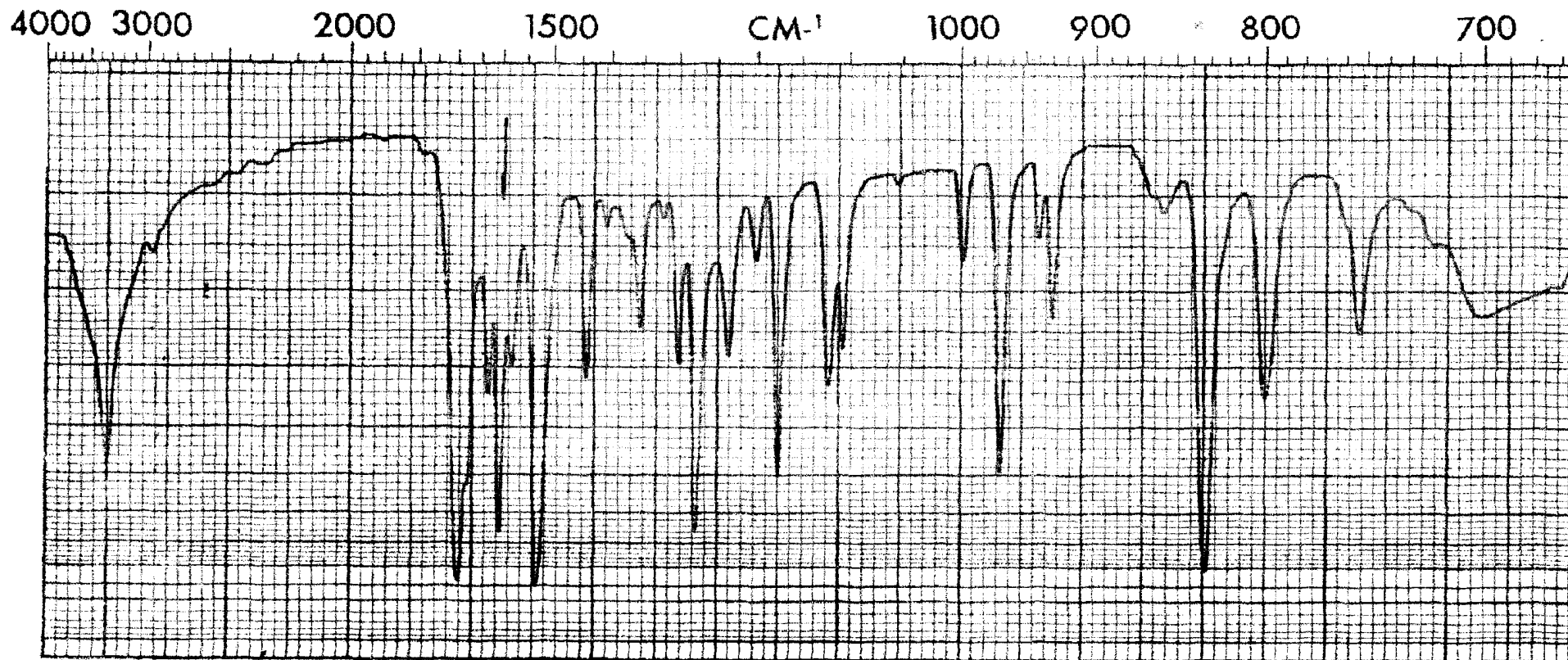


Fig.16

Espectro no infra-vermelho da 6-(4'-hidroxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-5), KBr

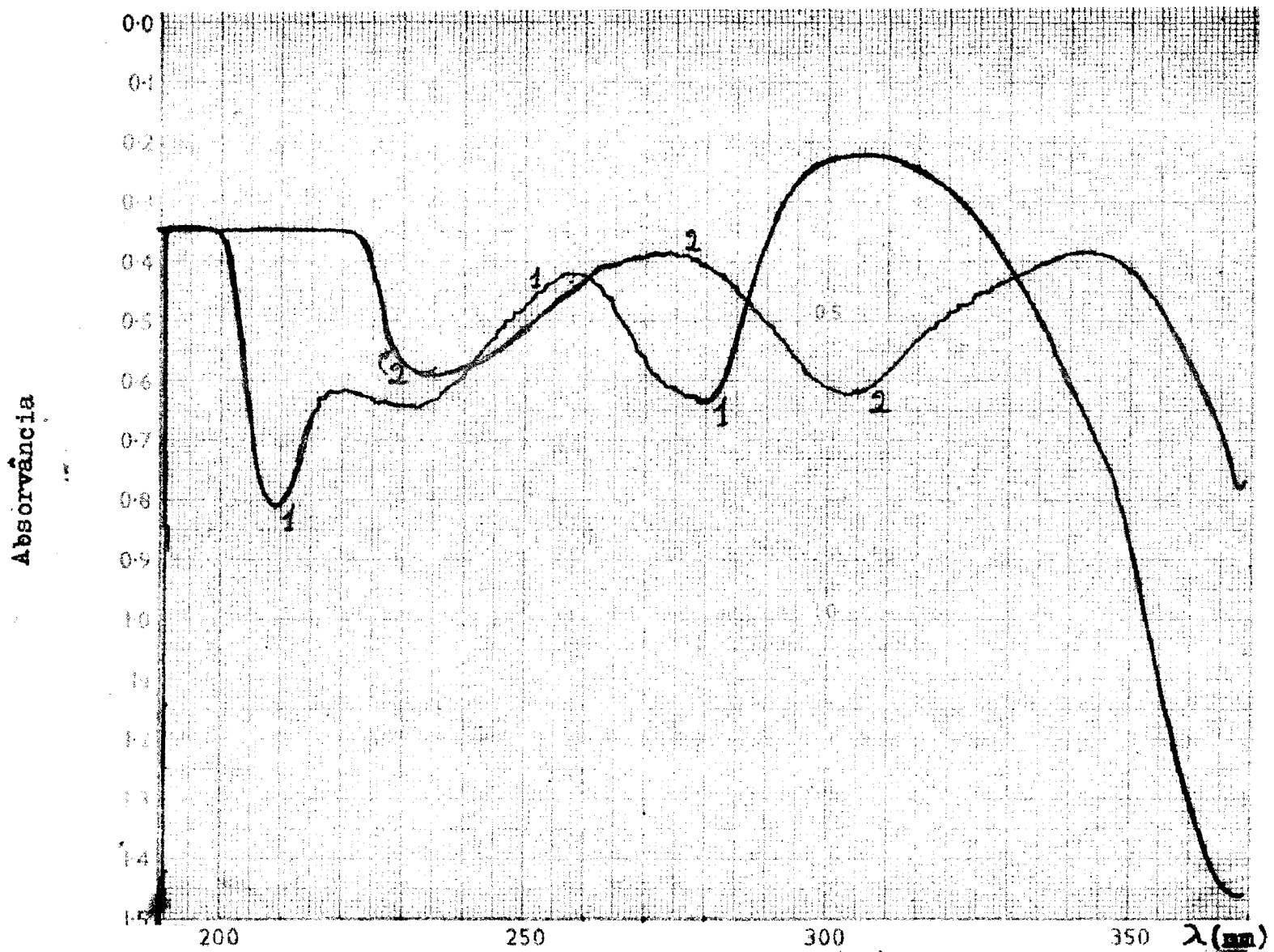


Fig.17  
 Espectro no ultra-violeta de 6-(4'-hidroxi-trans-estiril)-2-pirona(AP-5)  
 1 mg/100 ml: 1. EtOH+NaOH+HCl; 2. EtOH+NaOH

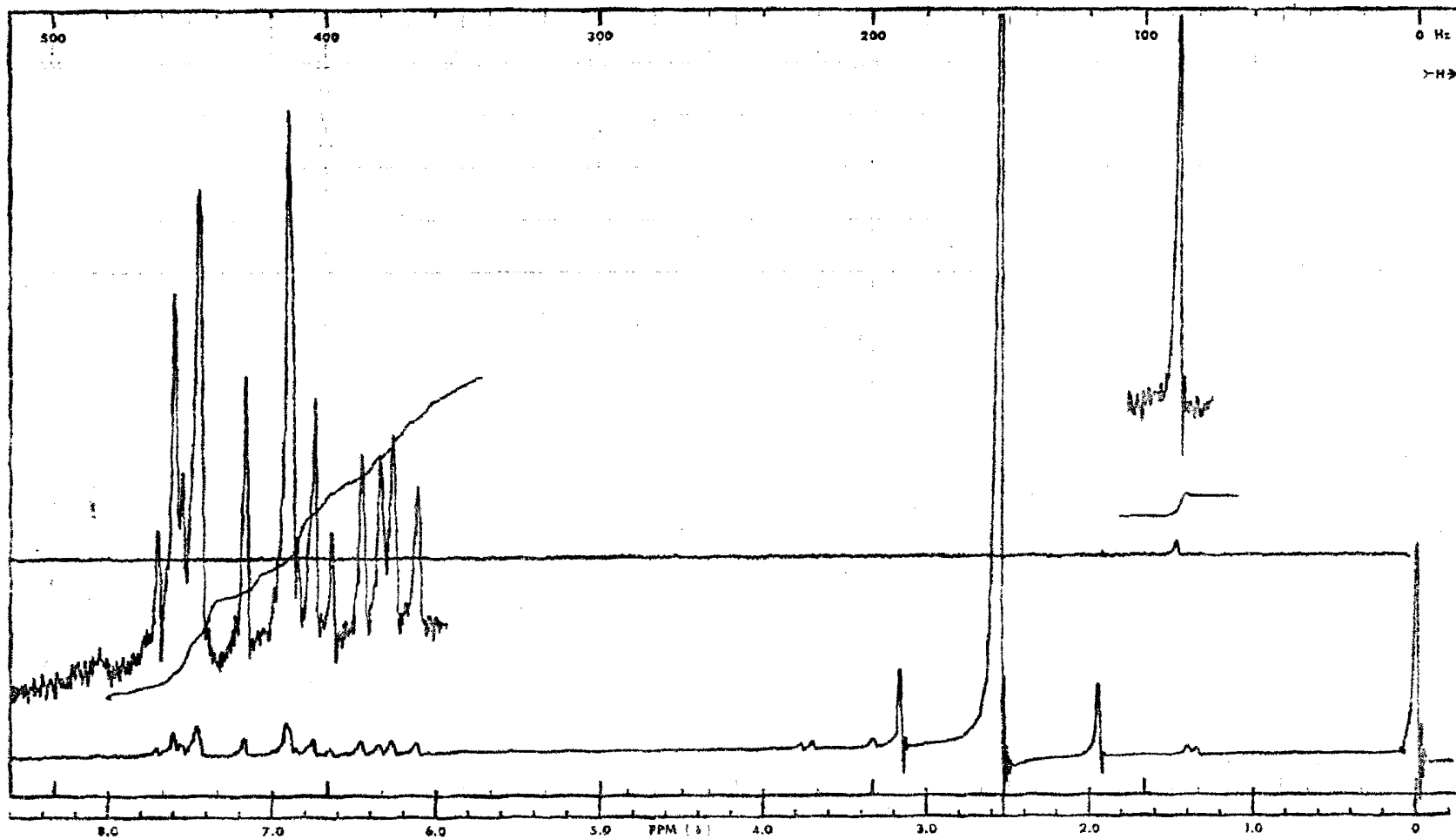


Fig. 18

Espectro de R.M.N. da AP-5, DMSO  
a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz

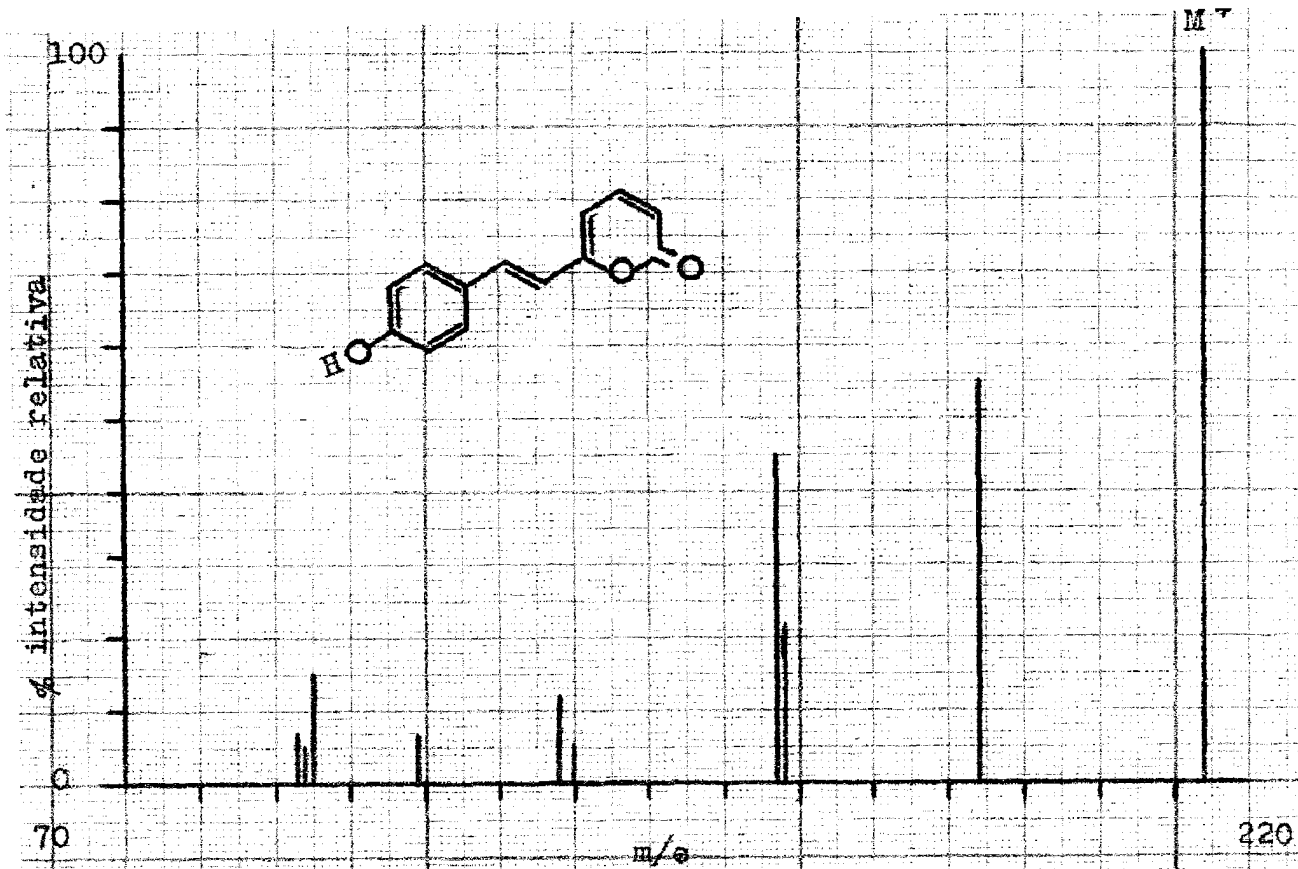
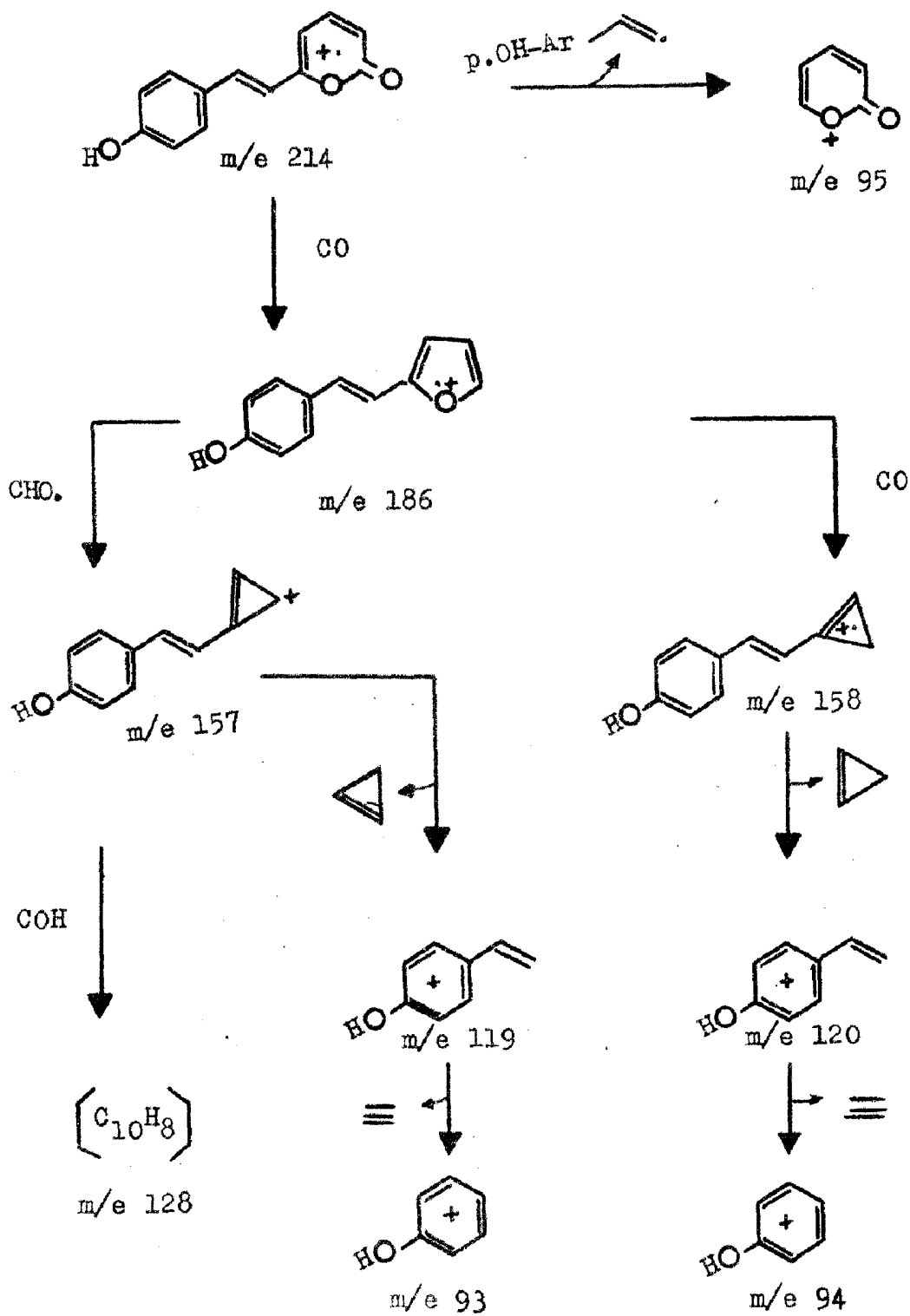


Fig.19

Espectro de massa da 6-(4'-hidroxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-5)

## Quadro 4

Caminho de fragmentação de AP-5 no espectrômetro de massa.



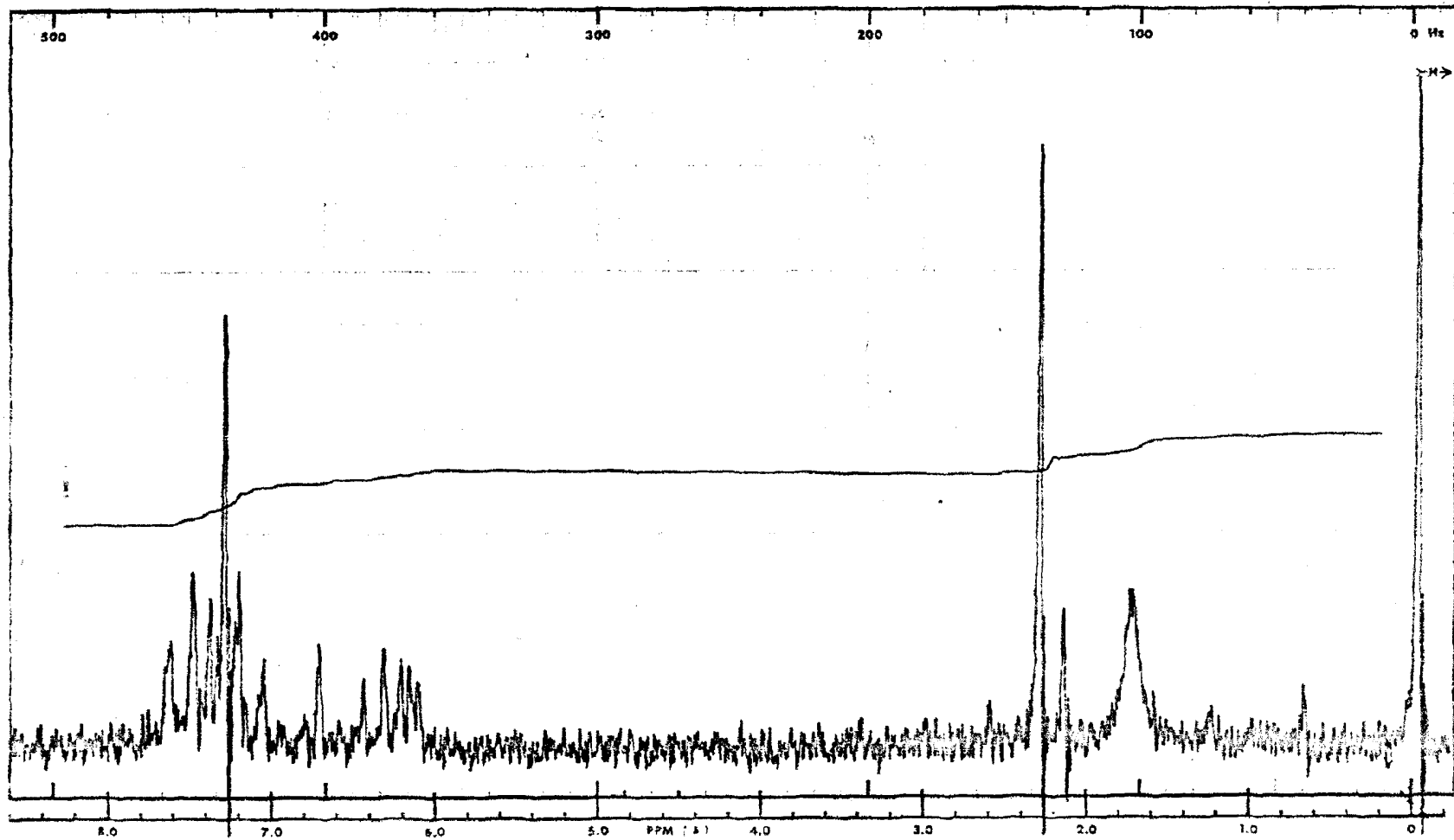


Fig.20

Espectro de R.M.N. do derivado acetilado AP-5,  $\text{CDCl}_3$   
a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz



## AP-6

O espectro no I.V. de AP-6 (Fig. 21) evidenciou tratar-se de substância aromática, devido às absorções em 3040, 1600, 1541 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ . Um par de bandas em 758 e 702  $\text{cm}^{-1}$  sugeriu a presença do grupo fenila no esqueleto da molécula. Absorção intensa em 1718  $\text{cm}^{-1}$  evidenciou presença de carbonila. Não ocorriam as bandas em 1637, 1350, e 970  $\text{cm}^{-1}$  características de dupla dissubstituída trans ao contrário, absorções em 1626, 1415 e 702  $\text{cm}^{-1}$  sugeriram presença de dupla dissubstituída cis.

O espectro de massa do composto apresentou o mesmo pico molecular de AP-1 (M 198) e o mesmo tipo de fragmentação (Quadro 5, Fig. 23), sendo os dois espectros praticamente superponíveis. Aspecto e ponto de fusão das duas substâncias, no entanto, são diferentes, razão porque deve tratar-se de isômeros.

Estes dados levaram a supor que AP-6 fosse a 6-cis-estiril-2-pirona (XXXI), (24).

Comprovação desta hipótese foi feita através da hidrogenação catalítica de AP-6 e de 6-trans-estiril-2-pirona, nas mesmas condições. Obteve-se em ambos os casos, o mesmo produto hidrogenado.

O fato de AP-6 ser 6-cis-estiril-2-pirona está também em concordância com os dados dos espectros no U.V. e de R.M.N.

O espectro no U.V. (Fig. 22) apesar de mais simples que o de trans-esteril-2-pirona, confirmou a natureza aromática da substância. O máximo de absorção ocorreu em 310 nm, contra 380 nm em trans-2-pirona, indicando a ausência da conjugação externa ao anel aromático observada no isômero trans.

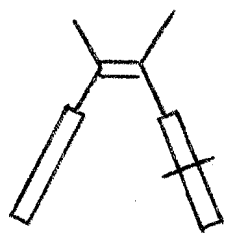
Espera-se que em um par de isômeros geométricos a forma cis apresente maior impedimento estérico, e que a forma trans obtenha coplanaridade do sistema de eletrons com maior facilidade (25). Dados obtidos para pares de isômeros cis e trans mostram de fato que a absorção devida à transição  $\pi - \pi^*$  do isômero trans ocorre em comprimento de onda maior e tem coeficiente de extinção maior do que no isômero cis; observação integralmente válida no caso de cis e trans-estiril-2-pirona.



O espectro de R.M.N. (Fig. 24) mostrou que os anéis fenila e pironila, em 6-cis-estiril-2-pirona, não estão conjugados com a dupla ligação, pois os prótons aromáticos originam uma banda simples em 2,69  $\tau$  condizente com o deslocamento dos prótons do benzeno, e os prótons olefínicos se mostram quase equivalentes, ocorrendo as bandas correspondentes em 5,55 e 5,60  $\tau$ , com constante de acoplamento pequena ( $J$  2,2 Hz). Já, o isômero trans sendo planar, a conjugação envolve toda a molécula. Os prótons aromáticos, em vez de dar lugar a uma banda simples em posição normal, dão lugar a uma banda múltipla entre 2,5 e

2,8  $\tau$ , e os prótons olefínicos, a duas bandas bem distintas, em 2,61 e 3,43  $\tau$  com constante de acoplamento característica ( $J$  16 Hz) A desproteção anormal dos prótons verificada apenas no produto planar, é devida ao efeito retirador de eletrons do grupo conjugado.

Verifica-se que os fenômenos discutidos acima se observam analogamente no caso de cis e trans-5,6-dehidrocavaina (26, 27).

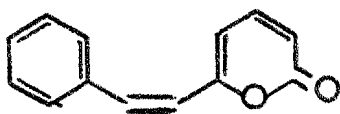
Destacaremos apenas o fato que os prótons olefínicos deram origem a uma única banda nos estilbenos, e a duas bandas nas 6-estiril-2-pironas. Realmente, no caso dos estilbenos, ambos os anéis são idênticos (fenila), enquanto as demais substâncias só possuem um anel fenila, sendo o outro pironila. Os deslocamentos químicos desses prótons foram bem menores nos isômeros cis, devido a configuração da molécula. Os grupos fenila e pironila em cis (XXXII) formam com os planos dos anéis um ângulo maior do que  $45^\circ$  (26), de modo que os prótons olefínicos ficam na zona de desproteção dos anéis.



 vista lateral de fenila  
 vista lateral de 6-2-pironila

XXXII

A ocorrência de 6-cis-estiril-2-pirona no lenho da espécie *Aniba parviflora* foi julgada improvável, apesar da presença deste condoste no nosso extrato. Transformação fotoquímica do isômero trans no isômero cis em rendimento quantitativo foi observado depois da irradiação dos cristais de AP-1, quer seja com uma lâmpada elétrica (Tab 4), ou, simplesmente, por exposição a luz solar. 6-cis-Estiril-2-pirona pode, então, ter sido formada durante a manipulação do extrato da planta, na qual AP-1 predomina sobre todos os demais constituintes. Nota-se, no entanto, que a 6-cis-estiril-2-pirona (XXXI) obtida é substância inédita.



AP-7.

O espectro no I.V. (Fig. 25) indicou que se tratava de uma substância do grupo das 2-pironas. A natureza aromática da substância foi constatada através das absor-

ções em 3030, 1631, 1580, 1522 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Intensa banda em 794  $\text{cm}^{-1}$  indicou presença de dois prótons vicinais aromáticos e banda média em 824  $\text{cm}^{-1}$  um átomo de hidrogênio isolado. Foram evidenciados ainda carbonila pela forte absorção em 1699  $\text{cm}^{-1}$ , grupo C-O de éster por banda intensa em 1279  $\text{cm}^{-1}$ , dupla ligação carbono-carbono em trans por pico intenso em 961  $\text{cm}^{-1}$  e dois máximos de absorção na região de vibração longitudinal de C=C (1631  $\text{cm}^{-1}$ ). Presença do grupo hidroxila foi verificada em 3430  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à frequência de estiramento O-H.

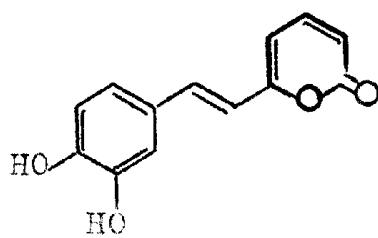
Notável era a semelhança dos espectros I.V. desta substância e da AP-2, isolada anteriormente. Entretanto, comparação da região de impressão digital mostrou serem elas diferentes.

Quando se fez o ponto de fusão das misturas das duas substâncias (AP-7 e AP-2) ocorreu diminuição, o que, mais uma vez vem confirmar a não identidade das duas substâncias.

Devido à semelhança dos espectros no I.V. dos dois compostos pensou-se, de imediato, que AP-7 diferia de AP-2 apenas quanto à natureza da função oxigenada presente. O grau de substituição seria idêntico. As duas substâncias se comportavam ligeiramente diferente na cromatoplaça (usou-se vários sistemas de desenvolvimento) sendo AP-7 mais polar que AP-2. Possuiria AP-7 dois grupos hidroxila no lugar, de um grupo hidroxila e um grupo metoxi-

la encontrados em AP-2? Esta suposição pode ser confirmada traves da conversão das duas substâncias nos seus respectivos éteres metílicos, cujos espectros no I.V. e no U.V. (Tab. 5) foram totalmente superponíveis em toda região espectral analisada. Também não se observou abaixamento do ponto de fusão misto dos dois derivados metílicos.

O espectro de R.M.N. (28) do produto metilado, apresentou uma banda simples em 6,11 $\tau$  correspondente a duas metoxilas equivalentes; duas bandas duplas localizadas em 2,56 e 3,52 $\tau$  compondo um sistema AB, com uma constante de acoplamento ( $J$  16 Hz), própria de prótons olefínicos em trans; duas bandas duplas em 3,91 e 3,83 $\tau$  e uma banda quádrupla em 2,70 $\tau$  que fazem parte de um sistema ABX ( $J_{AB}0$  Hz,  $J_{BX}6,5$  Hz,  $J_{BX}9,0$  Hz), condizente com os três prótons do anel pirônico; e, finalmente, duas bandas duplas e uma banda quádrupla situadas em 2,97,3,15,2,91 $\tau$  (sistema ABX,  $J_{AB}2,0$  Hz,  $J_{BX}8,0$  Hz,  $J_{AX}0$  Hz) que são devidas aos prótons aromáticos. Este espectro foi identico com o do éter monometílico de AP-2 (29, 30,31). Comprovada a hipótese inicial, fica definitivamente lançada para AP-7 a estrutura da 6-(3,4'-dihidroxi-trans-estiril-2-pirona (XXXIII). Trata-se de uma substância inédita, pertencente à série estrutural das 6-estiril-2-pironas, recentemente descoberta no gênero *Aniba*.



XXXIII

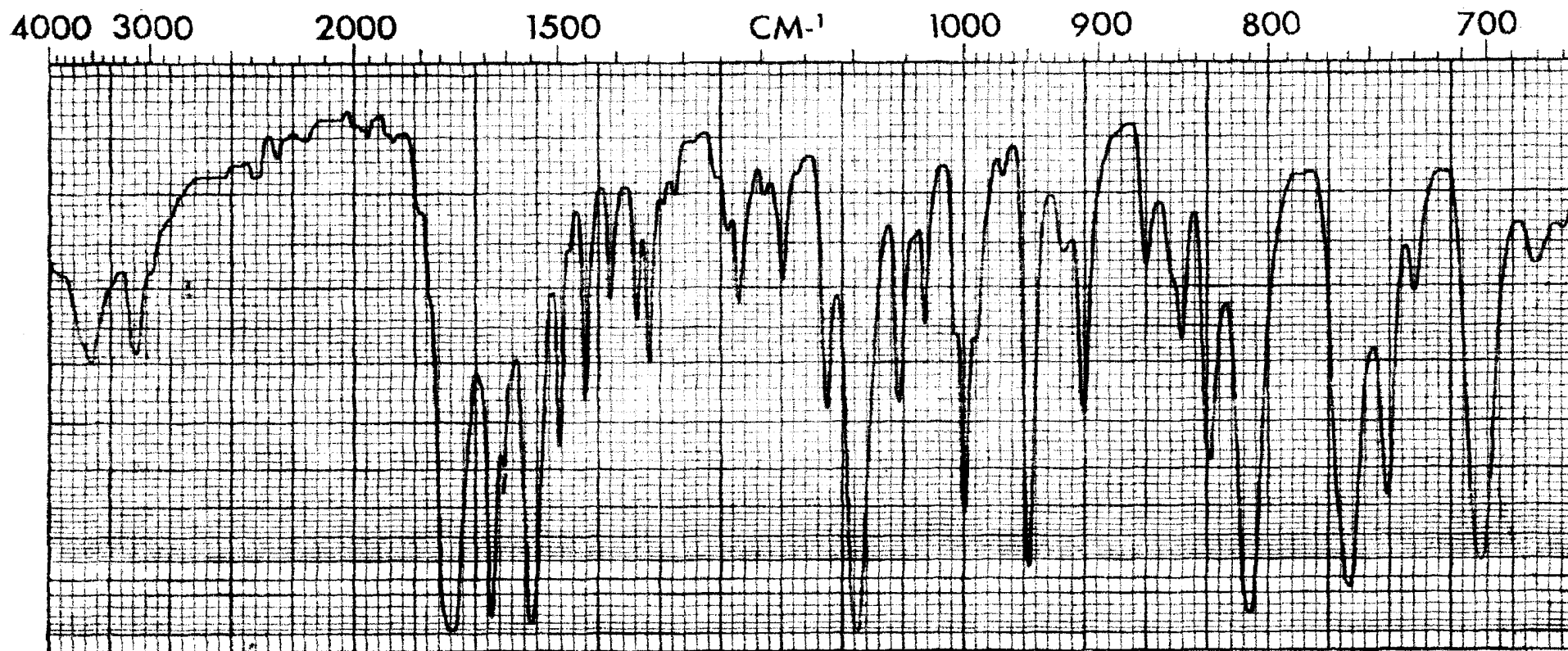


Fig. 21

Espectro no infra-vermelho de 6-cis-estiril-2-pirona (AP-6), KBr



Absorvância

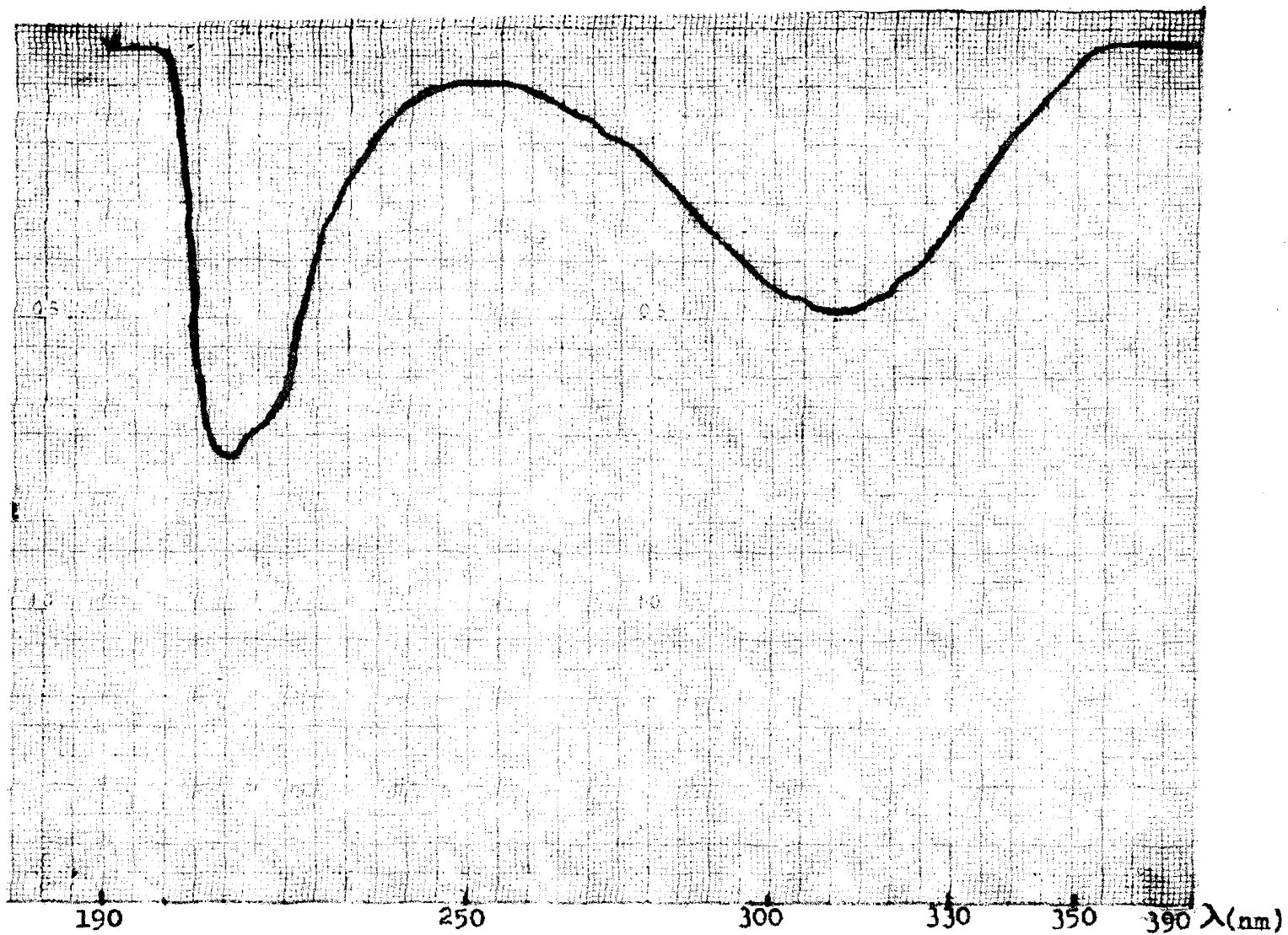


Fig.22  
Espectro no ultra-violeta de 6-gig-estiril-2-pirona (AP-6)  
1 mg/100 ml: EtOH

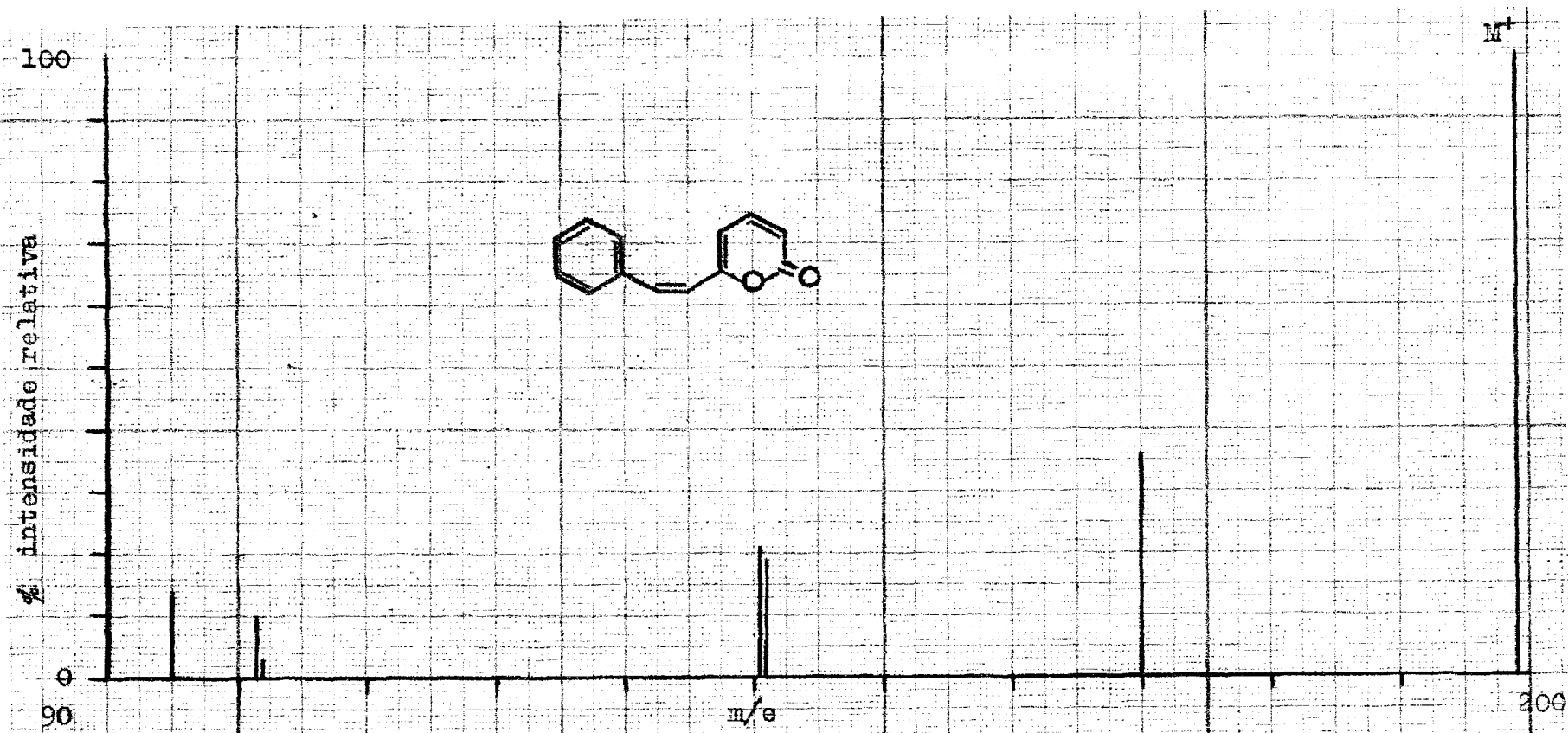
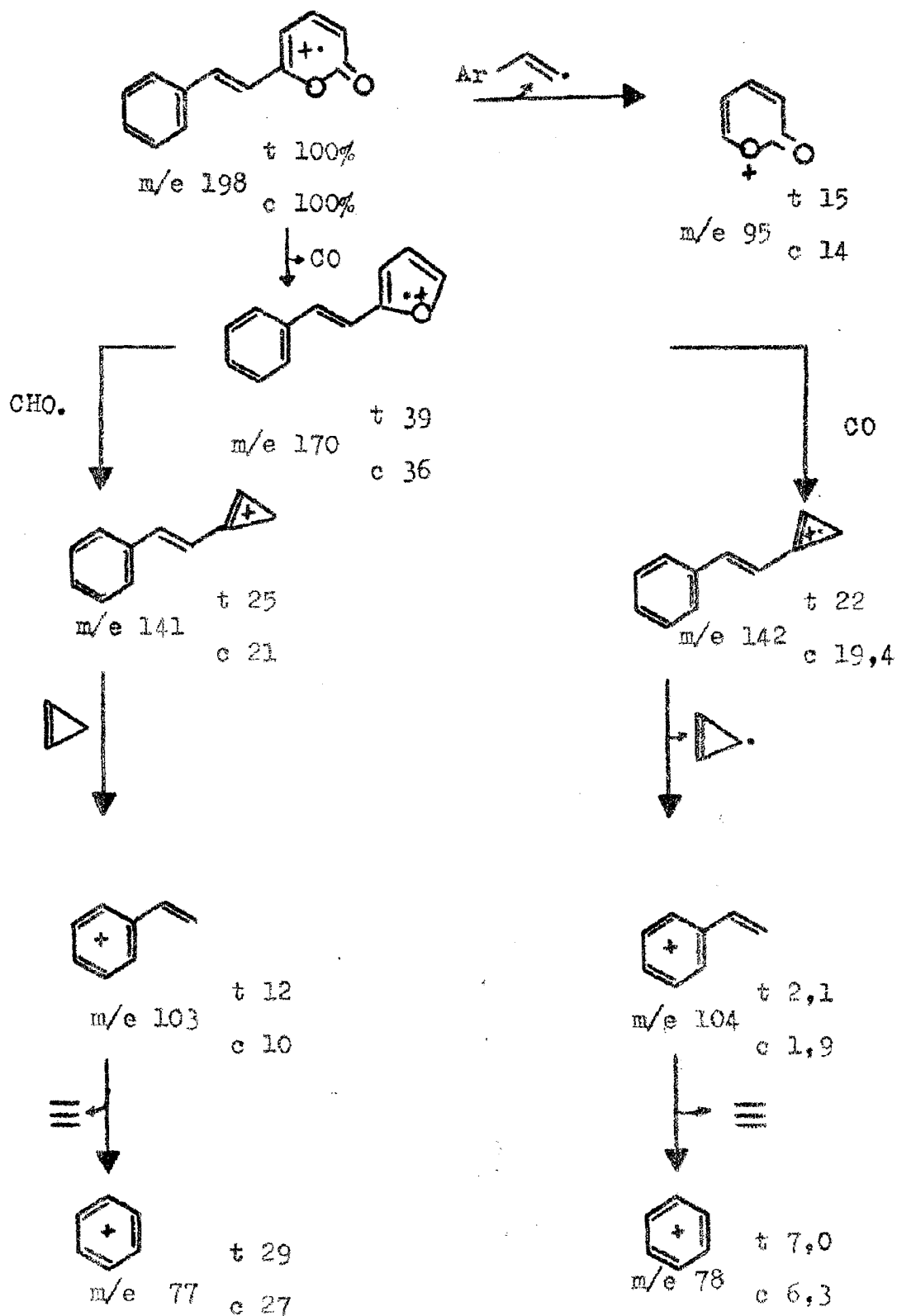


Fig.23

Espectro de massa da 6-cis-estiril-2-pirona (AP-6)

## Quadro 5

Caminho de fragmentação de AP-6 e AP-1 no espectrômetro de massa.



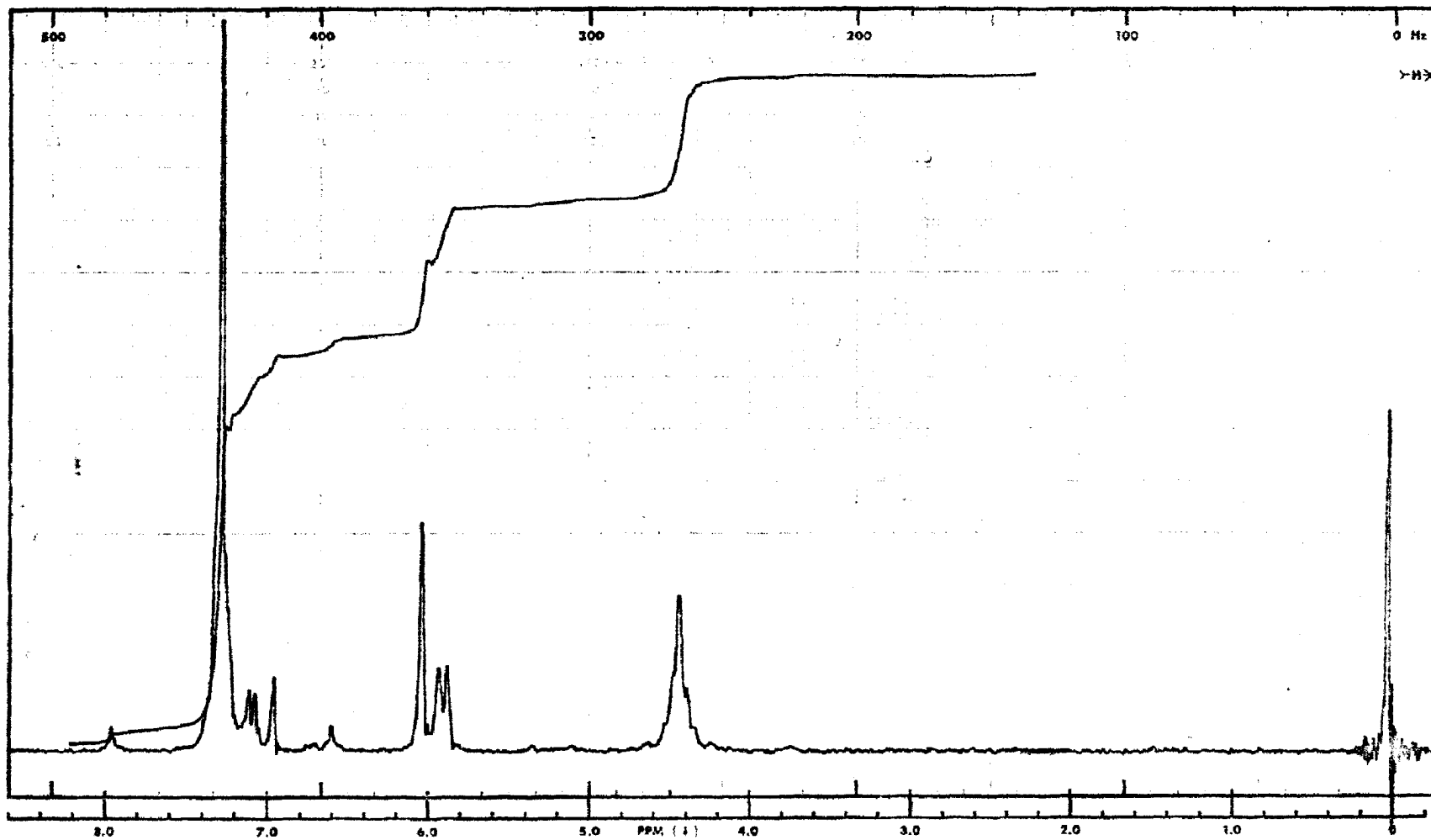


Fig.24

Espectro de R.M.N. da AP-6,  $\text{CDCl}_3$   
a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz

Tabela 4

Composição centesimal do produto de irradiação de 6-estiril-2-pironas.

Material inicial	Tempo de irradiação(h)	<u>Produtos</u>			
		<u>trans</u>	<u>cis</u>	<u>dímero</u>	<u>Indet.</u>
	24	69	31	0	0
AP-1	80	(traço)	100	0	0
	280	(traço)	100	0	(traço)

Nota: Os dados numéricos foram deduzidos dos espectros de R.M.N. dos produtos brutos da irradiação. A presença de traços foi deduzida da análise por cromatografia em camada delgada (sílica / benzeno-metanol 9:1). A irradiação (traço) significa presença de quantidades muito diminutas.

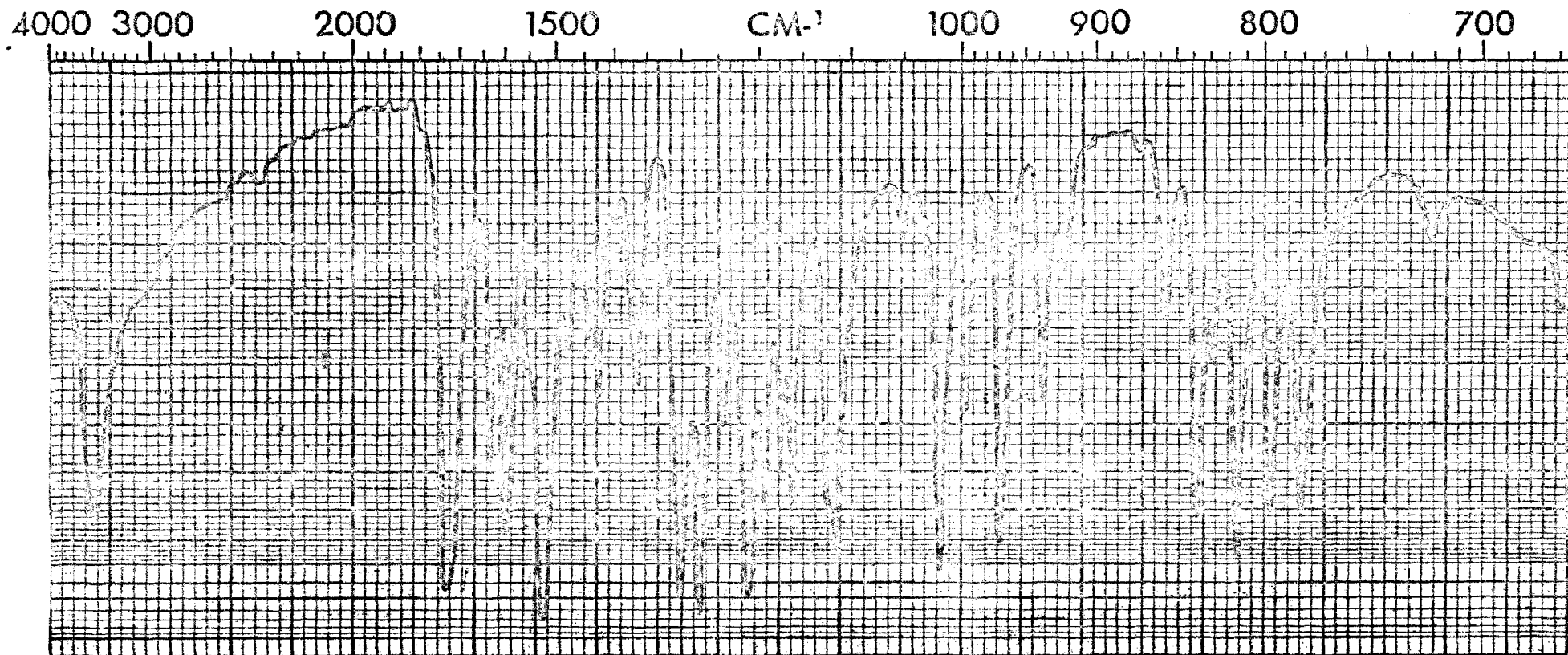


Fig.25

Espectro no infra-vermelho da 6-(3',4'-dihidroxi-trans-estiril)-2-pirona(AP-7), KBr

Tabela 5

Éter metílico de AP-2	Éter metílico de AP-7		
I.V. $\checkmark$ $\frac{\text{KBr}}{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3030, 1724, 1647, 1616, 1230, 1030, 972.		
U.V. $\lambda$ $\frac{\text{EtOH}}{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ )	223 (14500)	229 (13700)	261 (11400)
	385 (24500)		

## PARTE EXPERIMENTAL

Notas: ver páginas 18

### ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DA *ANIBA PARVIFLORA*

O extrato benzênico (70 g) foi dissolvido em clorofórmio; adicionou-se sílica (35 g); em seguida evaporou-se o solvente. O material adsorvido sobre sílica. Os solventes usados na eluição foram benzeno (Bz), clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e metanol (MeOH) de acordo com a Tabela 6.



Tabela 6

Eluente	Frações (250 ml)	Frações reunidas
		1 - 5
		6 - 70
Bz	1 - 115	71 - 84
		85 - 97
		98 - 111
Bz + CHCl <sub>3</sub> 5%	116 - 120	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 10%	121 - 124	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 15%	125 - 128	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 20%	129 - 132	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 25%	133 - 134	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 30%	135 - 146	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 35%	147 - 157	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 40%	158 - 197	158 - 207
Bz + CHCl <sub>3</sub> 50%	198 - 264	
		215 - 224
Bz + CHCl <sub>3</sub> 60%	265 - 280	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 70%	281 - 290	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 80%	291 - 319	
Bz + CHCl <sub>3</sub> 90%	320 - 339	
CHCl <sub>3</sub>	340 - 377	
CHCl <sub>3</sub> + MeOH 10%	378 - 400	
CHCl <sub>3</sub> + MeOH 20%	401 - 410	
CHCl <sub>3</sub> + MeOH 30%	411 - 443	
CHCl <sub>3</sub> + MeOH 40%	414 - 453	

Após evaporação do solvente de cada fração, fez-se análise comparativa das frações por cromatografia em camada fina de sílica. De acordo com o resultado obtido as frações foram reunidas, como mostra a Tabela 6.

Fração 1/5 - Fez-se cromatografia em camada delgada comparativa com padrões de álcool benzílico, benzoato de benzila, salicilato de benzila, ácido benzóico e ácido salicílico; constatando a presença do benzoato de benzila o que foi confirmado pelo espectro no infra-vermelho.

Fração 6/70 - Por recristalização em benzeno, obtiveram-se cristais amarelos com pontos de fusão 113-115°. Em cromatoplaça por comparação direta com várias substâncias padrões, constatou-se a identidade com a substância Ap-1, havendo também uma perfeita superposição com os espectros no infra-vermelho.

Fração 71/84 - Por recristalização em benzeno, obtiveram-se cristais amarelos com ponto de fusão de 159,5-161°. Por comparação direta em cromatografia com várias substâncias padrões e também o espectro no infra-vermelho evidenciou tratar-se de outra 2-pirona, ainda não isolada de nenhuma *Aniba*; recebeu a designação de AP-7.

Fração 85/97 - Após recristalização em uma mistura de benzeno e etanol, na proporção de 1:2, obtiveram-se cristais de cor laranja com ponto de fusão de 159-160°. Identificado por comparação direta dos espectros no I.V. e

por cromatografia em placa com a substância AP-2.

Fração 98 - 111 - O material obtido pela combinação destas frações foi recristalizado em uma mistura de etanol e clorofórmio, na proporção de 2:1, rendendo cristais amarelos de ponto de fusão 173-175°. O espectro no I.V. mostrou que se tratava de AP- 3. Isto também foi verificado por placa e ponto de fusão misto.

Fração 158 - 201 - Por recristalização em benzeno, obtiveram-se cristais brancos de ponto de fusão 201-202°. Por comparação em cromatografia com várias substâncias padrões revelou a presença de uma substância inédita que se chamou AP-6.

Fração 215 - 224 - Por recristalização em benzeno, ferneceram umproduto constituído por cristais amarelos, ponto de fusão 224-225°. Comparação direta com várias substâncias padrões em cromatografia, ponto de fusão misto, espectro no infra-vermelho, espectro de ressonância magnética nuclear, evidenciaram a existência de substância inédita no gênero *Aniba*, recebeu a designação de AP-5.

Benzoato de benzila

Óleo I.V.  $\checkmark$  filme  $\lambda_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) inter al. 1720, 1600, 1580, 1493, 1450, 1360, 1300, 1178, 1100, 1063, 1020, 750, 708. Identificado por comparação dos espectros no I.V., por co-cromatografia em placa e gás-líquido de uma amostra autêntica.

AP-1 (6-trans-Estiril-2-pirona)

Cristais amarelos, p.f; e p.f. misto com uma amostra autêntica 115-116°, lit (22); I.V.  $\checkmark$  EBr (cm<sup>-1</sup>) inter al. 1733, 1637, 1603, 972, 770, 704; U.V.  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (nm): 237, 243, 265, 271, 367, 380 ( $\epsilon$  resp. 9130, 8550, 11900, 12000, 21600, 17100); R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 3,88(d, J 6,0 Hz, H-3), 3,80 (d, J 9,5 Hz, H-5), 3,40 (a, J 16 Hz, H- $\beta$ ), 2,43-2,78 (m, 06 H<sub>5</sub> CH: e H-4).

AP-2 6-(4'-Hidroxi-3'-metoxi-trans -estiril)-2-pirona

Cristais alaranjados, p.f. e p.f. misto com uma amostra autêntica 159-160°; I.V.  $\checkmark$  KBr (cm<sup>-1</sup>) inter al. 3360, 1709, 1639, 1603, 962, espectro superponível ao espectro I.V. de uma amostra autêntica.

## Metilação de AP-2

AP-2 (30 mg) foi tratado com uma solução de diazometano em éter etílico (10 ml) durante 24 horas. Elaboração segundo técnica geral levou à 6-(3',4'-dimetoxi-trans-estiril)-2-pirona. Cristais amarelos, p.f. 101-103°; I.V.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) inter al. 1724, 1647, 1616, 972; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 223, 229, 261, 270, 278, 385 ( $\epsilon$  resp. 14500, 13700, 11400, 11200, 10800, 24500); R.M.N. ( $\text{ODCl}_3$ ): 6,11 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3,91 (d, J 6,5 Hz, H-3), 3,83 (d, J 9,0 Hz, H-5), 3,52 (d, J 16 Hz, H- $\beta$ ), 3e15 (d, 8,0 Hz, H-6'), 2,70 (dd, J 6,5 e 9,0 Hz, H-4), 2,56 (d, J 16 Hz, H- $\infty$ ).

## AP-3 6-(3',4'-Metilenodioxi-trans-estiril)-2-pirona

Cristais amarelos, p.f. e p.f. misto com uma amostra autêntica 173-175°; I.V.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) inter al. 1724, 1637, 1613, 960, 925; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm); 230, 237, 260, 270, 278, 283 ( $\epsilon$  resp. 9800, 4700, 7600, 7200, 6400, 17500); R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4,04 (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,94 (d, J 7,0 Hz, H-3), 3,84 (d, J 7,0 Hz, H-5), 3,58 (d, J 16 Hz, H- $\beta$ ), 3,24 (d, J 2,0 Hz, H-5'), 3,06 (dd, J 2,0 e 9,0 Hz, H-6'), 3,03 (d, J 2,0 Hz, H-2'), 2,78 (dd, J 7,0 e 9,0 Hz, H-4), 2,62 (d, J 16 Hz, H- $\infty$ ).

## AP-5 6-(4'-Hidroxi-trans-estiril)-2-pirona

Cristais amarelos; p.f. 224.225°.i.v.  $\checkmark$   $\overset{\text{KBr}}{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3030, 1699, 1605, 1580, 1522, 1274, 963, 824, U.V. (nm):  $\lambda$   $\overset{\text{EtOH}}{\text{max}}$  209, 258, 278, 346, 380 ( $\epsilon$  resp. 17334, 13910, 8988, 16050 e 31030);  $\lambda$   $\overset{\text{EtOH+NaOH}}{\text{max}}$  (nm): 235, 260, 285, 305, 350, 380 ( $\epsilon$  resp. 11770, 8988, 9000, 12900, 8988 e 16000); R.M.N. ( $\text{CD}_3$ )<sub>2</sub>SO,  $\delta$ : 3,83(d, J 9,0 Hz, H-3), 3,70 (d, J 7,0 Hz, H-5), 3,30 (d, J 16 Hz, H $\beta$ ), 3,20 (d, J 8,0 Hz, H-3'), 2,86 (m, H-4); (d, J 8,0 Hz, H-2',6'), 2,50 (d, J 16 Hz, H- $\alpha$ ), E.M: 214 (100%), m/e (%), 186(55), 157(45), 128(12), 119(7), 95(15).

## Acetilação de AP-5

A2-5 (50 mg) foi tratado com anidrido acético (0,5 rol) a temperatura ambiente. Elaboração segundo técnica usual levou a 6-(4'-acetoxi-trans-estiril)-2-pirona. Cristais amarelados em forma de agulhas, p.f. 156-157°, sublima a 135 o. I.V.  $\checkmark$   $\overset{\text{KBr}}{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1720, 1635, 1600, 1500, 1240, 970; U.V.  $\lambda$   $\overset{\text{EtOH}}{\text{max}}$  (nm): 220, 235, 260, 278, 282, 380 ( $\epsilon$  resp. 14080, 13900, 8448, 11776, 11900, 38400); R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,71, s, CH<sub>3</sub>CO, 3,86 (d, J 7,0 Hz, H-3), 3,78 (d, 9,0 Hz, H-5), 3,40 (d, J 16 Hz, H $\beta$ ), 2,90 (d, J 9,0 Hz, H-3',5'), 2,78 (m, H-4), 2,57 (d, J 16 Hz, H- $\alpha$ ), 2,50 (d, J 9,0 Hz, H-2', 6').

## Metilação de AP-5

AP-5(50mg) foi tratado com sulfato de dimetila (150 mg), carbonato de potássio (500 mg), acetona (3 ml) sob refluxo. Elaboração segundo técnica geral levou à 6-(4'-metoxi-trans-estiril)-2-pirona. Cristais amarelos, P.f. 101-103, I.V.  $\gamma_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1720, 1635, 1510, 1315, 1265, 970; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 215, 230, 280, 287, 320, 368 ( $\epsilon$  resp. 14660, 28728, 13908, 13912, 12500, 7752).

## AP-6 6-cis-Estiril-2-pirona

Cristais incolores, p.f. 201-202° I.V.  $\gamma_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1718, 1626, 1541, 1095, 810, 758, 702; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (mm): 210, 217, 310, ( $\epsilon$  resp. 14652, 13266, 6930); R.M.N. ( $\text{CDCl}_3, \delta$ ): 5,60 (d, J 2,2 Hz, H- $\beta$ ), 5,55 (d, J 2,2 Hz, H- $\alpha$ ), 4,02 (d, J 7,0 Hz, H-3), 4,01 (d, J 9,0 Hz, H-5), 2,88 (m, J 7,0 e 9,0 Hz, H-4), 2,69, s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; E.M: 198 (100%), m/e (%), 170 (36), 141 (21), 103 (10), 95 (14).

## Hidrogenação de AP-6

À cis-6-estiril-2-pirona (AP-6) (100 mg) dissolvida em 15 ml de etanol adiounou-se catalizador 10% Pd/C (30 mg). Passou-se hidrogênio pela mistura, com agitação durante 20 minutos. Por cromatografia em camada fina verifi-

cou-se que semente parte da substância foi modificada. Continuou-se a reação durante mis 20 minutos. Cromatografia em camada delgada mostrou a presença de produto diferente do original. A mistura foi filtrada e o solvente removido por evaporação. O produto hidrogenado de AP-6 foi idêntico ao hidrogenado de AP-1, obtido mesmas condições de reação. Óleo; I.V.  $\curvearrowright$  filme (cm<sup>-1</sup>): 3030, 1733, 1610, 1590, 1470, 1350, 1232, 775, 755, 710.

AP-7 6-(3',4'-Dihidroxi-trans-estiril)-2-pirona

Cristais amarelos, p.f. 159,5161° I.V.  $\curvearrowright$  <sup>KBr</sup> max (cm<sup>-1</sup>), 1699, 1631, 1522, 1279, 1161, 1111, 961, 824, 794.

#### Metilação de AP-7

AP-7 (30 mg) foi tratado com uma solução de diazometano em éter etílico (10 ml) durante 24 horas. Elaboração segundo técnica usual levou à 6-(3',4'-dimetoxi-trans-estiril)-2-pirona. Cristais amarelos, p.f. 101-103°; I.V.  $\curvearrowright$  <sup>KBr</sup> max (cm<sup>-1</sup>): 1724, 1647, 1616, 972; U.V.  $\curvearrowright$  <sup>EtOH</sup> max (nm): 223, 229, 261, 270, 278, 385 ( $\epsilon$  resp. 14500, 13700, 11400, 11200, 10800, 24500); R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 6,11 (s 2 OCH<sub>3</sub>) 3,91 (d, J 6,5 Hz, H-3), 3,83 (d, J 9,0 Hz, H-5), 3,52 (d, J 16 Hz, H- $\beta$ ), 3,15 (d, J 8,0 Hz, H-5'), 2,97 (d, J 2,0 Hz, H-2'), 2,91 (dd, J 2,0 e 8,0 Hz, H-6') 2,70 (dd, J 6,5 e 9,0 Hz, H-4), 2,56 (d, J 16 Hz, H- $\alpha$ ).



## Capítulo IV- Pirólise da burchellina

## PIRÓLISE DA BURCHELLINA

Um trabalho recente de nosso grupo (32) descreve a burchellina, neo-lignana isolada da laurácea amazônica *Aniba burchellii* Kosterm. O trabalho apresenta tanto evidências espectrais como químicas em favor da proposição estrutural de (2S, 3S)-4-alil-6-metil-2-piperonil-2,3,4,7-tetrahidro-7-oxobenzofurano para esta substância. Se esta estrutura fosse atribuída corretamente, tratar-se-ia de uma substância extremamente singular, primeiro representante de uma nova classe de produtos naturais. Por esta razão, achou-se de importância encontrar novas vias de confirmação estrutural.

Examinando em detalhe a estrutura proposta, fascinou-nos a idéia de que esse sistema dienônico inscrito em um anel de seis membros substituído por um grupo alila no carbono quaternário se assemelha sobremaneira à estes intermediários, tão elusivos que rodou as referências pos-

tulam para o rearranjo de Claisen (33, 34, 35, 36). Se de fato a burchellina representasse um intermediário desse tipo deveria, nas condições em que usualmente se executa este rearranjo, sofrer as transformações indicadas no esquema.

Esta previsão foi plenamente satisfeita. A burchellina, ao ser aquecida sob refluxo em N,N-dietilanilina, em atmosfera de nitrogênio, durante duas horas e meia, transformou-se quantitativamente nos dois produtos indicados, predominando na proporção de 7:3 o produto que continua sustentando o grupo alila.

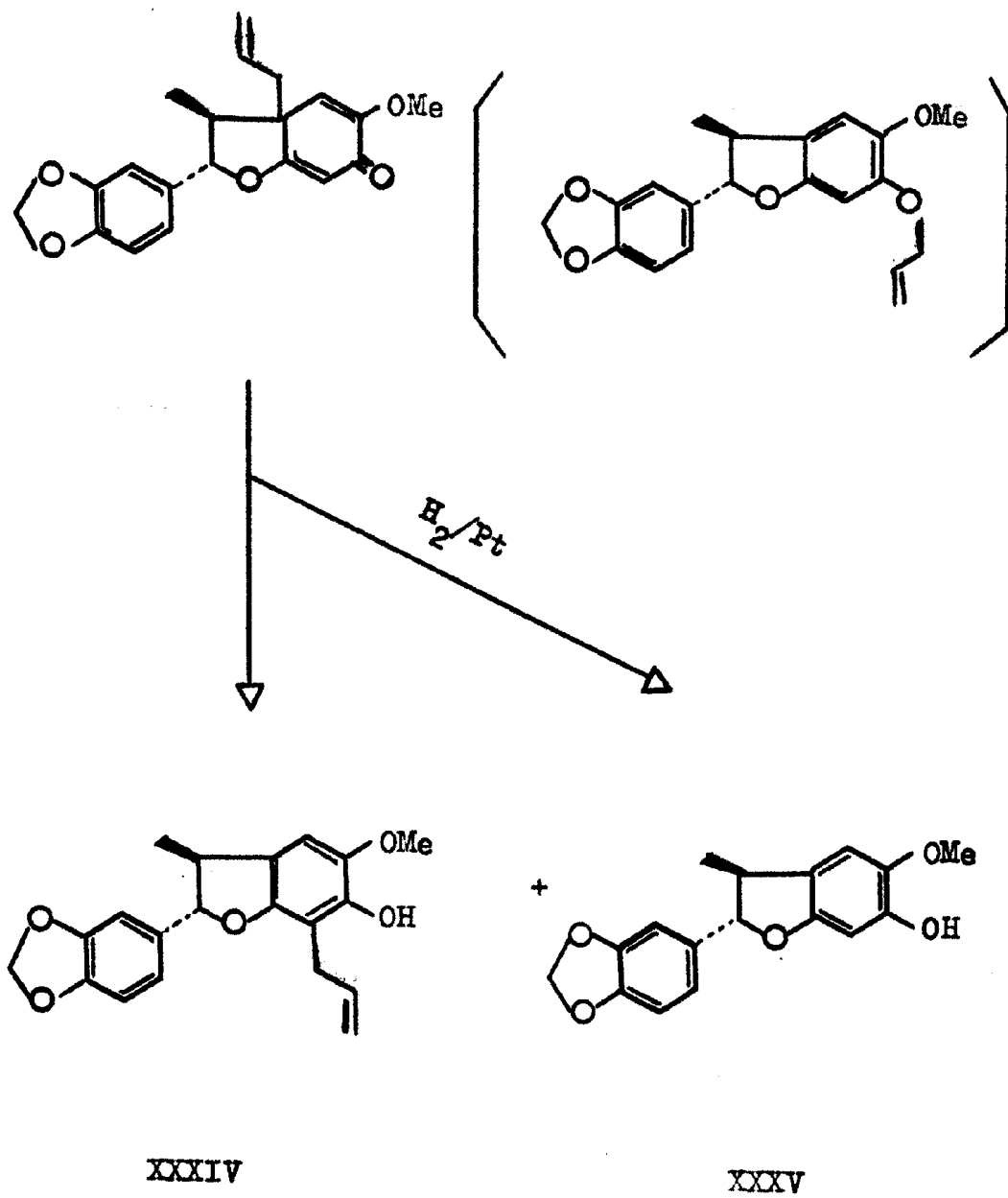
Estes foram separados por cromatografia preparativa em placa totalmente caracterizados através de seus espectros no U.V., I.V. R.M.N., assim como através dos dados análogos de seus acetatos, indicados na Tabela 7.

Dos dois produtos da pirólise apenas o 7-alil-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-piperonil-2,3-dihidrobenzofurano é substância nova. O fenol isento do grupo alila já foi descrito como produto de hidrogenólise da própria burchellina, como também se representa no Quadro 6. Por esta razão vale a pena referir aqui em detalhe apenas tópicos referentes ao produto inédito, e com especial destaque a evidência que permitiu a localização do grupo alila no novo anel aromático formado. Que esta posição é de fato orto à hidroxila e não à metoxila comprovamos comparando os espectros de R.M.N. da substância e do seu acetato.

Esses espectros não são rigorosamente comparáveis, pois o da substância foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  e do acetato foi obtido em  $\text{CCl}_4$ . Mesmo assim nota-se que o sinal sofre um deslocamento diamagnético ao se passar do espectro da substância para o do acetato ( $\Delta$  0,15 p.p.m) o que está de acordo com observações de validade geral para troca de um desses solventes por outro (37). Não há, assim, o deslocamento paramagnético que se esperaria ocorrer se fosse o hidrogênio aromático, e não o grupo alila, situado em orto à hidroxila.

## Quadro 6

## Pirólise da burchellina



		XXXIV (R=H)	XXXVI (R=COCH <sub>3</sub> )
U.V. $\lambda_{\text{max}}$	EtOH, nm ( $\epsilon$ )	221 (19210), 296 (10370)	234 (18100), 280 (8300)
I.V. $\nu_{\text{max}}$	CHCl <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> ) OH	3510	-
	C=O	-	1730
	Arom.	1610, 1480, 1440	1605, 1470, 1440
	Eter	1240, 1150, 1030	1250, 1110, 1030
R.M.N. $\delta$ , m	J (Hz)	CDCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
H-2', 5', 6'		3,12-3,25, m	3,19-3,4, m
H-4		3,38, s	3,57, s
CH <sub>2</sub> O2		4,06, s	4,13, s
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>		4,05-4,42, m	4,09-4,5, m
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>		4,70-5,10, m	4,9-5,3, m
H-2		4,95, d, 9,0	5,08 d, 9,0
OCH <sub>3</sub>		6,2, s	6,32, s
H-3		6,4-6,9, m superposto d, J 7,0	6,67-7,0, m
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>		6,8, d, 7,0	7,26, d, 7,0
OR		4,34, s	7,8, s
CH <sub>3</sub>		8,63, d, 6,7	8,66, d, 6,7

	XXXV (R=H)	XXXVII (R=COCH <sub>3</sub> )
U.V. $\lambda$ $\frac{\text{EtOH}}{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ )	207, 233 infl., 296, 305 (34000, 12500, 11500, 9500)	208, 237, 306, (33000, 12000, 9500)
I.V. filme (cm-1) OH	3510	-
C=O	-	1760
Arom.	1621, 1486, 1462	1625, 1488, 1460
Éter	1242, 1152, 1037	1250, 1152, 1037
R.M.N. $\delta$ , m J (Hz)		
H-2', 5', 6'	3,1-3,2, m	3,1-3,2, m
H-4	3,33, s	3,25, s
H-7	3,53, s	3,46, s
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,06, s	4,06, s
H-2	4,97, d, 9.0	4,95, d, 9.0
OCH <sub>3</sub>	6,16, s	6,16, s
H-3	6,4-6,9, m	6,4-6,9, m
OR	4,34, s	7,66, s
CH <sub>3</sub>	8,65, d, 6,6	8,65, d, 6,6



Fig. 26

Espectro no infra-vermelho de XXIV, filme



ABSORVANCIA

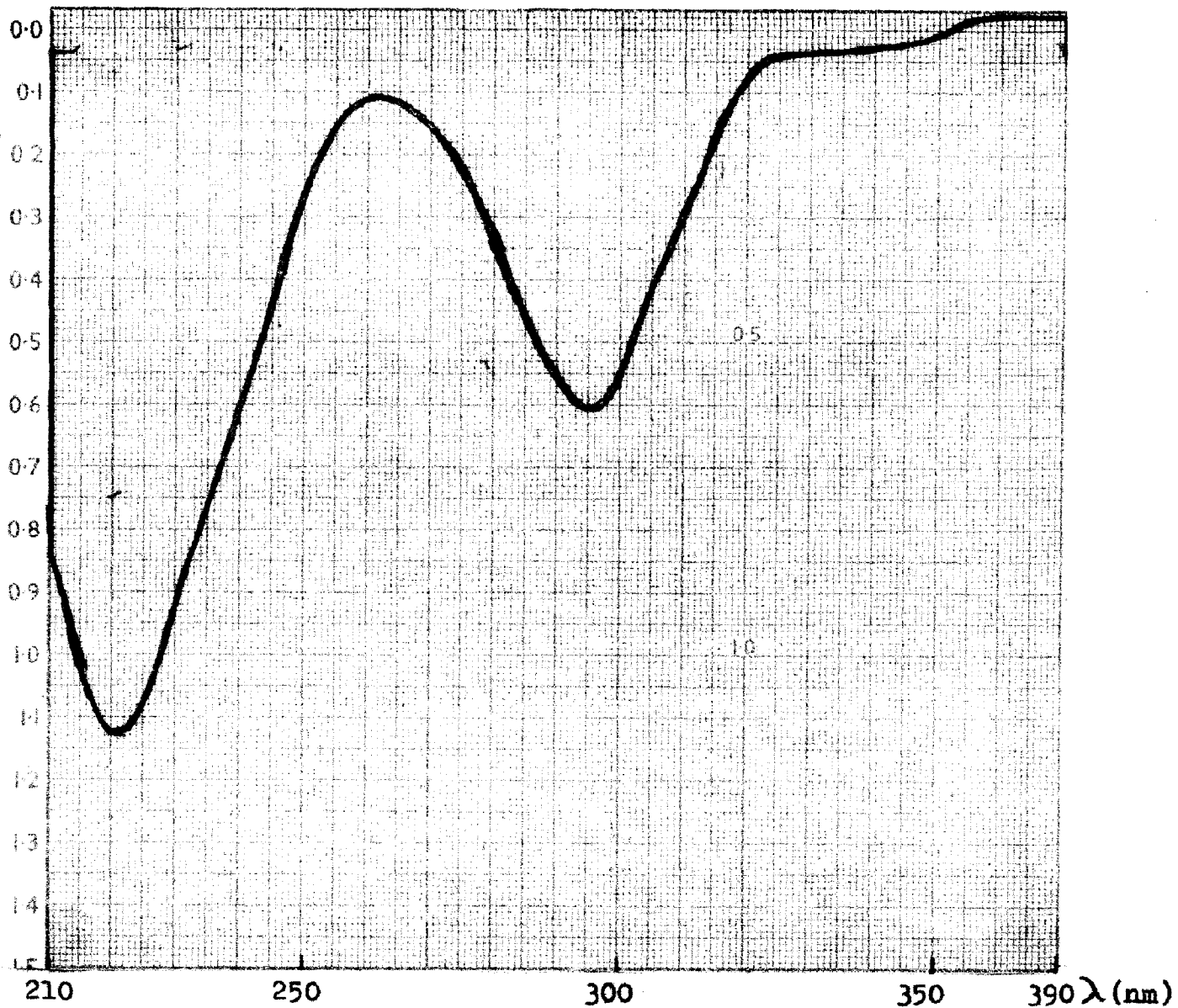


Fig. 27  
Espectro no ultra-violeta de XXXIV  
1 mg/100 ml; EtOH

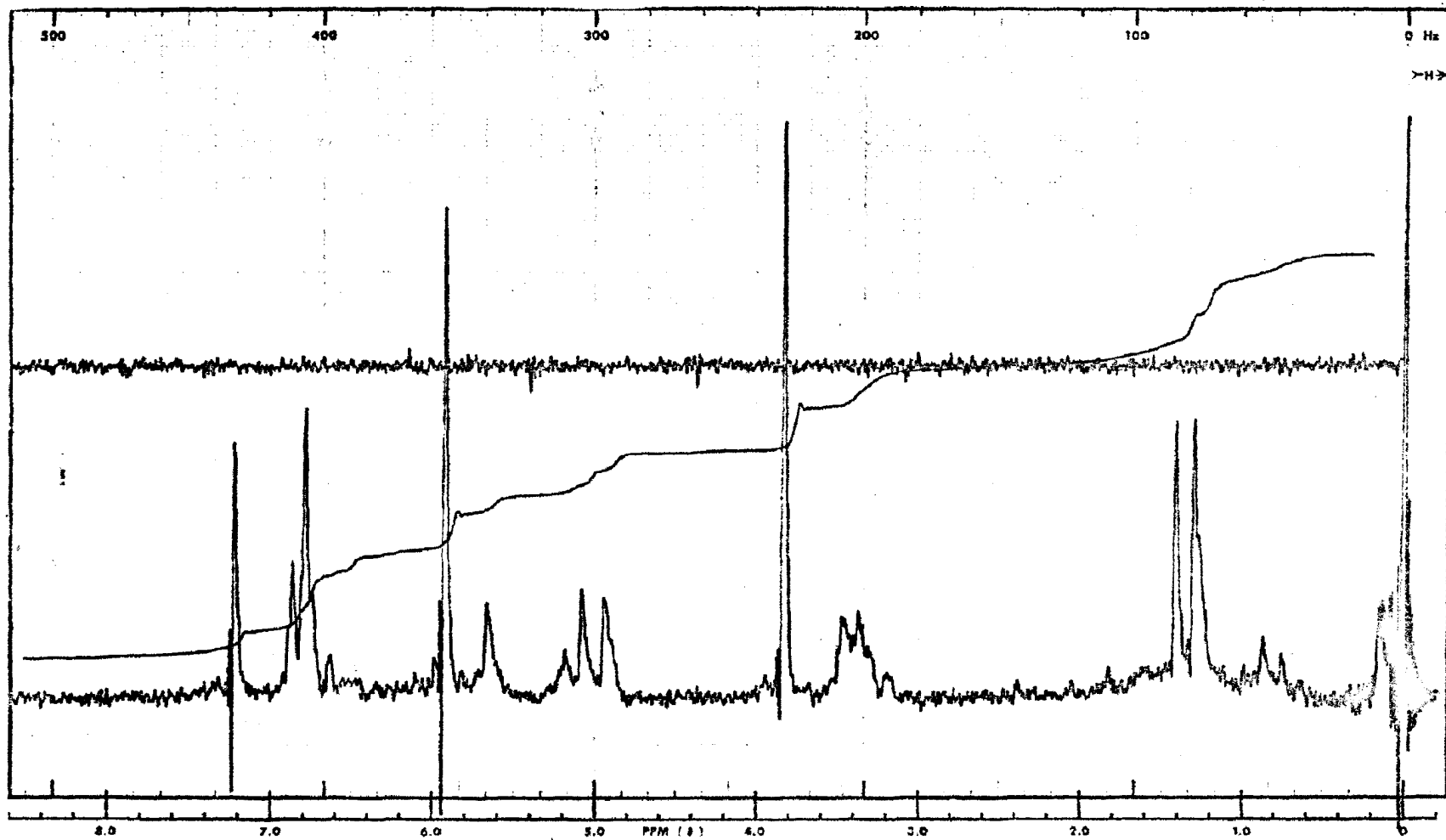


Fig. 28

Espectro de R.M.N. de XXXIV,  $\text{CDCl}_3$   
a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz

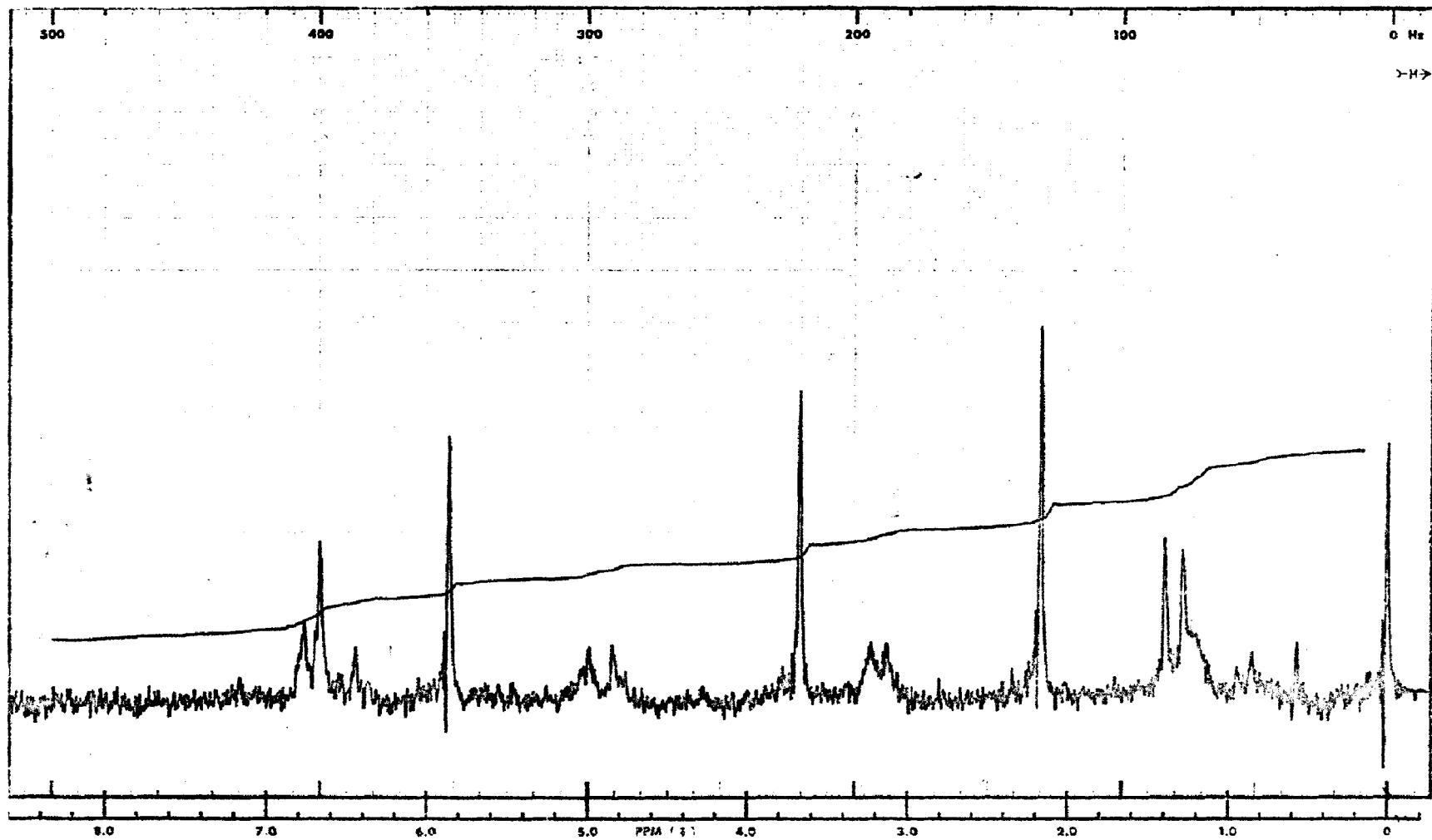


Fig.29

Espectro de R.M.N. de XXXVI,  $\text{CCl}_4$   
a 60 M Hz - largura da varredura de 500 Hz

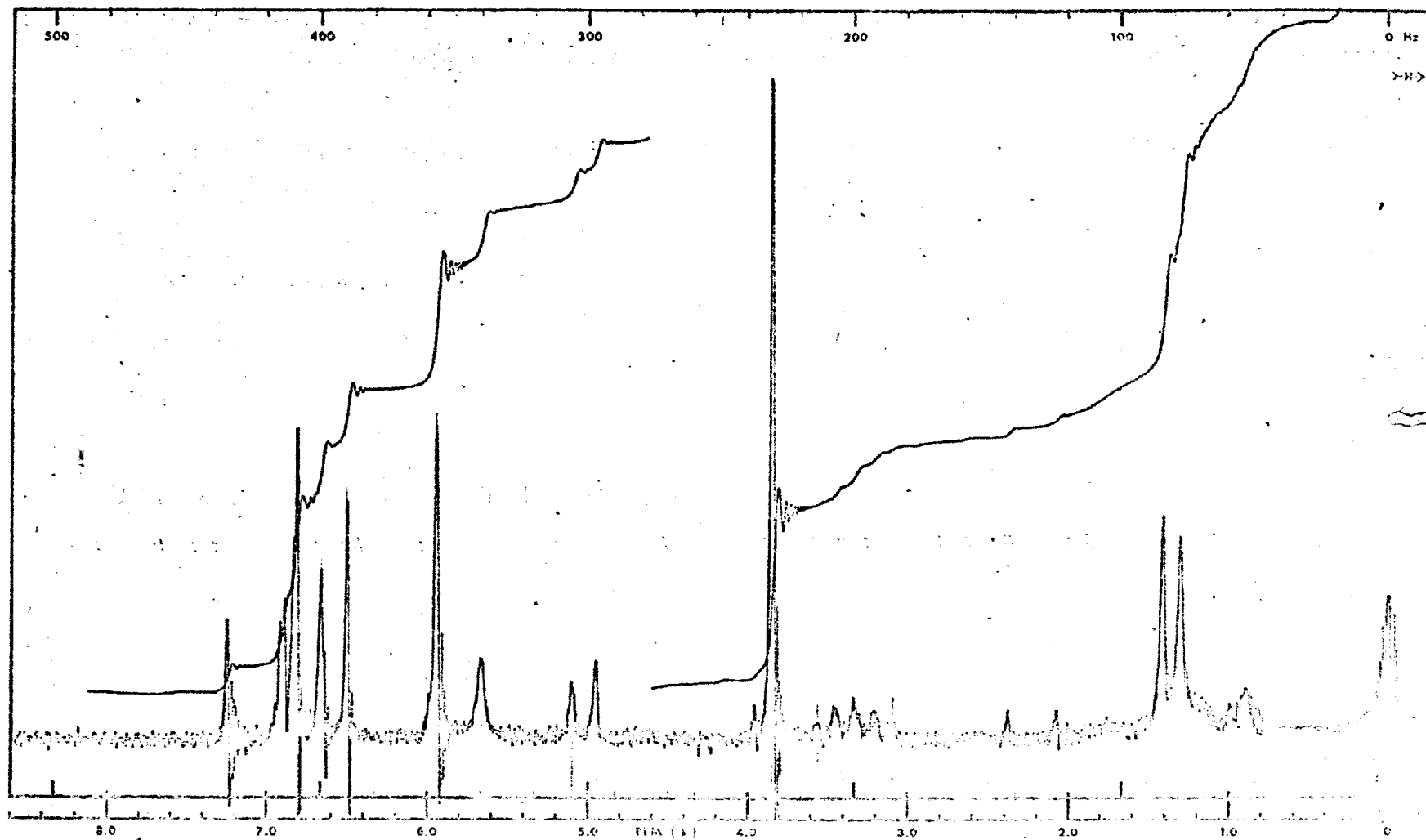


Fig. 30

Espectro de R.M.N. de XXXV,  $\text{CDCl}_3$   
a 60 M Hz - largura da varredura 500 Hz

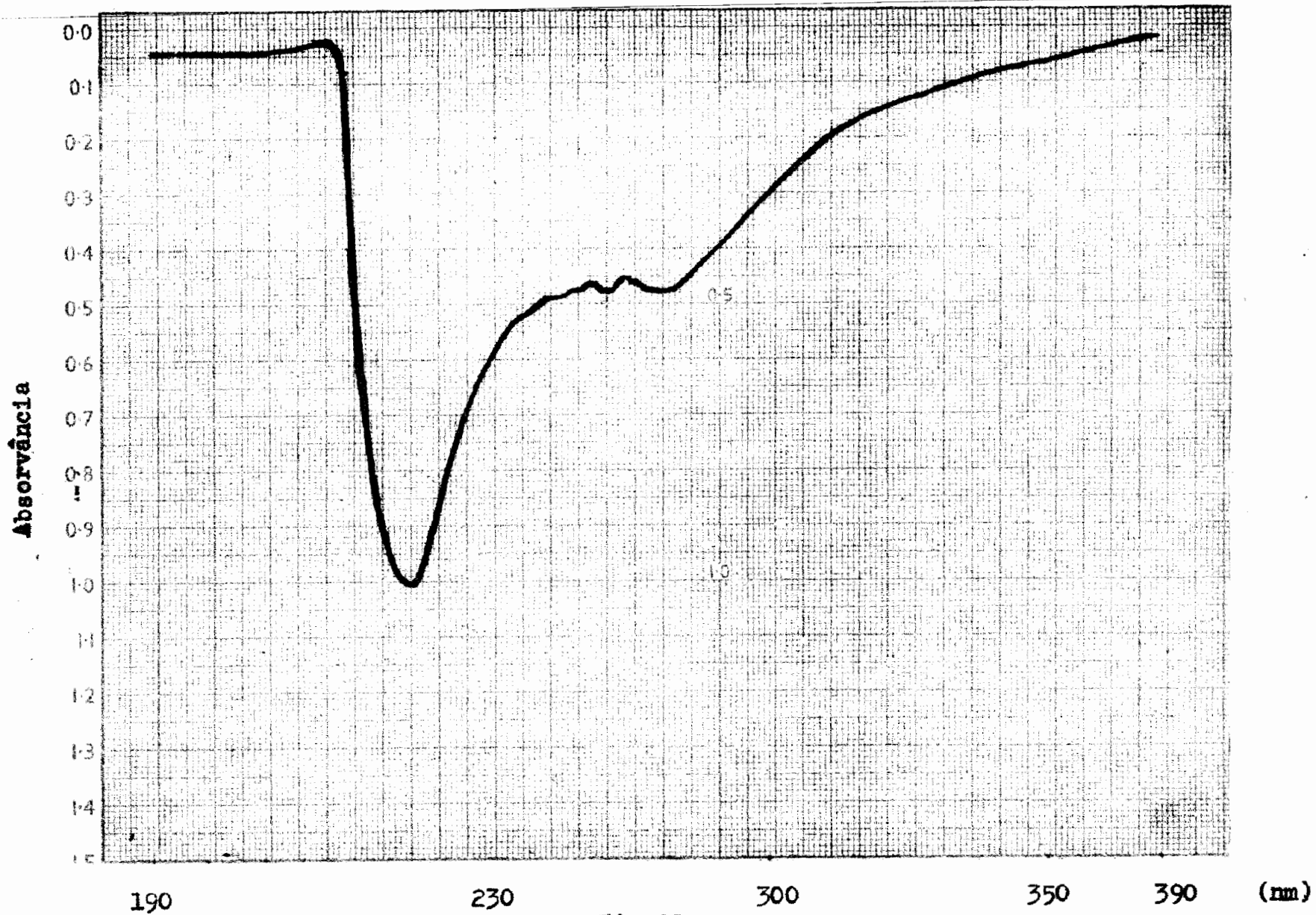


Fig.31

Espectro no ultra-violeta de XXXVII  
2 mg/100 ml: EtOH

## PARTE EXPERIMENTAL

Nota: ver página 18

### Pirólise de AB-1

AB-1 (100 mg) e N,N-dietilanilina (0,5 ml) foram submetidos à atmosfera de nitrogênio (para evitar oxidação) com agitação e a temperatura de ebulição durante 2 horas e meia. A mistura da reação foi tratada com HCl 2N para eliminar a N,N-dietilanilina e, posteriormente com água até pH neutro. Obteve-se duas substâncias, que foram isoladas por cromatografia em placa preparativa XXXIV e XXXV.

XXXIV- 7-alil-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-piperonil-2,3-dihidrobenzofurano.

Óleo,  $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3510, 3030, 1610, 1480, 1440, 1380, 1340, 1240, 1150, 1030, 930, 830; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 221, 296 ( $\epsilon$  resp. 19210, 10370); R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8,63(d, J 6,7 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6,8 (d, J 7,0 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 6,4-6,9(m, superposto d, J 7,0 Hz, H-3), 6,2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4,95 (d, J 9,0 Hz, H-2), 4,70-5,10 (m,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,34 (s, OH), 4,05-4,42 (m,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,06 (s,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), 3,38 (s, H-4), s, 3,12-3,25(m, H-2', 5', 6').

## Acetilação XXXIV

Juntou-se à 30 mg da substância uma mistura de anidrido acético (1 ml) e piridina (1 ml). A solução foi deixada em repouso por 48 horas, à temperatura ambiente. A seguir, juntou-se gelo picado e separou-se o acetato precipitado. Este foi então levado com HCl 10% até a eliminação da piridina e, posteriormente com água até pH neutro. Obteve-se uma substância oleosa.

Óleo; I.V.  $\gamma_{\text{filme}}^{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3030, 1730, 1605, 1470, 1440, 1370, 1340, 1250, 1220, 1190, 1110, 1030, 937, 750; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 234, 280 ( $\epsilon$  resp. 18100, 8300); R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ,  $\tau$ ): 8,66 (d, J 6,7 Hz  $\text{CH}_3$ ), 7,8 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 7,26 (d, J 7,0 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6,67-7,0 (m, H-3), 6,32 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 5,08 (d, J 9,0 Hz, H-2), 4,9-5,3 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,09-4,5 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,13 (s,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), 3,57 (s, H-4), 3,19-3,4 (m, H-2' 5', 6')

XXXV- 2,3-dehidro-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-  
-2-piperonilbenzofurano.

Cristais incolores, p.f. 94-96 ° I.V.  $\gamma_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3510, 1621, 1486, 1462, 1439, 1332, 1242, 1210, 1152, 1112, 1037, 997, 939, 857, 828; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 207, 233 infl. 296, 305 infl. ( $\epsilon$  resp. 34000, 12500, 11500, 9500); R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ): 8,65 (d, J 6,6 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6,4-6,9 (m, H-3), 6,16 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4,97 (d, J 9,0 Hz, H-2), 4,34 (s, OH), 4,06

(s, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 3,53 (s, H-7), 3,33 (s, H-4), 3,1-3,2 (m, H-2',5',6').

### Acetilação de XXXV

O derivado acetilado foi obtido, segundo técnica geral, usando 30 mg da substância e uma mistura de piridina (1 ml) e anidrido acético (1 ml), à temperatura ambiente por 48 horas.

Cristais incolores, p.f. 95-100°I.V.  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  (cm<sup>-1</sup>): 1760, 1625, 1488, 1460; U.V.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm): 208, 237, 306 ( $\epsilon$  resp. 33000, 12000, 9500); R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) - 8,65 (d, J 6,6 Hz, CH<sub>3</sub>), 7,66 (s, COCH<sub>3</sub>), 6,4-6,9 (m, H-3), 6,16 (s, OCH<sub>3</sub>), 4,95 (d, J 9,0 Hz, H-2), 4,06 (s, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 3,46 (s, H-7), 3,25 (s, H-4), 3,1-3,2 (m, H-2',5',6').



## RESUMO E CONCLUSÕES

A presente tese expõe estudos referentes à composição química da rendeira do tronco das quatro seguintes espécies arbóreas da região amazônica.

*Crudia amazonica* (Leguminosae-Caesalpinioideae) que contém 4',5,7-trihydroxiflavona (CA-1).

*Aldina heterophylla* (Leguminosae-Caesalpinioideae) que contém sitosterol (Ah-3-S), (+)-3-hidroxi-8,9-metilenodioxipterocarpano (Ah-4-S), (±)-3-hidroxi-8,9-metilenodioxipterocarpano (Ah-5-S), (±)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (Ah-6-S).

*Aniba parviflora* (Lauraceae) que contém benzoato de benzila, 6-trans-estiril-2-pirona (AP-1), 6-(4'-hidroxi-3'-metoxi-trans-estiril-2-pirona) (AP-2), 6-(3'4'-metilenodioxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-3), 6-(4'-hidroxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-5), 6-cis-estiril-2-pirona (AP-6), 6-(3',4'-dihidroxi-trans-estiril)-2-pirona (AP-7).

*Aniba burchellii* (Lauraceae) que contém burchellina (2S, 3S)-4-alil-5-metoxi-3-metil-2-piperonil-2,3,4,7-tetrahidro-7-oxobenzofurano, substância cujo isolamento e cuja elucidação estrutural foram descritos previamente (32). Sua pirólise produz (2S, 3S)-7-alil-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-piperonil-2,3-dihidrobenzofurano e (2S, 3S)-2,3-dihidro-6-hidroxi-5-metoxi-3-metil-2-piperonilbenzofurano através de mecanismos que são comentados.

As identificações das substâncias mencionadas foram baseadas em medidas espectrais efetuadas tanto com os próprios constituintes naturais como com os seus derivados, especialmente obtidos para este fim.

## BIBLIOGRAFIA

1. M<sup>lle</sup> A. Grouiller, Bull. Soc. Chim. France, 2405 (1965).
2. G. Berti, O. Livi, D. Segnini, I. Caverio, Tetrahedron, 23, 2925 (1967).
3. R. Braz Filho, Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro , pág. 13 (1972).
4. T. J. Mabry, K. R. Markhan e M. B. Thomas, 'The Systematic Identification of Flavonoids', Springer-Verlag New York Inc., New York, U.S.A. (1969).
5. J. Massicot e J. P. Marthe, Bull. Soc. Chim. France, 1962 (1962).
6. R. I. Reed e J. M. Wilson, J. Chem. Soc., 5949 (1963).
7. J. B. Harborne, 'Comparative Biochemistry of the Flavonoids', Academic Press, London and New York (1969).
8. B. L. Van Dauren, J. Org. Chem., 26, 5013 (1961).
9. K. G. R. Pachler and W. G. E. Underwood, Tetrahedron, 23, 1817 (1967).

10. A. Braga de Oliveira, Tese de Doutorado, Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Universidade Federal de Minas Gerais, pág. 29 (1967).
11. A. Pelter e P. I. Amenechi, J. Chem. Soc., (C) 887 (1969).
12. W. J. Boweyer, J. N. Chatterjea, S. P. Doubhadel, B.O. Handford and W. B. Whalley, J. Chem. Soc., 4212(1964).
13. J. B. son Bredenberg and J. N. Shoolery, Tetrahedron Letters, 2, 285 (1961).
14. J. T. Cook, Tese de Doutorado, Universidade de Sheffield, pág. 81 (1966).
15. K. Kurosawa, W. D. Ollis, O. R. Gottlieb, Chem. Comm., 1265 (1968).
16. S. Shibata and Y. Nishikawa, Chem. Pharm. Bull, 2, 167 (1963).
17. C. H. Souza Andrade, Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pág. 64 (1972).
18. M. Pio Correa, em "Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas", vol. 4, pág. 706, Ministério da Agricultura (I. B. D. F.), Rio de Janeiro (1969).
19. O. R. Gottlieb, "Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica" (Botânica), vol. 4, pág. 113, Conselho Nacional de Pesquisas, Rio de Janeiro (1967).
20. D. Herbst, W. B. Mors, O. R. Gottlieb, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2427 (1959).

21. L. M. Jackman, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford (1959).
22. O. R. Gottlieb, A. M. Bittencourt, W. B. Mors, M. T. Magalhães, A. Acad. Brasil. Cienc., 36, 29 (1964).
23. I. J. Chmielewska, J. Cieślak, K. Gorzcyńska, B. Kontnik, K. Pitakowska, Tetrahedron, 4, 36 (1958).
24. S. W. Staley, D. W. Reichard, J. Amer. Chem. Soc., 90, 816 (1968).
25. J. R. Dyer, 'Absorption Spectroscopy of Organic Compounds' pág. 19, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1965).
26. A. F. Casy, A. Parulkar, P. Rocha, Tetrahedron, 24, 3031 (1968).
27. M. V. von Büllow, Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pág. 56 (1968).
28. P. Beak, H. Abelson, J. Org. Chem., 27, 3715 (1962).
29. A. M. Bittencourt, O. R. Gottlieb, W. B. Mors, M. T. Magalhães, S. Mageswaram, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, Tetrahedron, 27, 1043 (1971).
30. J. D. Bu'Lock, H. G. Smith, J. Chem. Soc., 502 (1960).
31. D. Herbst, W. B. Mors, O. R. Gottlieb, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 81, 2427 (1959).
32. O. Araújo Lima, O. R. Gottlieb, M. T. Magalhães, Phytochemistry, 11, 2031 (1972).
33. A. Jefferson, F. Sheinmann, Quart. Rev., 22, 391(1968).

34. H. J. Shine, "Aromatic Rearrangements", Elsevier, Amsterdam, pág. 89 (1967).
35. R. K. Hill, A. G. Edwards, Tetrahedron Letters, 3239 (1964).
36. H. J. Hansen, H. Shimid, Chem. Brit., 5, 111 (1969).
37. P. Laszlo, Bull. Soc. Chim, 2658 (1964).